

Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente

***Estudo comparativo da acção dos
microrganismos mesófilos e termófilos na
Biolixiviação de um minério de Cobre
sulfuretado***

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Dissertação

Márcia Cristina da Fonseca Fernandes



Departamento de Engenharia de Minas

Orientador na FEUP: Professora Doutora Maria Cristina da Costa Vila

Co-Orientador na FEUP: Professor Doutor António Manuel Antunes Fiúza

Outubro de 2009

Agradecimentos

De entre as muitas pessoas que me ajudaram na concretização da minha tese, gostaria de expressar a minha particular gratidão às seguintes:

À Professora Doutora Maria Cristina da Costa Vila, orientadora científica da minha Tese por me ter proporcionado a realização do trabalho, pelo modo estimulante e rigoroso como me orientou, com ideias pertinentes para o desenvolvimento do trabalho e no incentivo que me foi dando.

Ao Professor Doutor António Manuel Antunes Fiúza, a quem coube a co-orientação desta dissertação, desejo agradecer o seu apoio e facilidades de trabalho que me proporcionou.

Ao L.N.E.G. pela realização das análises granulométricas e químicas.

Aos meus pais, pela sólida formação e por todas as oportunidades que me têm proporcionado ao longo destes anos. Agradeço também todo o apoio, carinho e compreensão que sempre me transmitiram.

Ao Hélder pela sua compreensão silenciosa, alegria e boa disposição ao longo de todo este tempo.

Às colegas e amigas pela discussão de ideias, sugestões, apoio e incentivo, em especial à boa amiga, sempre presente, Márcia Leite.

Finalmente, a todos os que tornaram, directa e indirectamente, possível a execução deste trabalho.

Resumo

Fez-se um estudo preliminar sobre a potencial aplicabilidade do processo de biolixiviação termófila para a extracção do cobre dos sulfuretos complexos existentes no minério explorado na mina de Neves Corvo.

Como as bactérias termófilas, litotróficas, oxidantes de sulfuretos não são autóctones do referido jazigo, houve a necessidade de se produzirem culturas para inoculação no minério. Para tal, foram recolhidas amostras das águas da nascente geotermal das Termas de São Pedro do Sul, pelo seu potencial para inóculo de microrganismos termófilos.

Estudaram-se factores determinantes para a optimização do crescimento e do metabolismo dos microrganismos potencialmente lixiviantes, uma vez que estes factores afectam directamente a eficiência do processo de lixiviação.

Na primeira parte do trabalho de investigação, enriqueceu-se uma cultura das águas recolhidas nas Termas com um meio mineral nutritivo. Essa cultura foi colocada num tanque em banho-maria termostatzado com agitação mecânica a uma temperatura de 65°C durante três meses. Simultaneamente, outra amostra foi posta em contacto com uma cultura de bactérias mesófilas, previamente enriquecidas e autóctones do jazigo.

Na segunda fase da investigação sujeitou-se o minério de Neves Corvo à biolixiviação durante quarenta e dois dias, também à temperatura constante de 65 °C e com agitação em banho-maria.

Ao fim do tempo de biolixiviação, os resultados obtidos para a extracção do cobre não foram os esperados, sendo as concentrações de cobre na fase líquida reduzidas. As análises químicas revelaram que os microrganismos mesófilos, os *Thiobacillus Ferrooxidans* e *Thiooxidans*, ao contrário do que inicialmente eram as nossas expectativas, permitiram uma recuperação superior à obtida a partir dos microrganismos termófilos *Sulfolobus*, o que nos levou a inferir que estes microrganismos necessitam de um tempo de aclimatização e adaptação superior ao utilizado, bem como de uma maior concentração inicial do que os *Thiobacillus*.

Abstract

A preliminary study was conducted to analyze the potential applicability of the thermophile bioleaching process for the extraction of copper from the existing sulphur complexes in the explored ore in Neves Corvo mine.

Since thermophilic sulphur oxidizing bacteria are not indigenous to the ore deposit, it was necessary to produce cultures to inoculate in the ore. To do so, water samples of geothermal spring of Termas de São Pedro do Sul were collected, for its potential to contain thermophilic chemolithotrophs.

Determinant factors for the growth and metabolism optimization of the potentially leaching microorganisms were studied, as these factors directly affect the efficiency of the leaching process.

In the first part of this research work, a culture from the samples collected in Termas was enriched with a nutritional mineral medium. This culture was incubated in a 65°C water bath with mechanic agitation for three months. Simultaneously, another sample was placed in contact with a mesophilic bacterial culture that was previously enriched from the ore deposit.

