



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



Dissertação de mestrado

“Biolixiviação de Sulfetos Secundários de Cobre por *Sulfobacillus*
thermosulfidooxidans”



Autor: Lázaro Chaves Sicupira

Orientador: Prof. Dr. Versiane Albis Leão

Coorientador: Prof. Victor de Alvarenga Oliveira



Fevereiro de 2011



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Lázaro Chaves Sicupira

“Biolixiviação de Sulfetos Secundários de Cobre por *Sulfobacillus
thermosulfidooxidans*”

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processos de fabricação

Orientador: Prof. DSc. Versiane Albis Leão

Coorientador: Prof. Victor de Alvarenga Oliveira

Ouro Preto, Fevereiro de 2011

S567b Sicupira, Lázaro Chaves.

Biolixiviação de sulfetos secundários de cobre por sulfobacillus thermosulfidooxidans [manuscrito] / Lázaro Chaves Sicupira. – 2011. xiii, 83 f. : il. color., grafs.; tabs.

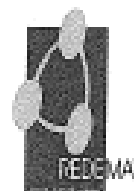
Orientador: Prof. Dr. Versiane Albis Leão.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processos de Fabricação.

1. Lixiviação bacteriana - Teses. 2. Sulfobacillus thermosulfidooxidans - Teses. 3. Biorreatores - Teses. 4. Granulometria - Teses. I. Universidade Federal de Ouro Preto. II. Título.

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br



**"Biolixiviação de Sulfetos Secundários de Cobre por
Sulfobacillus Thermosulfidooxidans"**

Autor (a): Lázaro Chaves Sicupira

Dissertação defendida e aprovada, em 18 de fevereiro de 2011, pela banca
examinadora constituída pelos professores:

Prof. Versiane Albis Leão (Doutor) - Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto / REDEMAT / DEMET

Eng^a Psq. Graziela Duarte (Doutora)
Universidade Federal de Minas Gerais / INCT-ACQUA

Eng^a Gaysa Santos da Pontes Pereira (Mestre)
VALE

Prof^a Mônica Cristina Teixeira (Doutora)
Universidade Federal de Ouro Preto / DEFAR

Prof. Victor de Alvarenga Oliveira (Mestre)
Universidade Federal de Ouro Preto / DEMET

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à minha mãe e à minha irmã, pelo amor e pela confiança;

À Larissa Lélis Teixeira Reis, pelo amor;

Aos professores Versiane Albis Leão e Victor de Alvarenga Oliveira, pelos conselhos, apoio e confiança, durante a realização desse trabalho;

À Tácia, pelo apoio durante essa etapa;

A todos do laboratório de Bio&Hidrometalurgia do DEMET/UFOP, pelo apoio;

Ao laboratório de microscopia do DEGEO/UFOP, pelas análises de MEV/EDS;

À Vale, por ter fornecido gentilmente os minérios de cobre empregado nesse estudo;

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudo.

Resumo

Os processos bio-hidrometalúrgicos têm sido aplicados, com sucesso, no tratamento de minérios de baixo teor e de rejeitos de mineração. Neste trabalho, foi estudada a biolixiviação de dois minérios secundários de cobre, utilizando uma cepa de *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* (DSMZ 9293) com o objetivo de determinar os parâmetros ideais para extração do cobre. Para determinar esses parâmetros, foram realizados experimentos em batelada, em duplicata, em erlenmeyers de 250mL contendo 100mL de solução e densidade de polpa de 5% (p/v). Os erlenmeyers foram agitados a 180min^{-1} e mantidos a temperatura de 50°C , em um “shaker” termostaticado. Também foram realizados experimentos em biorreator, com agitação de 300min^{-1} , temperaturas de 50°C e densidade de polpa igual a 1%. Em ambas as condições, foram utilizados o meio de cultura Norris e a concentração de 0,1g/L de extrato de levedura. A presença do flúor no minério de cobre e no minério marginal gerou uma interferência negativa no processo de biolixiviação. A toxicidade do flúor aos micro-organismos foi minimizada com a adição de alumínio como agente complexante. Tamanhos de partículas menores que $106\mu\text{m}$ são suficientes para alcançar 100% de extração nos ensaios com minério de cobre, enquanto, nos ensaios com minério marginal, tamanhos de partículas entre 150 - $75\mu\text{m}$ alcançaram as maiores extrações, aproximadamente 80%. A concentração inicial de íons Fe^{2+} (0, 1, 5 e 10g/L) não influenciou na extração de cobre e uma fonte externa de Fe^{2+} não foi necessária. Porém, íons Mg^{2+} e Al^{3+} influenciaram na extração de cobre, já que a cinética de extração foi menor nos ensaios com concentrações elevadas (10g/L) desses cátions. Outras variáveis que afetaram a extração de cobre foram o pH e a vazão de ar, sendo que as condições ideais para a realização dos ensaios foram: pH 1,90 e 3L/min de vazão de ar, respectivamente. As micrografias do minério de cobre e do minério marginal mostraram que houve precipitação de jarosita e que os micro-organismos foram capazes de oxidar todo o enxofre elementar produzido durante a oxidação do sulfeto de cobre pelo íon Fe^{3+} .

Palavras-chave: Biolixiviação, *sulfobacillus thermosulfidooxidans*, biorreator, pH, ferro, granulometria, alumínio, magnésio e flúor.

Abstract

Bio-hydrometallurgy has been successfully applied to the processing of low-grade ores and mining tailings. In this work, secondary copper ore bioleaching was studied with *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* (DSMZ 9293), at 50°C, so that the optimum parameters for copper extraction were assessed. Batch experiments were performed with two different copper ores in 250mL erlenmeyers flasks containing 100mL of a pulp with 5% solids (w/v), at 180min⁻¹. It was also carried out bioreactor experiments (2 liters ore pulp with 1% solids (w/v)) to determine the effect of air flowrate in the bioleaching performance. All experiments were carried out with Norris medium supplemented with 0.1g/L yeast extract. The fluorine presence in the both material (copper- and marginal ore) had a negative influence on copper bioleaching. Its toxicity to *S. thermosulfidooxidans* was overcome with aluminum additions to the system at the value of 1.4 Al/F molar ratio. The highest copper extraction was achieved at pH 1.9 and ferrous sulfate is not required for bioleaching as total iron concentration was always in the range 0.5-1.0g/L. Particle size lower than 106µm enabled 100% metal extraction in the experiments with the copper ore and for the marginal ore, particle sizes between 150 - 75µm reached the highest extractions (80%). Both magnesium and aluminum ions affected bioleaching performance at high concentrations (10g/L) while 3L/min air flowrate provided the highest copper extractions. Jarosite was present on the residues of the bioleaching experiments with both ores and elemental sulfur was not detected, suggesting the microorganism was able to oxidize it during Fe³⁺ attack to the sulfides. Overall, bioleaching enabled copper extractions at high pH and with faster kinetics as compared to chemical leaching.

Keywords: Bioleaching, *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, bioreactor, pH, iron, particle size, aluminum, magnesium and fluoride.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XV
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Referências bibliográficas	4
2. RELEVÂNCIA	6
2.1. Referências bibliográficas	7
3. BIOLIXIVIAÇÃO DE SULFETOS SECUNDÁRIOS DE COBRE POR SULFOBACILLUS THERMOSULFIDOOXIDANS.....	9
3.1. Introdução	10
3.2. Materiais e Métodos	13
3.3. Resultados e Discussão	19
3.3.1. Caracterização das amostras de minério	19
3.3.2. Estudo da viabilidade de crescimento bacteriano na presença do minério de cobre e do minério marginal	20
3.3.3. Estudo do efeito do pH na extração do cobre	24
3.3.4. Estudo do efeito da granulometria na extração de cobre	31
3.3.5. Estudo da adição de sulfato de ferro na extração de cobre	34
3.3.6. Estudo do efeito da concentração de Mg^{2+} e de Al^{3+} na extração de cobre....	37
3.3.7. Estudo do efeito da vazão de ar (oxigênio dissolvido) na extração de cobre..	43
3.3.8. Caracterização dos minérios e dos resíduos de biolixiviação	45
3.4. Conclusões	46
3.5. Referências bibliográficas	48
4. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	51
5. ANEXOS	52
5.1. Revisão Bibliográfica	52
5.1.1. Biolixiviação de Cobre	52
5.1.2. Operações Industriais de Biolixiviação	61
5.1.3. Referências bibliográficas.....	66
Anexo 5.2. Variação do pH durante o estudo da viabilidade de crescimento bacteriano na presença do minério de cobre e minério marginal	71

Anexo 5.3. Gráfico da variação da concentração de ferro para o minério marginal no estudo do efeito do pH na extração de cobre.....	72
Anexo 5.4. Gráfico da variação do pH no estudo do efeito do pH na extração de cobre.	73
Anexo 5.7. Variação do pH no estudo do efeito da granulometria na extração de cobre	76
Anexo 5.8. Variação do pH no estudo do efeito da concentração inicial de Fe^{2+} na extração de cobre	76
Anexo 5.9. Variação da concentração dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} no estudo do efeito da concentração inicial de Fe^{2+} na extração de cobre	77
Anexo 5.10. Variação da concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} no estudo do efeito da concentração inicial de Mg^{2+} e de Al^{3+} na extração de cobre	78
Anexo 5.11. Variação do pH no estudo do efeito da concentração inicial de Mg^{2+} e de Al^{3+} na extração de cobre	82
Anexo 5.12. Variação da concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} no estudo do efeito da vazão de ar (oxigênio) na extração de cobre.....	83
Anexo 5.13. Variação do pH no estudo do efeito da vazão de ar na extração de cobre	83

Lista de figuras

Figura 3.1: Porcentagem em peso dos minerais presentes nas amostras de minério de cobre e de minério marginal. Faixa granulométrica das amostras: 150 - 106 μ m [20]..	18
Figura 3.2: Porcentagem em peso dos minerais sulfetados presentes nas amostras de minério de cobre e minério marginal. Faixa granulométrica das amostras: 150 - 106 μ m [20].....	18
Figura 3.3: Evolução do percentual de extração de cobre ((a) e (b)); evolução do potencial de oxidação ((c) e (d)); variação da concentração dos íons Fe ²⁺ e Fe ³⁺ ((e) e (f)). Ensaio com minério de cobre ((a), (c) e (e)) e ensaios com minério marginal ((b), (d) e (f)). Ensaio controle (linhas pontilhadas). Condições experimentais: 5% sólidos; tamanho de partícula 75 – 53 μ m; 1 g/L de Fe ²⁺ ; 10% Norris (v/v); 0,1 g/L de extrato de levedura; pH=1,65(\pm 0,05); 180min ⁻¹ e 50°C.....	21
Figura 3.4: Evolução do potencial de oxidação (a) e da concentração bacteriana (b) em função da razão molar de alumínio/flúor. Condições experimentais: Concentração inicial de flúor em todos os erlenmeyers igual a 10,5 mmol/L, a concentração de alumínio variou de 0 a 14,8 mmol/L; 1g/L de Fe ²⁺ ; 10% Norris (v/v); 0,1 g/L de extrato de levedura; pH=1,65 (\pm 0,05); 180 min ⁻¹ e 50°C.....	23
Figura 3.5: Evolução do percentual de extração de cobre nos ensaios com minério de cobre (a e c) e minério marginal (b e d). Ensaio controle (c e d). Condições experimentais: 5% sólidos; tamanho de partícula 75 - 53 μ m; 1 g/L de Fe ²⁺ ; 10% Norris (v/v); 0,1 g/L de extrato de levedura; 200mg/L (minério marginal) ou 350mg/L (minério de cobre) de Al ³⁺ ; 180 min ⁻¹ e 50°C.....	25
Figura 3.6: Evolução do potencial de oxidação nos experimentos realizados com minério de cobre (a) e minério marginal (b). Ensaio controle (linhas pontilhadas). Condições experimentais: 5% sólidos; tamanho de partícula 75 - 53 μ m; 1 g/L de Fe ²⁺ ; 10% Norris (v/v); 0,1 g/L de extrato de levedura; 200mg/L (minério marginal) ou 350mg/L (minério de cobre) de Al ³⁺ ; 180 min ⁻¹ e 50°C.....	28

Figura 3.7: Variação da concentração dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nos experimentos realizados com minério de cobre. pH=1,40 ($\pm 0,05$) (a); pH=1,65 ($\pm 0,05$) (b); pH=1,90 ($\pm 0,05$) (c); pH=2,15 ($\pm 0,05$) (d). Ensaio controle (linhas pontilhadas). Condições experimentais: 5% sólidos; tamanho de partícula 75 - 53 μ m; 1 g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1 g/L de extrato de levedura; 350 mg/L de Al^{3+} ; 180 min^{-1} e 50°C.	30
Figura 3.8: Evolução do percentual de extração de cobre, da concentração de cobre em solução e do potencial de oxidação nos ensaios com minério de cobre (a), (c) e (e) e com minério marginal (b), (d) e (f). Ensaio controle (linhas pontilhadas). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); 1g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 200mg/L (minério marginal) ou 350mg/L (minério de cobre) de Al^{3+} ; 180 min^{-1} e 50°C.	32
Figura 3.9: Evolução do percentual de extração de cobre e do potencial de oxidação nos ensaios com minério de cobre (a e c) e minério marginal (b e d) em diferentes concentrações de Fe^{2+} . Ensaio controle (linhas pontilhadas). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); tamanho de partícula 75 - 53 μ m; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 200mg/L (minério marginal) ou 350mg/L (minério de cobre) de Al^{3+} ; 180 min^{-1} e 50°C.	35
Figura 3.10: Variação da concentração dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nos experimentos realizados com minério de cobre. [Fe^{2+}] = 0 g/L (a); [Fe^{2+}] = 1,0 g/L (b); [Fe^{2+}] = 5,0 g/L (c); [Fe^{2+}] = 10,0 g/L (d). Ensaio controle (linhas pontilhadas). Condições experimentais: 5% sólidos; tamanho de partícula 75 - 53 μ m; pH=1,65 ($\pm 0,05$); 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 350mg/L de Al^{3+} ; 180 min^{-1} e 50°C.	37
Figura 3.11: Evolução do percentual de extração de cobre e do potencial de oxidação nos ensaios com minério de cobre (a e c) e minério marginal (b e d). Ensaio controle (linhas pontilhadas). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); tamanho de partícula 75 - 53 μ m; 1g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 200mg/L (minério marginal) ou 350mg/L (minério de cobre) de Al^{3+} ; 180 min^{-1} e 50°C.	39
Figura 3.12: Evolução do percentual de extração de cobre e do potencial de oxidação nos ensaios com minério de cobre (a e c) e minério marginal (b e d). Ensaio controle (linhas pontilhadas). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); tamanho de partícula 75 - 53 μ m; 1g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 180 min^{-1} e 50°C.	41

Figura 3.13: Evolução do percentual de extração de cobre (a) e do potencial de oxidação (b) nos ensaios com minério de cobre (linhas sólidas) e minério marginal (linhas pontilhadas). Condições experimentais: 1% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); tamanho de partícula 106 - 75 μm ; 1g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 200mg/L (minério marginal) ou 350mg/L (minério de cobre) de Al^{3+} ; 300 min^{-1} e 50°C.

Figura 3.14: Imagens de MEV-EDS do minério de cobre e do minério marginal antes e depois de ser biolixiviado. Minério de cobre sem reagir (a); minério de cobre reagido controle (b); minério de cobre reagido (c); minério marginal sem reagir (d); minério marginal reagido controle (e); minério marginal reagido (f). Condições experimentais: 5% sólidos; tamanho de partícula 75 - 53 μm ; 1 g/L de Fe^{2+} ; pH=1,65 ($\pm 0,05$); 10% Norris (v/v); 0,1 g/L de extrato de levedura; 200mg/L (minério marginal) ou 350mg/L (minério de cobre) de Al^{3+} ; 180 min^{-1} e 50°C. 46

Figura 5.1: Variação do pH no minério de cobre (a) e no minério marginal (b). Condições experimentais: 5% sólidos; tamanho de partícula 75 - 53 μm ; 1 g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1 g/L de extrato de levedura; pH=1,65 ($\pm 0,05$); 180 min^{-1} e 50°C. ... 71

Figura 5.2: Variação da concentração dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nos experimentos realizados com minério marginal. pH=1,40 ($\pm 0,05$) (a); pH=1,65 ($\pm 0,05$) (b); pH=1,90 ($\pm 0,05$) (c); pH=2,15 ($\pm 0,05$) (d). Condições experimentais: 5% sólidos; tamanho de partícula 75 - 53 μm ; 1 g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1 g/L de extrato de levedura; 200 mg/L de Al^{3+} ; 180 min^{-1} e 50°C. 72

Figura 5.3: Variação do pH nos ensaios com minério de cobre (a) e com minério marginal (b). Condições experimentais: 5% sólidos; tamanho de partícula 75 - 53 μm ; 1g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1 g/L de extrato de levedura; 350 mg/L de Al^{3+} ; 180 min^{-1} e 50°C. 73

Figura 5.4: Variação da concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} nos experimentos realizados com minério de cobre. 150 - 106 μm (a); 106 - 75 μm (b); tamanho de partícula 75 - 53 μm (c); 53 - 37 μm (d). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); 1g/L de Fe^{2+} , 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 350mg/L de Al^{3+} ; 180 min^{-1} e 50°C. 74

Figura 5.5: Variação da concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} nos experimentos realizados com minério marginal. 150 - 106 μm (a); 106 - 75 μm (b); 75 - 53 μm (c); 53 - 37 μm (d). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); 1g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 200mg/L de Al^{3+} ; 180 min^{-1} e 50°C. 75

Figura 5.6: Variação do pH nos ensaios com minério de cobre (a) e com minério marginal (b). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); 1g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 200mg/L (minério marginal) ou 350mg/L (minério de cobre) de Al^{3+} ; 180min ⁻¹ e 50°C.	76
Figura 5.7: Variação do pH nos ensaios com minério de cobre (a) e com minério marginal (b). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); tamanho de partícula 75 - 53 μ m; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 200mg/L (minério marginal) ou 350mg/L (minério de cobre) de Al^{3+} ; 180min ⁻¹ e 50°C.....	76
Figura 5.8: Variação da concentração dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nos experimentos realizados com minério de cobre. [Fe^{2+}] = 0 g/L (a); [Fe^{2+}] = 1,0 g/L (b); [Fe^{2+}] = 5,0 g/L (c); [Fe^{2+}] = 10,0 g/L (d). Condições experimentais: 5% sólidos; tamanho de partícula 75 - 53 μ m; pH=1,65 ($\pm 0,05$); 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 350mg/L de Al^{3+} ; 180min ⁻¹ e 50°C.	77
Figura 5.9: Variação da concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} nos ensaios realizados com magnésio e com minério de cobre. 0 g/L Mg^{2+} (a); 2,5 g/L Mg^{2+} (b); 5 g/L Mg^{2+} (c); 10 g/L Mg^{2+} (d). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); tamanho de partícula 75 - 53 μ m; 1g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 350mg/L de Al^{3+} ; 180min ⁻¹ e 50°C.	78
Figura 5.10: Variação da concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} nos ensaios realizados com magnésio e com minério marginal. 0 g/L Mg^{2+} (a); 2,5 g/L Mg^{2+} (b); 5 g/L Mg^{2+} (c); 10 g/L Mg^{2+} (d). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); tamanho de partícula 75 - 53 μ m; 1g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 200mg/L de Al^{3+} ; 180min ⁻¹ e 50°C.	79
Figura 5.11: Variação da concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} nos ensaios realizados com alumínio e com minério de cobre. 0 g/L Al^{3+} (a); 2,5 g/L Al^{3+} (b); 5 g/L Al^{3+} (c); 10 g/L Al^{3+} (d). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); tamanho de partícula 75 - 53 μ m; 1g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 180min ⁻¹ e 50°C.	80
Figura 5.12: Variação da concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} nos ensaios realizados com alumínio e com minério marginal. 0 g/L Al^{3+} (a); 2,5 g/L Al^{3+} (b); 5 g/L Al^{3+} (c); 10 g/L Al^{3+} (d). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); tamanho de partícula 75 -	

53 μ m; 1g/L de Fe²⁺; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 180min⁻¹ e 50°C.

..... 81

Figura 5.13: Variação do pH nos ensaios com minério de cobre (a) e com minério marginal (b). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 (\pm 0,05); tamanho de partícula 75 - 53 μ m; 1g/L de Fe²⁺; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 200mg/L (minério marginal) ou 350mg/L (minério de cobre) de Al³⁺; 180min⁻¹ e 50°C.82

Figura 5.14: Variação do pH nos ensaios com minério de cobre (a) e com minério marginal (b). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 (\pm 0,05); tamanho de partícula 75 - 53 μ m, 1g/L de Fe²⁺; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 180min⁻¹ e 50°C. 82

Figura 5.15: Variação da concentração de Fe²⁺ e Fe³⁺ nos ensaios realizados com minério de cobre (a) e com minério marginal (b). Condições experimentais: 1% sólidos; pH=1,65 (\pm 0,05); tamanho de partícula 106 - 75 μ m; 1g/L de Fe²⁺; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 200mg/L (minério marginal) ou 350mg/L (minério de cobre) de Al³⁺; 300min⁻¹ e 50°C. 83

Figura 5.16: Variação do pH nos ensaios realizados com minério de cobre e com minério marginal. Condições experimentais: 1% sólidos; pH=1,65 (\pm 0,05); tamanho de partícula 106 - 75 μ m; 1g/L de Fe²⁺; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 200mg/L (minério marginal) ou 350mg/L (minério de cobre) de Al³⁺; 300min⁻¹ e 50°C.83

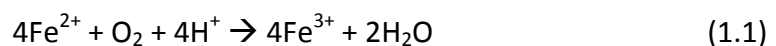
Lista de tabelas

Tabela 3.1- Análise química do minério de cobre e do minério marginal.	13
Tabela 3.2: Diagnóstico de lixiviação sequencial de minérios de cobre.....	14
Tabela 0.3: Análise de cobre solúvel presente nas amostras (Faixa granulométrica <math><37\mu\text{m}</math>).....	19
Tabela 5.1: Velocidade de dissolução das principais espécies minerais de cobre, em uma solução de ácido sulfúrico diluído, ordenados segundo as cinéticas relativas [1].	52
Tabela 5.2: Solubilidade de sulfetos de cobre em soluções ácidas de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, nas temperaturas de processos de biolixiviação [4].....	54
Tabela 5.3: Alguns dos micro-organismos envolvidos no processo de biolixiviação de minérios sulfetados [1].....	55
Tabela 5.4: Diferentes espécies do gênero <i>sulfobacillus</i> com suas respectivas temperaturas e pH máximo, mínimo e ótimo de atividade microbiana [7].	57
Tabela 5.5: Biolixiviação de cobre em pilha (histórico e atual) [27].	633
Tabela 5.6: Análise de cobre solúvel presente nas amostras de minério marginal (Todas as faixas granulométricas).	744

1. Introdução

A biolixiviação tem sido aplicada com sucesso no processamento de minério de baixo teor como os de cobre e de níquel. O cobre é geralmente encontrado na natureza na forma de sulfetos, tais como calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), calcocita (Cu_2S) e covelita (CuS) e como minerais oxidados, por exemplo, cuprita (Cu_2O), tenorita (CuO) e malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$). A lixiviação de minerais oxidados de cobre é proporcional à quantidade de H^+ disponível na solução lixivante. De maneira similar, a lixiviação de cobre contido em minerais sulfetados é proporcional à presença e concentração de agentes oxidantes em solução. A utilização de um agente oxidante forte nos processos de lixiviação de minérios sulfetados de cobre é responsável pela transformação dos sulfetos, forma insolúvel, em sulfato, forma solúvel em solução aquosa [1].

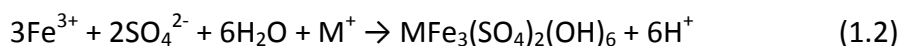
Os agentes oxidantes que podem ser utilizados nos processos de lixiviação de sulfetos são: oxigênio, água oxigenada, ácido nítrico, cloro, íons Fe^{3+} e outros [1]. Desses, os únicos economicamente viáveis são: oxigênio e Fe^{3+} . Como a solubilidade do oxigênio em água é baixa (8,11mg/L a 25°C e 1atm [2]), e à medida que a temperatura do sistema é aumentada, a solubilidade do gás diminui, torna-se necessário utilizar-se de autoclaves para viabilizar cineticamente a reação de oxidação de sulfetos. Vale destacar que o uso de autoclaves leva a aumentos consideráveis nos custos de capital e, por isso, é utilizado para processamento de concentrados ou minérios de alto teor. A utilização de Fe^{3+} como agente oxidante alternativo torna-se atrativa, uma vez que o Fe^{3+} é solúvel em meio ácido e, além disso, existe a possibilidade de regenerar esse íon através da seguinte reação [3]:



No entanto, devido à baixa solubilidade do O_2 , a reação não é favorecida cineticamente e a existência de micro-organismos capazes de oxidar o íon Fe^{2+} a Fe^{3+} surge como alternativa para o problema de regeneração do oxidante [1]. Entre os diversos micro-organismos que participam do processo de biolixiviação, os termófilos moderados da espécie *sulfobacillus thermosulfidooxidans* destacam-se por permitirem

a biolixiviação em temperatura elevada (50°C), com ganhos de cinética de extração. Essas bactérias têm como principais características no contexto desse trabalho: (i) crescerem heterotroficamente e (ii) oxidarem Fe^{2+} e/ou enxofre elementar [1].

O processo de biolixiviação, como qualquer outro processo que utiliza micro-organismos, pode ser influenciado pelo pH da solução. A taxa de crescimento microbiano e a cinética de oxidação do íon Fe^{2+} não são afetadas em uma faixa estreita de pH próximo ao valor ótimo (pH=1,7) de crescimento do micro-organismo [5]. A concentração de Fe^{3+} em solução e o consumo de ácido também dependem do pH do meio. Quanto maior o pH, maior é a precipitação do Fe^{3+} como jarosita (equação 1.2) [6] e quanto menor essa grandeza, maior é o consumo de ácido e, conseqüentemente, o custo de produção de cobre [7]. Logo, existe uma faixa de pH ideal para a biolixiviação.



Onde M pode ser NH_4^+ , Na^+ , K^+ e etc.

A granulometria também desempenha um papel fundamental no processo de biolixiviação de cobre. A distribuição granulométrica dos minerais é um parâmetro importante que pode influenciar na capacidade de biolixiviação pelos micro-organismos, afetando a disponibilidade do mineral para a lixiviação e o transporte de massa [8]. Outra variável importante no processo de biolixiviação é a concentração de Fe^{2+} em solução. Os micro-organismos que participam dos processos de biolixiviação obtêm a energia necessária para suas funções vitais através da oxidação do Fe^{2+} utilizando o oxigênio como aceptor final de elétrons. Logo, é necessário ter oxigênio dissolvido na solução lixiviante e, por isso, a vazão de ar torna-se uma variável importante para sistemas de biolixiviação que utilizam esses micro-organismos [9].

A lixiviação em pilha é vista como uma técnica adequada para o processamento de minérios de baixo teor e rejeitos contendo sulfetos de cobre [10] e a biooxidação dos sulfetos pode produzir calor suficiente para aquecer pilhas de lixiviação. Na mina de “Kennecott Utah Copper”, por exemplo, certas regiões das pilhas de lixiviação de

minérios contendo calcopirita alcançavam temperaturas de até 66°C. O aquecimento dessas regiões favorece o crescimento de micro-organismos termófilos, uma vez que essas temperaturas são ideais para o crescimento desses micro-organismos [11].

Um das primeiras aplicações industriais dos processos biohidrometalúrgicos foi para extração de cobre de um minério de baixo teor, na mina Kennecott Bingham, Salt Lake City, Utah, em 1950 [12]. O método de lixiviação utilizado nesse processo era lixiviação em pilha de rejeito com solução ácida contendo Fe^{3+} para recuperação do cobre. A primeira aplicação comercial da biohidrometalurgia, projetada para utilização de micro-organismos, foi iniciada em 1980, para recuperação de cobre em pilhas, no Chile. A mina de Lo Aguirre processava 16000 t de minério por dia entre os anos de 1980 e 1996, através da biolixiviação. Desde então, surgiram inúmeras plantas de lixiviação que utilizavam micro-organismos para extração de cobre, como, por exemplo, a mina de Cerro Colorado no Chile e Jinchuan Copper, na China, que surgiram em 1993 e 2006, respectivamente, e, atualmente, continuam em operação [11].

A primeira utilização em escala comercial dos micro-organismos do gênero *Sulfobacillus* foi promovida pela Bactech na Austrália ocidental na mina Youanmi, em 1994. Essas bactérias foram aplicadas no pré-tratamento de um concentrado de ouro refratário. A oxidação do concentrado foi realizada em temperaturas na faixa de 45-47°C, resultando em 90-97% recuperação de ouro na etapa seguinte de cianetação. A utilização de micro-organismos termófilos moderados resultou em um menor gasto energético com refrigeração, o que proporcionou uma diminuição dos custos operacionais [13]. Além disso, maiores temperaturas de lixiviação também proporcionam rendimentos maiores e cinética de dissolução mais rápida. Como consequência, o PLS gerado tem uma concentração maior do metal de interesse, o que reduz o tamanho da unidade de extração por solventes requerida para a mesma produção [14].

Essa dissertação visa a estudar a biolixiviação de minérios secundários de cobre utilizando micro-organismos termófilos moderados no sentido de determinar os melhores parâmetros para extração de cobre. Inicialmente, será estudada a viabilidade

de crescimento bacteriano na presença do minério de cobre e do minério marginal, e, posteriormente, serão estudados o efeito dos parâmetros pH, granulometria, concentração dos íons Fe^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} e vazão de ar (oxigênio) sobre a extração de cobre. Além disso, será estudada a influência do íon fluoreto, uma vez que, esse elemento tem gerado enormes problemas em processos de biolixiviação, afetando diretamente a extração do metal de interesse.

O trabalho apresentado a seguir está organizado na forma de um artigo científico que será submetido a um periódico internacional. A revisão detalhada da literatura pode ser encontrada no anexo 5.

1.1. Referências bibliográficas

1. Domic, E.M., Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones. 1ª Ed. ed. 2001, Santiago: Andros impresores Ltda. 1000.
2. Filho, A.R.F.e.E.B., A importância do oxigênio dissolvido em equossistemas aquáticos, in Química nova na escola. 2005. p. 10 a 16.
3. Plumb, J.J., R. Muddle, and P.D. Franzmann, Effect of pH on rates of iron and sulfur oxidation by bioleaching organisms. Minerals Engineering, 2008. 21: p. 76-82.
4. Rawlings, D.E., Heavy Metal Mining Using Microbes. Annual Review of Microbiology, 2002. 56(1): p. 65.
5. Watling, H.R., F.A. Perrot, and D.W. Shiers, Comparison of selected characteristics of *Sulfobacillus* species and review of their occurrence in acidic and bioleaching environments. Hydrometallurgy, 2008. 93(1-2): p. 57-65.
6. Watling, H.R., The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides - A review. Hydrometallurgy, 2006. 84(1-2): p. 81-108.
7. Deveci, H., A. Akeil, and I. Alp, Bioleaching of complex zinc sulphides using mesophilic and thermophilic bacteria: comparative importance of pH and iron. Hydrometallurgy, 2004. 73: p. 293-303.
8. Olubambi, P.A., Ndlovu, S., Potgieter, J.H. and Borode, J.O., Effects of ore mineralogy on the microbial leaching of low grade complex sulphide ores. Hydrometallurgy, 2007. 86(1-2): p. 96-104.

