



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA
DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL

LIXIVIAÇÃO BACTERIANA DE COBRE DE BAIXO TEOR EM ESCALA DE BANCADA

Série
Tecnologia Mineral

Nº 33

Seção Metalurgia Extrativa

Nº 13

Brasília

1984

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA

Cesar Cals - Ministro de Estado

DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL

Yvan Barretto de Carvalho - Diretor Geral

DIVISÃO DE FOMENTO DA PRODUÇÃO MINERAL

Manoel da Redenção e Silva - Diretor

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Roberto C. Villas Bôas - Superintendente

Autores : Terezinha Rodrigues de Andrade *
Francisca Pessoa de França **

LIXIVIAÇÃO BACTERIANA DE COBRE DE BAIXO TEOR EM ESCALA DE BANCADA

Execução e elaboração do trabalho pelo
Centro de Tecnologia Mineral - CETEM
Através do convênio DNPM/CPRM

- * Eng. Química, M. Sc. em Tecnologia de Processos Bioquímicos
- ** Farmacêutica Química, PhD, Professora Adjunta da Escola de Química - UFRJ, Bolsista do CNPq

Publicação do Departamento Nacional da Produção Mineral
Setor de Autarquias Norte
Quadra 01 - Bloco B - Telex (061)1116
70.000 - Brasília (DF) - Brasil

Copyright 1984
Reservados todos os direitos
Permitida a reprodução, desde que mencionada a fonte

Depósito Legal
Biblioteca Nacional do Rio de Janeiro
Instituto Nacional do Livro

Brasil. DNPM

Lixiviação bacteriana de minério de cobre de baixo teor em escala de bancada/Terezinha R. de Andrade, Francisca P. de França. - Brasília, 1984.

...p. il. - (Brasil. DNPM. Série Tecnologia Mineral; 33. Seção Metalurgia Extrativa; 13)

"Trabalho executado pelo Centro de Tecnologia mineral, através do convênio DNPM/CPRM".

Bibliogr.

I. Tecnologia mineral - Brasil. II. Andrade, T.R. de. III. França, F.P. de. IV. Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro. V. Título. V. Série.

CDD 622.7
CDU 622.2 (81)

Resumo

Abstract

1. INTRODUÇÃO	01
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	02
2.1. Descrição das Espécies Thiobacillus Thiooxidans e T. Ferrooxidans	02
2.2. Mecanismos de Lixiviação Bacteriana	03
2.3. Parâmetros Importantes na Lixiviação Bacteriana	05
2.3.1. Granulometria do Minério	05
2.3.2. Flora Microbiana	05
2.3.3. Composição da Lixívia	06
2.3.4. Temperatura	06
2.3.5. pH e Eh	06
2.4. Importância da Lixiviação Bacteriana	07
3. MATERIAIS E MÉTODOS	08
3.1. Minério	08
3.2. Microorganismo	09
3.3. Cultivo do Microorganismo	09
3.4. Preparação do Inóculo	10
3.5. Lixiviação Bacteriana por Agitação	10
3.6. Lixiviação Bacteriana por Percolação	11
3.7. Controle dos Processos	12
3.7.1. Controle de pH e Eh	12
3.7.2. Controle Microbiológico	13
3.8. Quantificação de Células	13
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
4.1. Análises Granulométricas	13
4.2. Lixiviação Bacteriana por Agitação	15
4.3. Lixiviação Bacteriana por Percolação	21
5. CONCLUSÃO	23
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	28

RESUMO

A influência da variação da concentração de inóculo inicial de células de *Thiobacillus ferrooxidans* na lixiviação bacteriana foi estudada em ensaios realizados com o minério sulfetado de cobre de baixo teor. Em testes conduzidos por percolação e por agitação, foram testadas as concentrações de 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 e 10^6 células/ml de lixívia, juntamente com ensaios esterilizados de controle.

O minério de cobre de baixo teor de Caraíba mostrou-se passível de lixiviação por via bacteriana. Além disso, os baixos resultados observados nos ensaios esterilizados mostraram que a extração de cobre é acelerada por quantidades adequadas de células de *Thiobacillus ferrooxidans*.

ABSTRACT

The influence of the variation of *Thiobacillus ferrooxidans* initial concentration on bacterial leaching was studied by means experiments with a low-grade copper sulfide ore. The concentrations 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 and 10^6 cells/ml of leach solution were investigated together with sterile control tests. The experiments were developed by percolation and by agitation.

Bacterial leaching proved to be an appropriate technique for the Caraíba low-grade copper ore treatment. The results obtained in the sterilized experiments showed that the introduction of a specific *T. ferrooxidans* concentration in the leaching solution accelerates the copper extraction.

1. INTRODUÇÃO

A lixiviação bacteriana baseia-se na atividade de bactérias do gênero *Thiobacillus*, que mobilizam a energia de oxidação de íons ferrosos e compostos reduzidos de enxofre, em benefício de seu metabolismo, tendo como resultado prático a solubilização de metais de interesse comercial.

A lixiviação bacteriana tem sido utilizada, desde épocas remotas, como um processo que ocorre naturalmente, mas somente nos últimos 40 anos é que tem sido provada a associação existente entre a bactéria e a lixiviação de sulfetos. Em 1922, o trabalho pioneiro de Rudolfs & Helbrouner⁽¹⁾ alertava para a evidente existência de certos microorganismos, ainda não identificados, capazes de promover a transformação de sulfetos de ferro e zinco para a forma de sulfatos. Só muito mais tarde, porém, em 1958, é que Bryner & Jameson⁽²⁾ propuseram o uso de microorganismos na lixiviação de minério de cobre.

Atualmente a lixiviação bacteriana vem sendo empregada em proporção crescente, com a necessidade de serem encontradas alternativas para a exploração de minérios de baixo teor e/ou rejeitos. Os Estados Unidos produzem 15% de seu cobre por lixiviação bacteriana em montes⁽³⁾, ao lado de outros países, como Espanha, Peru, Chile e Canadá, que também praticam a biolixiviação de forma industrial e controlada. Envolvendo diversas áreas do conhecimento, a lixiviação bacteriana vem suscitando crescente interesse, tanto na pesquisa de aspectos fisiológicos e bioquímicos dos microorganismos envolvidos, quanto na busca de soluções para problemas de prática industrial, quando os métodos convencionais de extração do metal não podem ser aplicados.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Descrição das Espécies Thiobacillus thiooxidans e T. ferrooxidans

Muitos são os microorganismos capazes de degradar minérios e que compõem a flora envolvida na oxidação de sulfetos. São as bactérias pertencentes ao gênero *Thiobacillus*, e, em particular, as espécies *T. thiooxidans* e *T. ferrooxidans*, as que despertam maior interesse. Segundo o Manual de Bergey⁽⁴⁾, o gênero constitui-se de células com forma de pequenos bastonetes, Gram.negativas, e que utilizam para o seu trabalho celular a energia de oxidação de um ou mais compostos de enxofre reduzido ou parcialmente reduzido.

A bactéria *T. thiooxidans* é estritamente autotrófica e aeróbica, utiliza sais de amônio como fonte de nitrogênio, e enxofre elementar e tiosulfato como fonte de energia. O crescimento ótimo ocorre na faixa de temperatura de 28°C a 30°C e em pH entre 2,0 a 3,0. Entretanto, como produz ácido sulfúrico através das reações de oxidação que promove, essa espécie é capaz de sobreviver em condições extremamente ácidas, com pH igual a 0,5 ou menor.

Das espécies do gênero *Thiobacillus*, a *T. ferrooxidans* é considerada a mais importante para o processo de lixiviação bacteriana, por ser capaz de mobilizar também a energia de oxidação do íon ferroso em benefício de seus processos vitais. É também estritamente aeróbica, e as necessidades do nitrogênio são supridas por sais de amônio ou, em menor escala, por nitratos. A temperatura ótima de crescimento situa-se entre 15°C e 20°C e o pH ideal varia de 2,5 a 5,8.