In the second phase of the investigation, the Neves Corvo's ore was subjected to bioleaching for forty two days at the same conditions listed above (65 ° C and agitation).

The results obtained for copper extraction were unexpected as the copper concentrations decreased in the aqueous phase. Chemical analyses revealed that the presence of mesophilic microorganisms, such as *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiooxidans* sp., significantly increased the copper yield compared to cultures containing the thermophilic *Sulfolobus* sp. These results are contrary to what was expected initially and suggests that the *Sulfolobus* sp. needs longer acclimatization and adaptation time compared to the one used in the experiment. In addition, the initial bacterial density needs to larger, at least in the same order as the one used with *Thiobacillus ferrooxidans*.

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Considerações gerais	1
1.1.1	Enquadramento Geológico.....	3
2	Estado da Arte	11
2.1.1	Definição	11
2.1.2	Perspectiva histórica	12
2.2	Microrganismos	14
2.2.1	Meios nutritivos e necessidades para o seu crescimento	14
2.2.2	Condições físicas necessárias para o crescimento	19
i.	<u>Atmosfera Gasosa</u>	19
ii.	<u>Temperatura</u>	20
iii.	<u>Concentração de iões de hidrogénio</u>	21
2.3	Características dos microrganismos que fazem parte nos processos de biolixiviação	22
2.3.1	Microrganismos Mesófilos	23
2.3.2	Microrganismos termófilos moderados	27
2.3.3	Microrganismos termófilos extremos	29
2.3.4	Microrganismos heterotróficos.....	32
2.4	Mecanismos de actuação dos microrganismos	33
2.4.1	Mecanismo directo	33
2.4.2	Mecanismo indirecto.....	34
2.4.3	Mecanismo electroquímico. Papel dos microrganismos	35
2.5	Factores que afectam a actividade bacteriana durante a biolixiviação	41
2.5.1	Tolerância aos metais	41
2.5.2	pH e Potencial Redox.....	42
2.5.3	Nutrientes	42
2.5.4	Oxigénio e dióxido de carbono	43
2.5.5	Temperatura	44

2.5.6	Tamanho da partícula	46
2.5.7	Formação de compostos insolúveis	47
2.5.8	Agentes tensioactivos e solventes orgânicos	48
2.6	Vantagens e desvantagens da biolixiviação	50
2.7	Aplicações industriais da biolixiviação	51
2.7.1	Introdução	51
2.7.2	Minerais de Cobre	53
	<i>Aspectos gerais</i>	53
2.7.3	Biolixiviação do Níquel	57
3.	Parte Experimental	59
3.1	Minério	59
3.1.1	Caracterização da amostra	59
	<i>i. Preparação da amostra</i>	<i>59</i>
3.1.2	Análise Granulométrica	60
3.1.3	Análise química	62
3.2	Agente Lixivante	65
	Introdução	65
3.2.1	Sulfolobus	67
	<i>i. Recolha de inóculo</i>	<i>67</i>
	<i>ii. Nutrição Microbiana</i>	<i>68</i>
	<i>1) Preparação do meio mineral</i>	<i>68</i>
	<i>2) Incubação em banho-maria com agitador</i>	<i>69</i>
	<i>iii. Transferências</i>	<i>71</i>
	<i>iv. Evidenciação do crescimento</i>	<i>72</i>
3.2.2	Thiobacillus	74
	<i>i. Recolha</i>	<i>74</i>
	<i>ii. Enriquecimento</i>	<i>74</i>
	<i>Preparação do meio mineral</i>	<i>74</i>
3.3	Lixiviação	76

3.3.1	Tempo de residência	77
3.3.2	Temperatura	77
3.3.3	Relação L/S	78
3.3.4	pH.....	78
3.3.5	Lavagem e Filtração	79
3.3.6	Análise Química	79
i.	Sulfolobus.....	82
ii.	Thiobacillus	83
4.	Conclusões	87
5.	Avaliação do trabalho realizado.....	91
5.1	Objectivos Realizados	91
5.2	Limitações e Trabalho Futuro.....	91
6.	Referências Bibliográficas.....	93
7.	Anexos	97
Anexo A.	Análise Granulométrica	99
Anexo B.	Meio Mineral para os Sulfolobus e para os Thiobacillus.....	105
B.1	Sulfolobus.....	106
B.2	Thiobacillus.....	109
Anexo C.	Diagrama da Lavaria de Cobre de Neves Corvo	111
Anexo D.	Análises LNEG.....	115
D.1	Análise Granulométrica e Química da amostra de Neves Corvo.....	117
D.2	Análises licores da biolixiviação.....	122