9. Rawlings, D.E., Heavy Metal Mining Using Microbes. *Annual Review of Microbiology*, 2002. 56(1): p. 65.
10. Petersen, J. and D.G. Dixon, Thermophilic heap leaching of a chalcopyrite concentrate. *Minerals Engineering*, 2002. 15(11): p. 777-785.
11. Olson, G.J., J.A. Brierley, and C.L. Brierley, Bioleaching review part B. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2003. 63(3): p. 249-257.
12. Wang, S., Copper leaching from chalcopyrite concentrates. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 2005. 57(7): p. 48-51.
13. Brierley, J.A., A perspective on developments in biohydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 2008. 94(1-4): p. 2-7.
14. Hawkes, R.B., P.D. Franzmanna, and J.J. Plumb, Moderate thermophiles including "*Ferroplasma cupricumulans*" sp. nov. dominate an industrial-scale chalcocite heap bioleaching operation *Hydrometallurgy*, 2006. 83: p. 229-236.

2. Relevância

A crescente demanda mundial de cobre está levando as empresas do setor minero-metalúrgico a buscarem novas rotas de processo capazes de tratar minérios com baixos teores desse metal. Os processos bio-hidrometalúrgicos ampliam as reservas minerais disponíveis uma vez que podem ser aplicados em operações de pequeno porte para os quais as tecnologias metalúrgicas tradicionais não são viáveis economicamente, pois não há conteúdo metálico suficiente para amortizar equipamentos ou operações unitárias clássicas. Essa menor dependência em termos do tamanho das reservas em comparação com outras tecnologias dá uma vantagem competitiva à bio-hidrometalurgia para reservas de pequeno porte. Além disso, estes processos são de operação relativamente pouco complexa o que maximiza a disponibilidade das usinas devido à manutenção relativamente simples. Dessa forma, essa tecnologia tem sido aplicada com sucesso no tratamento de rejeitos de mineração ou minérios de baixo teor. Mais importante, a partir da disseminação do conceito de sustentabilidade ambiental na indústria, o balanço de custos, que favorece a bio-hidrometalurgia em casos específicos, tende a consolidá-la como opção principal quando uma maior ênfase é dada aos fatores ambientais. Nesses casos, uma produção mais limpa (ambientalmente) é obtida a menores custos utilizando-se processos bio-hidrometalúrgicos quando comparada com os processos metalúrgicos convencionais [1].

Apesar de apresentar vantagens em relação aos processos metalúrgicos convencionais, a cinética dos processos de biolixiviação é relativamente lenta quando comparada aos processos químicos. Em função disso, são gerados grandes volumes de PLS (“pregnant leach solution”, a solução rica) a serem enviados à etapa seguinte de extração por solventes (SX). Como a SX é a segunda mais cara operação hidrometalúrgica de produção do cobre, por exemplo, o impacto sobre a economicidade do processo é imediato. Uma alternativa seria a recirculação da solução na pilha antes do envio à SX, mas essa opção poderia impactar negativamente a biolixiviação, pois, apesar da baixa concentração de cobre, o teor de outros íons (metálicos e sulfato) poderia ser elevado, o que afetaria o crescimento dos micro-organismos por um efeito osmótico [2].

A temperatura tem um efeito marcante sobre a cinética de lixiviação de sulfetos metálicos, tanto em processos químicos quanto biológicos. Dessa forma, o aumento da temperatura de biolixiviação de sulfetos secundários de cobre, a partir da utilização de micro-organismos termófilos moderados (temperatura ótima de crescimento em torno de 50°C), representaria um grande avanço nos processos de biolixiviação desses minérios, com grande impacto econômico, associado, principalmente ao incremento na cinética de dissolução do metal. Esse aumento na velocidade de dissolução biológica do cobre implicaria em grandes avanços tecnológicos, tais como: (i) redução no ciclo de biolixiviação que seria proporcional ao aumento na cinética de dissolução, (ii) redução no volume de solução utilizado na irrigação das pilhas e (iii) redução do tamanho das células de SX e EW. Os ganhos com a elevação da cinética de dissolução dos sulfetos em presença de micro-organismos termófilos aumentariam a competitividade dessa tecnologia e, possivelmente, ampliariam a utilização da mesma para depósitos que, atualmente, não podem ser explorados economicamente [2].

Apesar das vantagens dos processos de biolixiviação de minérios em temperaturas elevadas, a maior solubilização dos minerais da ganga pode resultar na concentração no licor de elementos tóxicos aos micro-organismos, tais como flúor e cloro e de elementos não tóxicos, por exemplo, alumínio e magnésio [3]. O flúor mesmo em baixas concentrações é especialmente deletério ao crescimento de micro-organismos acidófilos e esse efeito negativo precisa ser contornado para que a biolixiviação possa ser conduzida de maneira efetiva. Já a concentração de alumínio e magnésio na solução lixiviante pode aumentar a força iônica da mesma e, conseqüentemente, afetar a atividade microbiana. Esses aspectos são discutidos no capítulo 3.

2.1. Referências bibliográficas

1. Poulin, R. and R.W. Lawrence, Economic and environmental niches of biohydrometallurgy. *Minerals Engineering*, 1996. 9(8): p. 799-810.

2. Hawkes, R.B., P.D. Franzmann, and J.J. Plumb, Moderate thermophiles including "*Ferroplasma cupricumulans*" sp. nov. dominate an industrial-scale chalcocite heap bioleaching operation. *Hydrometallurgy*, 2006. 83(1-4): p. 229-236.
3. Brierley, J.A. and M.C. Kuhn, Fluoride toxicity in a chalcocite bioleach heap process. *Hydrometallurgy*, 2010. 104(3-4): p. 410-413.

3. Biolixiviação de Sulfetos Secundários de Cobre por *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*

Lázaro Chaves Sicupira¹, Tácia Costa Veloso¹, Victor Alvarenga Oliveira², Versiane Albis Leão²

1 - Aluno do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto.

2 – Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Engenharia de Materiais e Metalúrgica. Laboratório de Bio&hidrometalúrgica, Campus Morro do Cruzeiro, s.n., Bauxita, Ouro Preto, MG, 35400-000, Brasil.

E-mail: lazaruschaves@yahoo.com.br e versiane@demet.em.ufop.br

Endereço de correspondência:

Versiane Albis Leão

Laboratório de Bio&hidrometalúrgica

Departamento de Engenharia de Materiais e Metalúrgica

35400-000, Brasil.

Tel.: +55.31.3559.1102

Fax: +55.31.3559.1561

Email: versiane@demet.em.ufop.br

Artigo a ser publicado em um periódico internacional.

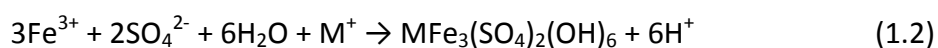
3.1. Introdução

A produção de cobre metálico, a partir de seus minérios, é dependente do tipo de mineral no qual o elemento se encontra. Os sulfetos, por exemplo, podem ser processados tanto por rotas hidrometalúrgicas quanto pirometalúrgicas. Entretanto, os processos pirometalúrgicos, devido às suas características intrínsecas, só são capazes de processar concentrados ou minérios de alto teor e, talvez, mais importante seja o fato de que esses processos exigem materiais com baixo teor de impurezas (As, F, Sb, entre outros), comuns aos minérios de cobre brasileiros [1].

A hidrometalurgia por outro lado pode ser aplicada a minérios de baixo teor e resíduos e, nesses casos, as operações em pilhas são as mais utilizadas. Com a descoberta da participação de micro-organismos no processo de oxidação de sulfetos, esses passaram a ser utilizados nas operações em pilhas (*bio heap leaching*).

O processo de biolixiviação, como qualquer outro processo que utiliza micro-organismos, é influenciado por fatores ambientais, biológicos e físico-químicos. Portanto, é essencial determinar os parâmetros ideais para extração do metal. Esses parâmetros podem ser: pH, granulometria, concentrações de íons como, por exemplo, Fe^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} e F^- [2].

O pH da solução é um fator chave na solubilização de metais através dos processos de biolixiviação [3], pois tem grande influência na atividade microbiana [4]. A taxa de crescimento bacteriano não é afetada em uma faixa estreita de pH próximo ao valor ótimo (pH=1,7) de crescimento [5]. Além disso, o pH interfere na concentração do Fe^{3+} em solução, o agente oxidante responsável pela solubilização do metal. Quanto maior o pH, maior é a precipitação desse íon como jarosita (equação 1.2) [6]. Porém, autores como Pina [7], Watling [6] e Riekkola-Vanhanen et al. [8] relataram que a precipitação de jarosita não é um fator limitante para oxidação de minerais sulfetados.



Onde M pode ser NH_4^+ , Na^+ , K^+ e etc.

Apesar desses relatos, o ferro desempenha um papel fundamental nos processos de biolixiviação de sulfetos metálicos. Os micro-organismos que participam desses processos obtêm a energia necessária para suas funções vitais através da oxidação do Fe^{2+} , utilizando o oxigênio como aceptor final de elétrons [9]. Logo, a presença desse íon é essencial nesses processos. Segundo Deveci et al. [4], concentrações de ferro iguais a 1g/L são suficientes para alcançar a extração máxima do metal de interesse. Portanto, essa concentração seria capaz de promover o crescimento bacteriano e ao mesmo tempo oxidação dos sulfetos. Às vezes o próprio minério fornece o ferro necessário para o processo de biolixiviação, como foi relatado por Santos et al. [10] em seu trabalho, o que torna desnecessário adicionar outras fontes do elemento ao sistema.

Além do Fe^{2+} , outros íons como por exemplo Mg^{2+} , Al^{3+} e F^- também influenciam nos processos de biolixiviação [11], pois a maioria das culturas bacterianas tem um limite de tolerância a alguns desses elementos, especialmente os ânions. A toxicidade desses elementos pode afetar a taxa e o grau de oxidação do íon Fe^{2+} [12].

O íon fluoreto é um potencial inibidor do crescimento microbiano nos processos de biolixiviação. O fluoreto de sódio, em concentração igual a 0,4mM (17mg/L de NaF ou 7,6mg/L de F^-) diminui em 30% a oxidação do íon Fe^{2+} em sistemas de biolixiviação. Aumentando-se essa concentração para 1,6mM (67 mg/L de NaF ou 30 mg/L de F^-), o resultado é a completa inibição da oxidação bacteriana do íon Fe^{2+} [13]. O íon fluoreto nos sistemas de biolixiviação, encontra-se na forma de ácido fluorídrico ($\text{pK}_a=3,2 - 25^\circ\text{C}$, $I=0$). O HF, por sua vez, pode atravessar a membrana celular por difusão passiva e dentro do citoplasma (pH neutro), dissocia-se em H^+ e F^- causando acidificação do mesmo e, conseqüentemente, a morte da célula [14, 15]. Uma alternativa para contornar o efeito deletério do F^- é utilizar o alumínio, uma vez que esses dois íons formam predominantemente o complexo AlF_3^{2+} ($\log\beta_3 = 7,0$, 25°C , $I=0$), reduzindo a concentração de HF [16].

Contudo, o alumínio, em concentrações elevadas (10g/L), pode também influenciar de maneira negativa os processos de biolixiviação [11]. Segundo Ojumu et al. [11], 10g/L de alumínio podem ser encontrados durante a lixiviação em pilhas e Blight & Ralph [17] estudaram o efeito desse íons sob a atividade microbiana. A cepa utilizada para os estudos foi a *Acidithiobacillus ferrooxidans*, e, segundo os autores, o aumento da concentração de alumínio de 2,7 para 10,7g/L não aumentou a duração da fase lag de crescimento, diminuiu o número de células no sistema e aumentou o tempo da fase de duplicação. Esses efeitos negativos do alumínio estão relacionados com aumento da força iônica da solução [11]. Segundo Ojumu et al. [11], uma provável explicação para esse fato seria que mais energia é necessária para neutralizar o gradiente osmótico existente entre o interior e o exterior da célula. Esse maior gasto de energia afeta negativamente a taxa de oxidação do íon Fe^{2+} e a concentração de biomassa no sistema. Além do alumínio, Ojumu et al. [11] também relataram a presença, em concentrações elevadas, de magnésio (12g/L) nessas soluções. Nessa concentração, esse cátion provocou efeitos negativos semelhantes ao do alumínio na biooxidação do íon Fe^{2+} [11].

Outro parâmetro que pode interferir no processo de biolixiviação é a granulometria do minério que pode afetar a disponibilidade do mineral para a lixiviação. Para aumentar a solubilidade do minério, é necessário garantir que o metal entre em contato com os agentes lixiviantes. Isso pode ser alcançado moendo o minério fino o suficiente para expor as fases minerais. Uma forma eficiente para aperfeiçoar o processo de dissolução dos metais, sem gastos desnecessários com moagem, seria determinar o tamanho de partícula adequado para o ataque microbiano [18].

Esse estudo visa a estudar a biolixiviação de minérios secundários de cobre utilizando micro-organismos termófilos moderados no sentido de determinar os melhores parâmetros para extração de cobre. Inicialmente, será estudada a viabilidade de crescimento bacteriano na presença do minério de cobre e do minério marginal, e, posteriormente, serão estudados o efeito dos parâmetros pH, granulometria, concentração inicial dos íons Fe^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} e vazão de ar (oxigênio) sobre a extração do metal. Além disso, será estudada a influência do íon fluoreto, uma vez que, esse

elemento tem gerado enormes problemas em processos de biolixiviação, afetando diretamente a extração do metal de interesse.

3.2. *Materiais e Métodos*

Foram estudadas duas amostras de sulfetos secundários de cobre, cedidas pela Vale. As amostras foram cominuídas e classificadas em faixas granulométricas (150 - 106 μ m, 106 - 75 μ m, 75 - 53 μ m e 53 - 37 μ m), segundo a série Tyler de peneiras. As técnicas analíticas utilizadas para determinação dos teores dos elementos presentes nas amostras foram: espectrometria de absorção atômica (equipamento Perkim Elmer Modelo AAnalyst 100) e espectrofotometria de emissão atômica com fonte de plasma (equipamento Spectro Modelo Ciros CCD). A digestão ácida do material para as análises citadas foi feita utilizando-se de ácido clorídrico, nítrico e fluorídrico. Essas análises também foram realizadas pela Vale. Todos os resultados são mostrados a seguir.

A tabela 3.1 mostra as concentrações de cobre, ferro, flúor, alumínio, magnésio, enxofre e cloro no minério de cobre e no minério marginal em diferentes faixas granulométricas. De acordo com os resultados obtidos, observa-se uma tendência ao aumento da concentração de Cu quando o tamanho das partículas diminui. Esses resultados sugerem a presença de sulfeto disseminado.

Tabela 3.1: Análise química do minério de cobre e do minério marginal.

Elemento	Minério Cobre				Minério Marginal			
	150-106 μ m	106-75 μ m	75-53 μ m	53-37 μ m	150-106 μ m	106-75 μ m	75-53 μ m	53-37 μ m
Cu (%)*	0,90	0,99	1,22	1,43	0,66	0,73	0,93	1,06
Fe (%)*	33,71	32,73	33,05	32,82	28,41	27,80	29,02	28,74
F (%)**	0,73	0,75	0,73	1,00	0,56	0,53	0,61	0,63
Al (%)**	4,12	3,87	3,68	3,55	5,05	4,96	4,77	4,77
Mg (%)**	0,87	0,79	0,74	0,71	1,05	0,96	0,98	0,99
S (%)**	0,31	0,35	0,43	0,52	0,26	0,29	0,35	0,39
Cl (%)**	0,85	0,73	0,68	0,67	0,66	0,58	0,58	0,53

* Resultados obtidos pelo laboratório de bio&hidrometalurgia da UFOP
 ** Resultados obtidos pela Vale

O teor de cobre solúvel das amostras também foi determinado. Para tanto, foi feito um diagnóstico de lixiviação que consistiu em 5 etapas que possuíam diferentes fases de cobre como alvo. Como mostra a tabela 3.2 [19].

Tabela 3.2: Diagnóstico de lixiviação sequencial de minérios de cobre.

	Óxidos	Sulfetos Secundários	Sulfetos Secundários	Sulfetos Primários
Mineralogia	Malaquita e Azurita	Calcocita	Covelita e Bornita	Calcopirita
Tipo de Lixiviação	Ácido Cítrico (Ácido Orgânico)	Ácido Sulfúrico	Cianeto	Água Régia

A primeira, lixiviação com ácido acético (ácido orgânico), foi realizada da seguinte forma: 50g de amostra (seca em uma estufa a 50°C) e 400mL de uma solução de ácido acético com concentração igual 53g/L foram colocados em um erlenmeyer de 2 litros e agitado por uma hora, a 200min⁻¹. O conteúdo desse erlenmeyer foi filtrado e lavado com aproximadamente um litro de água destilada. O filtrado e a água destilada utilizada para lavar o material foram coletados em um balão volumétrico de 2 litros do qual foram retiradas alíquotas para analisar a quantidade de cobre solubilizado nessa etapa. Já o resíduo da filtração foi seco em uma estufa a 50°C (até a massa da amostra ficar constante) e utilizado na segunda etapa do diagnóstico. A segunda etapa foi realizada com o sólido remanescente da primeira etapa e 600mL de uma solução de cianeto de potássio, com concentração igual a 17,58g/L e pH superior a 10, adicionados em um erlenmeyer de 2 litros e agitado por uma hora, a 200min⁻¹. Após agitação, o conteúdo do erlenmeyer foi filtrado e lavado com um litro de água destilada. Assim como na primeira etapa, o filtrado e a água de lavagem foram coletados em um balão de 2 litros e o teor de cobre dessa solução foi analisado. O resíduo da filtração foi seco e utilizado na terceira etapa, lixiviação com ácido sulfúrico e sulfato férrico. Nessa terceira etapa, o sólido proveniente da segunda etapa foi adicionado a uma solução de ácido sulfúrico com pH=2,5 e potencial de oxirredução entre 500 – 600mV. Para ajustar o potencial, sulfato férrico foi adicionado aos poucos à solução. O sistema foi agitado por uma hora a 200min⁻¹, filtrado, lavado e coletado da mesma maneira que foi descrito nas etapas anteriores. O resíduo sólido dessa etapa foi seco novamente em estufa, a 50°C e utilizado na quarta etapa do diagnóstico. Essa etapa foi semelhante à terceira, mas com pH da solução ajustado em 1,5 (±0,05). A

quinta etapa foi feita adicionando-se o sólido oriundo da quarta etapa e 400mL de uma solução de água régia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 - 3:1$) em um erlenmeyer de dois litros. O restante do procedimento foi similar aos descritos anteriormente. Todos os ensaios de dissolução foram realizados a temperatura ambiente e a técnica analítica utilizada para determinar o teor de cobre solúvel em cada etapa foi a espectrometria de absorção atômica (equipamento Perkim Elmer Modelo AAnalyst 100).

Os ensaios de biolixiviação foram conduzidos com micro-organismo da espécie *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*. Esse micro-organismo foi adquirido das coleções depositadas na Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ 9293) adaptada ao ferro. Os experimentos foram realizados em erlenmeyer ou em biorreator. Os experimentos em batelada foram realizados em duplicata, em erlenmeyers de 250mL, contendo 100mL de solução, concentração de sólidos de 5% (p/v) e população bacteriana inicial na ordem de 10^6 micro-organismos/mL ou volume de inóculo de 10% (v/v). Os erlenmeyers foram agitados a 180 min^{-1} e mantidos, à temperatura de 50°C em um “shaker” termostaticado (New Brunswick Scientific). Para crescimento das bactérias foi empregado extrato de levedura 0,1g/L e o meio de cultura Norris contendo os seguintes sais (NH_4)₂SO₄: 0,4g/L; MgSO₄.7H₂O: 0,8g/L e K₂HPO₄: 0,4g/L.

Os ensaios de biolixiviação em erlenmeyer foram divididos em duas etapas. Na primeira, foi avaliada a viabilidade de crescimento bacteriano na presença do minério de cobre e minério marginal. O FeSO₄ foi utilizado como fonte de ferro, a concentração inicial de Fe²⁺ era igual a 1 g/L, o pH foi fixado em 1,65 ($\pm 0,05$) e o tamanho de partícula sólida na faixa 75 – 53 μm . Nessa etapa, também foi avaliado o efeito da razão molar alumínio/flúor (0; 0,35; 0,70; 1,05 e 1,40) sobre a cinética de crescimento dos micro-organismos, na ausência de minério. O NaF foi utilizado como fonte de flúor e a concentração inicial dos íons F⁻ em solução, em todos os erlenmeyers, foi de 10,5 mmol/L (200mg/L). O Al₂(SO₄)₃.(14-18)H₂O foi utilizado como fonte de alumínio e a concentração dos íons Al³⁺ em solução foi variada de 0 a 14,8 mmol/L (0 a 400mg/L).

A segunda etapa avaliou a influência do pH (1,40 ($\pm 0,05$), 1,65 ($\pm 0,05$), 1,90 ($\pm 0,05$) e 2,15 ($\pm 0,05$)), da granulometria (nas faixas 150 - 106 μm , 106 - 75 μm , 75 - 53 μm e 53 - 37 μm), da concentração inicial de íons Fe^{2+} (0, 1,0, 5,0 e 10,0g/L), da concentração de Al^{3+} (0, 2,5, 5,0 e 10g/L) e de Mg^{2+} (0, 2,5, 5,0 e 10g/L), sobre o percentual de extração de cobre. As condições experimentais padrão foram: pH=1,65 ($\pm 0,05$), tamanho de partícula: 75 – 53 μm , 1,0g/L de Fe^{2+} e 200 e 350mg/L de Al^{3+} para o minério marginal e minério de cobre, respectivamente. O FeSO_4 foi utilizado como fonte de ferro, o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18)\text{H}_2\text{O}$ como fonte de alumínio em todos os ensaios dessa etapa e o $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como fonte de magnésio nos ensaios que avaliaram a influência do elemento na extração de cobre. As mesmas condições padrão foram utilizadas para os ensaios em biorreator, descritos a seguir.

Os experimentos em biorreator foram realizados em um equipamento da marca New Brunswick Scientific – BioFlo 110 com volume de 2L. Para realizar os experimentos 400mL de inóculo foi filtrado em uma membrana de celulose (Millipore-0,22 μm) que, posteriormente, foi ressuspensa em 200mL de água destilada com pH 1,65 ($\pm 0,05$). Essa solução foi adicionada a outra contendo 0,1g/L de extrato de levedura, 1,0g/L de Fe^{2+} e o meio de cultura Norris ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 0,4g/L; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0,8g/L e K_2HPO_4 : 0,4g/L), formando 2L de suspensão com população bacteriana inicial na ordem de 10^6 micro-organismos/mL. A temperatura, a agitação e a densidade de polpa foram mantidas constantes em 50°C, 300min⁻¹ e 1%, respectivamente, a vazão de ar foi variada de 0 a 3L/min.

O potencial de oxidação e o pH da suspensão foram medidos diariamente. Um Ehmetro (Digimed), composto de eletrodo de membrana de vidro e calibrado com um padrão de 475mV, foi utilizado para realizar as medidas de Eh (realizadas em temperatura ambiente), durante os experimentos. Um pHmetro (Hanna 2221), composto de eletrodo de membrana de vidro e calibrado com tampões pH 4,0 e pH 7,0, foi utilizado para realizar as medidas de pH. O pH foi ajustado, quando necessário, pela adição de solução 1mol/L de H_2SO_4 ou 6mol/L NaOH. As perdas por evaporação foram compensadas pela adição do meio de cultura Norris. Timol e uma solução de Nipagim/Nipazol foram usados como bactericida em todos os ensaios utilizados como

controle (na ausência de micro-organismos). As concentrações dos íons Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} e F^- também foram medidas em intervalos regulares de tempo. As técnicas analíticas utilizadas para determinação dos teores de cobre, ferro total ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$), alumínio e magnésio em cada experimento foram espectrometria de absorção atômica (equipamento Perkim Elmer Modelo AAnalyst 100) e de emissão atômica com fonte de plasma (equipamento Spectro Modelo Cirox CCD). A concentração dos íons Fe^{2+} foi obtida por titulação contra solução padrão de dicromato de potássio em um equipamento Schott titroline alpha. A concentração dos íons Fe^{3+} foi determinada por diferença entre a concentração de ferro total e a concentração dos íons Fe^{2+} . A concentração do íon F^- foi determinada por cromatografia de íons (troca iônica) em um equipamento da marca Metrohm. Para essa análise, foi utilizado o método de condutividade com diálise, uma coluna Assup-10 e uma fase móvel de carbonato (Na_2CO_3) e bicarbonato (NaHCO_3) de sódio.

A concentração bacteriana em solução foi determinada por contagem direta utilizando uma câmara de Neubauer com auxílio de um microscópio com capacidade de aumento de até 1000 vezes (Leica). Análises por MEV e EDS foram realizadas com o minério de cobre e minério marginal e com o resíduo da biolixiviação visando determinar a evolução da morfologia dos sólidos e possíveis produtos gerados durante a solubilização dos sulfetos. As partículas foram analisadas em um microscópio JEOL JSM 5510, na forma de pó em uma fita condutora à base de carbono, sendo a espectroscopia por energia dispersiva (EDS) utilizada para a análise elementar.

A Figura 3.1 mostra a porcentagem em peso das fases minerais nas amostras de minério marginal e minério de cobre. A amostra de minério marginal é constituída, principalmente, dos minerais biotita (34,9%) e magnetita (9,5%) e dos grupos mineralógicos anfibólios (25,2%) e granada (16,7%). Na amostra de minério de cobre, predominam os minerais: biotita (42,3%), magnetita (21,5%) e o grupo mineralógico anfibólios (18,9%). Pode-se destacar nessa análise a presença de 1,5% de sulfetos de cobre no minério de cobre e 1,1% no minério marginal. Além disso, é importante destacar a presença da fluorita nos dois minérios. A presença do flúor nos minérios

também foi confirmada pela análise química, onde a porcentagem de flúor encontrada nas amostras variou de 0,53% a 1,0%.

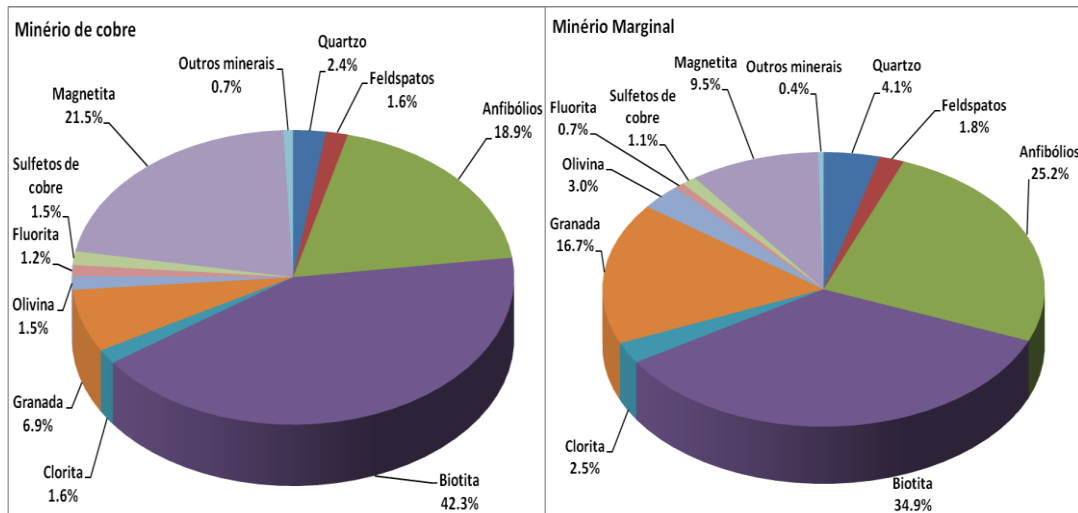


Figura 3.1: Porcentagem em peso dos minerais presentes nas amostras de minério de cobre e de minério marginal. Faixa granulométrica das amostras: 150 - 106 μ m [20].

A Figura 3.2 mostra a distribuição percentual dos minerais sulfetados presentes nas amostras de minério marginal e minério de cobre. O cobre encontra-se predominantemente sob a forma de calcocita e bornita nas duas amostras, sendo que o minério marginal possui 6% de calcopirita.

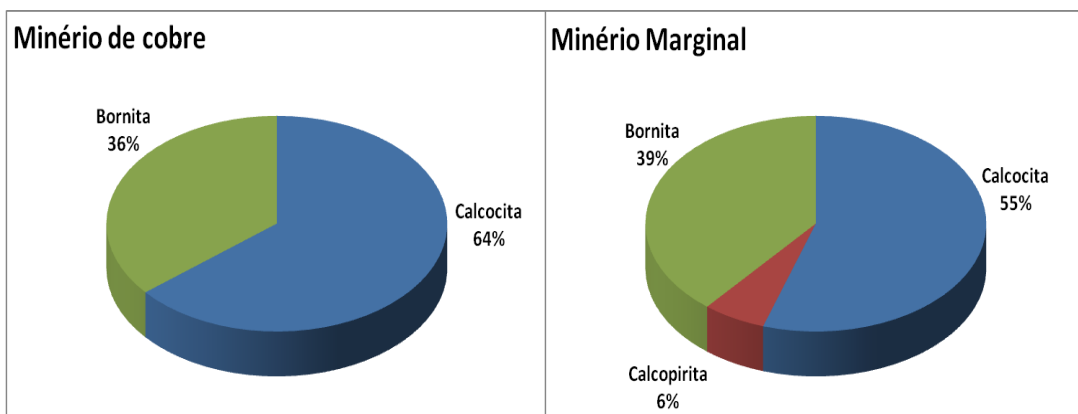


Figura 3.2: Porcentagem em peso dos minerais sulfetados presentes nas amostras de minério de cobre e minério marginal. Faixa granulométrica das amostras: 150 - 106 μ m [20].

3.3. Resultados e Discussão

3.3.1. Caracterização das amostras de minério

A Tabela 3.3 mostra os resultados das análises de cobre solúvel para o minério de cobre e o minério marginal. Para as duas amostras analisadas, a maior parte do cobre é solúvel em cianeto de potássio (aproximadamente 85%). De acordo com a tabela 3.2, esses resultados confirmam que o cobre está majoritariamente na forma de sulfetos secundários. Além do cobre solúvel em cianeto de potássio, aquele solúvel em ácido acético (4-8%) e ácido sulfúrico também pode ser recuperado no processo de biolixiviação. O mesmo não pode ser dito para cobre solúvel em água régia, uma vez que esse cobre está inacessível (inclusive em silicatos). Os resultados da análise de cobre solúvel confirmam os resultados da distribuição percentual dos minerais sulfetados (figura 3.2). Na última etapa, cobre solúvel em água régia, restavam nas amostras apenas as fases mais refratárias (onde o cobre não está exposto), uma vez que as etapas anteriores garantiram a solubilização das outras fases. Os resultados mostram que nessa etapa ainda restavam 6,8% e 2,5% de cobre no minério marginal e no minério de cobre, respectivamente. Uma análise conjunta desses valores com os mostrados na figura 3.2, que indica a presença de 6% de calcopirita, sugere que o cobre presente na última etapa encontra-se como esse mineral.

Tabela 3.3: Análise de cobre solúvel presente nas amostras (Faixa granulométrica <math><37\mu\text{m}</math>).