Embora a última edição do Manual de Bergey apresente a faixa de temperatura de 15°C como a ideal para o crescimento de *T. ferrooxidans*, muitos autores apontam a faixa 32°C a 35°C como sendo a ótima para o crescimento^(5, 6), e a temperatura de 35°C como a melhor para a lixiviação^(7, 8).

2.2. Mecanismos de Lixiviação Bacteriana

A dissolução do cobre por lixiviação bacteriana ocorre através de um conjunto de reações químicas, onde o sulfeto mineral é oxidado e o sulfato de cobre formado é liberado em solução. O mecanismo de oxidação pode acontecer através de um ataque direto do microorganismo à superfície mineral ou, indiretamente, por ação de seus produtos de metabolismo (principalmente sulfato férrico e ácido sulfúrico).

O mecanismo direto de oxidação envolve a interação da célula com a superfície mineral, através de um sistema enzimático específico⁽⁹⁾. Mesmo que ainda muitos aspectos do contato direto da célula com a superfície mineral ainda permaneçam pouco esclarecidos, é evidente que o envolvimento bacteriano é influenciado pela natureza das fases aquosa e sólida, parecendo que a bactéria ataca especificamente a parte sulfetada da superfície da rocha mineral^(10, 11), que é a região que contém o suprimento de energia.

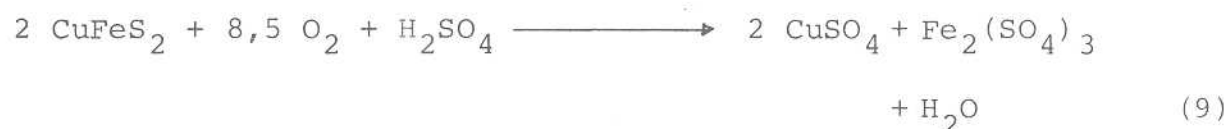
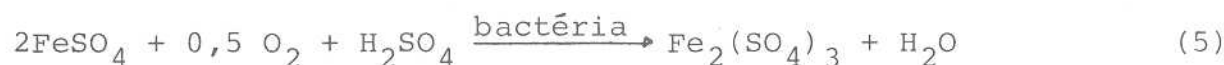
O mecanismo indireto da lixiviação bacteriana abrange o ciclo $Fe^{2+} - Fe^{3+}$, quando duas etapas são envolvidas: (a) interação química do Fe^{3+} com a superfície mineral, e (b) regeneração do Fe^{3+} pela bactéria. As reações a seguir ilustram o fenômeno, onde M representa o metal divalente:



Existe, ainda, pouco conhecimento a respeito do papel desempenhado pela bactéria na lixiviação do cobre, mas é geralmente aceito que os dois mecanismos de oxidação ocorreram de modo associado.

Como um exemplo ilustrativo da evidência de que ambos os mecanismos de ataque bacteriano favorecem a lixiviação de sulfetos de cobre, são apresentadas, a seguir, as reações

ções propostas por Berry & Murr⁽¹²⁾, desenvolvidas durante a lixiviação de minérios de baixo teor contendo pirita e calcopirita em inclusões separadas:



O sulfato ferroso obtido pelas reações (3) e (4) é oxidado a sulfato férrico (reação 5), que, em adição ao H_2SO_4 , forma um licor lixivante bastante eficaz, atuando na oxidação da pirita (reação 6) e da calcopirita para a formação de CuSO_4 (reação 7). A ação bacteriana ainda é observada na reação (8), com a produção de ácido sulfúrico através da oxidação do enxofre formado nas reações (6) e (7), e no ataque direto da superfície da calcopirita para a solubilização do cobre (reação 9).

A oxidação de sulfetos por sulfato férrico ou por ação bacteriana pode depender de uma série de fatores, entre eles pH, temperatura, disponibilidade de O_2 e das condições de transporte de massa. Um outro parâmetro importante é o número de células de bactérias viáveis presentes no sistema de lixiviação, que afeta diretamente a cinética de solubilização de cobre⁽¹³⁾

2.3. Parâmetros Importantes na Lixiviação Bacteriana

A lixiviação do cobre por ação bacteriana é governada por uma série de fatores, físicos, químicos e biológicos, que se fazem importantes na medida em que os sulfetos de cobre, a ganga mineral e a população microbiana constituem um sistema complexo e de inter-relações pouco conhecidas. Os principais parâmetros que influenciam a lixiviação bacteriana, seja através de alterações na atividade da bactéria, ou diretamente na dissolução do cobre, são os seguintes:

2.3.1. Granulometria do Minério

A redução do tamanho da partícula, com o aumento da área superficial específica, proporciona maior disponibilidade de substrato ao ataque bacteriano e químico, podendo resultar no aumento da taxa de lixiviação.

2.3.2. Flora Microbiana

A lixiviação bacteriana é influenciada pela natureza da flora microbiana presente no minério. Além das bactérias *T. ferrooxidans* e *T. thiooxidans*, responsáveis pelas reações de oxidação de compostos de ferro e enxofre, outros microorganismos também sobrevivem nas condições ácidas de lixiviação, podendo inibir ou acelerar a solubilização do metal.

A quantidade de células de bactérias *Thiobacillus*, e principalmente de *T. ferrooxidans*, parece também afetar diretamente a velocidade de solubilização de metais. Em um dado tempo de processo, uma população adequada de *T. ferrooxidans* permitiria que os sítios de reação do mineral fossem plenamente ocupados, favorecendo maior extração do metal.

2.3.3. Composição da Lixívia

Durante a lixiviação de minério sulfetado de cobre, os sais necessários ao desenvolvimento das bactérias estão normalmente presentes na lixívia através da dissolução da ganga. A quantidade de ferro, entretanto, é que pode vir a influenciar na velocidade de lixiviação. O Fe^{3+} , embora com conhecida ação oxidante, tendo sua presença um comprovado efeito acelerador na oxidação de sulfetos⁽¹⁴⁾, pode ser nocivo ao processo, quando em excesso, pois precipitaria sobre a superfície do minério impedindo a oxidação química e biológica⁽¹⁰⁾. O íon ferroso, por sua vez, possui ação sobre o metabolismo da bactéria, tendo sido demonstrado que sua adição artificial tem efeito positivo na solubilização do cobre⁽¹⁵⁾.

2.3.4. Temperatura

A temperatura exerce pronunciada influência na solubilização de minério sulfetado e na oxidação de íon ferroso por via bacteriana. A faixa de temperatura recomendada é de 25°C a 45°C ^(5,7), sendo 35°C o valor ótimo e 55°C o limite para a oxidação biológica⁽⁸⁾.

2.3.5. pH e Eh

O pH ótimo para lixiviação bacteriana pode variar, dependendo da fonte de energia utilizada pelas bactérias e da ganga mineral associada. Grande parte dos autores aponta a faixa de pH 1,0 a 2,5 como sendo a mais apropriada para a oxidação de íon ferroso⁽⁶⁾, da calcopirita^(16,17,18) e da pirita⁽¹⁰⁾, além de permitir a fácil adaptação da bactéria *T. ferrooxidans*.

O Eh, como uma medida da tendência de um

substrato doar ou receber elétrons, é indicativo da capacidade oxidante do meio e, além do metabolismo celular, afeta diretamente a solubilização de metais que ocorre por ação do Fe^{3+} . Durante a lixiviação bacteriana, o Eh não deve ultrapassar o valor teórico de 747 mV, que é o limite do equilíbrio $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ em solução aquosa a $25^{\circ}C$ ⁽¹⁰⁾.

2.4. Importância da Lixiviação Bacteriana

A lixiviação bacteriana tem aplicação adequada a minérios sulfetados de baixo teor e/ou rejeitos, quando os métodos tradicionais de lixiviação ou concentração não são economicamente viáveis.

Embora exija grande tempo de operação para uma recuperação substancial do metal, o processo de biolixiviação apresenta uma série inequívoca de vantagens, entre elas:

- exigir investimento inicial relativamente baixo;
- envolver custos de operação também baixos;
- produzir H_2SO_4 em quantidade suficiente, dependendo da ganga mineral, para manutenção das condições de operação;
- não possuir ação poluidora sobre o meio ambiente, uma vez que todo o ácido produzido é aproveitado pelo próprio sistema.