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1: Dados Somincor Outubro 2008</i>	<i>10</i>
<i>Tabela 2: Macronutrientes essenciais para os microrganismos</i>	<i>16</i>
<i>Tabela 3: As quatro categorias principais segundo a fonte de carbono e fonte de energia</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 4: Meio mineral 9K.....</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 5: Organismos acidófilos mais importantes</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 6: Características Thiobacillus ferrooxidans</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 7: Características de microrganismos do género Sulfolobus</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 8: Característica microrganismos do género Sulfolobus</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 9: Potenciais de repouso de sulfuretos em contacto com soluções de ácido fortes</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 10: Exploração de Cobre em diversos países (1993)</i>	<i>54</i>
<i>Tabela 11: Instalações industriais de biolixiviação de cobre em operação em 2001.....</i>	<i>56</i>
<i>Tabela 12: Distribuição granulométrica da alimentação (LNEG)</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 13: Composição química do minério de Neves Corvo, Laboratório Geoambiente, FEUP.....</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 14: Composição química de Neves Corvo, LNEG</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 15: Comparação análises químicas Laboratório Geoambiente vs LNEG</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 16: Parâmetros da água natural das Termas de São Pedro do Sul</i>	<i>68</i>
<i>Tabela 17: Parâmetros físicos e químicos da água (Laboratório Geoambiente, FEUP).....</i>	<i>68</i>
<i>Tabela 18: Transferências efectuadas com o género Sulfolobus</i>	<i>71</i>
<i>Tabela 19: Composição BLX1T e BLX1S</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 20: pH das soluções na fase inicial e final da biolixiviação</i>	<i>79</i>
<i>Tabela 21: Resultados finais da concentração do Cobre, do Zinco, do Ferro, do Chumbo e do Enxofre no licor, na primeira lavagem e no resíduo seco da biolixiviação.....</i>	<i>80</i>
<i>Tabela 22: Resultados das concentrações dos três elementos em g/l</i>	<i>81</i>
<i>Tabela 23: Valores da massa do minério, do líquido usado no licor e na primeira lavagem</i>	<i>81</i>
<i>Tabela 24: Valores obtidos para o Cobre</i>	<i>82</i>
<i>Tabela 25: Valores obtidos para o Zinco</i>	<i>82</i>
<i>Tabela 26: Valores obtidos para o Ferro</i>	<i>83</i>
<i>Tabela 27: Valores obtidos para o cobre.....</i>	<i>83</i>

<i>Tabela 28: Valores obtidos para o zinco</i>	<i>84</i>
<i>Tabela 29: Valores para o Ferro</i>	<i>84</i>
<i>Tabela 30: Análise granulométrica dos finos e dos grosseiros</i>	<i>103</i>
<i>Tabela 31: Quantidade de material retido nos diferentes peneiros</i>	<i>104</i>

Índice de Figuras

<i>Figura 1: Representação da área de estudo num enquadramento regional do Baixo Alentejo e Algarve, Zona Sul Portuguesa (ZSP) e Orla Meridional.</i>	<i>4</i>
<i>Figura 2: Regiões morfoestruturais da Península Ibérica, ...</i>	<i>6</i>
<i>Figura 3: Coluna litoestratigráfica de Neves Corvo</i>	<i>7</i>
<i>Figura 4: Mapa Geológico da região mineira de Neves Corvo.</i>	<i>9</i>
<i>Figura 5: Esquema da constituição de um microrganismo</i>	<i>14</i>
<i>Figura 6: Taxa de crescimento vs. Temperatura.....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 7: Curva de crescimento característica de diferentes microrganismos</i>	<i>21</i>
<i>Figura 8: Representação esquemática do mecanismo electroquímico da lixiviação de sulfuretos Instituto Tecnológico GeoMineiro de Espanha</i>	<i>36</i>
<i>Figura 9: Dissolução da esfarelite (ZnS) por formação de um par galvânico com a pirite.</i>	<i>38</i>
<i>Figura 10: Actuação das bactérias no mecanismo electroquímico de dissolução de sulfuretos.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 11: Efeito da temperatura sobre a velocidade de dissolução do cobre e do zinco a partir de um sulfureto complexo.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 12: Representação esquemática de um processo de lixiviação bacteriana que trabalhe em ciclo fechado.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 13: Parte inicial do esquema da lavaria de Cobre de Neves Corvo</i>	<i>59</i>
<i>Figura 14: Moinho de Anéis.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 15: Curva granulométrica da amostra em estudo.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 16: Aparelho de espectrometria de Fluorescência de Raios X da INNOV-X Systems</i>	<i>62</i>
<i>Figura 17: Local de recolha da amostra da água termal</i>	<i>67</i>
<i>Figura 18: Soluções em banho-maria com agitação mecânica a 65 °C.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 19: Solução com emulsão.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 20: Objectivas: 4×, 10×, 40× respectivamente (Abril 2009).....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 21: Objectivas: 4×, 10×, 40× respectivamente (Maio 2009).....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 22: Incubação na câmara termoestática com agitador.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 23: Objectivas: 4×, 10×, 40× respectivamente (Abril 2009).....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 24: “erlenmeyers” com soluções de Thiobacillus na câmara termoestática.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 25: “erlenmeyers” com a Biolixiviação contendo Sulfolobus e Thiobacillus.....</i>	<i>77</i>