Amostra	Massa inicial do Cu (g)	Porcentagem (%)							Balanço de massa (%)
		Cu solúvel ac. acético	Cu solúvel KCN	Cu* solúvel H ₂ SO ₄ /Fe ³⁺	Cu** solúvel H ₂ SO ₄ /Fe ³⁺	Cu solúvel água régia	Cu solúvel total	Cu insolúvel total	
Minério de cobre	1,42	3,9	84,5	0,4	0,4	2,5	89,2	2,5	91,7
Minério Marginal	0,88	8,0	84,1	0,0	0,0	6,8	92,1	6,8	98,9
* Ensaio com pH = 2,5 ** Ensaio com pH = 1,5									

3.3.2. Estudo da viabilidade de crescimento bacteriano na presença do minério de cobre e do minério marginal

Foram realizados ensaios para estudar a capacidade do micro-organismo *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* (DSMZ 9293) crescer na presença do minério de cobre e do minério marginal. A figura 3.3 mostra o percentual de extração de cobre, a evolução do potencial de oxidação e a variação da concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} em função do tempo. Os ensaios com minério de cobre na presença e na ausência de micro-organismos alcançaram extrações do metal de 100% e 60%, respectivamente. Já os ensaios com minério marginal, na presença e na ausência de micro-organismos, alcançaram extrações iguais a 80% e 50%, respectivamente. Em ambos os ensaios, a extração de cobre ocorreu praticamente até o último dia de experimento. As figuras 3.3 (c) e (e) mostram que o potencial de oxidação não aumentou com o tempo e todos os experimentos alcançaram valores de Eh finais de aproximadamente 420 mV. Além disso, a concentração do Fe^{2+} e do Fe^{3+} nos ensaios na presença dos micro-organismos é semelhante à dos ensaios de controle (figura 3.3 (d) e (f)). O pH da solução variou de maneira semelhante para ambos os ensaios, com ou sem micro-organismos, e chegou, aproximadamente, a um valor máximo de 2,0.

Durante os ensaios, foi detectada uma incompatibilidade entre os valores de Eh alcançados pelos sistemas na presença de *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* dos minérios estudados (420mV) e aqueles descritos na literatura para experimentos realizados com esse micro-organismo (700mV). Apesar de bactérias terem sido observadas nos erlenmeyers e dos ensaios controle terem mostrado extrações menores do que aquelas observadas com micro-organismos, (~40%), a participação do *Sulfobacillus* no processo de extração pode ser questionada, pois o Eh (medida indireta da atividade bacteriana) não se elevou durante os experimentos.

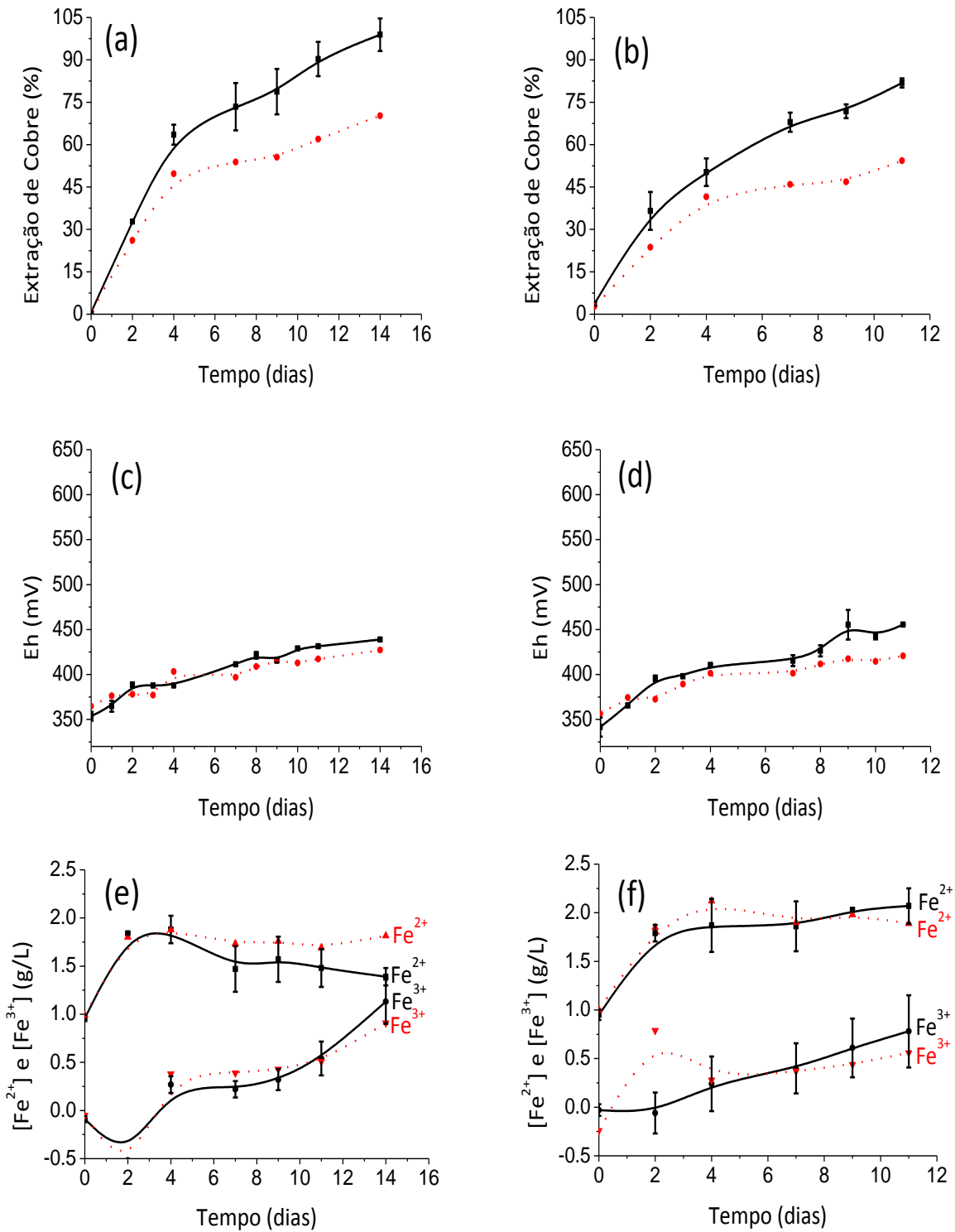


Figura 3.3: Evolução do percentual de extração de cobre ((a) e (b)); evolução do potencial de oxidação ((c) e (d)); variação da concentração dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} ((e) e (f)). Ensaio com minério de cobre ((a), (c) e (e)) e ensaio com minério marginal ((b), (d) e (f)). Ensaio controle (linhas pontilhadas). Condições experimentais: 5% sólidos; tamanho de partícula 75 – 53 μ m; 1 g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1 g/L de extrato de levedura; pH=1,65(\pm 0,05); 180min⁻¹ e 50°C.

Os minérios estudados possuem entre 0,53% e 1,0% de F^- , na forma de fluorita a qual é solúvel em meio ácido. Análises, por cromatografia de íons, indicaram concentrações da ordem de 269,9 e 152,5mg/L de F^- , em solução, nos ensaios com minério de cobre e minério marginal, respectivamente. Esse flúor encontra-se na forma de ácido fluorídrico (em pH 1,65, os íons fluoretos encontram-se protonados ($HF - pK_a = 3,2 - 25^\circ C, I=0$)). O HF, por sua vez, pode facilmente atravessar a membrana celular por difusão passiva e dentro do citoplasma (pH neutro), dissocia-se em H^+ e F^- causando acidificação do mesmo e, conseqüentemente, a destruição da célula [14, 15]. Com isso, uma possível explicação para o Eh não ter aumentado nos ensaios na presença dos minérios seria a toxicidade do flúor [16].

A presença do flúor na solução lixiviante afeta a oxidação de Fe^{2+} pelos microorganismos [13]. Com isso, a velocidade de formação dos íons de Fe^{3+} é menor, e se reflete diretamente no Eh do sistema, uma vez que menores quantidades de Fe^{3+} são rapidamente consumidas pela reação de oxidação dos sulfetos e, conseqüentemente, os valores de Eh para esses sistemas serão baixos. Outra possível explicação para o fato de o Eh não aumentar na presença de flúor é dada por Brierley & Kuhn [21]. Segundo os autores, o flúor complexa os íons de Fe^{3+} ($FeF^{2+} - \log \beta_3 = 6,0, 25^\circ C, I=0$), diminuindo assim o potencial de oxidação dos sistemas que contém esse elemento. Contudo, de acordo com a figura 3.3 (d) e (f) isso não justificaria o fato do Eh não ter aumentado para esse estudo, pois o Fe^{2+} não foi totalmente oxidado a Fe^{3+} e, por isso, o Eh não subiu. Assim, a taxa de oxidação de Fe^{2+} parece ter sido afetada pela presença de flúor no sistema e como a elevação do Eh é um importante indicador da atividade microbiana, e, por isso, foi preciso buscar na literatura maneiras de neutralizar o efeito deletério desse íon. Uma pesquisa bibliográfica indicou um estudo de biolixiviação onde a inibição do crescimento provocada pelo F^- foi revertida pela adição do íon Al^{3+} [13].

Como citado, para contornar o efeito deletério do F^- , foi estudada a adição de Al^{3+} ao sistema. O alumínio tem a função de complexar o “flúor livre” e assim diminuir sua concentração em solução.

A confirmação do efeito benéfico do alumínio na oxidação do íon Fe^{2+} pode ser observada na figura 3.4, que mostra a evolução do Eh e da população bacteriana em função da razão alumínio/flúor na ausência de minério. Observa-se que a toxicidade do flúor aos micro-organismos pode ser minimizada com a adição de alumínio ao sistema. Como o crescimento bacteriano é acompanhado pela oxidação dos íons Fe^{2+} a Fe^{3+} , observa-se que os valores de Eh crescem junto com aumento na população bacteriana apenas no experimento onde a razão molar alumínio/flúor foi 1,40, evidenciando que nessas condições a toxicidade do flúor para *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* foi minimizada com sucesso. A partir desses resultados, todos os experimentos de biolixiviação utilizando minério de cobre ou minério marginal foram realizados na presença de alumínio, visando resolver os problemas provocados pela presença do flúor nesses minérios.

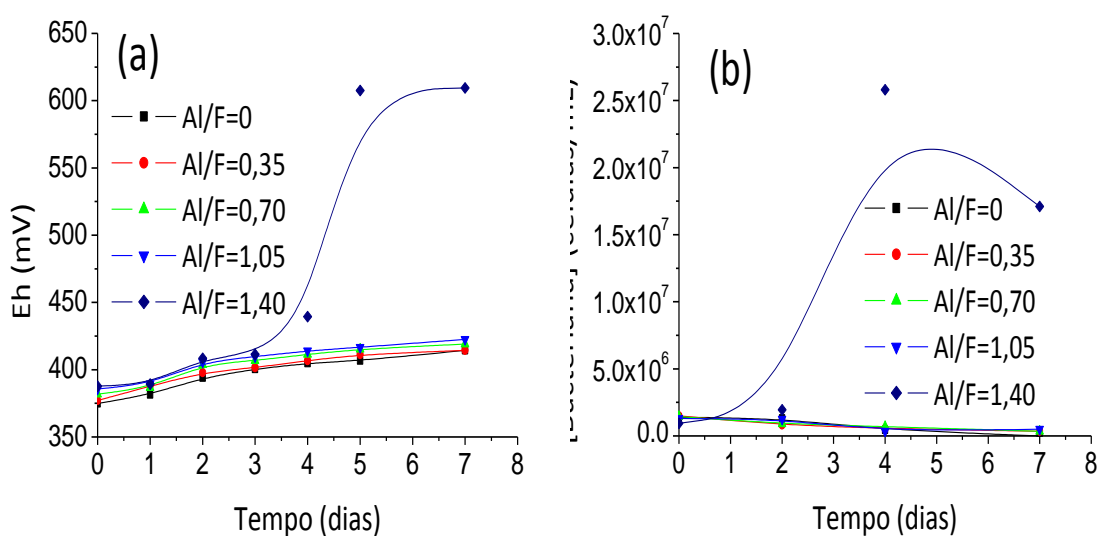


Figura 3.4: Evolução do potencial de oxidação (a) e da concentração bacteriana (b) em função da razão molar de alumínio/flúor. Condições experimentais: Concentração inicial de flúor em todos os erlenmeyers igual a 10,5 mmol/L, a concentração de alumínio variou de 0 a 14,8 mmol/L; 1g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1 g/L de extrato de levedura; pH=1,65 ($\pm 0,05$); 180 min^{-1} e 50°C.

3.3.3. Estudo do efeito do pH na extração do cobre

Foram realizados ensaios para estudar a influência do pH, nos valores 1,40 ($\pm 0,05$), 1,65 ($\pm 0,05$), 1,90 ($\pm 0,05$) e 2,15 ($\pm 0,05$), sobre o percentual de extração de cobre em sistemas de biolixiviação. Segundo Karavaiko et al. [22], o micro-organismo *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* cresce na faixa de pH 1,1 - 2,4 e seu pH ótimo de crescimento está entre 1,7 - 1,8. Watling et al. [5] relatam que a oxidação dos íons Fe^{2+} , por *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, acontece na faixa de pH 1,3 - 2,6 e a taxa de oxidação desses íons é maior em pH igual a 1,7, o que está de acordo com Karavaiko et al. [22].

A figura 3.5 mostra o percentual de extração de cobre em função do tempo nos experimentos realizados com o minério de cobre e o minério marginal. Nos ensaios com minério de cobre, na presença dos micro-organismos, a extração de cobre ocorreu praticamente até o 6° dia de experimento e o pH não influenciou na lixiviação, pois todos os ensaios alcançaram praticamente 100% de extração. Nos ensaios controle, o pH teve grande influência, variando de 50% de extração no ensaio com pH=2,15 para 90%, no ensaio a pH=1,40. Considerando esses dois eventos, o ensaio de biolixiviação que alcançou o melhor resultado de extração foi o realizado em pH=1,90, pois nesse sistema os valores de extração foram maiores quando comparados com seus respectivos ensaios controle. A diferença nos valores de extração entre o sistema biótico e abiótico para pH=1,90 foi de 40% (figuras 3.5 (a) e (b)). Nos ensaios com minério marginal, a extração de cobre ocorreu praticamente até o 3° dia de experimento. O pH=1,90 também indicou o melhor resultado de extração de cobre (75%), em relação ao ensaio de controle (45%), e a diferença entre o sistema biótico e abiótico, para o pH=1,90, foi de 30% (figuras 3.5 (c) e (d)). O pH=1,40 mostrou uma extração maior (80%), porém o respectivo ensaio controle também mostrou extração alta (60%). Os resultados mostram que o pH de operação onde é maior a diferença entre o ensaio de biolixiviação e o controle utilizando-se desses dois minérios e de micro-organismo da espécie *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* é de 1,90.

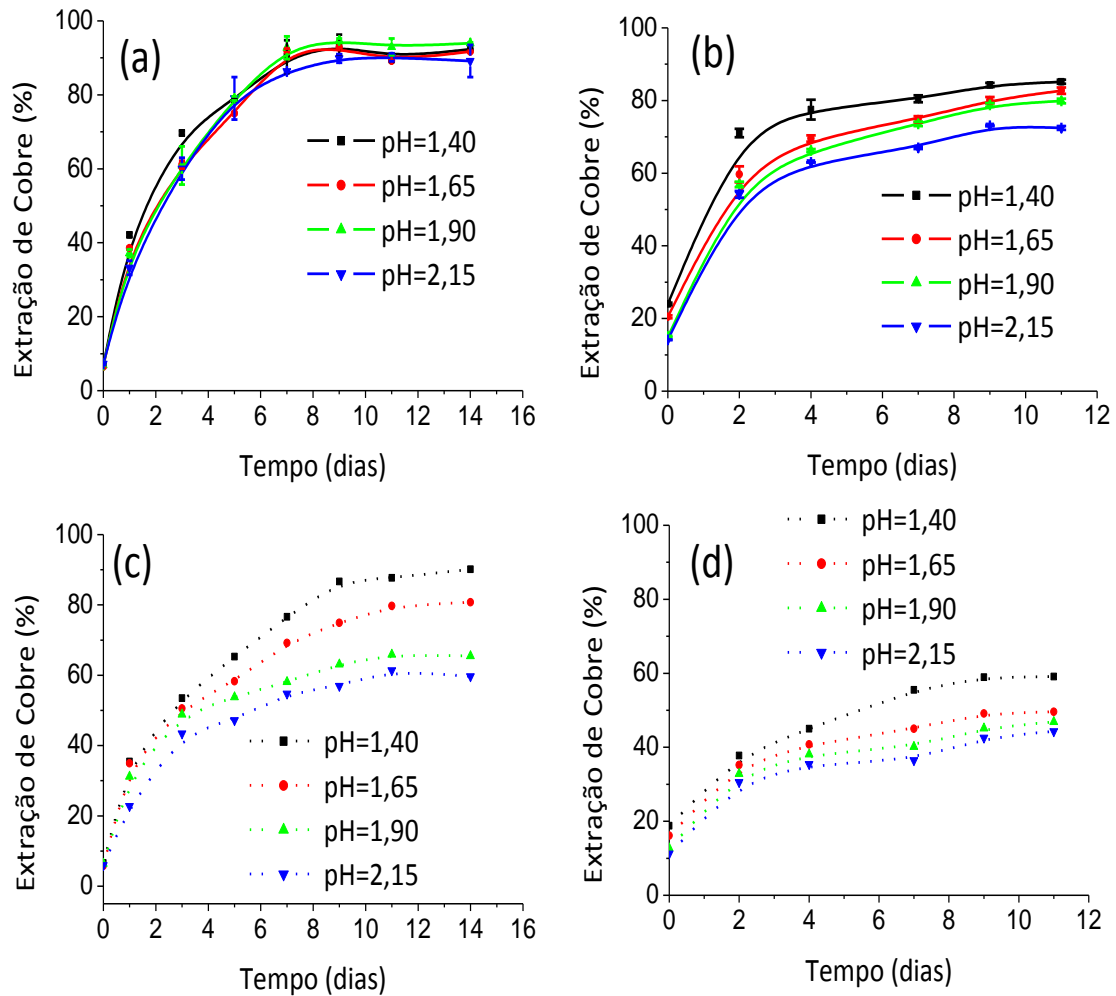


Figura 3.5: Evolução do percentual de extração de cobre nos ensaios com minério de cobre (a e c) e minério marginal (b e d). Ensaio controle (c e d). Condições experimentais: 5% sólidos; tamanho de partícula 75 - 53 μ m; 1 g/L de Fe²⁺; 10% Norris (v/v); 0,1 g/L de extrato de levedura; 200mg/L (minério marginal) ou 350mg/L (minério de cobre) de Al³⁺; 180 min⁻¹ e 50°C.

Vale destacar que os minérios secundários de cobre são solúveis em meio ácido, e essa solubilidade aumenta com a acidez. Assim, ensaios com acidez mais elevada tendem alcançar maior extração de cobre, como mostram os resultados da figura 3.5. Porém, é importante observar que apesar dos ensaios com maior acidez (pH 1,40 ou 1,65) terem mostrados maiores valores de extração, os experimentos com menor acidez (pH 1,90 e 2,15) alcançaram valores de extrações semelhantes, como mostra a figura 3.5 (a) e (c). Isso aconteceu porque os micro-organismos foram capazes de aumentar a solubilidade

do metal de interesse nos ensaios onde a concentração de ácido não foi suficiente para solubilizar todo o cobre.

A diferença entre a extração observada para o minério de cobre (100%) e para o minério marginal (80%) é devida, possivelmente, à presença da calcopirita nesse último (figura 3.2). A calcopirita é um mineral de cobre muito refratário e, por isso, não susceptível para processos hidrometalúrgicos. Sabe-se que a reação de oxidação da calcopirita utilizando íons férricos possui uma cinética lenta e sua taxa de oxidação diminui com o tempo. Isso é atribuído à formação de uma camada de passivação durante a lixiviação em condições oxidantes, o que inibe a reação [23].

Na literatura, já foram relatados diversos trabalhos onde foi estudado o efeito do pH na biolixiviação de metais. Dentre eles, serão destacados os trabalhos com condições experimentais semelhantes a este estudo, a fim de comparação. Guo et al. [3], por exemplo, estudaram o efeito do pH sobre a taxa de extração de cobre de uma escória utilizando micro-organismos termófilos, onde os sistemas abióticos nos valores de pH 1, 1,5 e 2, alcançaram, respectivamente, 70%, 30% e 10% de extração. Os sistemas bióticos alcançaram extrações de 80%, 90% e 80% para os valores de pH 1, 1,5 e 2, respectivamente. A maior diferença de extração entre os sistemas abióticos e bióticos (70%) foi observado para valores de pH igual 2,0. Com isso, os autores concluíram que esse foi o pH ideal para os processos de biolixiviação. Esse resultado é muito semelhante ao encontrado no presente trabalho, onde a maior diferença de extração, para os dois minérios estudados, foi alcançada em pH 1,90.

A relevância do consumo de ácido nos processos de biolixiviação é tão grande que diversos autores estudaram o efeito do pH na recuperação de metais, relacionando-o com o consumo de ácido. Muñoz et al. [24], por exemplo, estudaram o efeito do pH (1,5-3,0) na extração de urânio e no consumo de ácido, utilizando micro-organismos mesófilos. O melhor resultado foi alcançado no valor de pH 2,5, onde a extração de urânio foi de 80% e consumo de ácido 5g/Kg de minério. Nos valores de pH 1,5 e 2,0 a extração foi 100%, porém o consumo de ácido foi grande, 60 e 20g/Kg de minério, respectivamente. Halinen et al. [25] também estudaram o consumo de ácido durante o

processo de biolixiviação em diferentes valores de pH. Segundo eles, depois de 140 dias de ensaio, as soluções com valores de pH 1,5, 2,2, 3,2 e 3,5 consumiram, respectivamente, 160, 38, 8 e 3g de ácido/Kg de minério. Já Dopson et al. [14] estudaram o consumo de ácido em colunas de biolixiviação. Segundo os autores, após 293 dias de experimento, o consumo de ácido para os valores de pH 1,5, 2,0, 2,5 e 3,0 foi de 219, 79, 15, e 5 g de H₂SO₄/kg de minério, respectivamente.

Outro trabalho muito semelhante ao presente estudo foi realizado por Deveci et al. [4] com diferentes tipos de micro-organismos para extração de zinco. Os autores variaram os valores de pH na faixa 1,2-2,0, e os melhores resultados de extração de zinco (aproximadamente 100%) foram alcançados nos valores de pH iguais a 1,6 e 1,8. Para o valor de pH igual a 2,0, a extração foi um pouco menor (90%) e os valores de pH 1,2 e 1,4 mostraram resultados de extração muito inferiores (40%). O micro-organismo da espécie *sulfobacillus thermosulfidooxidans* diminuiu sua atividade oxidativa quando o valor do pH foi reduzido de 1,4 para 1,2, indicando efeito inibitório da acidez sobre os mesmos. A extração de zinco também seguiu a mesma tendência e diminuiu juntamente com a taxa de oxidação do íon Fe²⁺. A concentração de ferro total em solução comportou-se de maneira similar à extração de zinco, sendo os melhores resultados apresentados pelos valores de pH iguais a 1,6 e 1,8, onde a concentração final de ferro foi 0,8 e 0,6g/L, respectivamente.

A figura 3.6 mostra a evolução do potencial de oxidação em função do tempo, para os ensaios realizados com minério de cobre e minério marginal. Inicialmente, o potencial de oxidação na presença de bactérias manteve-se constante, evidenciando a fase de adaptação dos micro-organismos ao meio. O crescimento bacteriano, em geral, mostra uma fase de latência que é a fase inicial de crescimento, quando os micro-organismos estão se adaptando às novas condições do meio em que foram inoculados, e a velocidade de crescimento é quase nula [7]. Os micro-organismos utilizados nos ensaios com minério de cobre mostraram uma fase de latência maior devido à concentração de flúor ser maior nesse minério, o que provocou um maior efeito deletério ao crescimento. Nos valores de pH 1,40 e 1,65, onde a solubilização de flúor tende a ser maior, a fase de adaptação também foi maior. Após o período de latência,

os valores de Eh começaram a crescer, alcançando valores finais de aproximadamente 550mV, confirmando assim, a atividade microbiana nos erlenmeyers. Nos ensaios conduzidos na ausência de bactérias, o potencial de oxidação manteve-se praticamente constante durante todo o tempo do ensaio, alcançando valores de Eh de aproximadamente 400mV, evidenciando que não ocorreu biooxidação do íon Fe^{2+} nos ensaios controle.

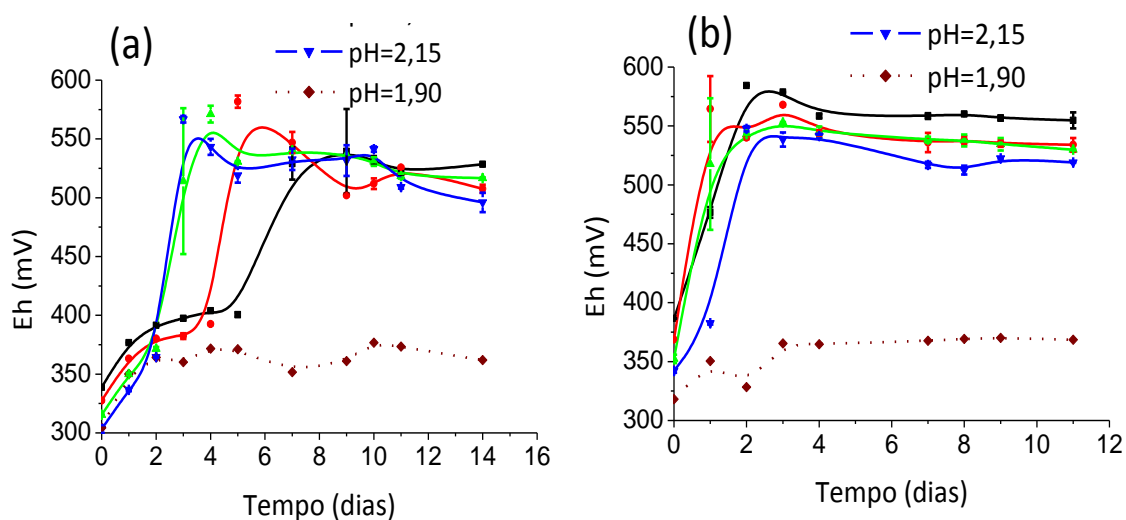


Figura 3.6: Evolução do potencial de oxidação nos experimentos realizados com minério de cobre (a) e minério marginal (b). Ensaios controle (linhas pontilhadas). Condições experimentais: 5% sólidos; tamanho de partícula 75 - 53 μm ; 1 g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1 g/L de extrato de levedura; 200mg/L (minério marginal) ou 350mg/L (minério de cobre) de Al^{3+} ; 180 min^{-1} e 50°C.

A figura 3.7 mostra a variação da concentração dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , em função do tempo, para o ensaio com minério de cobre, em diferentes valores de pH. Pode-se observar que, no primeiro dia de ensaio, a concentração dos íons Fe^{2+} é alta nos experimentos feitos na presença dos micro-organismos, obtida a partir do FeSO_4 adicionado ao sistema. Esse resultado é mais uma evidência de que, no início dos experimentos, as bactérias passam por uma etapa de adaptação ao meio. Após esse período, percebe-se uma queda acentuada na concentração dos íons Fe^{2+} e um aumento na concentração dos íons Fe^{3+} , evidenciando a aceleração da oxidação bacteriana. Pode ser observado que a concentração dos íons Fe^{2+} zerou, o que

segundo Dopson et al. [14] confirma que aconteceu atividade microbiana no sistema. Esses resultados são compatíveis com o processo de oxidação bacteriana via mecanismo indireto, no qual o micro-organismo oxida o íon Fe^{2+} a Fe^{3+} . No ensaio realizado na ausência de micro-organismos, a concentração dos íons Fe^{2+} manteve-se alta durante todo o experimento. Apesar de pequena, a concentração dos íons Fe^{3+} nos ensaios de controle aumentou devido à oxidação dos íons Fe^{2+} via oxigênio do ar. Contudo, a disponibilidade de oxigênio dissolvido em temperatura elevadas é baixa, quanto maior temperatura, menor a quantidade de oxigênio dissolvido e, por isso, esse processo é lento e a taxa de oxidação é baixa.

É importante observar que a concentração de ferro total no sistema é dependente do pH do meio e quanto maior o pH, menor a concentração dos íons Fe^{3+} e Fe^{2+} . A concentração dos íons Fe^{2+} variou de 1,0g/L, em pH 2,15, para 2,5g/L em pH 1,40, nos ensaios controle, e a concentração dos íons Fe^{3+} variou de 0,5g/L em pH 2,15, para 3,5g/L em pH 1,40, nos ensaios com micro-organismos.

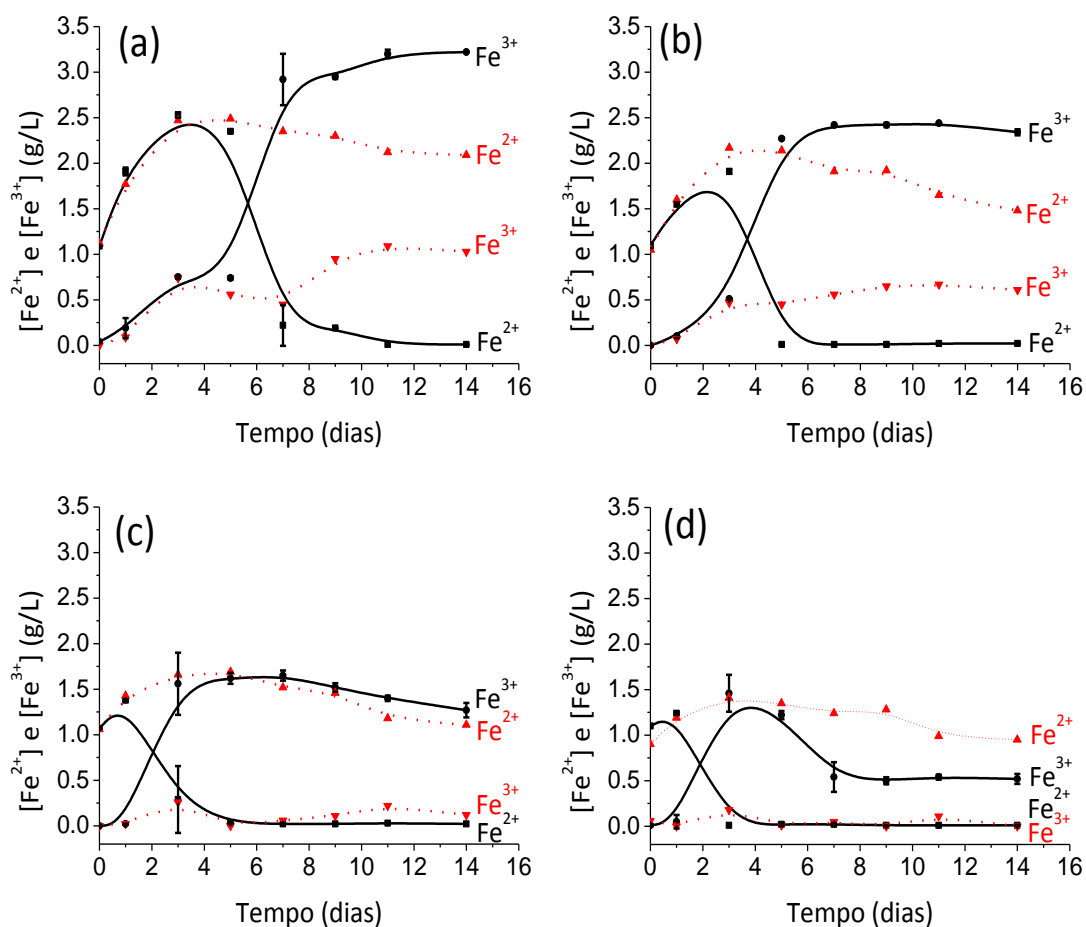


Figura 3.7: Variação da concentração dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nos experimentos realizados com minério de cobre. pH=1,40 ($\pm 0,05$) (a); pH=1,65 ($\pm 0,05$) (b); pH=1,90 ($\pm 0,05$) (c); pH=2,15 ($\pm 0,05$) (d). Ensaio controle (linhas pontilhadas). Condições experimentais: 5% sólidos; tamanho de partícula 75 - 53 μ m; 1 g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1 g/L de extrato de levedura; 350 mg/L de Al^{3+} ; 180 min^{-1} e 50°C.