Uma análise crítica das reservas mundiais de cobre e, em particular, das brasileiras, demonstra a existência de uma grande quantidade de jazimentos de baixo teor ainda sem exploração cogitada, o que, por si só, viria justificar o desenvolvimento de pesquisas que busquem a otimização da lixiviação bacteriana.

Ao cobre marginal soma-se ainda o enorme volume de rejeitos gerados na mineração e na metalurgia do cobre, como uma característica marcante dessa indústria. Para cada tonelada de cobre obtida, são produzidas centenas de toneladas de rejeitos ⁽¹⁹⁾, que são amontoados à espera de soluções econômicas

cas para extração do metal.

A questão do tratamento de rejeitos assume especial importância no contexto do debate sobre a disponibilidade dos recursos não-renováveis e sobre os danos causados aos meios físico e social pela acumulação. Desta forma, a lixiviação bacteriana apresenta-se como uma alternativa à perda definitiva dos rejeitos, que ocorreria com a criação de problemas ambientais e com grande custo social, por serem os recursos minerais sujeitos a exaustão.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Minério

Foi utilizado o minério de cobre sulfetado de baixo teor proveniente da Mina Caraíba (BA), com as seguintes características⁽²⁰⁾:

- Análise Mineralógica, em ordem decrescente

Hiperstênio

Feldspatos

Biotita

Quartzo

Sulfetos (calcopirita, pirita e bornita)

- Análise Química

Cu - 0,39%

Al₂O₃ - 4,91%

SiO₂ - 53,82%

CaO - 2,41%

S - 0,29%

MgO - 1,08%

Fe₂O₃ - 4,10%

Resíduo insolúvel em água régia = 85,48%.

Após preparação conveniente, foram obtidas duas amostras, a serem empregadas nos ensaios de biolixiviação, uma britada a 1/2" e outra moída a 150 malhas.

3.2. Microorganismo

A bactéria empregada nos ensaios de lixiviação foi a espécie *Thiobacillus ferrooxidans*, isolada de uma suspensão em água do próprio minério, através da inoculação em meio sintético.

3.3. Cultivo do Microorganismo

A manutenção do microorganismo realizou-se através de cultivo em meio sintético, modificado a partir do meio 9K, de Silverman e Lundgren⁽²¹⁾.

A composição do meio de cultura empregado, modificado por Vaisbich e outros⁽²²⁾, é apresentada a seguir:

Solução A

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3,00g
KCl	0,10g
K_2HPO_4	0,50g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0,50g
$\text{Ca} (\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	0,01g
Água destilada q.s.p.	1000ml
pH ajustado entre 2,5 e 3,0 com solução de H_2SO_4 - 10 N	

Solução B

$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25,0g
Água destilada q.s.p.	100ml
H_2SO_4 concentrado	0,75ml
(densidade = 1,84 g/cm ³)	

As soluções A e B foram esterilizadas separadamente (120°C/20min.) e misturadas, no momento de uso, na

proporção de 100ml da primeira para 4ml da segunda.

A cada 10 dias⁽¹⁵⁾ procedeu-se a inoculação do microorganismo em meio sintético recém-preparado, e a incubação a $32 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ⁽⁷⁾ em estufa bacteriológica.

3.4. Preparação do Inóculo

As bactérias foram cultivadas por 10 dias em meio 9K modificado, a 32°C em estufa bacteriológica. Após esse tempo, as células foram concentradas por centrifugação, a 2500rpm, por 20 minutos, em centrífuga FANEN, sendo então empregadas nos ensaios de lixiviação, em volumes compatíveis com o volume de lixívia.

3.5. Lixiviação Bacteriana por Agitação

Foram empregados frascos Erlenmeyer, com capacidade de 500ml, acondicionados em mesa agitadora regulada na velocidade de 132 oscilações por minuto, em temperatura ambiente.

Os frascos foram preenchidos com 85g de minério, em granulometria de 150 malhas (0,105mm), recebendo, a seguir, 170ml de solução de H_2SO_4 a 0,5g/l. A percentagem de sólidos alcançou o valor de 33,33% para uma densidade de polpa de 50%^(*).

(*) A percentagem de sólidos é definida como massa de substrato sólido (g)/(massa de substrato sólido (g) + massa de solução (g) x 100.

A densidade de polpa é definida como massa de substrato sólido (g) x 100/volume de meio líquido (ml).

Após 24 horas de operação, iniciaram-se os controles de pH e Eh da denominada fase de estabilização do minério, de modo que, ao término desta, o pH medido na lixívia não ultrapassasse a faixa 2,0 - 2,5.

Ao fim de um período médio, nos diversos testes realizados, de 46 dias, o minério foi considerado estabilizado, procedendo-se, então, a inoculação de bactérias nas concentrações, em ordem de grandeza, 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 e 10^6 células/ml de lixívia, e a esterilização do ensaio de controle.

A esterilização efetuou-se com a adição de formaldeído, em solução a 35% (fabricação Merck), na concentração de 40ml por litro de lixívia.

Após a inoculação, os experimentos continuaram sendo controlados diariamente quanto aos valores de pH e Eh e, em intervalos regulares, quanto aos teores de Fe^{2+} , Fe^{3+} e Cu na lixívia.

Ao término de um período médio de 112 dias, os testes foram encerrados, sendo a lixívia analisada quanto aos teores de Fe^{2+} , Fe^{3+} e Cu.

3.6. Lixiviação Bacteriana por Percolação

Os ensaios foram realizados em percoladores, adaptados de funis de separação com capacidade de 500ml. Os percoladores foram suspensos por garras, de modo a permitir a colocação, em sua parte inferior, de frascos Erlenmeyer para recepção da lixívia. As condições de operação são apresentadas a seguir, na Tabela 1.

Durante a fase de estabilização do minério, corrigiu-se diariamente o pH e o Eh medidos na lixívia. Em seguida, com a manutenção do pH na faixa 2,0 - 2,5, procedeu-se a inoculação de células, de modo a obterem-se as concentrações iniciais de 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 e 10^6 células/ml de lixívia, e a esterilização do ensaio de controle.

Granulometria do minério:	1/2" (12,7mm)
Massa de minério:	500g
Volume de lixívia:	250ml
Solução lixiviante:	H ₂ SO ₄ - 0,5g/l
Aeração do minério:	81ℓ de ar/2g minério.dia
Aeração da lixívia:	162ℓ ar/ℓ lixívia.dia
Faixa de pH:	2,0 - 2,5
Faixa de Eh:	530 - 747mV
Temperatura:	ambiente
Vazão de percolação:	10ml/minuto

Tabela 1. - Condições de operação utilizadas na lixiviação bacteriana de cobre por percolação.

A esterilização efetuou-se com a adição de formaldeído, segundo o mesmo critério utilizado nos ensaios de lixiviação por agitação.

Após a inoculação, iniciou-se a aeração descontinua do sistema de percolação. A lixívia e o minério foram aerados, uma vez por dia, com o uso de bombas de ar.

Durante a fase de lixiviação bacteriana, controlou-se diariamente os valores de pH e Eh e, em intervalos regulares, os teores de Fe⁺⁺, Fe⁺⁺⁺ e Cu na lixívia. O processo foi encerrado após um período médio de 112 dias.

3.7. Controle dos Processos

3.7.1. Controle de pH e Eh

O pH foi mantido entre 2,0 e 2,5, sendo corrigido, quando necessário, com a adição de H₂SO₄ concentrado.

Quando, na medida do potencial de oxidação-redução, o valor do Eh ultrapassava 747mV, indicando o déficit de

Íon ferroso, era feito um borbulhamento de SO_2 anidro diretamente na lixívia, até que fosse alcançada a faixa 530-747mV. Esse procedimento provocava, além da redução do íon férrico, um abaixamento do pH da lixívia, vindo a evitar a adição de ácido.

3.7.2. Controle Microbiológico

Em todos os ensaios de lixiviação realizados, alíquotas da lixívia foram retiradas periodicamente e observadas ao microscópio (1200 X), em preparações a fresco e coradas pelo método de Gram. Através desse procedimento confirmou-se a presença das bactérias inoculadas e a manutenção da esterilidade nos testes de controle.