Figura 26: <i>Gráfico comparativo do rendimento dos diferentes elementos em estudo dos dois tipos de microrganismos</i>	85
--	----

Figura 27: <i>Placas de ferro na solução Sulfolobus</i>	89
--	----

1 Introdução

1.1 Considerações gerais

O cobre é um metal, que pelas suas propriedades de ductilidade, maleabilidade e fácil manuseamento, é usado pelo Homem desde a Pré-História. O primeiro período da Idade dos Metais é denominado por período Calcolítico (≈ 3000 a.C.) por marcar a predominância do cobre como matéria-prima no fabrico de utensílios necessários à sobrevivência dos povos primitivos. Desde então a utilização do cobre, puro ou em associação com outros metais, manteve um papel relevante na evolução da humanidade.

Graças à sua condutibilidade o cobre é usado principalmente na indústria eléctrica (para cabos e fios). Tem ainda aplicação no fabrico de maquinaria e instrumentação, na indústria gráfica, na indústria química e na construção civil.

A exploração de minérios de cobre distribui-se praticamente por todas as regiões do globo terrestre. As minas de cobre mais importantes do mundo em laboração, estão localizadas no Chile, Estados Unidos, Canadá, África do Sul e Austrália. De entre os muitos minérios de cobre, o mais abundante é a calcopirite (sulfureto de cobre e ferro).

Em Portugal, a calcopirite ocorre principalmente nos depósitos de sulfuretos maciços vulcanogénicos situados na importante província metalogenética conhecida por Faixa Piritosa Ibérica (FPI), que se estende geograficamente desde Grândola até próximo de Sevilha. Os vestígios de exploração do cobre na FPI remontam a épocas pré-romanas (Gaspar, 1996) tendo como evidências mais marcantes:

- os machados, martelos e escopros de pedra encontrados junto dos chapéus de ferro das massas de pirite;
- as escórias com diferentes cores e texturas, sinais de evolução tecnológica dos processos metalúrgicos;
- achados de lingotes de cobre em forma de “pele de boi esticada”;
- idade de monumentos megalíticos supostamente edificadas pelos primeiros mineiros e metalurgistas da Península Ibérica nas proximidades das minas.

Desde então, o aproveitamento dos minérios de cobre de FPI tem sido continuado, com períodos de exploração mais ou menos intensivos ditados sobretudo pelas variações do mercado mundial.

No séc. XX, Portugal teve cinco minas importantes na FPI, a saber: Aljustrel, S. Domingos (encerrada em 1966), Lousal (encerrada em 1986), Serra da Caveira (encerrada em 1921) e Neves Corvo. Destas apenas a mina de Neves Corvo se encontra em laboração plena, tendo as restantes, à excepção de Aljustrel que se encontra numa fase de laboração descontínua, encerrado ainda no séc. XX.

Sendo o principal objectivo do presente trabalho o estudo do processo de biolixiviação como processo alternativo de tratamento e enriquecimento de minérios sulfuretados de cobre, cabe neste capítulo introdutório um enquadramento da mina de Neves Corvo donde é proveniente a amostra utilizada na parte experimental do trabalho.