O pH também interfere na concentração de Fe^{3+} e, conseqüentemente, na concentração de ferro total. Quanto maior o pH, maior é a precipitação dos íons Fe^{3+} , como jarosita [26]. A redução da recuperação de cobre em valores de pH superiores a 1,90 pode ser atribuída à maior precipitação de íons Fe^{3+} sobre a forma de jarosita em pH maiores, que diminui a concentração do agente oxidante (Fe^{3+}) em solução [27]. Porém, o alto valor de extração de cobre, aproximadamente 100% para o minério de cobre e 75% para o minério marginal, nos sistemas onde aconteceu grande precipitação dos íons Fe^{3+} , como jarosita, em pH 1,90 e pH 2,15 (figura 3.7c e d), mostra que a precipitação de jarosita, não é um fator limitante para oxidação de minerais sulfetados. A formação e a influência da jarosita nos sistemas de biolixiviação,

assim como, o efeito da concentração do ferro na biolixiviação do cobre, serão discutidas, detalhadamente, no item 3.3.5 (estudo do efeito da concentração inicial de Fe^{2+} na extração de cobre).

3.3.4. Estudo do efeito da granulometria na extração de cobre

Foram realizados ensaios para estudar a influência da granulometria dos minérios sobre o percentual de extração de cobre em sistemas de biolixiviação e as faixas de tamanho de partícula estudadas foram: 150 - 106 μm , 106 - 75 μm , 75 - 53 μm e 53 - 37 μm . Esses valores foram determinados de acordo com os estudos realizados por Olubambi et al. [18] que investigaram a influência do tamanho de partícula na extração de zinco e cobre.

A figura 3.8 mostra a evolução do percentual de extração de cobre, da concentração de cobre em solução e do potencial de oxidação, em função do tempo, para diferentes faixas granulométricas, nos experimentos realizados com o minério de cobre e o minério marginal. Nos ensaios com minério de cobre, os percentuais de extração do metal, para as faixas granulométricas 106 - 75 μm , 75 - 53 μm e 53 - 37 μm , foram idênticos, aproximadamente 100% para os sistemas bióticos e 50% para os abióticos. Porém, a faixa granulométrica 150 - 106 μm mostrou um baixo percentual de extração de cobre, 60% para os ensaios com micro-organismos e 30% para o controle. Já nos ensaios com minério marginal, os percentuais de extração de cobre alcançados para as faixas granulométricas 150 - 106 μm e 106 - 75 μm , aproximadamente 80%, foram maiores que os encontrados para as faixas granulométricas menores 75 - 53 μm e 53 - 37 μm , aproximadamente 70%, enquanto todos os ensaios controle extraíram aproximadamente 40%.

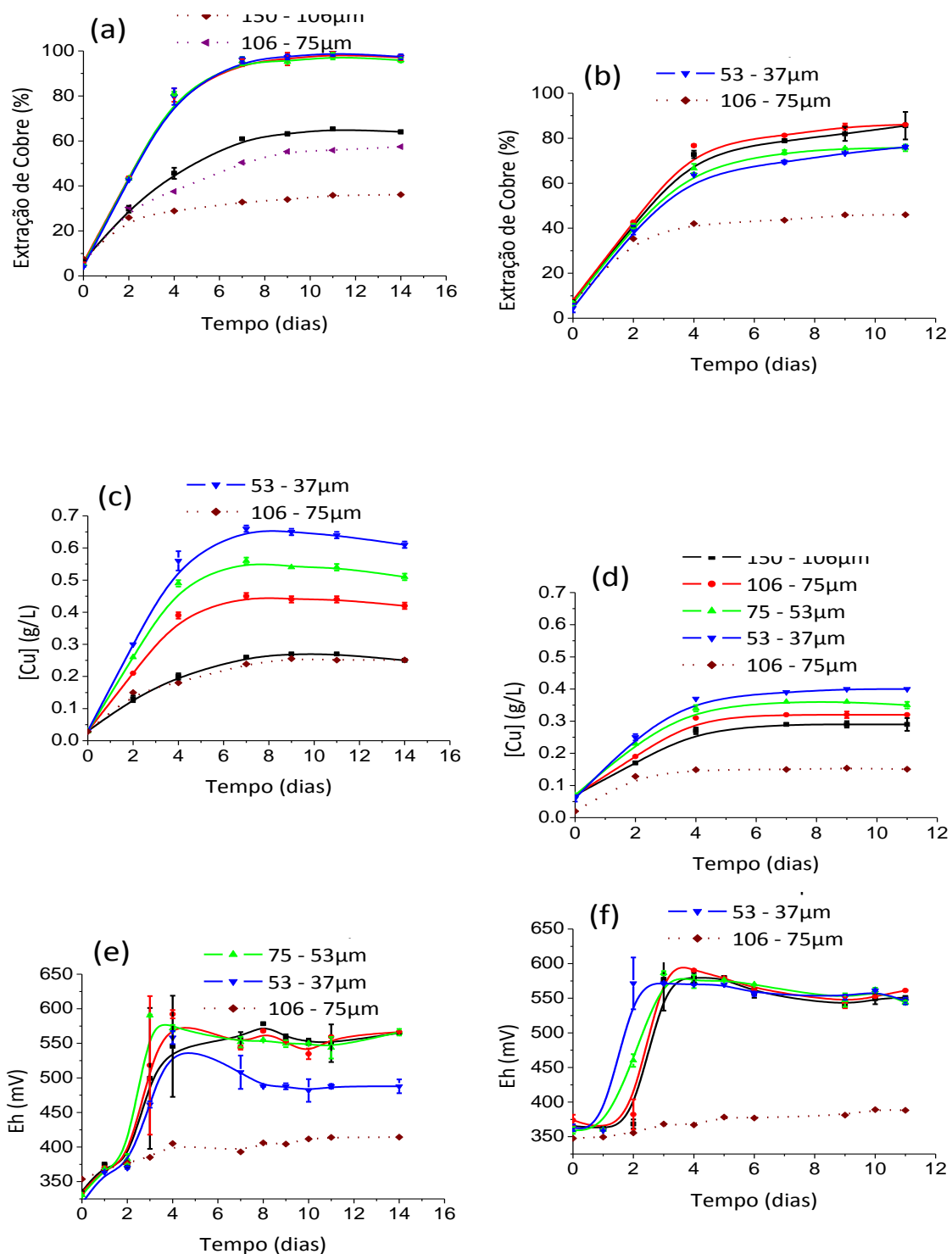


Figura 3.8: Evolução do percentual de extração de cobre, da concentração de cobre em solução e do potencial de oxidação nos ensaios com minério de cobre (a), (c) e (e) e com minério marginal (b), (d) e (f). Ensaio controle (linhas pontilhadas). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); 1g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 200mg/L (minério marginal) ou 350mg/L (minério de cobre) de Al^{3+} ; $180min^{-1}$ e $50^{\circ}C$.

A concentração final de cobre em solução foi maior nos ensaios com as menores faixas granulométricas. Isso ocorreu porque os sulfetos de cobre concentraram nas menores faixas, como mostram os resultados da tabela 3.1. Os valores de Eh finais nos experimentos com minério de cobre e minério marginal foram de aproximadamente 550mV para os sistemas bióticos e 400mV para os abióticos, o que indica que aconteceu atividade microbiana (oxidação de Fe^{2+}) somente nos ensaios com micro-organismos.

De acordo com Nemati et al. [28] e Qiu et al. [29], quanto menor o tamanho de partícula, mais facilmente o minério é atacado pelos micro-organismos, portanto maior é a extração. Em outras palavras, a redução do tamanho da partícula e conseqüentemente aumento da área superficial por unidade de massa, acelera o processo de biolixiviação. Comportamento semelhante ao relatado pelos autores foi observado nos experimentos com minério de cobre, onde ensaios com tamanhos de partículas $>106\mu m$ alcançaram percentuais de extração menores (60%), quando comparados com os tamanhos de partículas $<106\mu m$ (100%), uma redução de 40%.

Já Olubambi et al. [18] e Dew et al. [30] relataram em seus trabalhos que nem sempre menores tamanhos de partículas favorecem os processos de biolixiviação. Segundo os autores, a cominuição pode afetar a distribuição mineral e elementar dentro das diferentes faixas de tamanho. Com isso, fases menos lixiviáveis concentram em algumas faixas de tamanho, resultando na menor extração, como aconteceu nos experimentos realizados com minério marginal nesse estudo. Os resultados de caracterização mineralógica mostraram a presença de calcopirita, que devido a sua refrateriedade é pouco biolixiviável, nas amostras de minério marginal. Essa calcopirita pode ter sido concentrada nas menores faixas granulométricas e, por isso, a extração de cobre foi menor (70%) em relação às maiores faixas (80%). Para comprovar esses resultados foram realizados ensaio de cobre solúvel em cianeto com todas as faixas granulométricas. Nesses experimentos, ficou evidenciado que a porcentagem de cobre solúvel em cianeto, associados à presença de sulfetos de cobre secundários, é menor

nessas faixas granulométricas. Os resultados da concentração de cobre solúvel e suas condições experimentais são mostrados tabela 5.6 (anexo 5.5).

Vale destacar que o estudo de tamanho de partícula tem o objetivo de mostrar a máxima extração de cobre que pode ser alcançada. Como os minérios estudados são de baixo teor, não é viável fazer um pré-tratamento dos mesmos e, por isso, esse estudo não se aplicaria para esse caso.

3.3.5. Estudo da adição de sulfato de ferro na extração de cobre

Foram realizados ensaios para estudar a adição de íons Fe^{2+} sobre o percentual de extração de cobre nos sistemas de biolixiviação. As concentrações iniciais de Fe^{2+} estudadas foram: 0, 1,0, 5,0 e 10,0g/L. Esses valores foram determinados de acordo com os estudos realizados por Santos et al. [10] e Deveci et al. [4].

A figura 3.9 mostra o percentual de extração de cobre e a evolução do potencial de oxidação para diferentes concentrações iniciais de Fe^{2+} , nos experimentos realizados com o minério de cobre e o minério marginal. A concentração inicial de íons Fe^{2+} não influenciou na extração de cobre, pois os ensaios alcançaram praticamente as mesmas extrações independentemente das concentrações iniciais de Fe^{2+} , ou seja, 100% para os ensaios com minério de cobre e 80%, para o minério marginal. O ensaio controle mostrou uma extração bem menor para os dois casos, aproximadamente 45%, o que evidenciou a importância da presença da bactéria. A variação do Eh ratifica essa conclusão, pois nos ensaios controle o Eh não ultrapassou 400mV, enquanto naqueles com micro-organismos, o mesmo alcançou valores de aproximadamente 600mV.

De acordo com a tabela 3.1, os dois minérios estudados são constituídos de aproximadamente 30% de ferro que produziram até 2,5g/L em solução no ensaio com pH 1,40 (figura 3.7 (a)). Logo, a dissolução de Fe^{2+} , a partir desses minérios, foi suficiente para fornecer o substrato e o agente oxidante necessário para o crescimento microbiano e para a lixiviação dos sulfetos de cobre, respectivamente. Portanto, uma fonte externa de Fe^{2+} não foi necessária, o que justifica as altas extrações de cobre nos

ensaios onde o Fe^{2+} não foi adicionado. Santos et al. [10] estudaram a biolixiviação de níquel de um minério que continha 40% de pirrotita que gerou, aproximadamente, 7g/L de Fe^{2+} em solução e chegaram à conclusão que era desnecessário adicionar ferro, assim como nesse trabalho.

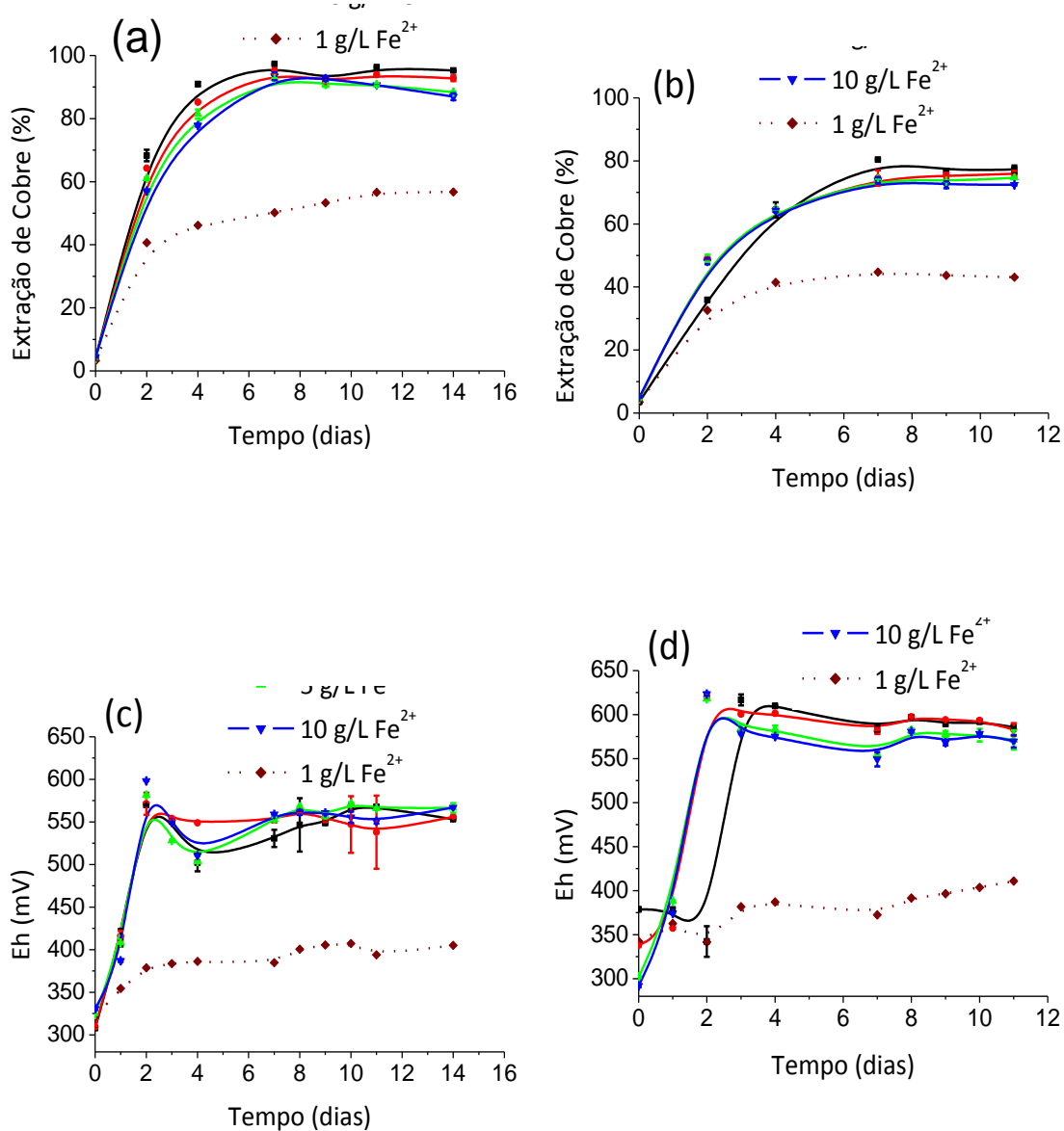


Figura 3.9: Evolução do percentual de extração de cobre e do potencial de oxidação nos ensaios com minério de cobre (a e c) e minério marginal (b e d) em diferentes concentrações de Fe^{2+} . Ensaios controle (linhas pontilhadas). Condições experimentais: 5% sólidos; $\text{pH}=1,65 (\pm 0,05)$; tamanho de partícula 75 - 53 μm ; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 200mg/L (minério marginal) ou 350mg/L (minério de cobre) de Al^{3+} ; 180 min^{-1} e 50°C.

Já Deveci et al. [4] estudaram o efeito da concentração inicial de Fe^{2+} na extração de zinco de um minério que possuía 2,89% de ferro. O ensaio controle e o experimento com 0g/L de íons Fe^{2+} alcançaram extrações de 30% e 40%, respectivamente, enquanto os ensaios com concentração de Fe^{2+} na faixa 1 a 4g/L mostraram resultados de aproximadamente 100% de extração. Os autores concluíram que a concentração de ferro igual a 1g/L era suficiente para alcançar a extração máxima. Uma provável explicação para a necessidade de adicionar ferro nos estudos realizados por Deveci et al. [4] seria que a quantidade de ferro no minério (2,89%) não foi suficiente para promover a ação bacteriana ou o ferro presente não era solúvel. Pina et al. [27] também encontraram resultados semelhantes para um minério com 12% de ferro, onde a concentração inicial de Fe^{2+} superior a 2g/L não interferiu na extração de zinco.

A figura 3.10 mostra a variação da concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} em função do tempo, para o ensaio com minério de cobre. A quantidade de Fe^{3+} que se matem em solução é a variável que pode influenciar na extração de cobre e como ficou evidente na figura 3.10, ela não depende da concentração inicial de Fe^{2+} , pois, em todos os ensaios, a concentração final de Fe^{3+} em solução está dentro da faixa 0,5-1,0g/L. Logo, a concentração de Fe^{3+} é dependente somente do pH da solução (figura 3.7).

O aumento da quantidade inicial de ferro total no sistema leva a uma maior precipitação de Fe^{3+} como jarosita [4, 29]. Contudo, a diminuição da concentração dos íons Fe^{3+} , devido à precipitação de jarosita, não é um fator limitante para oxidação de minerais sulfetados [6, 8, 7]. Nesse trabalho observa-se que apesar de se precipitar muito Fe^{3+} , tanto nos ensaios com valores de pH elevados (1,90 e 2,15), como nos experimentos com concentrações iniciais de Fe^{2+} elevadas (5g/L e 10g/L), a extração de cobre foi alta nessas condições. Isso aconteceu porque antes mesmo do Fe^{3+} ser precipitado como jarosita, a extração de cobre já havia alcançado valores próximos ao máximo de extração.

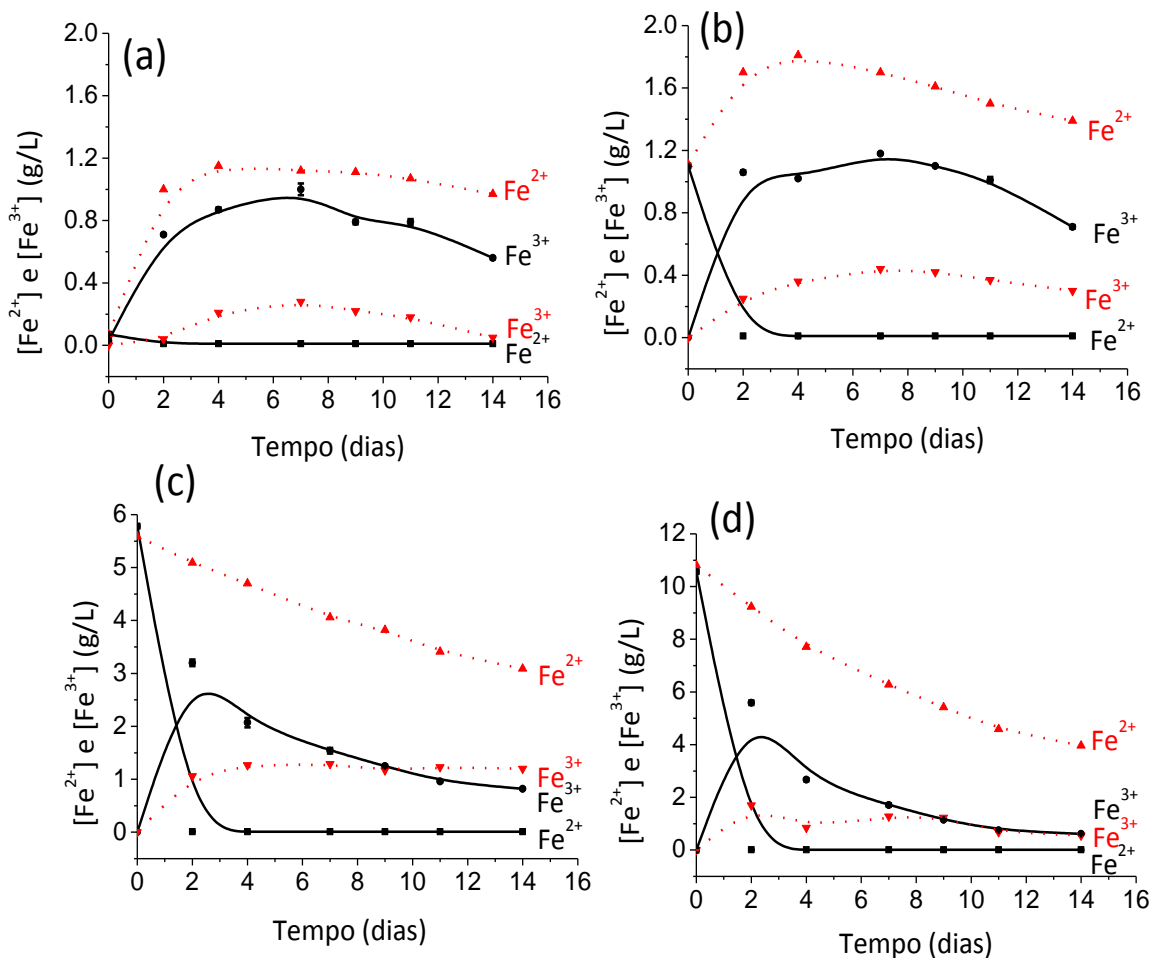


Figura 3.10: Variação da concentração dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nos experimentos realizados com minério de cobre. $[Fe^{2+}] = 0$ g/L (a); $[Fe^{2+}] = 1,0$ g/L (b); $[Fe^{2+}] = 5,0$ g/L (c); $[Fe^{2+}] = 10,0$ g/L (d). Ensaio controle (linhas pontilhadas). Condições experimentais: 5% sólidos; tamanho de partícula 75 - 53 μ m; pH=1,65 ($\pm 0,05$); 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 350mg/L de Al^{3+} ; 180min $^{-1}$ e 50°C.

3.3.6. Estudo do efeito da concentração de Mg^{2+} e de Al^{3+} na extração de cobre

Foram realizados ensaios para estudar a influência da concentração dos íons Mg^{2+} e Al^{3+} sobre o percentual de extração de cobre em sistemas de biolixiviação com *S. thermosulfidooxidans*, sendo que o efeito de cada íon foi estudado separadamente. As concentrações dos íons Mg^{2+} e Al^{3+} estudadas foram: 0, 2,5, 5,0 e 10,0g/L - determinados de acordo com os relatos de Ojumu et al. [11], segundo os quais a

composição do PLS gerada por lixiviação em pilhas pode atingir concentrações elevadas de magnésio (12g/L) e alumínio (10g/L).

No presente trabalho, as concentrações de magnésio e alumínio foram determinadas durante os experimentos, porém não houve variação das mesmas. Pequena quantidade de magnésio (0,80%) foi encontrada no minério de cobre e no minério marginal e, apesar desses dois minérios possuírem aproximadamente 4,0% de alumínio, as fases que continham esse elemento eram pouco solúveis, e produziram aproximadamente 200mg/L, em solução.

A figura 3.11 mostra o percentual de extração de cobre e a evolução do potencial de oxidação em função do tempo, para diferentes concentrações de íons Mg^{2+} , nos experimentos realizados com o minério de cobre e o minério marginal. Em concentração elevada, o Mg^{2+} influenciou a extração de cobre, pois a velocidade de extração do metal foi menor nos ensaios com 10,0g/L de magnésio. Embora, no final do experimento, todas as condições estudadas terem alcançado praticamente as mesmas extrações, os ensaios com 0g/L, 2,5g/L e 5,0g/L de Mg^{2+} extraíram todo o cobre biolixiviável em até 6 dias, enquanto que nos ensaios com 10,0g/L de Mg^{2+} , até 14 dias foram necessários para alcançar a mesma extração. O ensaio controle obteve uma extração bem menor para ambos os casos, aproximadamente 40%, o que evidenciou que não houve atividade microbiana no mesmo. O gráfico do Eh ratifica essa conclusão, pois nos ensaios controle, o Eh não ultrapassou 400mV, enquanto nos ensaios com micro-organismos, esse alcançou valores de aproximadamente 550mV.

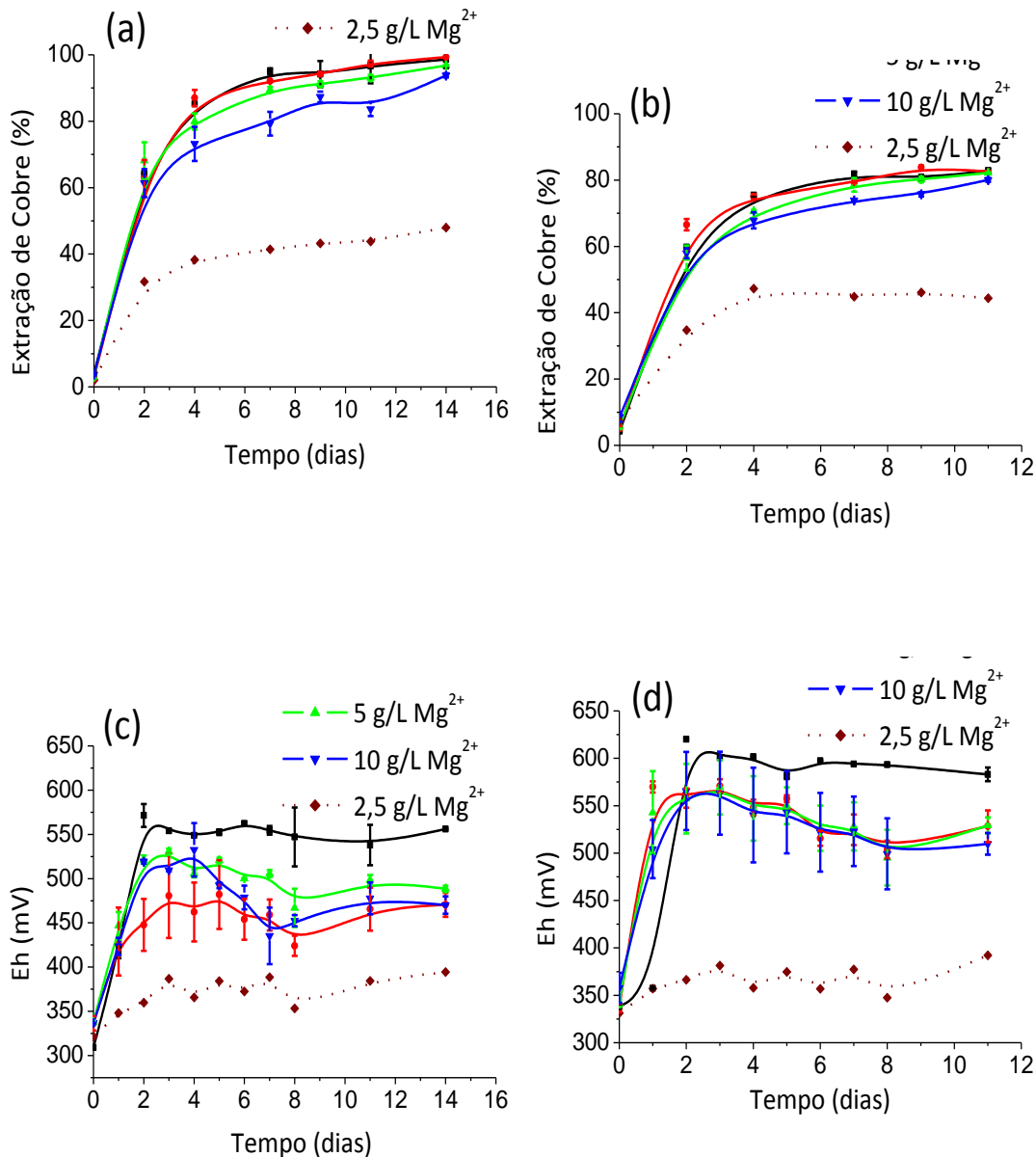


Figura 3.11: Evolução do percentual de extração de cobre e do potencial de oxidação nos ensaios com minério de cobre (a e c) e minério marginal (b e d). Ensaios controle (linhas pontilhadas). Condições experimentais: 5% sólidos; $pH=1,65 (\pm 0,05)$; tamanho de partícula $75 - 53\mu m$; $1g/L$ de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); $0,1g/L$ de extrato de levedura; $200mg/L$ (minério marginal) ou $350mg/L$ (minério de cobre) de Al^{3+} ; $180min^{-1}$ e $50^{\circ}C$.

A figura 3.12 mostra a evolução do percentual de extração de cobre e do Eh em função do tempo, para diferentes concentrações de Al^{3+} , nos experimentos realizados com o minério de cobre e o minério marginal. A concentração de Al^{3+} influenciou na extração

de cobre, pois a velocidade de extração do metal foi menor nos ensaios sem o elemento (0g/L) e naqueles com concentrações elevadas (10,0g/L) de Al^{3+} . Embora no final do experimento, todas as condições experimentais terem atingido os mesmos valores de extração, os ensaios com 2,5 e 5,0g/L de Al^{3+} extraíram todo o cobre em 6 dias, enquanto os ensaios com 0 e 10g/L de Al^{3+} demoram até 14 dias para alcançar a mesma extração. O controle obteve uma extração bem menor para todos os casos, aproximadamente 50%, e o Eh não ultrapassou 400 mV. Vale destacar que o Eh do ensaio com minério marginal e 10g/L de Al^{3+} (figura 3.12 (d)) manteve-se em aproximadamente 400mV até o sétimo dia de ensaio, o que, conseqüentemente, diminui a velocidade de extração de cobre, como é mostrado na figura 3.12 (c). O Eh também foi afetado no ensaio com minério de cobre, porém o efeito foi menos acentuado.