3.8. Quantificação de Células

O método de avaliação do número mais provável (NMP) de células^(2 3) mostrou-se o mais exequível, sendo, então, aplicado na quantificação do inóculo obtido segundo o item 3.4.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análises Granulométricas

As análises granulométricas do minério, após cominuição até 1/2" (12,7mm) e 150 (0,105mm) malhas, são apresentadas nas Tabelas 2 e 3.

PENEIRAS		PERCENTAGENS RETIDAS	PERCENTAGENS ACUMULADAS
SÉRIE TYLER	ABERTURAS (mm)		
1/2"	12,700	7,32	7,32
3,5	5,660	40,76	48,08
6	3,360	14,70	62,78
8	2,380	6,59	69,37
14	1,190	6,69	76,06
20	0,480	2,85	78,91
28	0,590	1,64	80,55
35	0,420	1,29	81,84
48	0,297	0,79	82,63
65	0,210	5,09	87,72
100	0,149	4,49	92,21
150	0,105	2,51	94,72
200	0,074	0,65	95,37
-200	0,074	4,63	100,00

Tabela 2. - Análise granulométrica a seco do minério britado a 1/2" (12,7mm).

PENEIRAS		PERCENTAGENS RETIDAS	PERCENTAGENS ACUMULADAS
SÉRIE TYLER	ABERTURAS (mm)		
150	0,105	14,51	14,51
200	0,074	15,34	29,85
270	0,053	9,07	38,92
325	0,044	10,64	49,56
400	0,037	6,73	56,29
-400	0,037	43,71	100,00

Tabela 3. - Análise granulométrica a seco do minério moído a 150 malhas (0,105mm).

4.2. Lixiviação Bacteriana por Agitação

Foram realizados 27 ensaios de biolixiviação por agitação, com tempo de operação de 112 dias. A fase I, de condicionamento do minério, e a fase II, de lixiviação bacteriana propriamente dita, tiveram as durações médias de 47 e 65 dias, respectivamente.

Na fase I, todos os experimentos possuíam a flora natural proveniente do próprio minério, sem que, no entanto, as condições de pH, favorecessem a lixiviação bacteriana. A fase II foi considerada a partir do momento da inoculação de células de *T. ferrooxidans* nas concentrações programadas. No caso dos ensaios realizados com a flora natural, essa fase teve significado apenas comparativo, tendo evoluído com as células nativas desenvolvidas a partir do início da fase I. Em relação aos ensaios esterilizados, a fase II referiu-se à lixiviação do minério após a eliminação da flora natural, ou seja, lixiviação ácida.

A Tabela 4 e as figuras 1 e 2 apresentam os resultados obtidos no processo de lixiviação bacteriana por agitação.

Em relação à fase I, observou-se uma certa constância nos resultados de extração de cobre, decorrente do tratamento único a que foram submetidos todos os ensaios. Observou-se ainda que, em relação à extração total, como também ilustrado na figura 1, o maior percentual de extração foi obtido nessa fase, o que, provavelmente, deve-se à lixiviação dos sulfetos mais facilmente solubilizáveis, como a bornita, ocorrida durante o tratamento do minério com ácido. Como, nesse minério, o principal mineral portador de cobre é a calcopirita, um dos mais resistentes à oxidação^(25,20), a taxa de extração na fase II caiu a níveis baixos, mesmo nos ensaios inoculados.

Na fase II ocorreram variações significativas na extração de cobre, determinadas pela influência da concentração de células aplicada aos ensaios (figura 2). O teste esterilizado apresentou a menor extração, evidenciando que a ação ácida, nas condições do ensaio, não foi suficiente pa

INÓCULO (nº de células/ ml de lixívia)		RESULTADOS						10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶
		ESTÉRIL	FLORA NATURAL	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶			
Cobre Extraído (%) em relação ao cobre contido no minério)	Fase I	34,5	34,4	34,4 ± 0,6	34,2 ± 0,3	35,5 ± 1,7	35,6 ± 1,7	35,2 ± 0,9			
	Fase II	2,3	5,8	5,4 ± 0,4	8,1 ± 0,2	12,4 ± 0,1	17,1 ± 0,1	10,6 ± 0,4			
	Total	36,8	40,2	39,8 ± 1,0	42,3 ± 0,6	47,9 ± 1,8	52,7 ± 1,1	45,8 ± 1,3			
Cobre Extraído (g)	Fase I	0,114	0,114	0,114	0,113	0,118	0,118	0,117			
	Fase II	0,007	0,019	0,018	0,027	0,041	0,056	0,035			
	Total	0,121	0,133	0,132	0,140	0,159	0,174	0,152			
H ₂ SO ₄ adicionado (g)	Fase I	3,191	3,095	3,044	2,670	2,561	2,798	2,531			
	Fase II	3,694	2,911	1,877	1,172	0,230	0,072	1,007			
	Total	6,885	6,006	4,921	3,842	2,791	2,871	3,538			
Consumo específico de H ₂ SO ₄ (g/g de cobre)	Fase I	27,99	27,17	26,70	23,62	21,70	23,71	21,63			
	Fase II	527,71	153,21	104,28	43,41	5,61	1,28	28,77			
	Total	56,90	45,16	37,28	27,44	17,55	16,50	23,27			
Velocidade específica de extração (gCu/t/dia)	Fase I	28,5	30,5	27,4	27,1	29,5	29,5	32,0			
	Fase II	1,3	3,3	3,3	5,0	7,4	10,1	6,0			
	Total	12,8	14,0	13,7	14,6	16,7	18,3	16,0			

Fase I: fase de condicionamento do minério; Fase II: fase de lixiviação bacteriana; massa de minério em cada ensaio: 85g; volume de lixívia em cada ensaio: 170ml; cobre contido em 85g de minério: 0,332g.

Tabela 4. - Lixiviação bacteriana por agitação em função do inóculo de Thiobacillus ferrooxidans.