A mina de Neves Corvo iniciou a sua actividade em 1989. Actualmente, tem vastos recursos e reservas de cobre e zinco, bem como um potencial significativo para o desenvolvimento e descoberta de jazidas adicionais. Com base nos recursos e reservas inventariadas, esta mina tem uma vida útil estimada até 2021, para a exploração de cobre. Em 2005 a Somincor extraiu e tratou 2,056 milhões de toneladas de minério com um teor médio de 5% de cobre. A empresa vendeu 92 mil toneladas de cobre em concentrados (Somincor).

Como já foi referido, a região mineira onde actualmente se encontra a Mina de Neves Corvo vem sendo explorada há mais de um século, tendo-se acumulado, ao longo do tempo, os vestígios deixados pelas várias explorações, hoje abandonadas.

Sob o ponto de vista geoquímico, este jazigo constitui um objecto geológico verdadeiramente único, quer no contexto onde se insere, quer à escala mundial (Carvalho *et al.*, 1999; Relvas e Barriga). É uma das províncias metalogénicas de sulfuretos maciços polimetálicos da Europa ainda em laboração, e um dos mais importantes jazigos de cobre do mundo.

A importância do impacto sócio-económico da extracção do minério nesta região e, em particular, do concelho de Castro Verde, resultou na necessidade de estudar um método mais eficaz para a separação dos minérios.

O carácter excepcional deste jazigo de sulfuretos maciços, associado a rochas vulcânicas (VHMS), advém não só da sua enorme tonelagem, que ascende a mais de 300 Mton

de sulfuretos maciços, mas também dos seus elevados teores em cobre (acima de 50 Mton a 6% Cu) e, em particular, do facto de nunca antes ter sido reportado qualquer outro depósito deste tipo contendo tão grande quantidade de minérios maciços de cassiterite (Carvalho e Ferreira, 1993).

1.1.1 Enquadramento Geológico

A justificação para o aparecimento dos jazigos de Neves Corvo e o enriquecimento em metais da Faixa Piritosa Ibérica (FPI), e, mais raramente, em estruturas deitadas no sector sul tem sido motivo de grande polémica, tendo o seu conhecimento evoluído bastante nas últimas décadas. A Figura 1 caracteriza o enquadramento de Neves Corvo na Zona Sul Portuguesa (ZSP) e FPI.

A ZSP contacta com a Zona de Ossa Morena (ZOM) através do cavalgamento Ferreira-Ficalho. Este cavalgamento encontra-se parcialmente sobre o Complexo Ofiolítico de Beja-Acebuches. O facto mais relevante da Z.S.P. é a presença de grandes jazigos vulcano-sedimentares de sulfuretos complexos, com pirite dominante, oriundos do Devónico Superior Carbónico Inferior. A origem deste complexo deve-se ao vulcanismo félsico quase exclusivamente submarino, que é a formação hospedeira da mineralização de sulfuretos maciços polimetálicos - que tornam esta província metalogénica muito rica (Brandão Silva *et al.*, 1997; Marcoux *et al.*, 1998; Relvas, 2000). Tais jazigos constituídos por corpos lenticulares de pirite maciça a que se associam sulfuretos de metais de base, estão genética e espacialmente relacionados com o vulcanismo bimodal do Carbonífero inferior, como foi referido anteriormente, e encontram-se inseridos numa determinada sequência estratigráfica (Pereira, 2006).

As formações mais antigas da ZSP datam do Devónico Inferior e pertencem à Formação do Pulo do Lobo que inclui filitos, quartzitos e rochas resultantes de raro vulcanismo ácido e básico (Oliveira, 1990; Barriga & Carvalho, 1997).

Na **Figura 1** está representada a localização de Neves Corvo.