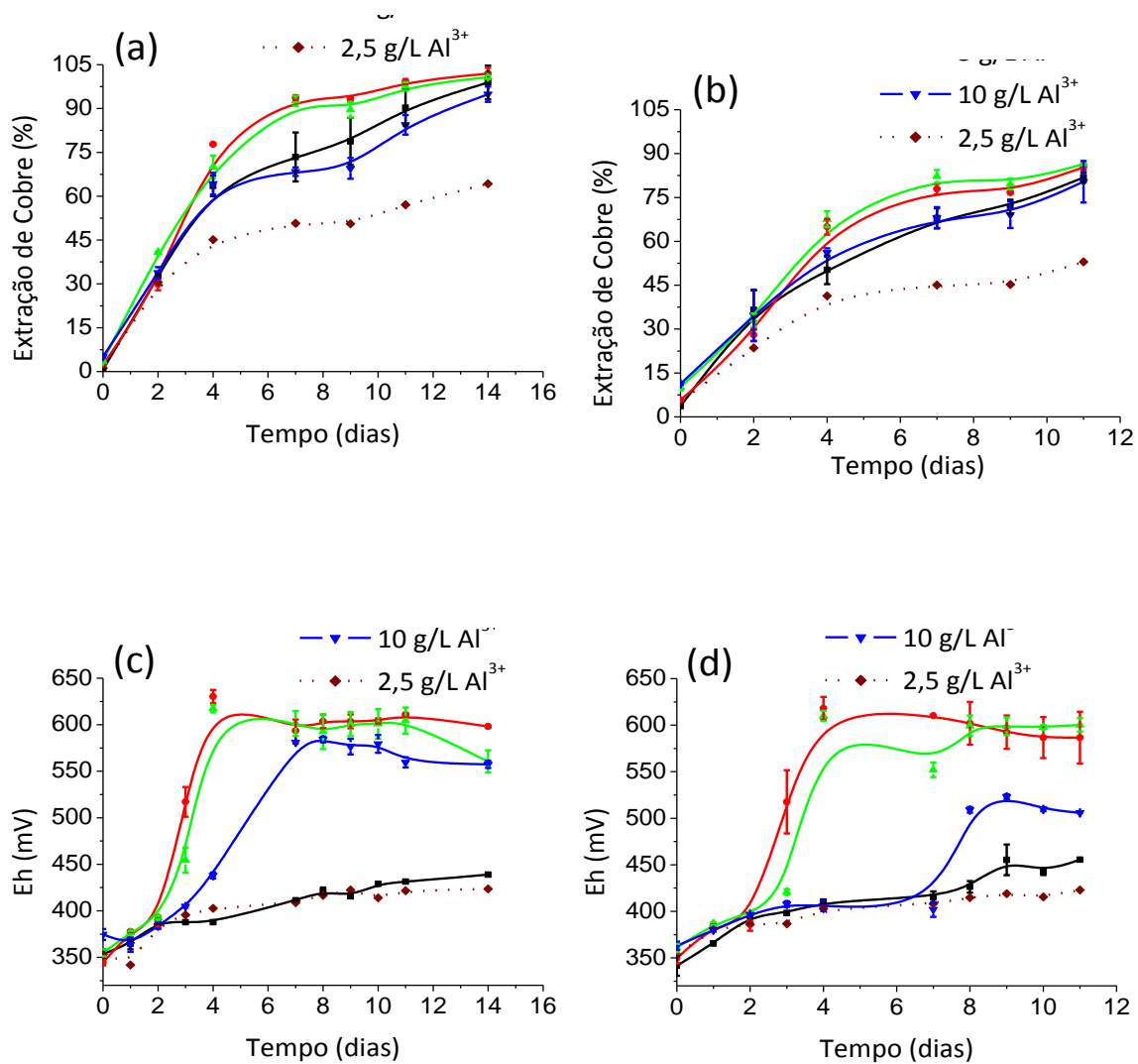


Figura 3.12: Evolução do percentual de extração de cobre e do potencial de oxidação nos ensaios com minério de cobre (a e c) e minério marginal (b e d). Ensaios controle (linhas pontilhadas). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); tamanho de partícula 75 - 53 μm ; 1g/L de Fe²⁺; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 180min⁻¹ e 50°C.

A diminuição da velocidade de extração de cobre nos ensaios com 10g/L de magnésio ou alumínio está relacionada com aumento da força iônica e, conseqüentemente, diminuição da “água livre” da solução lixiviante devido à adição desses íons na mesma. Uma provável explicação para o aumento da força iônica afetar a atividade microbiana seria que mais energia é necessária para neutralizar o gradiente osmótico

existente entre o interior e o exterior da célula. Esse maior gasto de energia afeta negativamente a taxa de oxidação de Fe^{2+} e a concentração de biomassa no sistema. Já a diminuição da “água livre” acontece porque os íons magnésio e alumínio estão hidratados em solução. Logo, quanto mais Mg e Al em solução maior é a quantidade de água presa na nuvem de hidratação e menor a de água livre no sistema, ou seja, a atividade da água diminui. Quando a concentração de água livre cai muito, a bactéria perde água para a solução pela diferença de pressão osmótica, o que afeta diretamente a atividade microbiana [11].

De acordo com Ojumu et al. [11], o alumínio tem um efeito negativo sobre a taxa de oxidação bacteriana do Fe^{2+} em todas as concentrações, enquanto o magnésio somente em concentrações moderadas (superior a 10 g/L). Os autores chegaram a essa conclusão através de estudos realizados com *Leptospirillum ferriphilum*, onde as concentrações de alumínio e magnésio foram variadas de 0 a 10g/L individualmente e de 0 a 16g/L combinando os dois cátions. Diferentemente do micro-organismo *Leptospirillum ferriphilum* o *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, no presente trabalho, não teve sua capacidade de oxidação do Fe^{2+} afetada por concentrações menores ou iguais a 5g/L de Al^{3+} (figura 3.12 (b) e (d)). Concentrações entre 5 e 10g/L não foram estudadas e, por isso, nada pode ser afirmado. Blight & Ralph [17] também estudaram o efeito do alumínio e relatam que o aumento da concentração de alumínio de 2,7 para 10,7g/L não aumentou a duração da fase lag, mas diminui o número de células no sistema e aumentou o tempo de duplicação.

Além do magnésio e do alumínio, o flúor, presente no minério de cobre e minério marginal (figura 3.2), também afetou os resultados obtidos. Como já discutido, os ensaios com 0g/L de alumínio teoricamente deveriam mostrar taxas de biolixiviação de cobre semelhantes às mostradas nos ensaios com 2,5 e 5,0g/L de alumínio, porém seu comportamento foi semelhante ao ensaio com concentração de 10g/L. De acordo com os resultados mostrados na figura 3.4, a atividade microbiana é afetada pela presença de HF em solução, e o alumínio, como já citado, forma complexos estáveis com o íon fluoreto, impedindo a formação do HF. Logo, a justificativa para a mais lenta extração de cobre no ensaio sem alumínio é que, na ausência desse metal, o flúor estaria “livre”

(sem formar complexo com alumínio) para formar HF e inibir a atividade celular. Como a taxa de produção de Fe^{3+} é menor na presença de flúor e na ausência de alumínio, devido à diminuição da taxa oxidação de Fe^{2+} pelos micro-organismos, todo o Fe^{3+} produzido é imediatamente reduzido a Fe^{2+} pela reação de oxidação dos sulfetos de cobre. Isso explica porque o potencial de oxidação do ensaio com 0g/L de Al^{3+} alcançou valor máximo de 430mV, enquanto os experimentos realizados na presença de alumínio alcançaram valores de até 600mV.

3.3.7. Estudo do efeito da vazão de ar (oxigênio dissolvido) na extração de cobre

Foram também realizados ensaios em biorreator para determinar a melhor vazão de ar (21% oxigênio), nos valores 0, 1,0 e 3,0L/min, para a biolixiviação do minério de cobre e do minério marginal. A figura 3.13 mostra o percentual de extração de cobre e a evolução do potencial de oxidação em função do tempo, para diferentes vazões de ar, nos experimentos realizados com minério de cobre e minério marginal. A vazão de ar influenciou na extração de cobre, sendo o valor de 3L/min a ideal para a realização dos ensaios. Os micro-organismos do gênero *Sulfobacillus* obtêm a energia necessária para manutenção de suas funções vitais utilizando o oxigênio como aceptor final de elétrons e o Fe^{2+} e/ou enxofre elementar como doador de elétrons [9]. Portanto, maiores vazões de ar favoreceram o crescimento desses micro-organismos. O gráfico do Eh confirma a ideia que a presença do oxigênio favorece a atividade bacteriana, pois os ensaios com maiores vazões de ar obtiveram maiores taxa de oxidação de Fe^{2+} . Similarmente, os ensaios com vazão de 3L de ar/min alcançaram valores de Eh iguais a 600mV em 2 dias, enquanto que para vazões de ar menores, o mesmo valor foi atingido em até 5 dias.

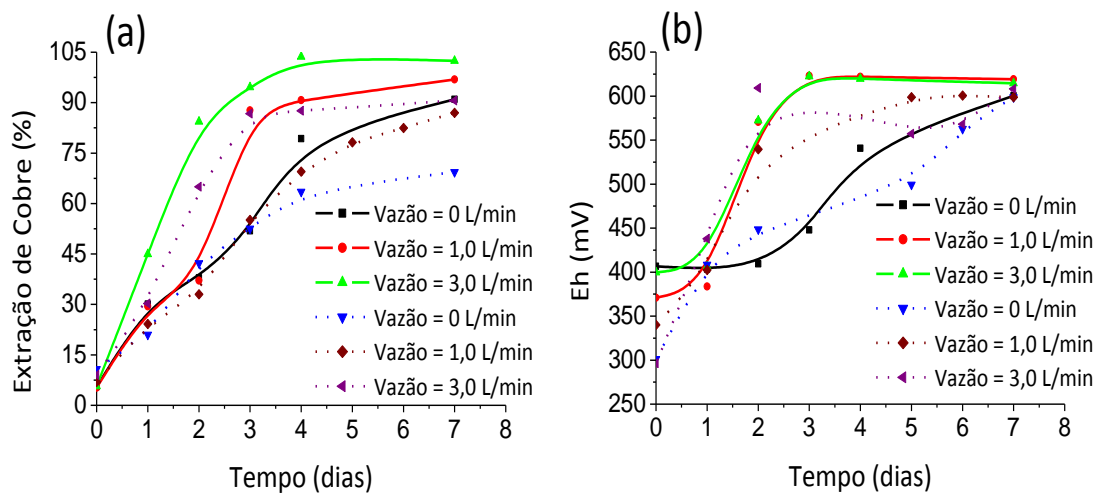


Figura 3.13: Evolução do percentual de extração de cobre (a) e do potencial de oxidação (b) nos ensaios com minério de cobre (linhas sólidas) e minério marginal (linhas pontilhadas). Condições experimentais: 1% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); tamanho de partícula 106 - 75 μm ; 1g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 200mg/L (minério marginal) ou 350mg/L (minério de cobre) de Al^{3+} ; 300 min^{-1} e 50°C.

Segundo Witne & Phillips [31], o oxigênio torna-se, frequentemente, um fator limitante na lixiviação bacteriana devido à sua baixa solubilidade apenas 0,26mM O_2 (8,32mg/L) podem ser dissolvidos por litro de água a 25°C, considerando o equilíbrio ar/água. No entanto, devido à influência do meio de cultura, a concentração máxima de oxigênio dissolvido é mais baixa do que seria em água pura. A situação é agravada quando as temperaturas utilizadas são elevadas, como por exemplo, no caso de biolixiviação com *Sulfobacillus thermosulfiooxidans*. Uma forma de aumentar a solubilidade do oxigênio na água ou solução lixiviante é através do enriquecimento do ar injetado no biorreator com oxigênio. Concentrações de oxigênio dissolvido entre 0,5-1,0mg/L não prejudicam a atividade dos micro-organismos *Acidithiobacillus ferrooxidans*, porém a atividade microbiana é reduzida em concentrações abaixo dessa faixa. A concentração de oxigênio dissolvido para os ensaios com ambos os minérios e vazão de 0; 1,0 e 3,0L/min foi de 0,8, 2,5 e 4,9mg/L, respectivamente, ou seja, dentro da faixa citada por Witne & Phillips [31].

Vale destacar que a porcentagem e a velocidade de extração de cobre obtida para os ensaios em biorreator com vazão de ar igual a 3L/min foi semelhante à encontrada nos

ensaios em batelada com as mesmas condições experimentais. O máximo de extração de cobre alcançado para ensaios, tanto em erlenmeyer como em biorreator, com o minério de cobre e o minério marginal foi 100% e 80%, respectivamente. Outra semelhança foi o comportamento do micro-organismo durante os ensaios. Ele mostrou o mesmo tempo de adaptação às condições experimentais, pois sua fase lag demorou de 1 a 3 dias.

3.3.8. Caracterização dos minérios e dos resíduos de biolixiviação

A figura 3.14 mostra as micrografias do minério de cobre e do minério marginal antes e depois de serem biolixiviados. A figura 3.14 (a) e (d) mostram a superfície dos minérios antes dos ensaios de biolixiviação e as figuras 3.14 (b), (c), (e) e (f) mostram a superfície dos mesmos após serem biolixiviados. Nota-se um aumento progressivo da degradação dos sulfetos de cobre nos ensaios com micro-organismos em relação aos ensaios controle e aos minérios sem reagir. Observa-se também que as superfícies dos minérios não estão recoberta com enxofre elementar, o que indica que o micro-organismo foi capaz de oxidar todo o enxofre elementar produzido durante a oxidação do sulfeto de cobre pelo íon Fe^{3+} . Além disso, nota-se que houve precipitação de jarosita nos ensaios na presença de micro-organismos (figura 3.14 c e f), isso é confirmado pela diminuição da concentração de Fe^{3+} em todos os ensaios com bactérias (figura 3.7 e 3.10). A oxidação do enxofre pelos micro-organismos do gênero *Acidithiobacillus ferrooxidans* foi observada previamente por Fowler e Crundwell (1999a e 1999b). Entretanto, nos estudos realizados por Cruz et al. [32] os mesmos micro-organismos não oxidaram todo o enxofre elementar formado durante o processo de biolixiviação, uma vez que esse último sempre foi observado como um produto da reação. Segundo os autores, a oxidação de enxofre elementar só ocorre na ausência de íons Fe^{2+} . Como o ferro era proveniente da dissolução do concentrado durante a lixiviação da pirrotita, Fe^{2+} estava sempre disponível como substrato para o crescimento bacteriano, dificultando a oxidação de enxofre elementar. Porém, segundo os mesmos esse fenômeno não é tão evidente nos experimentos com *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, tal qual observado nesse presente trabalho.

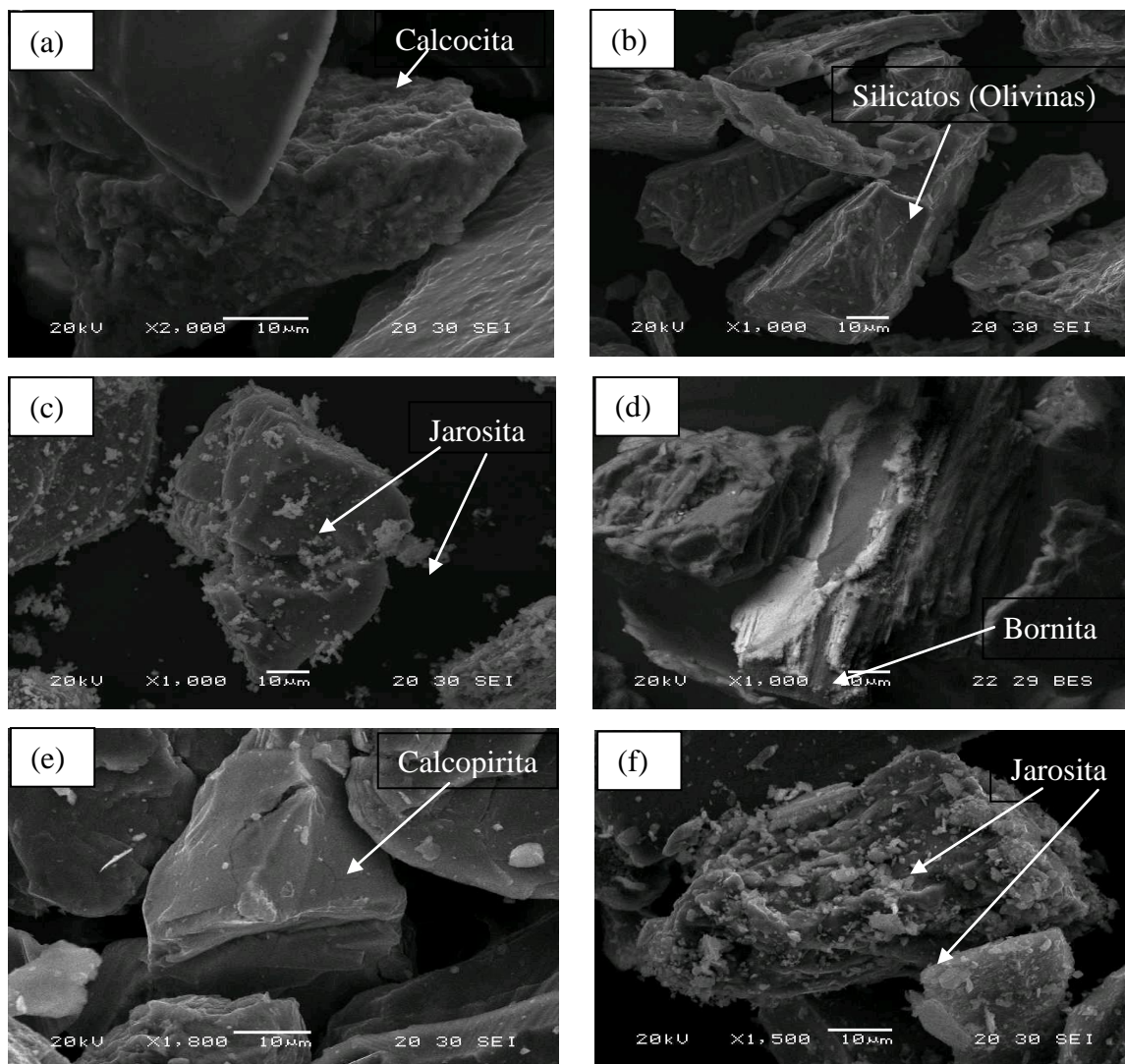


Figura 3.14: Imagens de MEV-EDS do minério de cobre e do minério marginal antes e depois de ser biolixiviado. Minério de cobre sem reagir (a); minério de cobre reagido controle (b); minério de cobre reagido (c); minério marginal sem reagir (d); minério marginal reagido controle (e); minério marginal reagido (f). Condições experimentais: 5% sólidos; tamanho de partícula 75 - 53µm; 1 g/L de Fe^{2+} ; pH=1,65 ($\pm 0,05$); 10% Norris (v/v); 0,1 g/L de extrato de levedura; 200mg/L (minério marginal) ou 350mg/L (minério de cobre) de Al^{3+} ; 180 min^{-1} e 50°C.

3.4. Conclusões

Foi possível determinar as melhores condições para extração de cobre, tanto nos experimentos em erlenmeyer como em biorreator, a partir do minério de cobre e do minério marginal, utilizando micro-organismo da espécie *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*. A concentração de íons Fe^{2+} não influenciou na extração de cobre, pois pequenas quantidades de ferro (1g/L) foram suficientes para a extração do

cobre. Porém, elevadas concentrações de Mg^{2+} ou Al^{3+} (10g/L) reduzem a cinética de extração. O efeito negativo provocado por concentrações elevadas de alumínio e magnésio pode está relacionado com aumento da força iônica da solução devido à adição desses íons na solução lixiviante.

Os ensaios com o minério de cobre e o minério marginal mostraram maior extração de cobre em valor de pH igual a 1,4. Entretanto, a mesma extração do metal pode ser obtida, para os dois minérios, em pH mais elevado através da biolixiviação. Isso sugere então um menor consumo de ácido se a biolixiviação for o processo selecionado para a extração do metal.

Tamanhos de partículas menores que $106\mu m$ são necessários para alcançar 100% de extração nos experimentos com minério de cobre. Já os ensaios com minério marginal não mostraram os mesmos resultados, pois as fases menos lixiviáveis concentraram-se nos menores tamanhos de partículas ($75 - 53\mu m$ e $53 - 37 \mu m$), como sugerido pelo teor de cobre solúvel em cianeto.

A presença de flúor nas amostras de minério estudadas teve um efeito importante na inibição da atividade microbiana o que resultou na lixiviação química do cobre nos ensaios nos quais não houve adição de alumínio. Minimizado o efeito deletério do flúor com a adição de alumínio, a biolixiviação permitiu extração mais rápida e em pH mais elevado do que a lixiviação química (controle). Do ponto de vista de operações em pilha, deve-se estar atento ao enriquecimento da solução lixiviante nesse elemento.

3.5. Referências bibliográficas

1. Drescher, W.H. Producing Copper Nature's Way: Bioleaching. 2004 2008 [cited 01/10/08].
2. Lima, R.d.B., Biolixiviação de concentrado de flotação de sulfetos de cobre, in Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. 2006, Universidade Federal do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro. p. 90.
3. Guo, Z., Zhang, L., Cheng, Y., Xiao, X., Pan, F., Jiang, K., Effects of pH, pulp density and particle size on solubilization of metals from a Pb/Zn smelting slag using indigenous moderate thermophilic bacteria. *Hydrometallurgy*, 2010. 104(1): p. 25-31.
4. Deveci, H., A. Akeil, and I. Alp, Bioleaching of complex zinc sulphides using mesophilic and thermophilic bacteria: comparative importance of pH and iron. *Hydrometallurgy*, 2004. 73: p. 293-303.
5. Watling, H.R., F.A. Perrot, and D.W. Shiers, Comparison of selected characteristics of *Sulfobacillus* species and review of their occurrence in acidic and bioleaching environments. *Hydrometallurgy*, 2008. 93(1-2): p. 57-65.
6. Watling, H.R., The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides - A review. *Hydrometallurgy*, 2006. 84(1-2): p. 81-108.
7. Pina, P.S., Estudo da biolixiviação e a da lixiviação química de um concentrado sulfetado de zinco., in Rede Temática em Engenharia de Materiais - REDEMAT. 2006, Universidade Federal de Ouro Preto: Ouro Preto, MG, Brazil. p. 79.
8. Riekkola-Vanhanen, M., S. Heimala, and R.A.a.A. Ballester, Study of the bioleaching of a nickel containing black-schist ore, in *Process Metallurgy*. 1999, Elsevier. p. 533-542.
9. Rawlings, D.E., Heavy Metal Mining Using Microbes. *Annual Review of Microbiology*, 2002. 56(1): p. 65.
10. Santos, L.R.G., Barbosa, A. F., Souza, A. D., Leao, V. A., Bioleaching of a complex nickel-iron concentrate by mesophile bacteria. *Minerals Engineering*, 2006. 19(12): p. 1251-1258.
11. Ojumu, T.V., J. Petersen, and G.S. Hansford, The effect of dissolved cations on microbial ferrous-iron oxidation by *Leptospirillum ferriphilum* in continuous culture. *Hydrometallurgy*, 2008. 94(1-4): p. 69-76.

12. Sampson, M.I. and C.V. Phillips, Influence of base metals on the oxidising ability of acidophilic bacteria during the oxidation of ferrous sulfate and mineral sulfide concentrates, using mesophiles and moderate thermophiles. *Minerals Engineering*, 2001. 14(3): p. 317-340.
13. Brierley, J.A. and M.C. Kuhn, Fluoride toxicity in a chalcocite bioleach heap process. *Hydrometallurgy*, 2010. 104(3-4): p. 410-413.
14. Dopson, M., L. Lövgren, and D. Boström, Silicate mineral dissolution in the presence of acidophilic microorganisms: Implications for heap bioleaching. *Hydrometallurgy*, 2009. 96(4): p. 288-293.
15. Suzuki, I., Lee, D., Mackay, B., Harahuc, L., Key-Oh, J., Effect of various ions, pH, and osmotic pressure on oxidation of elemental sulfur by *Thiobacillus thiooxidans*. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999. 65(11): p. 5163-5168.
16. Plumb, J.J., Gibbs, G., Stott, M. B., Robertson, W. J., Gibson, J. A. E., Nichols, P. D., Watling, H. R., Franzmann, P. D., Enrichment and characterization of thermophilic acidophiles for the bioleaching of mineral sulphides. *Minerals Engineering*, 2002. 15: p. 787-794.
17. Blight, K.R. and D.E. Ralph, Aluminium sulphate and potassium nitrate effects on batch culture of iron oxidising bacteria. *Hydrometallurgy*, 2008. 92(3-4): p. 130-134.
18. Olubambi, P.A., Ndlovu, S., Potgieter, J. H., Borode, J. O., Effects of ore mineralogy on the microbial leaching of low grade complex sulphide ores. *Hydrometallurgy*, 2007. 86(1-2): p. 96-104.
19. Williams S. R. and Richardson J. M. Geometallurgical Mapping: A New Approach That Reduces Technical Risk. in 36th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors. 2004. Ottawa, Ontario, Canadá.
20. Couto, D., *Laudo de Caracterização mineralógica*. 2009, Vale.
21. Brierley, J.A. and M.C. Kuhn, From Laboratory to Application Heap Bioleach or not. *Advanced Materials Research* 2009. 71 - 73: p. 311-317.
22. Karavaiko, G., G. Dubinina, and T. Kondrat'eva, Lithotrophic microorganisms of the oxidative cycles of sulfur and iron. *Microbiology*, 2006. 75(5): p. 512-545.
23. Carneiro, M.F.C. and V.A. Leão, The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate. *Hydrometallurgy*, 2007. 87(3-4): p. 73-82.

24. Muñoz, J.A., Ballester, A., González, F., Blázquez, M. L., A study of the bioleaching of a Spanish uranium ore. Part II: Orbital shaker experiments. *Hydrometallurgy*, 1995. 38(1): p. 59-78.
25. Halinen, A.-K., Rahunen, N., Kaksonen, A. H., Puhakka, J. A., Heap bioleaching of a complex sulfide ore: Part I: Effect of pH on metal extraction and microbial composition in pH controlled columns. *Hydrometallurgy*, 2009. 98(1-2): p. 92-100.
26. Daoud, J. and D. Karamanev, Formation of jarosite during Fe^{2+} oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Minerals Engineering*, 2006. 19(9): p. 960-967.
27. Pina, P.S., Leão, V. A., Silva, C. A., Daman, D., Frenay, J., The effect of ferrous and ferric iron on sphalerite bioleaching with *Acidithiobacillus sp.* *Minerals Engineering*, 2005. 18(5): p. 549-551.
28. Nemati, M., J. Lowenadler, and S.T.L. Harrison, Particle size effects in bioleaching of pyrite by acidophilic thermophile. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2000. 53(2): p. 173-179.
29. Qiu, M., Wang, G., Zhang, W., Xiong, S., Optimizing conditions for bacterial leaching of copper from discarded mines. *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, 2006. 13(2): p. 108-111.
30. Dew, D.W., Van Buuren, C., McEwan, K., Bowker, C., Ballester, R. Amils and A., Bioleaching of base metal sulphide concentrates: A comparison of mesophile and thermophile bacterial cultures, in *Process Metallurgy*. 1999, Elsevier. p. 229-238.
31. Witne, J.Y. and C.V. Phillips, Bioleaching of Ok Tedi copper concentrate in oxygen- and carbon dioxide- enriched air. *Minerals engineering*, 2001. 14(1): p. 25-48.
32. Cruz, F.L.S., Oliveira, V. A., Guimarães, D., Souza, A. D., Leão, V. A., High-temperature bioleaching of nickel sulfides: thermodynamic and kinetic implications. *Hydrometallurgy*. 105(1-2): p. 103-109.

4. Sugestões para trabalhos futuros

As condições determinadas nos ensaios em erlenmeyer poderiam ser utilizadas em experimentos em escalar maior, como, por exemplo, colunas.

Os micro-organismos precisam ser adaptados a soluções industriais visando a utilização do processo de biolixiviação na produção de cobre.

O consumo de ácido pode ser estudado visando a diminuição do custo capital de uma planta de biolixiviação de cobre.

A influência da concentração de elementos no processo de biolixiviação devido à recirculação da solução lixiviante pode ser estudada, por exemplo, a concentração de alumínio.

5. Anexos

5.1. Revisão Bibliográfica

5.1.1. Biolixiviação de Cobre

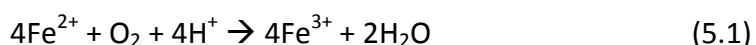
Uma jazida mineral de cobre, em seu estado original de formação, é constituída basicamente de calcopirita (CuFeS_2) e pirita (FeS_2), esses sulfetos de cobre e ferro apresentam mineração primária, porém em condições essencialmente oxidantes, sofrem transformações, sendo solubilizados na forma de sulfato de cobre. Essas soluções de sulfato de cobre, esgotadas de oxigênio, descem e reagem com novos sulfetos, que em condições redutoras formam minérios secundários como, por exemplo, calcocita (Cu_2S) e covelita (CuS). Os minérios secundários, por sua vez, possuem maior concentração de cobre, o que torna mais economicamente viável a sua exploração. Os minerais de cobre, em geral, apresentam grandes diferenças no ponto de vista de velocidade de dissolução, a cinética de lixiviação de alguns minérios sulfetados de cobre, por exemplo, a calcopirita, é muito lenta, sabe-se que essa espécie de cobre é a mais refratária. Já a calcocita é a espécie mais lixiviável entre os sulfetos, em seguida tem-se a covelita e depois a bornita. As informações qualitativas da cinética relativas para os principais minerais de cobre são apresentadas na tabela 5.1 [1].

Tabela 5.1: Velocidade de dissolução das principais espécies minerais de cobre, em uma solução de ácido sulfúrico diluído, ordenados segundo as cinéticas relativas [1].

Cinética Relativa	Tempo de Referência	Espécies Minerais de Cobre
Muito rápida - temperatura ambiente	Segundos a minutos – dissolução completa	Carbonatos, sulfatos e cloretos
Rápida - requer maior acidez	Horas – dissolução completa	Óxidos cúpricos e silicatos
Moderada - requer um oxidante	Dias a semanas – a dissolução pode não ser completa	Cobre nativo, óxidos cuprosos, alguns silicatos e alguns óxidos complexos com manganês
Lenta - requer um oxidante	Semanas a meses – a dissolução pode ser completa	Sulfetos simples (calcocita e covelita)
Muito Lenta - requer um oxidante	Anos – dissolução incompleta	Sulfetos complexos (bornita e calcopirita)

A lixiviação de minerais oxidados de cobre é proporcional à quantidade de H^+ disponível na solução lixiviante. De maneira similar, a lixiviação de cobre de minerais sulfetados é proporcional à presença e concentração de “receptores de elétrons” em solução, que podem ser oxigênio dissolvido ou íons férricos. A utilização de um agente oxidante forte (receptor de elétrons) nos processos de lixiviação de minérios sulfetados de cobre é responsável pela transformação dos sulfetos, forma insolúvel em solução aquosa, a sulfato, forma solúvel em solução aquosa [1].

Os agentes oxidantes que poderiam ser utilizados nos processos de lixiviação de sulfetos são: Oxigênio, água oxigenada, ácido nítrico, cloro e íons Fe^{3+} . Desses os únicos economicamente viáveis são: Oxigênio e Fe^{3+} . Como a solubilidade do oxigênio em água é baixa (8,11mg/L a 25°C e 1atm [2]), e à medida que a temperatura do sistema é aumentada a solubilidade desse diminui, torna-se necessário utilizar-se de autoclaves para viabilizar cineticamente a reação de oxidação de sulfetos. Vale destacar que o uso de autoclaves leva a aumentos consideráveis nos custos operacionais. A utilização de Fe^{3+} como agente oxidante torna-se atrativa, uma vez que, existe a possibilidade de regenerar os íons Fe^{3+} . Destaca-se aqui que essa regeneração ocorre naturalmente através da seguinte reação [3]:



No entanto, devido à baixa solubilidade do O_2 em água a reação não é favorecida cineticamente e, mais uma vez, o emprego de autoclaves torna-se necessário. Sendo assim, uma alternativa a ser considerada, seria a reposição dos íons Fe^{3+} em solução. Essa medida acaba por resultar em uma razão ferro/metal de interesse muito grande na solução lixiviante e aumenta os custos de produção. Com isso, a existência de micro-organismos que são capazes de oxidar Fe^{2+} a Fe^{3+} surge como uma possível alternativa para o problema de regeneração do Fe^{3+} [1]. A tabela 5.2 mostra a solubilidade de sulfetos de cobre em presença de íons férricos, nas temperaturas dos processos de biolixiviação.

Tabela 5.2: Solubilidade de sulfetos de cobre em soluções ácidas de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, nas temperaturas de processos de biolixiviação [4].