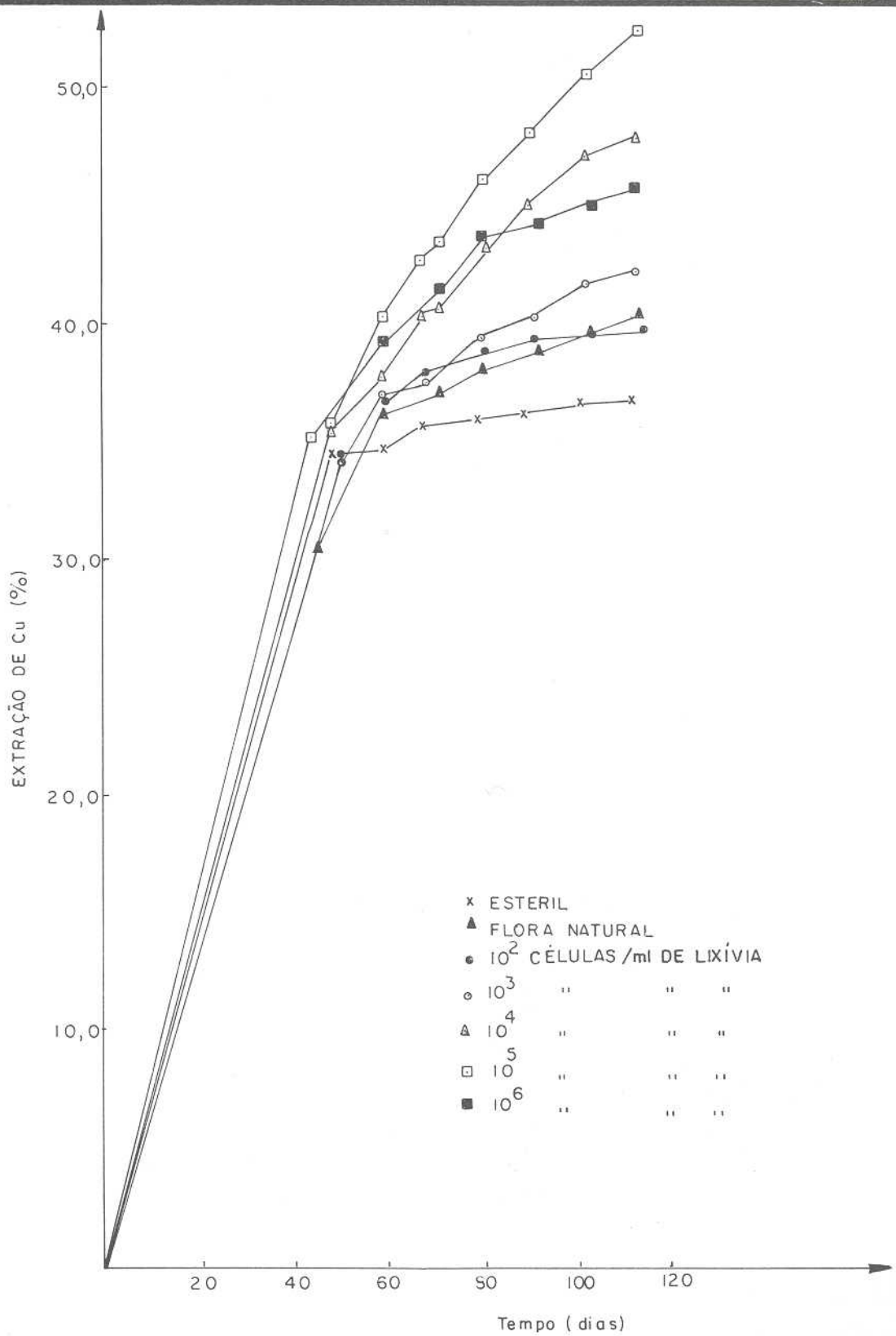


Fig. 1 — EXTRAÇÃO DE COBRE EM FUNÇÃO DO TEMPO TOTAL DE PROCESSO NOS ENSAIOS DE BIOLIXIVIAÇÃO POR AGITAÇÃO COM INÓCULO DE Thiobacillus ferrooxidans

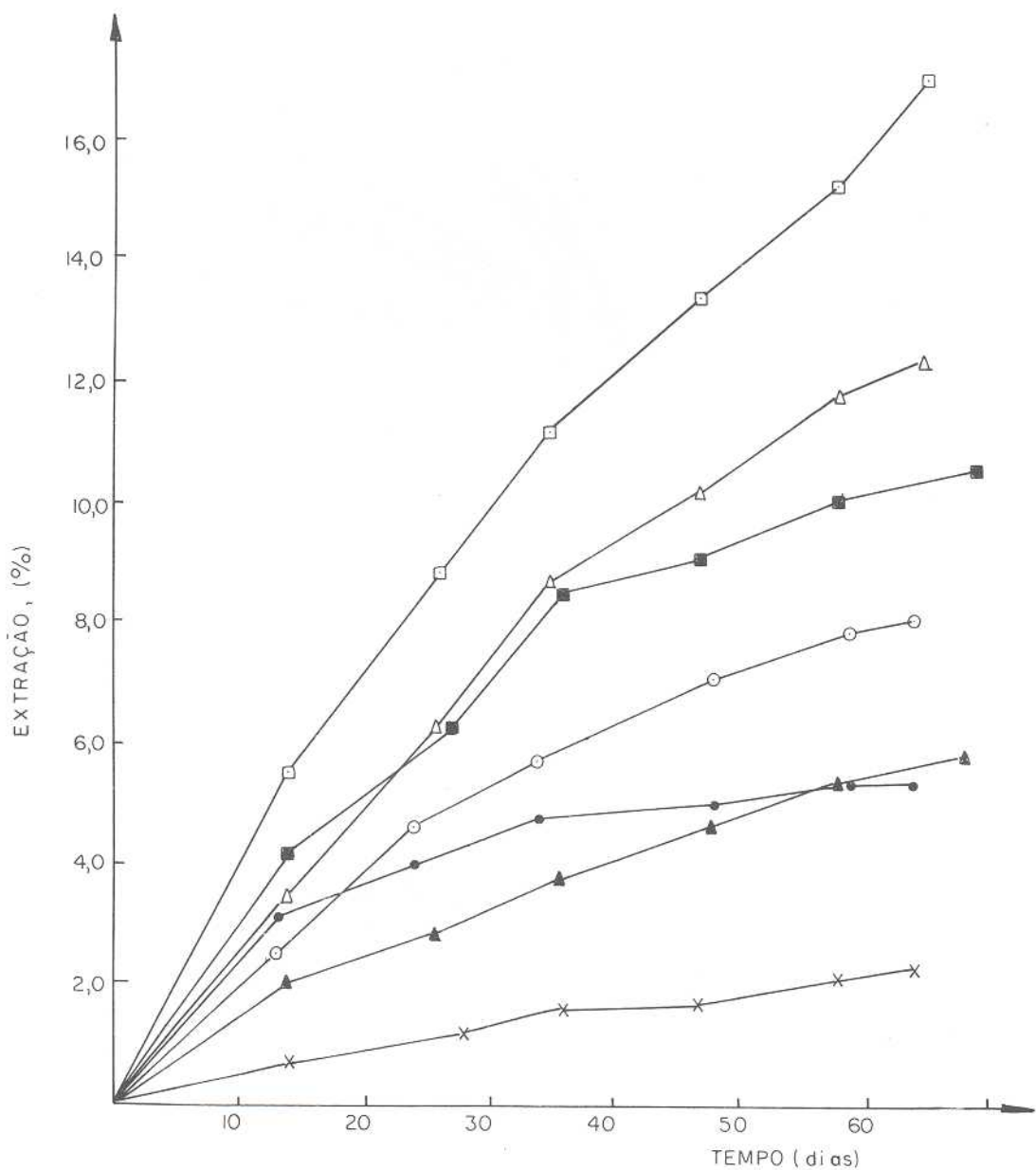


FIG. 2 — EXTRAÇÃO DE COBRE, EM FUNÇÃO DO TEMPO, NA FASE II DOS ENSAIOS DE BIOLIXIVIAÇÃO POR AGITAÇÃO COM INÓCULO DE *Thiobacillus ferrooxidans*

- x ESTÉRIL
- ▲ FLORA NATURAL
- 10² CÉLULAS/mi DE LIXÍVIA
- 10³ " " "
- △ 10⁴ " " "
- 10⁵ " " "
- 10⁶ " " "

ra promover oxidação significativa do sulfeto de cobre mais resistente. No caso do ensaio conduzido com flora natural, observou-se que, em relação ao ensaio esterilizado, a manutenção da flora foi positiva, mostrando a importância da presença de bactérias para o aumento da extração.

Ainda considerando o ensaio conduzido com flora natural, onde não foram realizadas interferências quanto ao número de células, a extração de 5,8% obtida na fase II foi bastante inferior à alcançada na fase I, reforçando a observação de que, nesse minério e no espaço de tempo considerado, a taxa de extração de cobre decai substancialmente após a solubilização dos sulfetos mais vulneráveis.

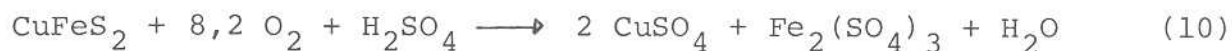
Nos ensaios inoculados, observou-se uma extração de cobre crescente com a concentração de células, até ser atingida a concentração de 10^5 células/ml de lixívia. Analisando isoladamente, notou-se que a adição de bactérias na concentração de 10^2 células/ml de lixívia não foi significativa em relação ao experimento com flora natural, pouco ou nada alterando a extração de cobre. Com a inoculação de células nas concentrações 10^3 , 10^4 e 10^5 células/ml de lixívia, foi notado um incremento na extração de cobre na fase II, sendo que na concentração de 10^5 células/ml de lixívia os resultados mais expressivos foram alcançados.