Mineral	Tamanho de partícula (μm)	Dissolução (%)	Tempo de lixiviação (dias)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
Calcocita	-150+75	50	1	35
	-150+75	50	8	23
	-150+75	95	8	50
Bornita	-150+75	45	3	23
	-150+75	85	5	50
Covelita	-150+75	35	11	35
	-150+75	70	50	50
Calcopirita	-150+75	2	43	20
	-57	39	57	20
	-57	44	14	50

A biolixiviação é um processo natural de dissolução de sulfetos. Essa dissolução é promovida por bactérias que possuem a capacidade de obter a energia necessária para manutenção de suas funções vitais a partir da oxidação de compostos inorgânicos como Fe^{2+} , enxofre elementar e compostos reduzidos de enxofre. Esses micro-organismos são chamados de quimiolitotróficos e são capazes de catalisar a reação de dissolução de sulfetos metálicos, disponibilizando os metais presentes, no minério, em suas formas iônicas solúveis [5, 6]. A tabela 5.3 mostra alguns dos micro-organismos mais relevantes no processo de biolixiviação de minérios sulfetados e as condições ambientes mais adequadas para seu desenvolvimento.

De acordo com sua resposta à temperatura, os micro-organismos que participam dos processos de biolixiviação são classificados em mesófilos, termófilos moderados e termófilos extremos. Os micro-organismos mesófilos são aqueles que se desenvolvem próximo à temperatura ambiente, entre 20 e 35 $^{\circ}\text{C}$. Eles são isolados dos próprios depósitos de minérios, normalmente estão totalmente adaptados a um minério específico e adaptam com facilidade a eventuais elementos tóxicos como arsênio, mercúrio e concentrações elevadas de cobre e de ferro. Em geral, pertencem ao gênero *Acidithiobacillus* e *Leptospirillum*. Os micro-organismos termófilos moderados são aqueles que se desenvolvem em temperaturas entre 45 e 60 $^{\circ}\text{C}$. Ocasionalmente

são encontrados em pilha de rejeito e in-situ, quando as temperaturas se elevam devido às reações de oxidação exotérmicas dos sulfetos. Eles são mais comuns em zonas de águas termais sulfúreas, gêiseres e de vulcanismo recente. Seu uso tem sido proposto em sistemas de lixiviação com reatores a temperatura controlada. Geralmente pertencem ao gênero *Sulfobacillus*. Os micro-organismos termófilos extremos são aqueles que se desenvolvem em temperaturas entre 60 e 80°C. Assim como os termófilos moderados são isolados a partir de águas termais sulfúreas, gêiseres e de vulcanismo recente. Esses micro-organismos são utilizados com êxito na lixiviação de concentrados de flotação. Pertencem, em geral, ao gênero *Sulfolobus*, *Acidianum*, *Metallosphaera* e *Sulfurococcus* [1].

Tabela 5.3: Alguns dos micro-organismos envolvidos no processo de biolixiviação de minérios sulfetados [1].

Micro-organismo	Cresce por oxidação:				Fonte Carbono:	
	Fe ²⁺	S ²⁻	S ⁰	S ₂ O ₃ ²⁻	CO ₂	C
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	+	+	+	+	+	-
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	+	+	-	-	+	-
<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	+	+	+	-	+	+
<i>Sulfobacillus thermotolerans</i>	+	+	-	-	+	+
<i>Leptospirillum thermoferrooxidans</i>	+	+	-	-	+	-
<i>Sulfolobus acidocaldarius</i>	+	+	+	+	+	+

Nota: + indica que a reação ocorre sob essas condições.
- indica que a reação não ocorre sob essas condições.

Nesse presente trabalho, todos os experimentos foram realizados com micro-organismos termófilos moderados do gênero *sulfobacillus*. Segundo Watling et al. [7] já foram identificadas quatro espécies com características filogenéticas e fisiológicas diferentes do gênero *sulfobacillus*: *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, *Sulfobacillus acidophilus*, *Sulfobacillus sibiricus* e *Sulfobacillus thermotolerans*. As principais características dos micro-organismos do gênero *Sulfobacillus* são:

- ✓ Crescem autotroficamente ou heterotroficamente. Micro-organismos autotróficos são aqueles capazes de sintetizar todos seus nutrientes, como proteínas, lipídios e carboidratos a partir do dióxido de carbono (fonte de carbono inorgânico), os micro-organismos que utilizam compostos orgânicos como fontes de carbono são

chamados heterotróficos e os que utilizam tanto fonte de carbono inorgânico como orgânico são os mixotróficos. Teoricamente todas as bactérias podem fixar CO₂, porém existe uma diferença considerável na taxa de crescimento bacteriano dependendo dos micro-organismos, alguns precisam de excesso de CO₂ ou pequenas quantidades de extrato de levedura para crescerem (0,02% [8]), como é o caso dos micro-organismos do gênero *Sulfobacillus* [9].

- ✓ Obtém a energia necessária para manutenção de suas funções vitais utilizando Fe²⁺ e/ou enxofre elementar como doador de elétrons e o oxigênio como receptor final de elétrons. Os micro-organismos do gênero *Sulfobacillus* também são capazes de utilizar outras fontes, além do oxigênio, como receptor de elétrons, por exemplo, Fe³⁺, porém seu crescimento sempre é favorecido na presença do oxigênio [9].
- ✓ Possuem a capacidade de oxidar ferro ferroso ou enxofre na sua forma reduzida em uma ampla faixa de temperatura (tabela 5.4) [7].
- ✓ São acidofílicos, crescem em sistemas com valores de pH baixos. Os micro-organismos do gênero *Sulfobacillus* são moderadamente tolerantes a uma ampla faixa de pH (tabela 6.4). Porém, esses micro-organismos mostram um rápido declínio das suas atividades (taxas de oxidação do íon ferroso) em solução com valores de pH menores que o valor de pH ótimo (1,70) e um declínio relativamente mais lento em valores de pH maiores [7].
- ✓ São tolerantes a vários íons metálicos, tais como: Mg e Al. [9].

A taxa de bio-oxidação dos íons Fe²⁺ pode ser usada como uma medida indireta do crescimento bacteriano em sistemas de biolixiviação e para extrapolação, por exemplo, da temperatura máxima e mínima de crescimento microbiano, assim como da temperatura ótima. Levando em consideração que a contagem do número de célula bacteriana é um processo trabalhoso e difícil, essa prática torna-se muito útil. A tabela 6.4 mostra as diferentes espécies do gênero *sulfobacillus* com suas respectivas temperaturas e pH máximo, mínimo e ótimo de crescimento, determinado indiretamente pela taxa de oxidação dos íons Fe²⁺, utilizando o modelo matemático Ratkowsky [7].

Tabela 5.4: Diferentes espécies do gênero *sulfobacillus* com suas respectivas temperaturas e pH máximo, mínimo e ótimo de atividade microbiana [7].

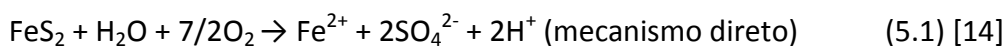
	Faixa temperatura (°C)	Temperatura ótima (°C)	Faixa pH	pH ótimo
<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	26,0-58,0	51,1	1,3-2,6	1,7
<i>Sulfobacillus thermotolerans</i>	3,0-61,0	45,0	1,0-2,4	1,4
<i>Sulfobacillus acidophilus</i>	10,0-62,0	51,0	1,4-2,7	1,7
<i>Sulfobacillus sibiricus</i>	16,0-62,0	52,4	1,1-2,4	1,5

A compreensão dos mecanismos envolvidos no processamento de minerais, utilizando micro-organismos, é de extremo interesse e importância para o desenvolvimento e a otimização de processos industriais de biolixiviação, uma vez que, levaria à criação de modelos que permitiriam prever com maior precisão a velocidade de dissolução dos mesmos. Vários trabalhos foram realizados na tentativa de determinar qual a verdadeira função dos micro-organismos envolvidos nos processos de biolixiviação, entretanto a literatura não apresenta um ponto de vista comum sobre qual é a função desempenhada pelos micro-organismos nesses processos [6]. Diversos autores, Sampson et al. [10], Pina [6], Sand et al. [11], Fowler & Cronwell [12], Deveci et al. [13], Crundwell [14], Rohwerder et al. [15], Suzuki [16], Tributsch [17] e Zhang & Fang [18], discutem os dois diferentes mecanismos de atuação dos micro-organismos nos processos de biolixiviação.

Alguns autores, como por exemplo, Sampson et al. [10], Sand et al. [11], Crundwell [14], Flower e Crundwell [12], Suzuki [16], Tributsch [17] e Zhang et al. [18], sugerem a existência de dois mecanismos na lixiviação bacteriana de sulfetos: o mecanismo direto e o indireto. No mecanismo direto (equação 5.1), a dissolução de metais envolve a fixação das bactérias à superfície mineral, onde a fração do sulfeto liberado a partir da superfície mineral é oxidada a sulfato pela atividade enzimática das bactérias. No mecanismo indireto, o efeito catalítico é dependente da oxidação do íon Fe^{2+} (equação 5.2), a bactéria converte o íon Fe^{2+} a Fe^{3+} e enxofre elementar (equação 5.5) a sulfato, enquanto os íons Fe^{3+} atuam diretamente na oxidação do sulfeto mineral (equação 5.3 e 5.4). As bactérias chegam a acelerar a produção dos íons Fe^{3+} a

partir dos íons Fe^{2+} , em cinco vezes ou mais quando se compara os sistemas biológicos aos sistemas puramente abióticos [10].

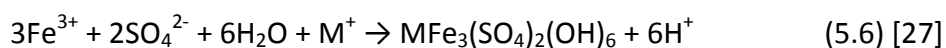
Contudo, segundo Rohwerder et al. [15] o mecanismo direto não existe e o indireto é dividido em dois submecanismos: “contato” e “sem contato”. O mecanismo de não contato é exercido basicamente por bactérias que oxidam Fe^{2+} em solução, o produto dessa oxidação, Fe^{3+} , entra em contato com a superfície dos minerais e promove assim a oxidação desses. O Fe^{2+} produzido durante a oxidação do mineral pode ser oxidado novamente pelos micro-organismos dando continuidade ao ciclo. O mecanismo de contato considera que as bactérias estão aderidas a superfície dos sulfetos, isso significa que os processos eletroquímicos que resultam na dissolução dos sulfetos ocorrem na interface entre a célula bacteriana e a superfície mineral. Em ambos os mecanismos as bactérias contribuem para dissolução dos minerais pela geração do agente oxidante, Fe^{3+} e pela oxidação de enxofre elementar resultante da dissolução. Devenci et al. [13] também não defende a existência do mecanismo direto, segundo ele o principal papel das bactérias na oxidação de sulfetos é gerar os íons férricos e a remoção da camada de enxofre elementar a partir da superfície do mineral não reagido. Porém Crundwell [14] relata em seu trabalho que a taxa de dissolução de sulfetos na presença de íons Fe^{3+} é menor quando comparada com os processos que utilizam as mesmas condições, porém na presença de micro-organismos. O aumento da taxa de solubilização é provavelmente devido à ação direta dos micro-organismos que possivelmente liberam enzimas oxidantes. Um possível mecanismo de ação direta das bactérias pode ser exemplificado pela dissolução da pirita.



O processo de biolixiviação, como qualquer outro processo que utiliza micro-organismos, é influenciado por fatores ambientais, biológicos e físico-químicos. Os

micro-organismos envolvidos nesses processos requerem condições ótimas de pH, temperatura, fontes de energia e nutrientes, assim como a ausência de possíveis inibidores que possam afetar o seu crescimento e conseqüentemente a extração do metal. Quando o ambiente mantém condições ótimas, é possível obter valores altos de rendimento e produtividade [5].

O ferro desempenha um papel fundamental nos processos de biolixiviação de sulfetos metálicos. A oxidação de sulfetos de cobre, por exemplo, é proporcional à concentração de agentes oxidantes (Fe^{3+}) em solução. A relevância dos íons Fe^{3+} e Fe^{2+} nos processos de dissolução microbiana chamou a atenção de diversos pesquisadores ([6, 20-24]). Eles discutem, essencialmente, a influência da concentração inicial de Fe^{2+} nos sistemas de biolixiviação e a formação da jarosita a partir da presença dos íons Fe^{3+} em solução. A formação da jarosita (equação 5.6) em sistemas de biolixiviação provoca vários efeitos negativos nos processos de biolixiviação, alguns desses efeitos inclui a diminuição da concentração dos íons Fe^{3+} e da concentração bacteriana em solução. Algumas bactérias ficaram aderidas à superfície da jarosita, sendo que essas bactérias não entraram na contagem da população, já que são contadas apenas as bactérias em solução [25, 26].



Onde M pode ser NH_4^+ , Na^+ ou K^+

O pH da solução é um fator chave na solubilização de metais através dos processos de biolixiviação [28], tem grande influência na atividade microbiana e na formação da jarosita [21]. Como citado anteriormente, a taxa de crescimento e a cinética de oxidação não são afetadas em uma faixa estreita de pH próximo ao pH ótimo de crescimento (tabela 3.4). A importância do pH nos processos de dissolução microbiana chamou a atenção de diversos pesquisadores ([3, 7, 21, 28-32]). Eles discutem, principalmente, a influência do pH na recuperação do metal de interesse e na formação da jarosita durante o processo de biolixiviação.

A distribuição granulométrica dos minerais é um parâmetro importante para o processo de solubilização de metais que pode influenciar na capacidade de biolixiviação dos micro-organismos, afetando a disponibilidade do mineral para a lixiviação e o transporte de massa. Para aumentar a solubilidade do minério é necessário garantir que o átomo do metal entre em contato com os agentes lixiviantes. Isso pode ser alcançado moendo o minério, fino o suficiente para liberar as fases minerais. Uma forma eficiente para otimizar o processo de dissolução dos metais, sem gastos desnecessários com moagem, seria determinar o tamanho de partícula adequado para o ataque microbiano [33]. A relevância do tamanho de partícula nos processos de dissolução microbiana chamou a atenção de diversos pesquisadores ([33-38]). Eles discutem, basicamente, a influência física do tamanho de partícula no ataque microbiano, no crescimento celular e na transferência de massa. Porém, o tamanho de partícula não fornece informações sobre a distribuição mineralógica dos componentes minerais e elementos dentro das diferentes faixas de tamanho. A cominuição afeta a distribuição mineral e elementar dentro das diferentes faixas de tamanho de partícula [33]. Uma provável solução para esse problema é determinar a composição mineralógica de todos os tamanhos de partícula estudados.

A maioria das culturas bacterianas tem um limite de tolerância a alguns elementos, principalmente íons metálicos. A toxicidade desses elementos prejudicam a taxa e o grau de oxidação, diminuindo assim, a capacidade oxidativa das bactérias [39]. O fluoreto é um potencial inibidor do crescimento microbiano nos processos de biolixiviação de cobre. Fluoreto de sódio em concentração igual a 0,4mM (17mg/L de NaF ou 7,6mg/L de F⁻) diminui em 30% a oxidação do íon Fe²⁺ em sistemas de biolixiviação, aumentando essa concentração para 1,6mM (67 mg/L de NaF ou 30 mg/L de F⁻) o resultado é a completa inibição da oxidação bacteriana do íon Fe²⁺. O íon fluoreto em sistemas ácidos de biolixiviação forma o HF que atravessa a membrana celular da bactéria e, posteriormente, dissocia-se na forma dos íons H⁺ e F⁻, o íon H⁺ dentro da célula resulta na morte da mesma [40]. Jan-Eric Sundkvist et al. [41] estudaram o efeito o íon fluoreto sobre a atividade microbiana, utilizando uma cepa de *Sulfolobus metallicus*. A adição de 19mg/L de flúor provocou uma forte inibição do crescimento bacteriano e 38mg/L de flúor inibiu totalmente o crescimento do micro-

organismo. O nível de toxicidade do flúor foi dependente do pH da solução lixiviante. Para contornar o efeito do flúor em um concentrado com 0,5% de fluoreto, com densidade de polpa igual a 2%, foi necessário 27mg/L de Al.

Outros potenciais inibidores do crescimento microbiano em sistemas de biolixiviação foram relatados na literatura. Segundo Ojumu et al. [42] a composição de uma solução de uma pilha de extração de cobre no Chile indicou a presença, em concentrações elevadas, de magnésio e alumínio (12,2 e 10,1g/dm³ respectivamente). Os autores estudaram o efeito dos dois metais sobre a taxa de oxidação de íons Fe²⁺ via ação bacteriana da espécie *Leptospirillum ferriphilum*, a concentração dos cátions foi variada de 0 a 10g/L individualmente e de 0 a 16g/L combinando os dois cátions. Eles concluíram que o alumínio foi mais deletério aos micro-organismos estudados que o magnésio. Blight & Ralph [43] também estudaram o efeito dos íons alumínio sob a atividade microbiana, porém a espécie utilizada para os estudos foi *Acidithiobacillus ferrooxidans*, segundo eles o aumento da concentração de alumínio de 2,7 para 10,7g/L não aumentou a fase lag desses micro-organismos, mas diminuiu o número de células no sistema e aumentou o tempo da fase de duplicação. Já Li & Ke [44] estudaram o efeito dos íons Mg²⁺ na bio-oxidação do íon Fe²⁺, e assim como Blight & Ralph [43] utilizou uma cepa de *acidithiobacillus ferrooxidans*. Segundo os autores concentrações iguais a 20,5g/L de Mg²⁺ inibiram a oxidação bacteriana, enquanto 10,5 e 15,5g/L de Mg²⁺ não inibiram a atividade microbiana.

5.1.2. Operações Industriais de Biolixiviação

Minérios utilizados em pilha ou tanque de biooxidação geralmente contêm ferro e micro-organismos mesófilos e termófilos. Em situações onde ferro e micro-organismos são inicialmente adicionados ao sistema, acontece uma seleção das bactérias mais adaptadas às condições do meio. Apesar dos micro-organismos utilizados nos processos comerciais de extração de metais serem resistentes a valores baixos de pH e altos de metais pesados, eles ainda apresentam certa sensibilidade a variações de pH e a concentração de metais pesados ou mesmo outros elementos. Geralmente, esses micro-organismos passam por etapas de adaptação a essas condições em laboratório

ou em plantas piloto e uma atenção especial é dada a química da solução do processo de biolixiviação [45].

Uma das primeiras aplicações industriais dos processos biohidrometalúrgicos foi para extração de cobre de um minério de baixo teor, na mina Kennecott Bingham, Salt Lake City, Utah. O método de lixiviação utilizado nesse processo era lixiviação em pilha de rejeito com solução ácida contendo Fe^{3+} para recuperação do cobre. Micro-organismos acidófilos do gênero *acidithiobacillus* eram responsáveis pela manutenção dos íons Fe^{3+} no meio, porém a atividade microbiana não foi reconhecida nesse processo. A primeira aplicação comercial da biohidrometalurgia, projetada para utilização de micro-organismos, foi iniciada em 1980 para recuperação de cobre em pilha. A mina de Lo Aguirre no Chile processava 16000 t de minério por dia entre os anos de 1980 e 1996 através da biolixiviação. Desde então, surgiram números processos que utilizavam micro-organismos para extração de cobre, como mostra a tabela 5.5 [45].

Tabela 5.5: Biolixiviação de cobre em pilha (histórico e atual) [27].

Planta/Localização	Operação/Reserva (t)	Minério processado (t/dia)	Cu (t/ano)
Lo Aquirre, Chile 1980-1996	Biolixiviação em pilha - 12×10^6 (1,5% Cu)	Óxidos/calcocita 16×10^3	14- 15×10^3
Cerro Colorado Chile 1993-	Biolixiviação em pilha - 80×10^6 (1,4% Cu)	Calcocita/covelita (16×10^3)	100×10^3
Ivan Zar Chile 1994-	Biolixiviação em pilha - 5×10^6 (2,5% Cu)	Óxidos/ sulfetos ($1,5 \times 10^3$)	12×10^3
Quebrada Blanca, Chile 1994-	Biolixiviação em pilha/rejeito - 85×10^6 (1,4% Cu) e 45×10^6 (0,5% Cu)	Calcocita ($17,3 \times 10^3$)	75×10^3
Punta del Cobre Chile 1994-	Biolixiviação em pilha - 10×10^6 (1,7% Cu)	Óxidos/sulfetos	$7-8 \times 10^3$
Andacollo Chile 1996-	Biolixiviação em pilha/rejeito - 32×10^6 (0,58% Cu)	Calcocita (15×10^3)	21×10^3
Dos Amigos Chile 1996-	Biolixiviação em pilha (2,5% Cu)	Calcocita (3×10^3)	-
Zaldivar, Chile 1998-	Biolixiviação em pilha/rejeito - 120×10^6 (1,4% Cu) e 115×10^6 (0,4% Cu)	Calcocita (20×10^3)	150×10^3
Escondida, Chile	Biolixiviação em pilha - $1,5 \times 10^9$ (0,3-0,7%)	Óxidos/sulfetos	200×10^3
Lince II, Chile, 1991-	Biolixiviação em pilha (1,8% Cu)	Óxidos/ sulfetos	27×10^3
Toquepala, Peru	Biolixiviação em pilha	Óxidos/sulfetos	40×10^3
Morenci, Arizona 2001-	3450×10^6 (0,28% Cu)	Calcocita/pirita (75×10^3)	380×10^3
Whim Creek e Mons Cupri, Austrália 2006-	Biolixiviação em pilha - 900×10^3 (1,1% Cu) e 6×10^6 (0,8% Cu)	Óxidos/sulfetos	33×10^3
Lomas Bayas, Chile 1998-	Biolixiviação em pilha/rejeito - 41×10^6 (0,4%)	Óxidos/sulfetos (36×10^3)	60×10^3
Cerro Verde, Peru 1977-	Biolixiviação em pilha (0,7% Cu)	Óxidos/sulfetos (32×10^3)	$54,2 \times 10^3$
Girilambone, Australia 1993-2003	Biolixiviação em pilha (2,4% Cu)	Calcocita/calcopirita (2×10^3)	14×10^3
Nifty Copper, Australia, 1998-	Biolixiviação em pilha (1,2% Cu)	Óxidos/calcocita (5×10^3)	16×10^3
Gunpowder Mammoth, Australia, 1991-	Bio-In-situ - $1,2 \times 10^6$ (1,8%)	Calcocita/bornita	33×10^3
Jinchuan Copper, China 2006-	240×10^6 (0,63% Cu)	Calcocita/covelita/ enargita	10×10^3
Phoenix deposit, Cyprus, 1996-	Biolixiviação em pilha - $9,1 \times 10^6$ (0,78% Cu) e $5,9 \times 10^6$ (0,31% Cu)	Óxidos/sulfetos	8×10^3
S&K Copper, Monywa, Myanmar, 1999-	Biolixiviação em pilha - 126×10^6 (0,5% Cu)	Calcocita (18×10^3)	40×10^3

As atividades de P&D em hidrometalurgia dos sulfetos resultaram no desenvolvimento do processo "HL-SX-EW" para a produção de cobre, que representa, atualmente, cerca de 20% da produção mundial do metal. O processo consiste de uma etapa de lixiviação, geralmente, em pilhas de minério (HL), seguida de extração por solventes (SX) e eletrólise (EW). É uma tecnologia madura aplicada a minérios oxidados e sulfetados que contenham basicamente sulfetos secundários. Os custos de operação situam-se, internacionalmente, na faixa de US\$0.40-0.55/lb Cu, dependendo de fatores como teor do minério, do tipo de lavra, tipo de processo de produção do metal

e do preço da energia, enquanto que os custos de capital variam US\$4000 - US\$5000/t. Cu.ano. As extrações típicas estão na faixa de 70 a 80%, para um período de 50 – 100 dias, em se tratando de minérios oxidados [4]. Já a lixiviação dos sulfetos secundários requer a injeção de ar nas pilhas (“Heap bioleaching - HB”) para promover o crescimento dos micro-organismos e a conseqüente oxidação dos minerais, o que torna os parâmetros típicos de operação dessas pilhas diferentes daqueles usados para a lixiviação de minérios oxidados. Nesse caso, é difícil a previsão dos rendimentos obtidos, mas em termos gerais, são necessários de 250 a 600 dias para extrações de cobre semelhantes às obtidas a partir dos minérios oxidados [46].

A primeira utilização em escala comercial dos micro-organismos do gênero *Sulfobacillus* foi promovida pela Bactech na Austrália ocidental na mina Youanmi em 1994. Essas bactérias foram aplicadas no pré-tratamento de um concentrado de ouro refratário. A oxidação do concentrado foi realizada em temperaturas na faixa de 45-47°C, resultando em 90-97% recuperação de ouro. A utilização de micro-organismos termófilos moderados resultou em um menor gasto energético com refrigeração, o que proporcionou uma diminuição dos custos operacionais [47]. Em termos acadêmicos, a maioria dos estudos de biolixiviação com micro-organismos termófilos foi conduzida em ensaios em sistemas agitados. Witne & Phillips [48] estudaram a biooxidação de um concentrado da mina de Oki Tedi (calcopirita, bornita, calcocita, covelita, pirita, pirotita, galena e outros) com micro-organismos mesófilos (*Acidithiobacillus ferrooxidans*), termófilos moderados (*Sulfobacillus acidophilus*) e termófilos extremos (*Sulfolobus*). Uma característica importante desse concentrado era sua elevada reatividade mesmo em condições de crescimento das bactérias mesófilas. Mesmo nos ensaios conduzidos à temperatura de 30°C onde se espera uma baixa reatividade do sulfeto, obteve-se 32% de extração do cobre no ensaio de controle, isso é, através de lixiviação puramente química. A biolixiviação conduziu a 76% de extração com *Acidithiobacillus* (30°C); 78%, com *Sulfobacillus* (50°C) e 85%, com *Sulfolobus*, a 70°C (50% de extração de cobre no ensaio de controle). Estudou-se o efeito da adição de ar sobre a extração de cobre, sendo observado o valor ótimo de 0,5L/min de vazão para o crescimento das bactérias. Valores mais elevados resultaram na diminuição do rendimento de lixiviação, creditado ao efeito deletério da agitação

sobre a cultura microbiana. Torres et al. [49] demonstraram que o tipo de reator afeta o comportamento da biolixiviação. Ao se comparar a biolixiviação em reatores agitados pneumáticamente, por agitação mecânica e em “shaker”, os autores observaram que, para densidades de polpa de 1%, não existe diferença significativa no comportamento dos três diferentes tipos de reatores. Entretanto, para valores mais elevados (5%), a dissolução do cobre praticamente cessa para os ensaios com agitação pneumática enquanto que não há diferença significativa para os outros dois tipos de reatores.

A maioria dos estudos sobre biooxidação de sulfetos de cobre considera a lixiviação em tanques como a alternativa a ser aplicada industrialmente. No entanto, as baixas porcentagens de sólidos requeridas para a biooxidação parecem ser um fator limitante. Sendo assim, a lixiviação em pilhas é vista como uma técnica alternativa para o processamento desses sulfetos. Por outro lado, devido às suas características intrínsecas, a lixiviação em pilhas requer a aglomeração do material. Foi então proposto o processo GEOCOAT no qual um concentrado de sulfeto é disperso sobre a superfície de outra fase mineral de baixo teor e com maior tamanho de partícula. Esse procedimento foi adotado para um concentrado de calcopirita, sendo sua biolixiviação realizada em colunas, à temperatura de 80°C (aquecida a partir de 30°C). As colunas foram inoculadas inicialmente com uma cultura mista de bactérias mesófilas (*Acidithiobacillus e Leptospirillum*), termófilas moderadas (*Sulfobacillus*) e termófilas extremas (*Acidianus, Metalosphaera/ e Sulfolobus*). Além disso, a coluna foi alimentada com ar enriquecido com dióxido de carbono (1%) [50]. O concentrado continha 75% calcopirita e 7% pirita. A inoculação dos micro-organismos mesófilos provocou a oxidação da pirita e dos íons Fe^{2+} dissolvidos, o que elevou o Eh para valores acima de 600mV nos primeiros 20 dias de operação. Com o aquecimento gradual das colunas, provocado pela oxidação da pirita, e o consequente desenvolvimento dos micro-organismos termófilos, o Eh reduziu-se para valores abaixo de 450mV (Ag/AgCl) até o 60º dia, no qual se obteve 60% de extração de Cu. Foi observado que, apesar de haver a dissolução do mineral, o número de células termófilas foi sempre menor que o de mesófilas.

Em um estudo feito por Keeling et al. [51, 52] foi realizado o isolamento de culturas de interesse para a biolixiviação. Essas culturas foram isoladas de uma mina de cobre que lixiviava minério oxidado e sulfetado contendo calcocita visando à produção de cobre metálico (LME grau A) através da rota HB-SX-EW. A maioria dos isolados (6 num total de 9) foram identificados como termófilos moderados com temperaturas de crescimento entre 30°C e 50°C. Esses isolados mostraram melhor desempenho (50% de extração de cobre) na lixiviação em comparação com culturas de termófilas moderadas puras (*Sulfobacillus Thermosulfidooxidans*, 20% de extração) [52]. Ensaios em coluna, envolvendo micro-organismos termófilos foram conduzidos por Acar et al. [53] que inocularam uma coluna de 20cm de diâmetro, contendo minério de cobre (80% covelita, 10% calcopirita e outros), com bactérias dos gêneros *Acidianus* e *Metalosphaera* adaptadas a Fe²⁺. Os resultados foram comparados aos obtidos numa coluna mantida a 20-23°C e inoculadas com *A. ferrooxidans*, *L. ferrooxidans* e *Sulfobacillus*. As colunas eram aeradas (14-28L/h) e a solução lixiviante aplicada na razão de 5 a 8 L/h/m². Após 345 dias, a extração de cobre foi sensivelmente maior na coluna a 60-65°C (79% de extração) do que na coluna a 23°C (12-20% extração). A concentração de ferro, na coluna a 65°C, atingiu 15g/L, sendo Fe²⁺ o íon predominante. Na coluna a 23°C, a concentração do metal foi maior e chegou a 30g/L, após 300 dias. Como os micro-organismos mesófilos e termófilos moderados oxidam o íon Fe²⁺ mais rapidamente do que os termófilos extremos, ao final do experimento, só foi observado à presença do íon Fe³⁺ na coluna a 23°C e o Eh final atingiu 530mV, não passando de 420mV na coluna contendo MTE's.

5.1.3. Referências bibliográficas

1. Domic, E.M., Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones. 1^a Ed. ed. 2001, Santiago: Andros impresores Ltda. 1000.
2. Filho, A.R.F.e.E.B., A importância do oxigênio dissolvido em equossistemas aquáticos, in Química nova na escola. 2005. p. 10 a 16.
3. Plumb, J.J., R. Muddle, and P.D. Franzmann, Effect of pH on rates of iron and sulfur oxidation by bioleaching organisms. Minerals Engineering, 2008. 21: p. 76-82.

4. Peacey, J., X.J. Guo, and E. Robles. Copper Hydrometallurgy – Current Status, Preliminary Economics, Future Direction and Positioning versus Smelting. 2005 [cited 2005 18.09.2005].
5. Lima, R.d.B., Biolixiviação de concentrado de flotação de sulfetos de cobre, in Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. 2006, Universidade Federal do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro. p. 90.
6. Pina, P.S., Estudo da biolixiviação e a da lixiviação química de um concentrado sulfetado de zinco., in Rede Temática em Engenharia de Materiais - REDEMAT. 2006, Universidade Federal de Ouro Preto: Ouro Preto, MG, Brazil. p. 79.
7. Watling, H.R., F.A. Perrot, and D.W. Shiers, Comparison of selected characteristics of *Sulfobacillus* species and review of their occurrence in acidic and bioleaching environments. *Hydrometallurgy*, 2008. 93(1-2): p. 57-65.
8. Bogdanova, T., Tsalplina, I. A., Kondratieva, T. F., Duda, V. I., Suzina, N. E., Melamud, V. S., Tourova, T. P., Karavaiko, G., *Sulfobacillus thermotolerans* sp nov., a thermotolerant, chemolithotrophic bacterium. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2006. 56: p. 1039-1042.
9. Rawlings, D.E., Heavy Metal Mining Using Microbes. *Annual Review of Microbiology*, 2002. 56(1): p. 65.
10. Sampson, M.I., C.V. Phillips, and R.C. Blake II, Influence of the attachment of acidophilic bacteria during the oxidation of mineral sulfides. *Minerals Engineering*, 2000. 13(4): p. 373-389.
11. Sand, W., Gehrke, T., Gorg Jozsa, P., Schippers, A., (Bio)chemistry of bacterial leaching - direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*, 2001. 59(02-03): p. 159-175.
12. Fowler, T.A. and F.K. Crundwell, Leaching of zinc sulphide by *Thiobacillus ferrooxidans*: Bacterial oxidation of the sulphur product layer increases the rate of zinc sulphide dissolution at high concentrations of ferrous iron. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999. 65(12): p. 5285-5292.
13. Deveci, H., Jordan, M. A., Powell, N., Alp, I., Effect of salinity and acidity on bioleaching activity of mesophilic and extremely thermophilic bacteria. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008. 18(3): p. 714-721.
14. Crundwell, F.K., How do bacteria interact with minerals? *Hydrometallurgy*, 2003. 71(1-2): p. 75-81.

15. Rohwerder, T., Gehrke, T., Kinzler, K., Sand, W., Bioleaching review part A. Applied Microbiology and Biotechnology, 2003. 63(3): p. 239-248.
16. Suzuki, I., Microbial leaching of metals from sulfide minerals. Biotechnology Advances, 2001. 19(2): p. 119-132.
17. Tributsch, H., Direct versus indirect bioleaching. Hydrometallurgy, 2001. 59: p. 177-185.
18. Zhang, G.J. and Z.H. Fang, The contribution of direct and indirect actions in bioleaching of pentlandite. Hydrometallurgy, 2005. 80: p. 59-66.
19. Dixon, D.G., Analysis of heat conservation during copper sulphide heap leaching. Hydrometallurgy, 2000. 58(1): p. 27-41.
20. Clark, D.A. and P.R. Norris, *Acidimicrobium ferrooxidans* gen. nov., sp. nov.: mixed-culture ferrous iron oxidation with *Sulfobacillus* species. Microbiology, 1996. 142(4): p. 785-790.
21. Deveci, H., A. Akeil, and I. Alp, Bioleaching of complex zinc sulphides using mesophilic and thermophilic bacteria: comparative importance of pH and iron. Hydrometallurgy, 2004. 73: p. 293-303.
22. Mousavi, S.M., Yaghmaei, S., Vossoughi, M., Jafari, A., Roostaazad, R., Zinc extraction from Iranian low-grade complex zinc-lead ore by two native microorganisms: *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Sulfobacillus*. International Journal of Mineral Processing, 2006. 80(2-4): p. 238-243.
23. Qiu, M., Wang, G., Zhang, W., Xiong, S., Optimizing conditions for bacterial leaching of copper from discarded mines. Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material, 2006. 13(2): p. 108-111.
24. Santos, L.R.G., Barbosa, A. F., Souza, A. D., Leao, V. A., Bioleaching of a complex nickel-iron concentrate by mesophile bacteria. Minerals Engineering, 2006. 19(12): p. 1251-1258.
25. Daoud, J. and D. Karamanev, Formation of jarosite during Fe²⁺ oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Minerals Engineering, 2006. 19(9): p. 960-967.
26. Ding, J.-n., Gao, J., Wu, X.-l., Zhang, C.-g., Wang, D.-z., Qiu, G.-z., Jarosite-type precipitates mediated by YN22, *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, and their influences on strain. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007. 17(5): p. 1038-1044.

27. Watling, H.R., The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides - A review. *Hydrometallurgy*, 2006. 84(1-2): p. 81-108.
28. Guo, Z., Zhang, L., Cheng, Y., Xiao, X., Pan, F., Jiang, K., Effects of pH, pulp density and particle size on solubilization of metals from a Pb/Zn smelting slag using indigenous moderate thermophilic bacteria. *Hydrometallurgy*, 2010. 104(1): p. 25-31.
29. Dopson, M., L. Lövgren, and D. Boström, Silicate mineral dissolution in the presence of acidophilic microorganisms: Implications for heap bioleaching. *Hydrometallurgy*, 2009. 96(4): p. 288-293.
30. Karavaiko, G., G. Dubinina, and T. Kondrat'eva, Lithotrophic microorganisms of the oxidative cycles of sulfur and iron. *Microbiology*, 2006. 75(5): p. 512-545.
31. Mousavi, S.M., Yaghmaei, S., Vossoughi, M., Jafari, A., Roostaazad, R., Turunen, I., Bacterial leaching of low-grade ZnS concentrate using indigenous mesophilic and thenophilic strains. *Hydrometallurgy*, 2007. 85(1): p. 59-65.
32. Muñoz, J.A., Ballester, A., González, F., Blázquez, M. L., A study of the bioleaching of a Spanish uranium ore. Part II: Orbital shaker experiments. *Hydrometallurgy*, 1995. 38(1): p. 59-78.
33. Olubambi, P.A., Ndlovu, S., Potgieter, J. H., Borode, J. O., Effects of ore mineralogy on the microbial leaching of low grade complex sulphide ores. *Hydrometallurgy*, 2007. 86(1-2): p. 96-104.
34. Olubambi, P.A., Ndlovu, S., Potgieter, J. H., Borode, J. O., Role of ore mineralogy in optimizing conditions for bioleaching low-grade complex sulphide ores. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008. 18(5): p. 1234-1246.
35. Nemat, M., J. Lowenadler, and S.T.L. Harrison, Particle size effects in bioleaching of pyrite by acidophilic thermophile. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2000. 53(2): p. 173-179.
36. Deveci, H., Effect of solids on viability of acidophilic bacteria. *Minerals Engineering*, 2002. 15: p. 1181-1189.
37. Deveci, H., Effect of particle size and shape of solids on the viability of acidophilic bacteria during mixing in stirred tank reactors. *Hydrometallurgy*, 2004. 71(3-4): p. 385-396.

38. Pinches, A., Al-Jaid, F. O., Williams, D. J. A., Atkinson, B., Leaching of chalcopyrite concentrates with *thiobacillus ferrooxidans* in batch culture. *Hydrometallurgy*, 1976. 2(2): p. 87-103.
39. Sampson, M.I. and C.V. Phillips, Influence of base metals on the oxidising ability of acidophilic bacteria during the oxidation of ferrous sulfate and mineral sulfide concentrates, using mesophiles and moderate thermophiles. *Minerals Engineering*, 2001. 14(3): p. 317-340.
40. Brierley, J.A. and M.C. Kuhn, Fluoride toxicity in a chalcocite bioleach heap process. *Hydrometallurgy*, 2010. 104(3-4): p. 410-413.
41. Jan-Eric Sundkvist, A.S., Lars Gunneriusson, E. Borje Lindstrom Fluorine toxicity in bioleaching systems, in *International Biohydrometallurgy Symposium*. 2005, Harrison STL, Rawlings DE, Petersen J,: South Africa: Cape Town. p. 18–20.
42. Ojumu, T.V., J. Petersen, and G.S. Hansford, The effect of dissolved cations on microbial ferrous-iron oxidation by *Leptospirillum ferriphilum* in continuous culture. *Hydrometallurgy*, 2008. 94(1-4): p. 69-76.
43. Blight, K.R. and D.E. Ralph, Aluminium sulphate and potassium nitrate effects on batch culture of iron oxidising bacteria. *Hydrometallurgy*, 2008. 92(3-4): p. 130-134.
44. Li, H.-m. and J.-j. Ke, Influence of Ni^{2+} and Mg^{2+} on the growth and activity of Cu^{2+} adapted *Thiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, 2001. 61(3): p. 151-156.
45. Olson, G.J., J.A. Brierley, and C.L. Brierley, Bioleaching review part B. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2003. 63(3): p. 249-257.
46. Fullston, D., d. Fornasiero, and J. Ralston, Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999. 146: p. 113-121.
47. Brierley, J.A., A perspective on developments in biohydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 2008. 94(1-4): p. 2-7.
48. Witne, J.Y. and C.V. Phillips, Bioleaching of Ok Tedi copper concentrate in oxygen- and carbon dioxide- enriched air. *Minerals engineering*, 2001. 14(1): p. 25-48.
49. Torres, F., Blazquez, M.L., Gonzales, F., Ballester, A., Mier, J. L., The bioleaching of different sulfide concentrates using thermophilic bacteria. *Metallurgical and Materials transactions B*, 1995. 26(3): p. 455-465.

50. Petersen, J. and D.G. Dixon, Thermophilic heap leaching of a chalcopyrite concentrate. *Minerals Engineering*, 2002. 15(11): p. 777-785.
51. Keeling, S.E., Davies, K. L., Palmer, M. L., Townsend, D. E., Watkin, E., Johnson, J. A., Watling, H. R., Utilisation of native microbes from a spent chalcocite test heap. *Hydrometallurgy*, 2006. 83(1-4): p. 124-131.
52. Keeling, S. E., Palmer, M. L., Caracatsanis, F. C., Johnson, J. A., Watling, H. R., Leaching of chalcopyrite and sphalerite using bacteria enriched from a spent chalcocite heap. *Minerals Engineering*, 2005. 18(13-14): p. 1289-1296.
53. Acar, S., J.A. Brierley, and R.Y. Wan, Conditions for bioleaching a covellite-bearing ore. *Hydrometallurgy*, 2005. 77(3-4): p. 239-246.

Anexo 5.2. Variação do pH durante o estudo da viabilidade de crescimento bacteriano na presença do minério de cobre e minério marginal

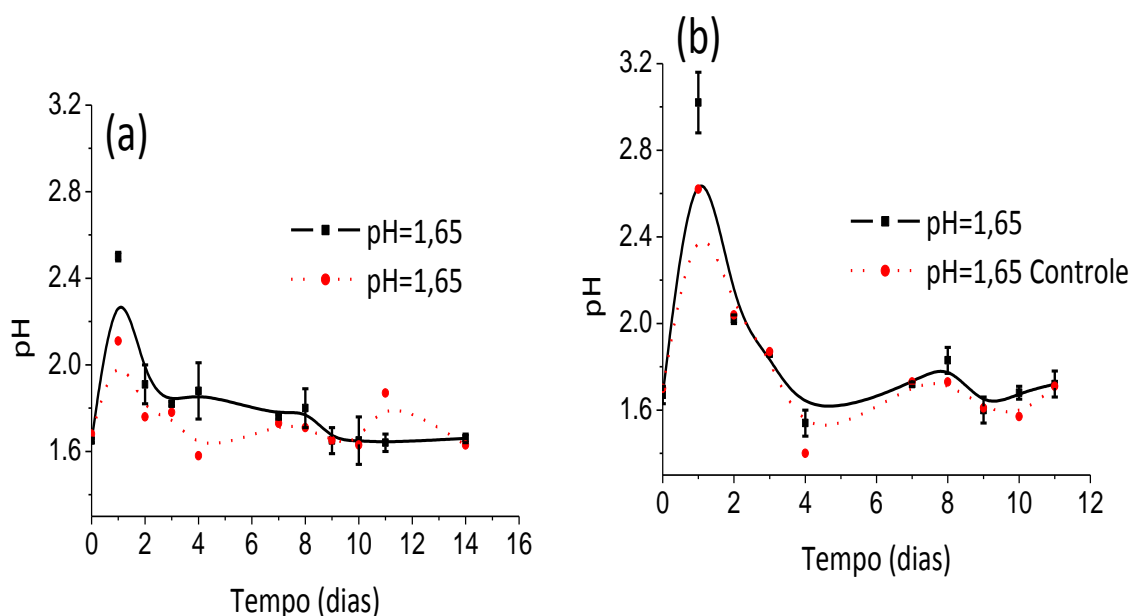


Figura 5.1: Variação do pH no minério de cobre (a) e no minério marginal (b). Condições experimentais: 5% sólidos; tamanho de partícula 75 – 53 μ m; 1 g/L de Fe²⁺; 10% Norris (v/v); 0,1 g/L de extrato de levedura; pH=1,65 (\pm 0,05); 180min⁻¹ e 50°C.

Anexo 5.3. Gráfico da variação da concentração de ferro para o minério marginal no estudo do efeito do pH na extração de cobre.

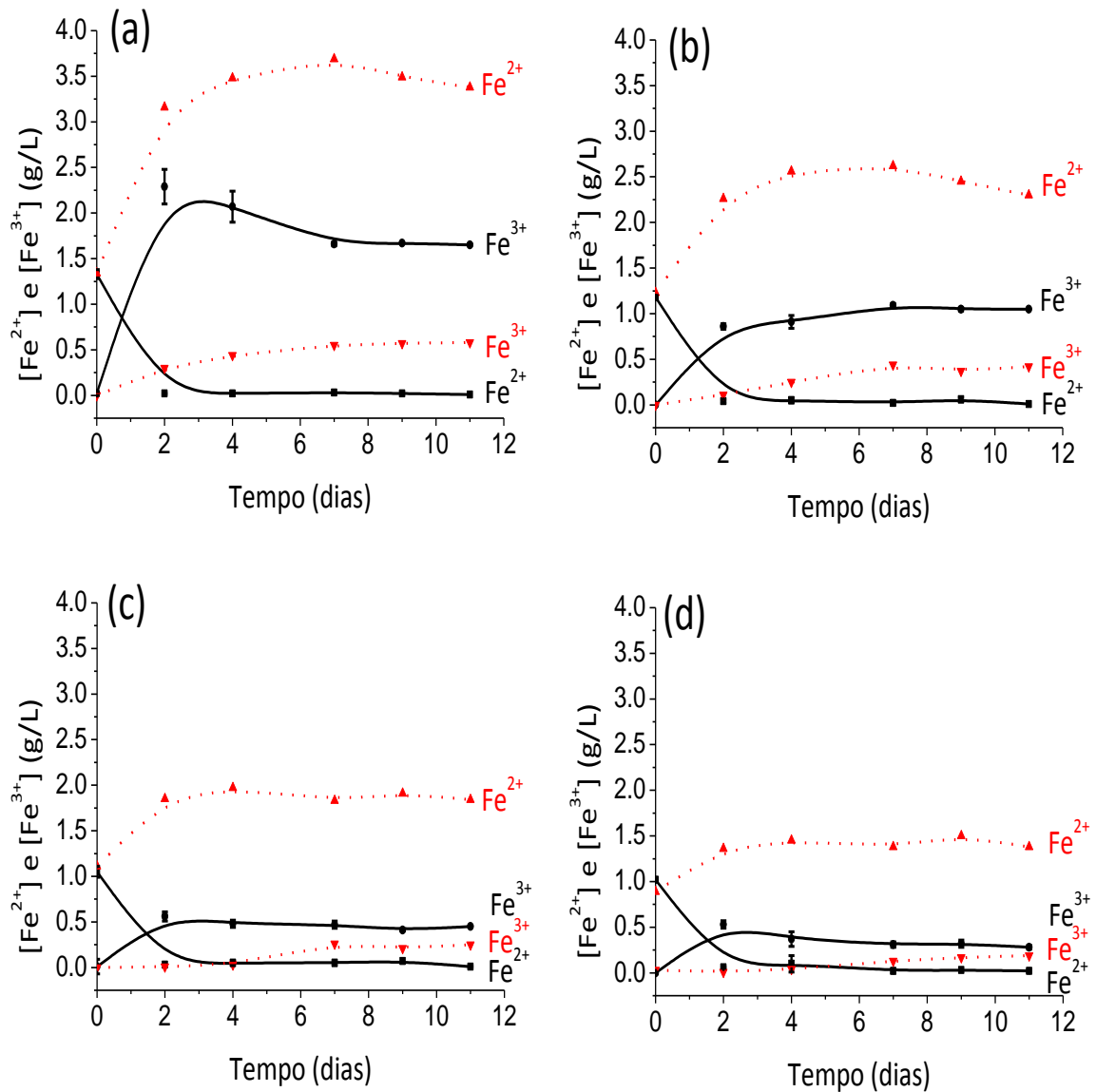


Figura 5.2: Variação da concentração dos íons Fe²⁺ e Fe³⁺ nos experimentos realizados com minério marginal. pH=1,40 (±0,05) (a); pH=1,65 (±0,05) (b); pH=1,90 (±0,05) (c); pH=2,15 (±0,05) (d). Condições experimentais: 5% sólidos; tamanho de partícula 75 - 53µm; 1 g/L de Fe²⁺; 10% Norris (v/v); 0,1 g/L de extrato de levedura; 200 mg/L de Al³⁺; 180 min⁻¹ e 50°C.

Anexo 5.4. Gráfico da variação do pH no estudo do efeito do pH na extração de cobre.

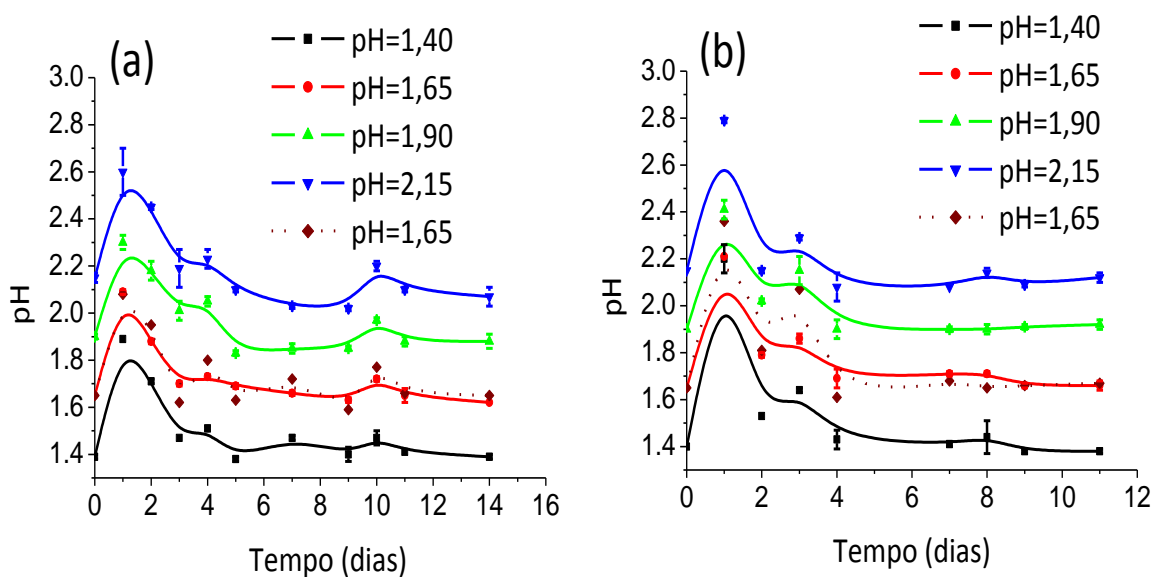


Figura 5.3: Variação do pH nos ensaios com minério de cobre (a) e com minério marginal (b). Condições experimentais: 5% sólidos; tamanho de partícula 75 - 53 μ m; 1g/L de Fe²⁺; 10% Norris (v/v); 0,1 g/L de extrato de levedura; 350 mg/L de Al³⁺; 180 min⁻¹ e 50°C.

Anexo 5.5. Determinação da concentração de cobre solúvel para o minério marginal

Condições experimentais para a determinação de cobre solúvel (todas as faixas granulométricas): 50g de amostra seca em uma estufa a 50°C e 600mL de uma solução de cianeto de potássio com concentração igual a 17,58g/L e pH superior a 10 foram adicionados em um erlenmeyer de 2 litros e agitado por uma hora a 200 min⁻¹. Após agitação, o conteúdo do erlenmeyer foi filtrado e lavado com um litro de água destilada. O filtrado e a água de lavagem foram coletados em um balão de 2 litros e o teor de cobre dessa solução foi analisado. A técnica analítica utilizada para determinar o teor de cobre solúvel em cada etapa foi: espectrometria de absorção atômica (equipamento Perkim Elmer Modelo AAnalyst 100).

Tabela 5.6: Análise de cobre solúvel presente nas amostras de minério marginal (Todas as faixas granulométricas).

Faixas	Cobre solúvel em KCN (%)
150 - 106 μ m	75,54
106 - 75 μ m	72,67
75 - 53 μ m	66,90
53 - 37 μ m	61,42

Anexo 5.6. Variação da concentração de ferro no estudo do efeito da granulometria na extração de cobre.

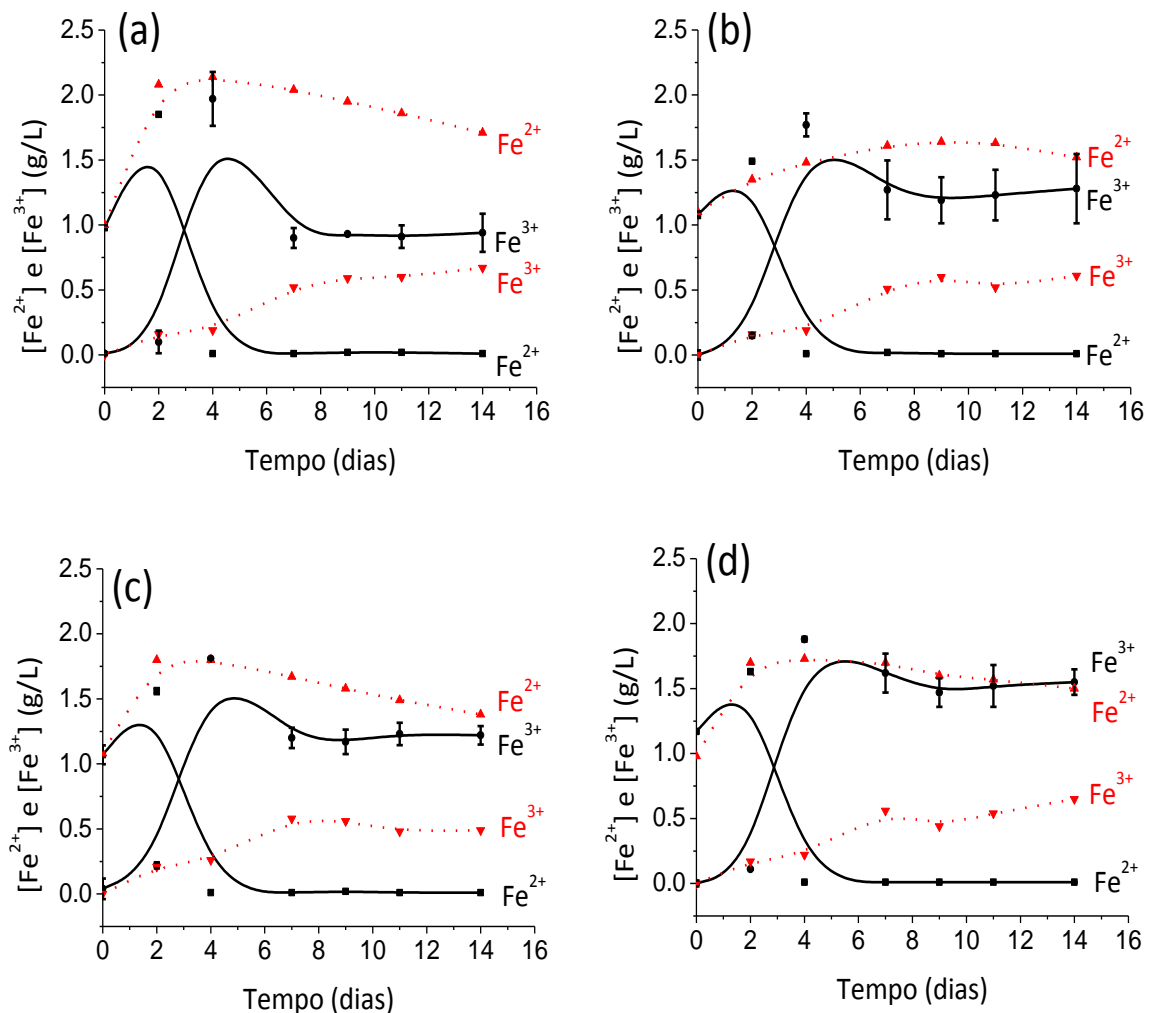


Figura 5.4: Variação da concentração de Fe²⁺ e Fe³⁺ nos experimentos realizados com minério de cobre. 150 - 106 μ m (a); 106 - 75 μ m (b); tamanho de partícula 75 - 53 μ m (c); 53 - 37 μ m (d). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 (\pm 0,05); 1g/L de Fe²⁺, 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 350mg/L de Al³⁺; 180min⁻¹ e 50°C.

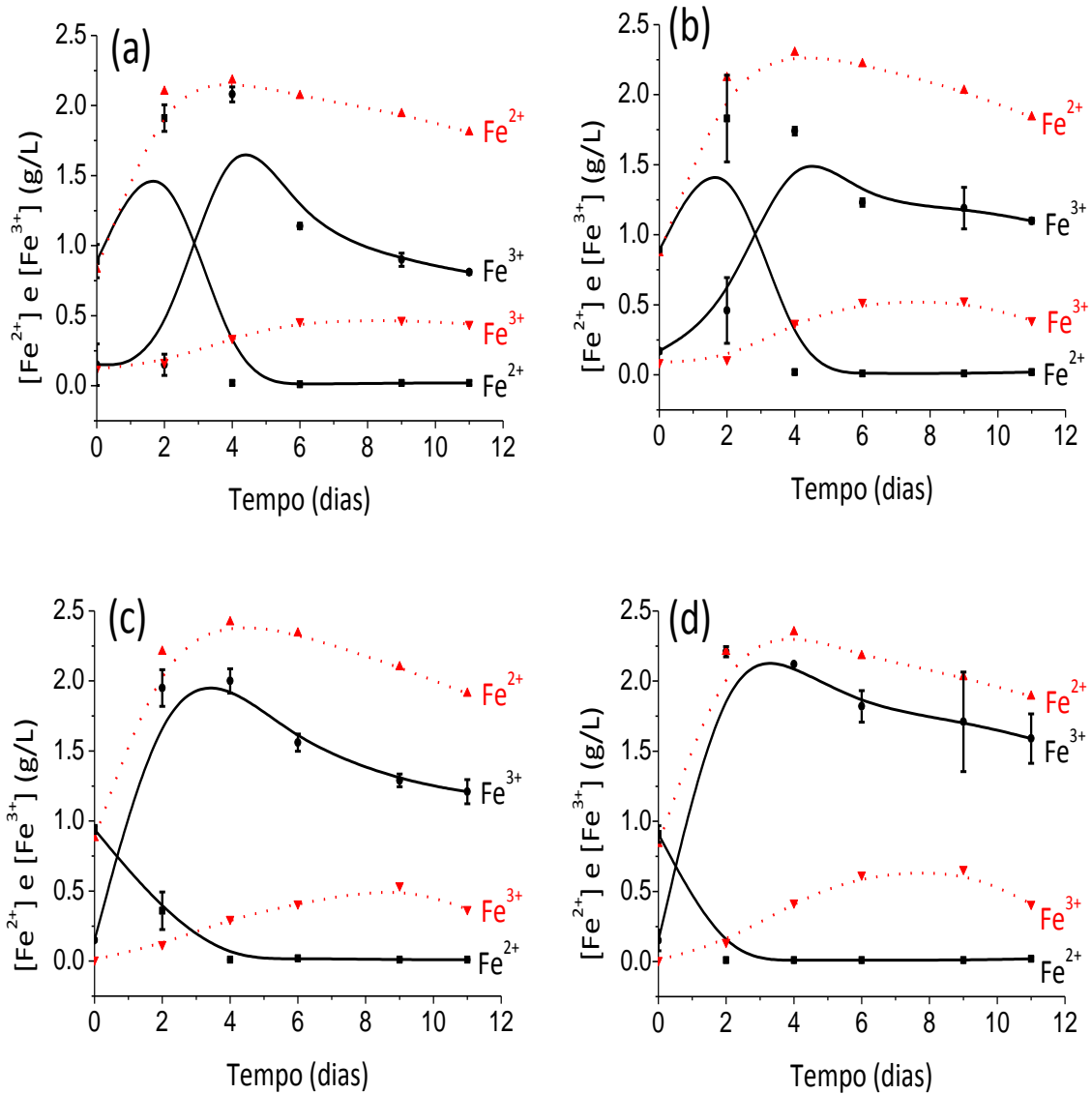


Figura 5.5: Variação da concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} nos experimentos realizados com minério marginal. 150 - 106 μm (a); 106 - 75 μm (b); 75 - 53 μm (c); 53 - 37 μm (d). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); 1g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 200mg/L de Al^{3+} ; 180 min^{-1} e 50°C.

Anexo 5.7. Variação do pH no estudo do efeito da granulometria na extração de cobre

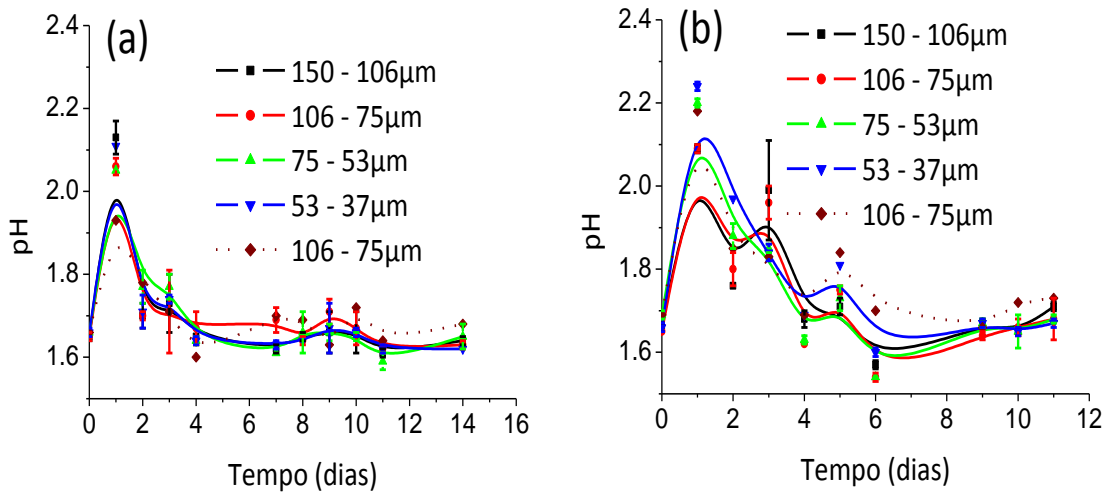


Figura 5.6: Variação do pH nos ensaios com minério de cobre (a) e com minério marginal (b). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); 1g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 200mg/L (minério marginal) ou 350mg/L (minério de cobre) de Al^{3+} ; $180min^{-1}$ e $50^{\circ}C$.