O incremento na taxa de extração em função do aumento da concentração de inóculo, em um dado tempo, demonstra que, sendo maior a quantidade de substrato, em termos de área superficial, ocupado por células, maior a oxidação de sulfetos por elas realizada na busca de energia para seus processos metabólicos. Essa observação é corroborada por Ehrlich & Fox⁽¹⁵⁾, ao apresentarem resultados demonstrando que, em estudos de influência da variação do tamanho de inóculo na oxidação de covelita, em granulometria inferior a 0,062mm, com menos de $1,8 \times 10^8$ células, os sítios de reação de 0,2g de covelita suspensos em 100ml de meio não eram completamente ocupados; entretanto, um pouco mais de $1,8 \times 10^8$ células eram suficientes para saturar os sítios de reação, levando a concluir sobre a existência de uma relação ótima entre número de células e área superfi

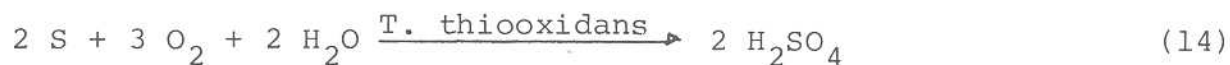
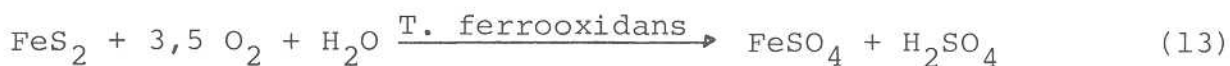
cial de substrato.

Ainda com relação aos resultados apresentados na Tabela 4 e na figura 2, observou-se um declínio acentuado da extração de cobre na fase II dos ensaios inoculados com 10^6 células/ml de lixívia. Sendo aceito, nas condições do presente trabalho, que os sítios de reação da espécie mineral possam ser plenamente ocupados por uma população gerada a partir de um inóculo inicial de 10^5 células/ml de lixívia, uma concentração inicial de células maior que esta requereria menor número de gerações para atingir a mesma população em igual espaço de tempo, com menor necessidade de energia e, conseqüentemente, promovendo a oxidação de sulfetos a níveis inferiores. Observação semelhante foi feita por Razzel & Trussel⁽¹⁷⁾ ao sugerirem uma relação ótima entre número de células e área superficial na oxidação da calcopirita, onde células em excesso no inóculo causariam um decréscimo da quantidade de cobre solubilizado em um dado tempo.

A Tabela 4 ainda apresenta o consumo específico de H_2SO_4 nos ensaios por agitação. O consumo de ácido na biolixiviação foi exigido, principalmente, pelas seguintes reações:



Por outro lado, algumas reações que ocorrem no processo, promovidas pelas bactérias *T. ferrooxidans* e *T. thiooxidans*, são produtoras de ácido:



Na fase I, é bem marcante o alto e indistin

to consumo de ácido caracterizado pela solubilização da ganga, representando, com exceção dos ensaios esterilizados, o maior percentual de consumo em relação ao total. Na fase II, a concentração de inóculo aplicada aos ensaios regeu o consumo de ácido, proporcionando a manutenção do pH do sistema através das reações de produção de ácido promovidas pelas bactérias. O menor consumo de H_2SO_4 foi verificado nos ensaios com concentração inicial de 10^5 células/ml de lixívia, coincidindo com a ocasião de maior extração de cobre.

Observou-se também que, quando da aplicação do inóculo inicial de 10^6 células/ml de lixívia, o consumo de ácido aumentou em relação ao verificado com 10^5 células/ml de lixívia. Não só o consumo absoluto, expresso em gramas, foi maior, como também o específico, uma vez que uma menor extração de cobre foi obtida. Supõe-se que a menor produção de ácido tenha ocorrido como consequência da menor necessidade de energia por parte desta população de células, o mesmo motivo que levou a uma baixa solubilização de cobre.

Considerando uma população ativa de bactérias em um ensaio de biolixiviação, o resultado da relação g de H_2SO_4 consumido/g de cobre extraído tende a diminuir ao longo do tempo, com o desenvolvimento das reações de solubilização de cobre e de produção de ácido.

A mais elevada velocidade específica de extração de cobre foi obtida quando da utilização de 10^5 células/ml de lixívia, como decorrência da maior solubilização de cobre favorecida por este inóculo inicial. Observou-se ainda que a fase I, em todos os ensaios, apresentou os mais altos valores de velocidade específica de extração de cobre, como consequência da eficiência do ataque ácido aos sulfetos mais facilmente solubilizáveis.

4.3. Lixiviação Bacteriana por Percolação

Foram realizados 20 experimentos que, na

mesma forma dos ensaios por agitação, constituíram-se de duas fases de lixiviação: condicionamento do minério (fase I) e lixiviação bacteriana (fase II). A duração de cada fase foi, respectivamente, em média, de 49 e 67 dias, perfazendo o tempo de processo de 116 dias.

Os resultados alcançados na biolixiviação por percolação do minério a 1/2" (12,7mm) são reunidos na Tabela 5 e nas figuras 3 e 4.

Na fase I, as mesmas condições a que foram submetidos todos os ensaios acarretaram na notada homogeneidade de resultados de extração de cobre. Entretanto, quanto ao consumo de ácido, foram observadas algumas diferenças que, provavelmente, são devidas à maior ou menor exposição da ganga consumidora de ácido à solução lixiviante.

Na fase II foram notadas diferenças bem definidas nos resultados de extração de cobre, influenciadas pela concentração inicial de células aplicada aos ensaios. Os experimentos esterilizados apresentaram o menor percentual de cobre extraído, ao lado de maior consumo de ácido, comprovando que, sem a presença de bactérias, a ação ácida não é suficiente para promover a oxidação significativa dos sulfetos. Os ensaios inoculados exibiram crescentes extrações de cobre, até a utilização de inóculo na concentração 10^5 células/ml de lixívia, condição em que o melhor resultado foi obtido. Com o inóculo de 10^6 células/ml de lixívia; ocorreu um declínio no percentual de cobre extraído, ao lado de um aumento na quantidade de ácido consumido, sugerindo que esta concentração exorbita a relação ótima entre número de células e área superficial de sulfetos proposta por Razzel & Trussel⁽¹⁷⁾.

Da mesma forma que nos ensaios conduzidos por agitação, o aumento da concentração de inóculo favoreceu melhores resultados de extração de cobre em um dado tempo (figura 3). A concentração de 10^5 células/ml de lixívia mostrou ser aquela que permite a ocupação plena, pelas bactérias, dos sítios de reação, embora a área superficial específica da partícula a 1/2" (12,7mm) seja menor que a do minério a 150 malhas

(0,105mm); fato comprovado, em ambos os casos, pelo decréscimo na extração de cobre, observado na inoculação de 10^6 células/ml de lixívia.

5. CONCLUSÃO

Estabelecendo um paralelo entre os dois modos de condução do processo, observou-se que os percentuais de extração de cobre e os resultados de velocidade específica de extração, obtidos nos ensaios de lixiviação bacteriana por percolação, foram bastante inferiores aos alcançados na condução por agitação. A baixa eficiência da percolação foi decorrente de vários fatores, sendo os mais importantes:

- maior tamanho de partícula empregado nos ensaios;
- cerca de 12% do material britado a 1/2" (12,7mm) encontrar-se abaixo de 65 malhas (0,210mm), constituindo uma quantidade apreciável de partículas finas que vieram prejudicar o desenvolvimento da percolação, limitando a penetração efetiva da solução lixiviante através da formação de caminhos preferenciais de escoamento;
- precipitação de compostos de ferro, principalmente em valores de pH superiores a 3,0, alcançados na fase I, que formaram camadas impermeáveis na superfície mineral⁽³⁾;
- deficiência na difusão de oxigênio, mesmo com o emprego de aeração artificial^(15, 8).