Anexo 5.8. Variação do pH no estudo do efeito da concentração inicial de Fe^{2+} na extração de cobre

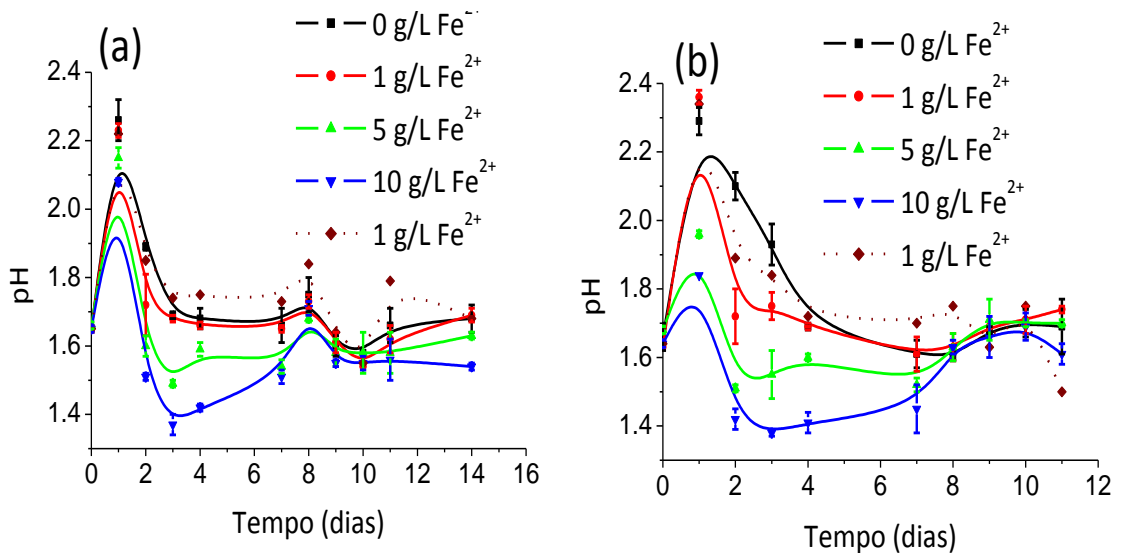


Figura 5.7: Variação do pH nos ensaios com minério de cobre (a) e com minério marginal (b). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); tamanho de partícula 75 - 53µm; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 200mg/L (minério marginal) ou 350mg/L (minério de cobre) de Al^{3+} ; $180min^{-1}$ e $50^{\circ}C$.

Anexo 5.9. Variação da concentração dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} no estudo do efeito da concentração inicial de Fe^{2+} na extração de cobre

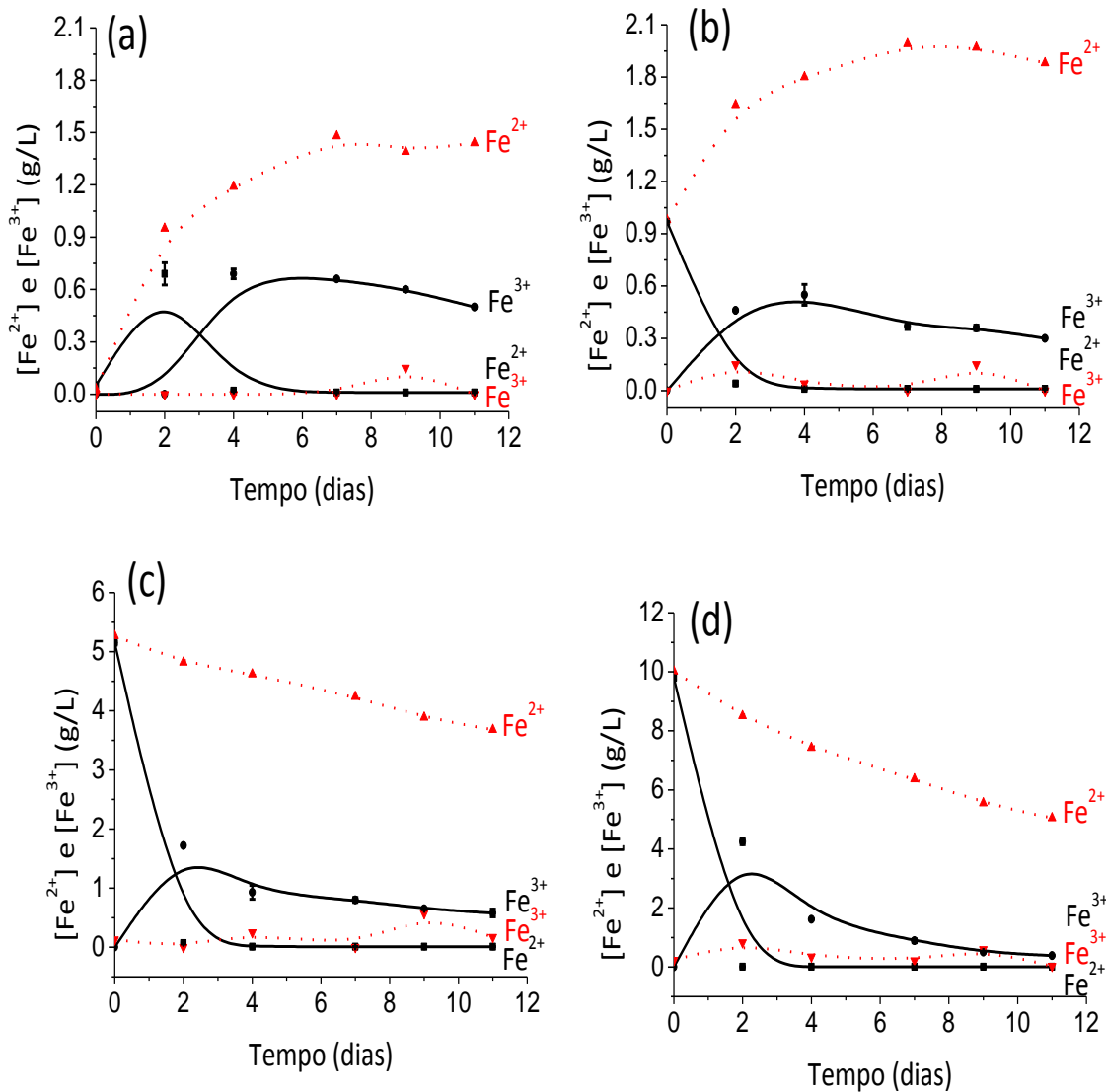


Figura 5.8: Variação da concentração dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nos experimentos realizados com minério de cobre. $[Fe^{2+}] = 0$ g/L (a); $[Fe^{2+}] = 1,0$ g/L (b); $[Fe^{2+}] = 5,0$ g/L (c); $[Fe^{2+}] = 10,0$ g/L (d). Condições experimentais: 5% sólidos; tamanho de partícula 75 - 53 μ m; pH=1,65 ($\pm 0,05$); 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 350mg/L de Al^{3+} ; 180min $^{-1}$ e 50°C.

Anexo 5.10. Variação da concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} no estudo do efeito da concentração inicial de Mg^{2+} e de Al^{3+} na extração de cobre

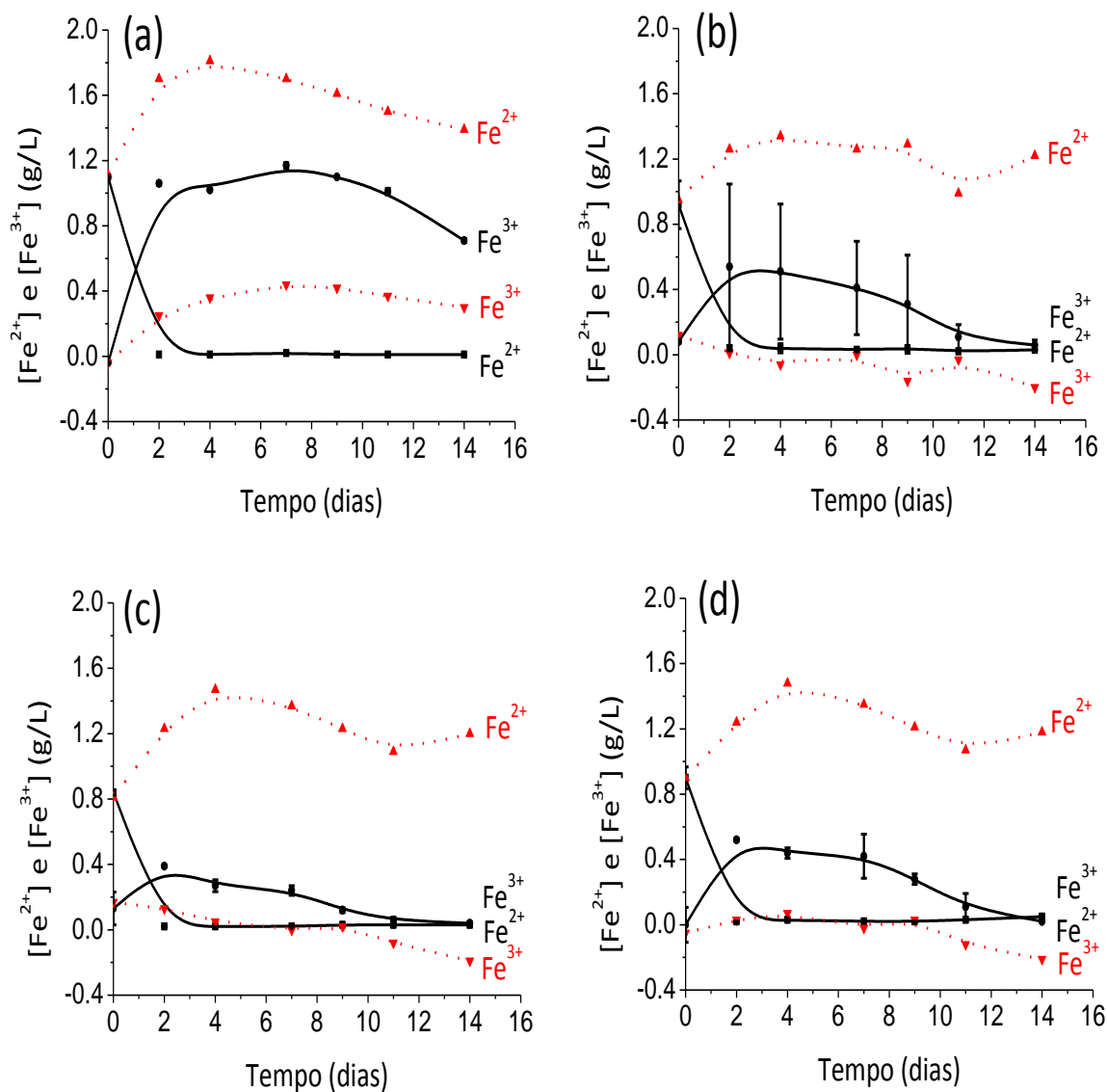


Figura 5.9: Variação da concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} nos ensaios realizados com magnésio e com minério de cobre. 0 g/L Mg^{2+} (a); 2,5 g/L Mg^{2+} (b); 5 g/L Mg^{2+} (c); 10 g/L Mg^{2+} (d). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); tamanho de partícula 75 - 53 μm ; 1g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 350mg/L de Al^{3+} ; 180min $^{-1}$ e 50°C.

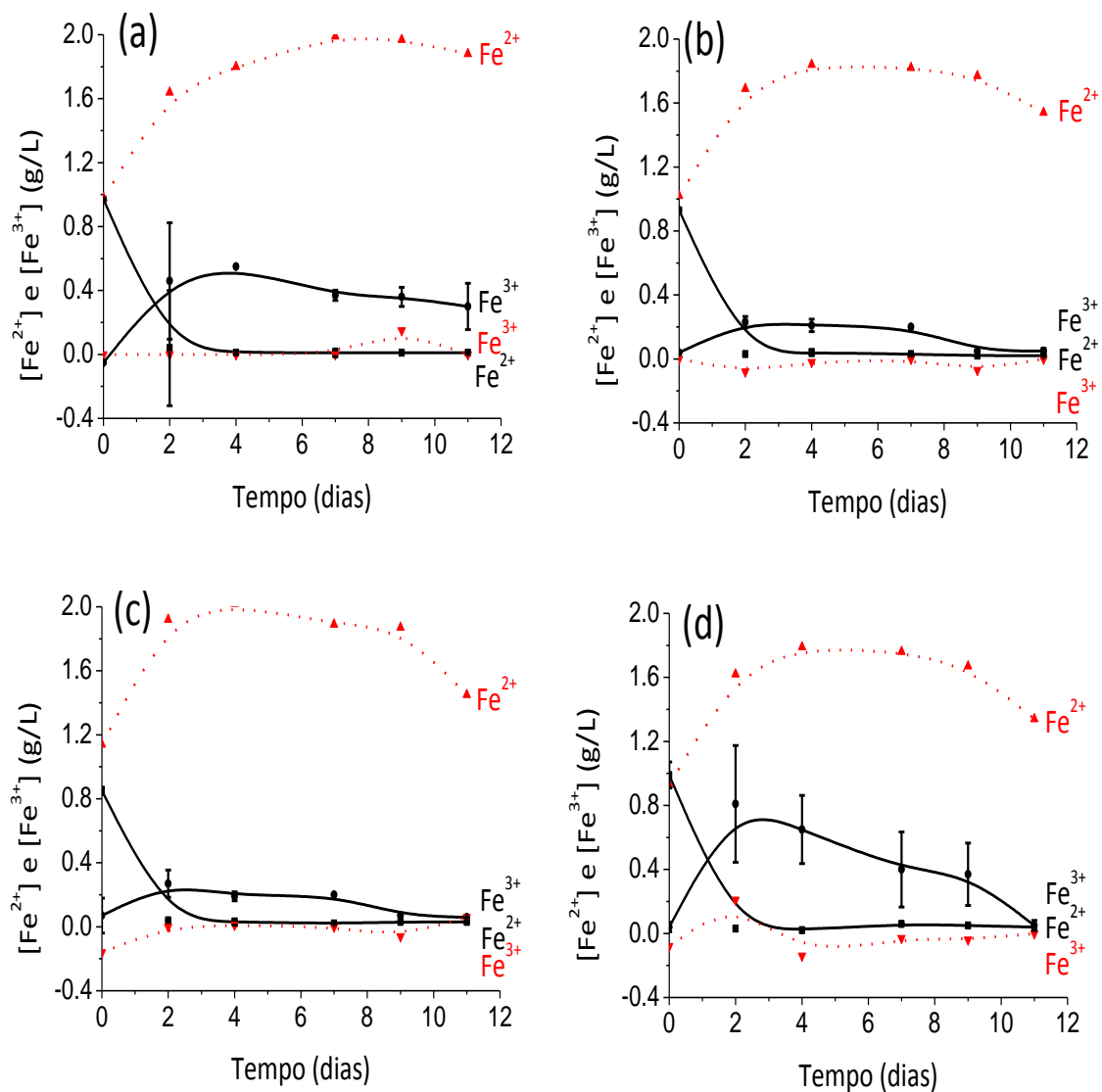


Figura 5.10: Variação da concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} nos ensaios realizados com magnésio e com minério marginal. 0 g/L Mg^{2+} (a); 2,5 g/L Mg^{2+} (b); 5 g/L Mg^{2+} (c); 10 g/L Mg^{2+} (d). Condições experimentais: 5% sólidos; $\text{pH}=1,65 (\pm 0,05)$; tamanho de partícula 75 - 53 μm ; 1g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 200mg/L de Al^{3+} ; 180 min^{-1} e 50°C.

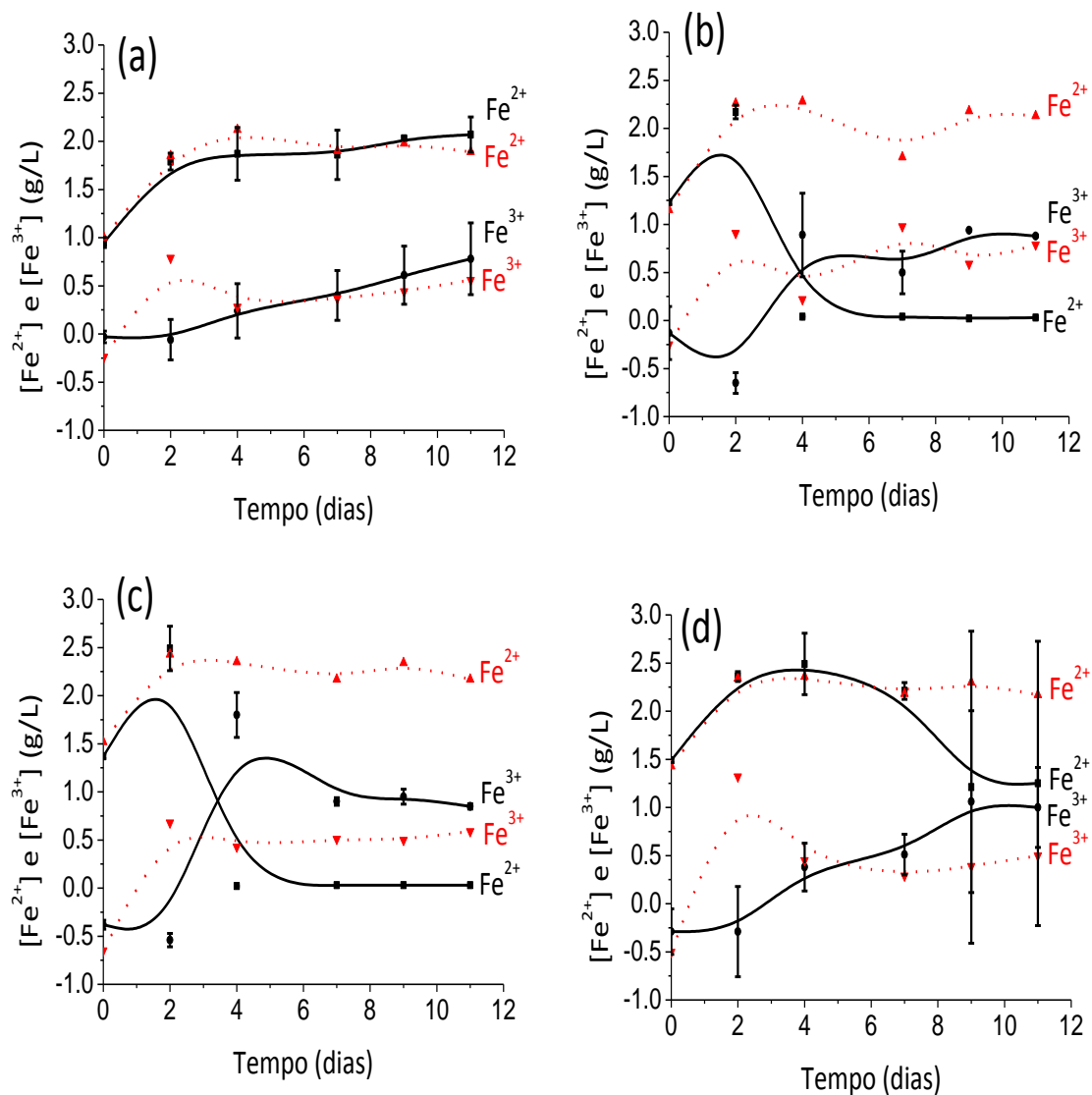


Figura 5.11: Variação da concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} nos ensaios realizados com alumínio e com minério de cobre. 0 g/L Al^{3+} (a); 2,5 g/L Al^{3+} (b); 5 g/L Al^{3+} (c); 10 g/L Al^{3+} (d). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); tamanho de partícula 75 - 53 μm ; 1g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 180 min^{-1} e 50°C.

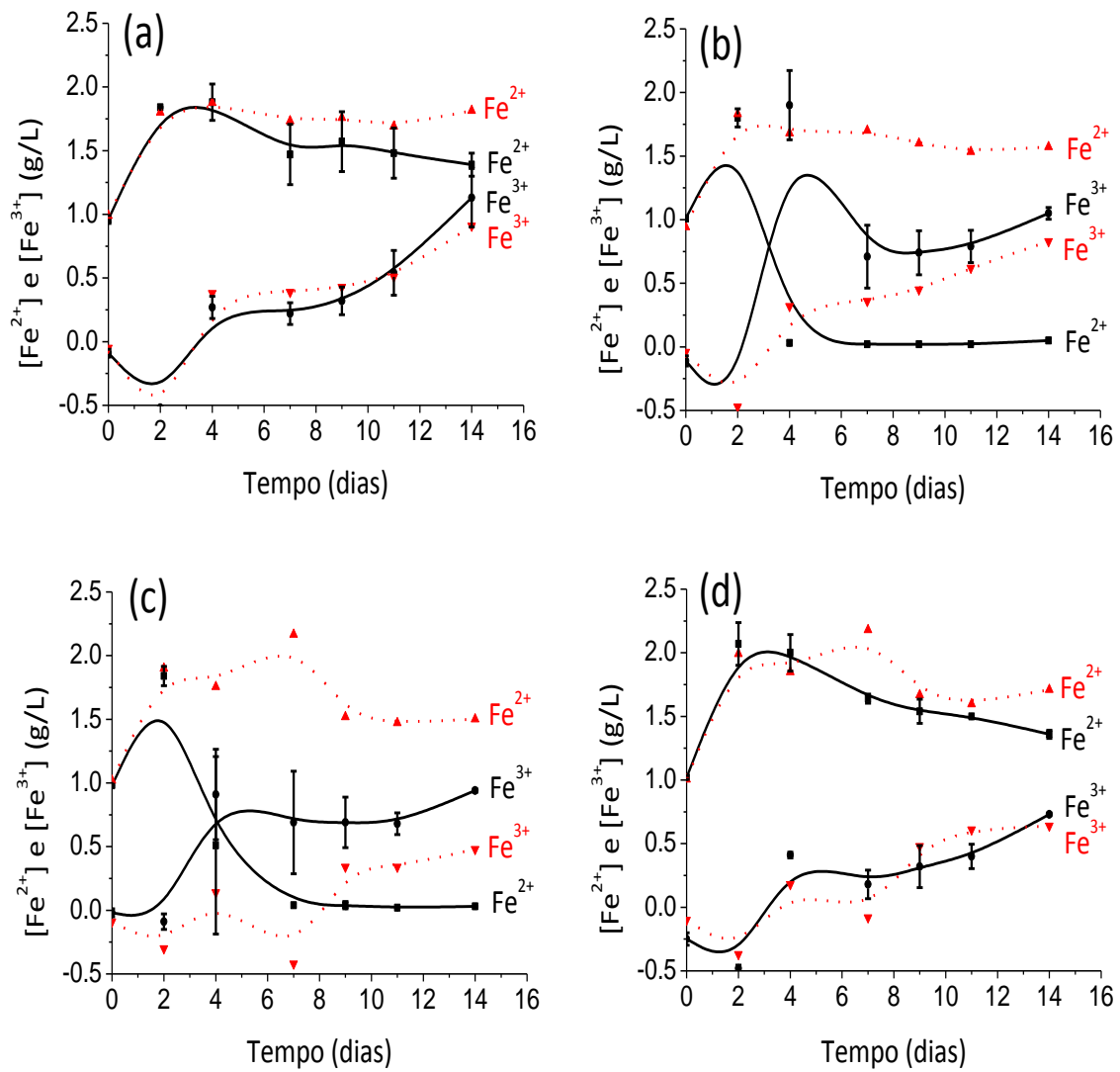


Figura 5.12: Variação da concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} nos ensaios realizados com alumínio e com minério marginal. 0 g/L Al^{3+} (a); 2,5 g/L Al^{3+} (b); 5 g/L Al^{3+} (c); 10 g/L Al^{3+} (d). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); tamanho de partícula 75 - 53 μm ; 1g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 180min⁻¹ e 50°C.

Anexo 5.11. Variação do pH no estudo do efeito da concentração inicial de Mg^{2+} e de Al^{3+} na extração de cobre

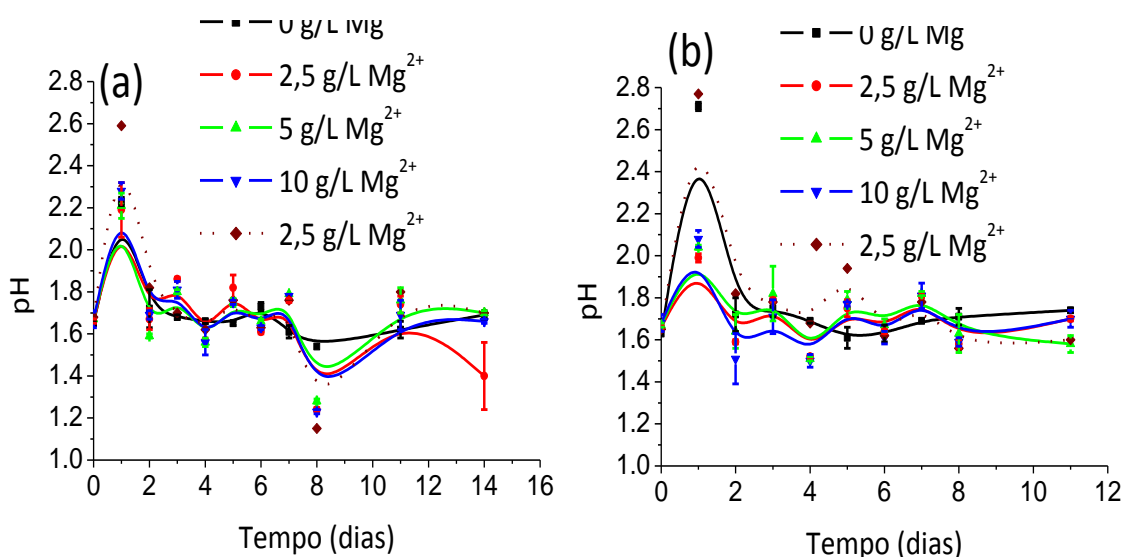


Figura 5.13: Variação do pH nos ensaios com minério de cobre (a) e com minério marginal (b). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); tamanho de partícula 75 - 53 μm ; 1g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 200mg/L (minério marginal) ou 350mg/L (minério de cobre) de Al^{3+} ; 180min⁻¹ e 50°C.

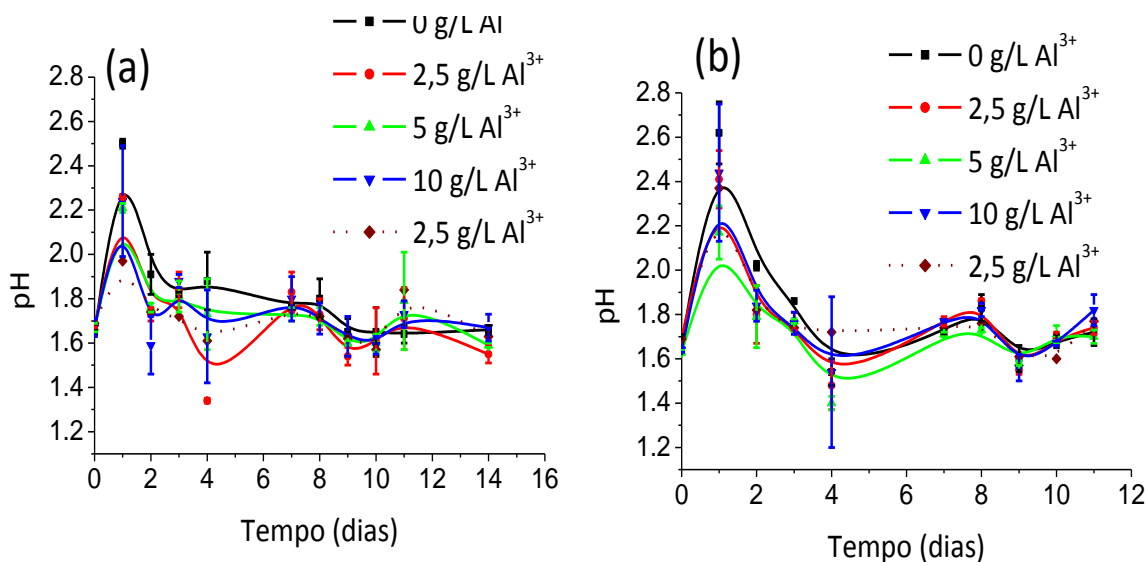


Figura 5.14: Variação do pH nos ensaios com minério de cobre (a) e com minério marginal (b). Condições experimentais: 5% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); tamanho de partícula 75 - 53 μm ; 1g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 180min⁻¹ e 50°C.

Anexo 5.12. Variação da concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} no estudo do efeito da vazão de ar (oxigênio) na extração de cobre

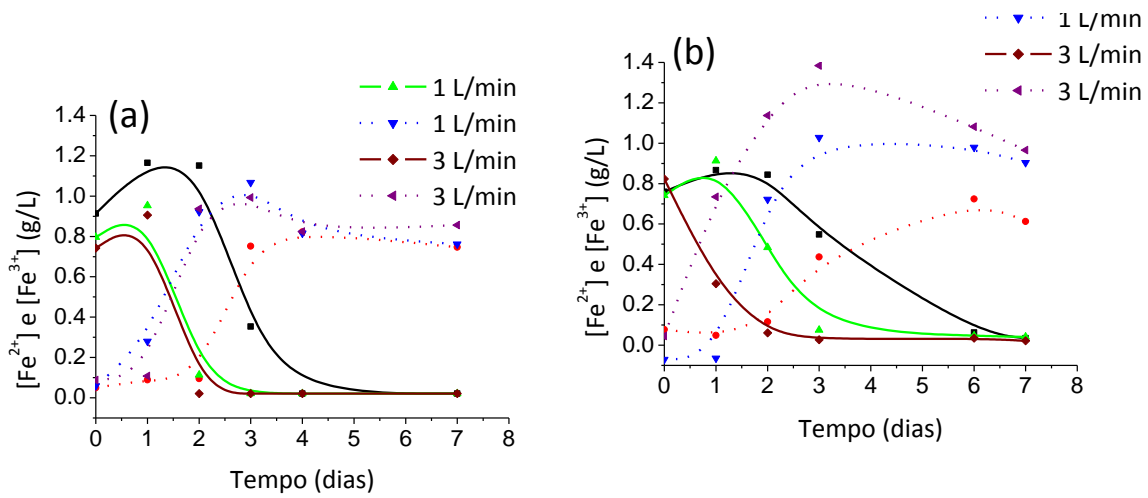


Figura 5.15: Variação da concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} nos ensaios realizados com minério de cobre (a) e com minério marginal (b). Condições experimentais: 1% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); tamanho de partícula 106 - 75 μ m; 1g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 200mg/L (minério marginal) ou 350mg/L (minério de cobre) de Al^{3+} ; 300min⁻¹ e 50°C.

Anexo 5.13. Variação do pH no estudo do efeito da vazão de ar na extração de cobre

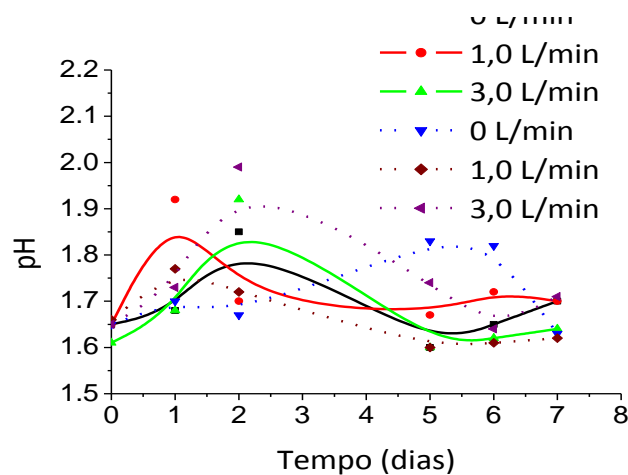


Figura 5.16: Variação do pH nos ensaios realizados com minério de cobre e com minério marginal. Condições experimentais: 1% sólidos; pH=1,65 ($\pm 0,05$); tamanho de partícula 106 - 75 μ m; 1g/L de Fe^{2+} ; 10% Norris (v/v); 0,1g/L de extrato de levedura; 200mg/L (minério marginal) ou 350mg/L (minério de cobre) de Al^{3+} ; 300min⁻¹ e 50°C.