A lixiviação bacteriana por percolação, embora fornecendo modesta extração de cobre (figura 4) quando comparada com a lixiviação por agitação (figura 2), teve, como aspecto positivo, um consumo específico de H_2SO_4 bastante inferior, o que torna os resultados obtidos economicamente exequíveis. Esta observação, aliada ao fato de a lixiviação por percolação exigir menor investimento inicial ao lado de um menor custo operacional, faz com que esses ensaios constituam os de maior interesse, por fornecerem elementos para uma futura aplicação em escala mais ampliada. São da maior importância as ob

INÓCULO (nº de células/ ml de lixívia)		ESTERIL	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶
RESULTADOS							
Cobre Extraído (%) em relação ao co- bre contido no mi- nério	Fase I Fase II Total	4,00 0,90 4,90	4,40 ± 0,22 2,70 ± 0,10 7,10 ± 0,31	3,80 ± 0,32 4,30 ± 0,03 8,10 ± 0,35	4,40 ± 0,18 6,00 ± 0,27 10,40 ± 0,45	4,10 ± 0,39 8,50 ± 0,01 12,60 ± 0,40	4,40 5,00 9,40
Cobre Extraído (g)	Fase I Fase II Total	0,077 0,018 0,095	0,085 0,052 0,137	0,075 0,082 0,157	0,085 0,117 0,202	0,080 0,165 0,245	0,090 0,092 0,182
H ₂ SO ₄ adicionado (g)	Fase I Fase II Total	1,839 3,008 4,847	2,004 0,646 2,650	1,601 0,286 1,887	1,454 0,071 1,525	1,382 0,036 1,418	1,371 0,157 1,528
Consumo Especi- fico de H ₂ SO ₄ (g/g de cobre)	Fase I Fase II Total	23,58 167,11 51,02	23,58 12,42 19,34	21,34 3,49 12,02	17,11 0,61 7,55	17,28 0,22 5,79	15,23 1,71 8,39
velocidade espe- cífica de extra- ção (gCu/t/dia)	Fase I Fase II Total	4,3 0,5 1,6	3,2 1,6 2,3	3,1 2,4 2,7	3,5 3,5 3,5	3,3 4,9 4,2	4,1 2,5 3,1

Fase I: fase de condicionamento do minério;
Fase II: fase de lixiviação bacteriana;
Massa de minério em cada ensaio: 500g;
Volume de lixívia em cada ensaio: 250ml;
Cobre contido em 500g de minério: 1,95g

Tabela 5. - Lixiviação bacteriana por percolação em função do inóculo de Thiobacillus ferrooxidans.

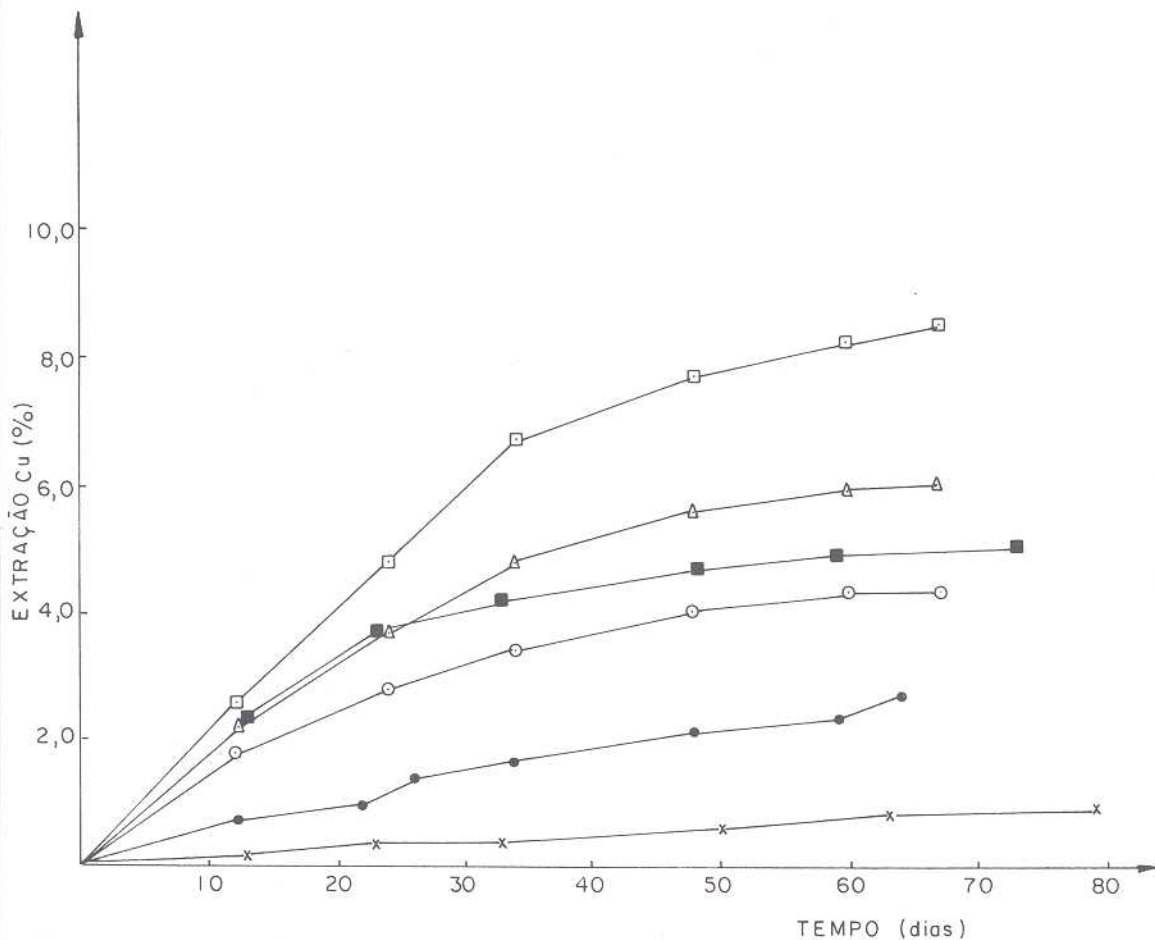


Fig. 3 — EXTRAÇÃO DE COBRE EM FUNÇÃO DO TEMPO, NA FASE II DOS ENSAIOS DE BIOLIXIVIAÇÃO POR PERCOLAÇÃO COM INÓCULO DE *Thiobacillus ferrooxidans*

- x ESTÉRIL
- 10^2 CÉLULAS/ml DE LIXÍVIA
- 10^3 " " "
- Δ 10^4 " " "
- 10^5 " " "
- 10^6 " " "

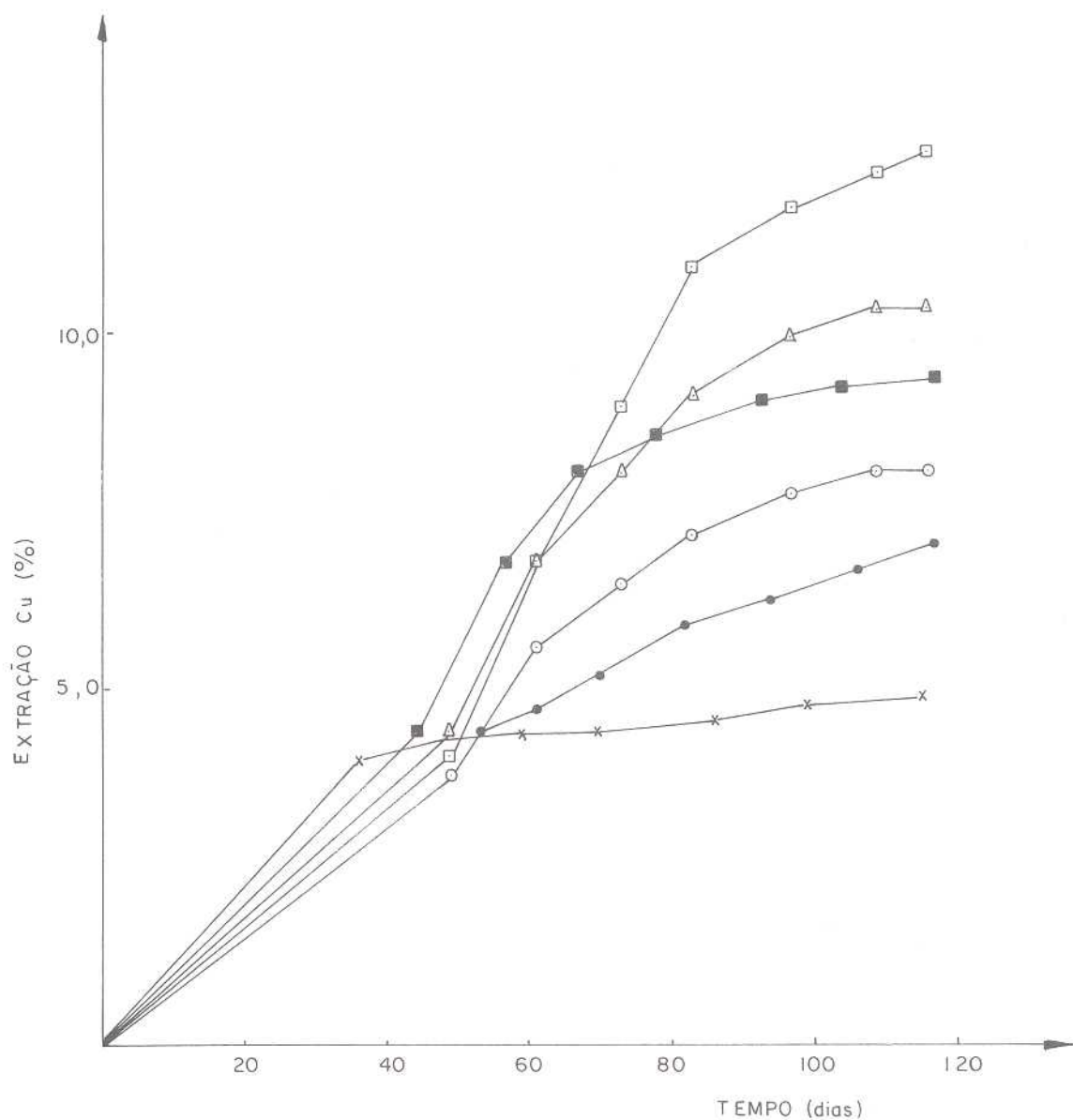


Fig.4 - EXTRAÇÃO DE COBRE, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE PROCESSO, NOS ENSAIOS DE BIOLIXIVIAÇÃO POR PERCOLAÇÃO COM INÓCULO DE Thiobacillus ferrooxidans

x ESTÉRIL

- 10² CÉLULAS/mi DE LIXÍVIA
- 10³ " " "
- △ 10⁴ " " "
- 10⁵ " " "
- 10⁶ " " "

servações quanto à velocidade de circulação de lixívia, eficiência de percolação, entupimentos, deslocamentos de camadas etc.

Com base nos resultados obtidos, duas conclusões principais podem ser apresentadas, refletindo o cumprimento dos objetivos do presente trabalho:

- . A lixiviação bacteriana é um processo passível de ser empregado no aproveitamento do minério de cobre de baixo teor da mina Caraíba (BA);
- . A população bacteriana possui grande influência na extração do cobre. Nas granulometrias testadas, a inoculação de 10^5 células/ml de lixívia mostrou-se mais adequada para a lixiviação bacteriana do minério de cobre de baixo teor de Caraíba.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. RUDOLFS, W. & HELBROUNER, A. Oxidation of zinc sulfide by microorganisms. Soil Sci., 14: 459-464, 1922.
02. BRYNER, L.C. & JAMESON, A.K. Microorganisms in leaching sulfide minerals. Appl. Microbiol., 6: 281-287, 1958.
03. ATKINS, A.S. & POOLEY, F.D. Bacterial kinetics and rates of reaction. In: POSSIBILITIES FOR LARGE SCALE MICROBIAL LEACHING PROCESS. Chem. Eng., July 1978, p. 547.
04. VISHNIAC, W.V. Genus Thiobacillus. In: BERGEY'S MANUAL OF DETERMINATIVE BACTERIOLOGY. 8 ed. Baltimore, Williams & Wilkins, Co., p. 352-354, 1974.
05. BONZI, F.A. Aplicación de la ingeniería bioquímica a la lixiviación de sulfuros. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE PROCESSOS ESPECIALES DE LA METALURGIA EXTRACTIVA DEL COBRE, 2-10 de Noviembre, 1979. Trujillo (Peru).
06. Mac DONALD, D.G. & CLARK, R.H. The oxidation of aqueous ferrous sulfate by Thiobacillus ferrooxidans. Can. J. Chem. Eng., 48: 669-679, 1970.
07. CHAKRABORTI, N. & MURR, L.E. Kinetics of leaching chalcopyrite-bearing waste rock with thermophilic and mesophilic bacteria. Hydrometallurgy, 5: 337-354, 1980.
08. ZAJIC, J.E. Copper biogeochemistry. In: MICROBIAL BIOGEOCHEMISTRY. New York, Academic Press, 1969. p. 124-139.
09. SILVERMAN, M. & EHRLICH, H. Microbial formation and degradation of minerals. In: ADVANCES IN APPLIED MICROBIOLOGY v. 6. New York, Academic Press, 1964.
10. LUNDGREN, D.G. & SILVER, M. Ore leaching by bacteria. Ann. Rev. Microbiol., 34: 263-283, 1980.
11. MURR, L.E. & BERRY, V.K. An electron microscope study of bacterial attachment to chalcopyrite: microstructural aspects of leaching. In: EXTRACTIVE METALLURGY OF COPPER vol. 11, New York, AIME, 1976. p. 670-689.

12. BERRY, V.K. & MURR, L.E. Direct observation of bacteria and quantitative studies of their catalytic role in the leaching of low-grade, copper-bearing waste. In: METALLURGICAL APPLICATIONS OF BACTERIAL LEACHING AND RELATED MICROBIOLOGICAL PHENOMENA. New York, Academic Press, 1978. p. 103-136.
13. MURR, L.E. Theory and practice of copper sulphide leaching in dumps and in situ. Minerals. Sci. Engng., 12: 121-190, 1980.
14. BROCK, T.D. & GUSTAFSON, J. Ferric iron reduction by sulfur and iron-oxidizing bacteria. Appl. Environ. Microbiol., 32: 567-571, 1976.
15. EHRLICH, H.L. & FOX, S.I. Environmental effects on bacterial copper extraction from low-grade copper sulphides ores. Biotechnol. Bioeng., 9: 471-485, 1967.
16. MALOUF, E.E. & PRATER, J.D. Role of bacteria in the alteration of sulfide minerals. J. Met., 14: 353-356, 1961.
17. RAZZEL, W.E. & TRUSSEL, P.C. Isolation and properties of an iron-oxidizing Thiobacillus. J. Bacteriol., 85: 295-603, 1963.
18. SAKAGUCHI, H.; SILVER, M.; TORMA, A.E. Microbiological leaching of a chalcopyrite concentrate by Thiobacillus ferrooxidans. Biotechnol. Bioeng., 18: 1091-1101, 1976.
19. RAMPACEK, C. Progress in mining and mineral waste utilization. In: ACCOMPLISHMENTS IN WASTE UTILIZATION. Washington, Bureau of Mines. Information Circular, n. 8884, p. 2-11, 1982. (IC8884).
20. SOUZA, V.P. de. Lixiviação bacteriana de sulfeto de cobre de baixo teor de Caraíba. Contribuição Técnica. Centro de Tecnologia Mineral, n. 20, 1980 (CT-20).
21. SILVERMAN, M.P. & LUNDGREN, D.G. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium Ferrobacillus ferrooxidans. I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. J. Bacteriol., 77: 642-647, 1959.

22. VAISBICH, S.; PINTO, M.L.M.; BORZANI, W. Lixiviação bacteriana de rejeito de cobre de Camaquã pela ação de bactéria isolada do próprio rejeito. Revista Brasileira de Tecnologia, 10: 289-302, 1979.
23. COLLINS, C.H. & TAYLER, C.E.D. Microbiological methods. New York, Plenum Press, 1967. p. 152-159.
24. SEIDEL, D.C. Percolation leaching. Golden (Colo.) Colorado Sch. Mines Research Foundation, Inc. February 1963, 17 p.
25. KELLY, D.P. & NORRIS, P.R. Chemical and microbial mechanisms in the bacterial leaching of minerals. In: POSSIBILITIES FOR LARGE SCALE MICROBIAL LEACHING PROCESS. Chem. Eng., July 1978, p. 546.