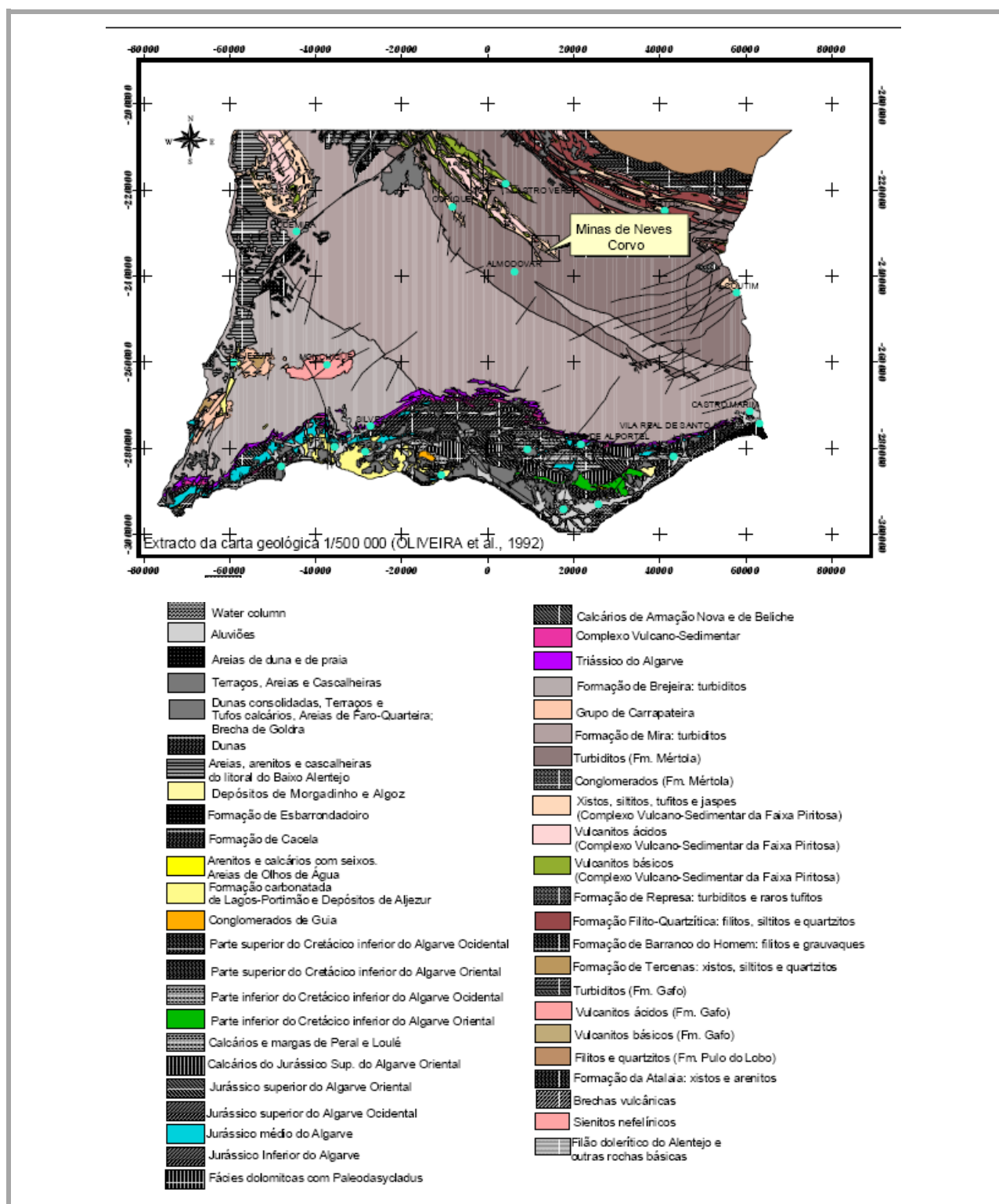


Figura 1: Representação da área de estudo num enquadramento regional do Baixo Alentejo e Algarve, Zona Sul Portuguesa (ZSP) e Orla Meridional (Adaptado de Oliveira et al., 1992).

As paragénese mais comuns encontradas na Faixa Piritosa constam de pirite, calcopirite, blenda, tetrahedrite, tenantite, galena e arsenopirite, a que se associam sulfuretos de Sn e cassiterite, estes últimos muito concentrados no minério tipo rubané e, ainda, pequenas percentagens de Au, Ag e Terras Raras, (Gaspar, 1993). O metalotecto das

mineralizações é indubitavelmente o vulcanismo ácido que alterna com vulcanitos básicos (espilitos), xistos siliciosos, jaspes e rochas metassedimentares do Complexo vulcano-silicioso (Pereira, 2006).

O modelo geodinâmico (Barriga *et al.*, 1997; Brandão Silva *et al.*, 1997; Relvas, 2000) é explicado por eventos Hercínicos que resultaram de uma colisão de dois blocos continentais durante o Fameniano-Westefaliano Médio, seguindo-se o fecho no Devónico Superior, por subducção, para norte do oceano interveniente. Vestígios destes movimentos podem ser representados na zona de sutura pelas formações de Pulo de Lobo e do Complexo Ofiolítico de Beja-Acebuches. O conjunto de eixos vulcânicos correspondentes ao Complexo vulcano-sedimentar aflorantes ou subjacentes a outras unidades mais recentes, é consenso actual ser designado por Faixa Piritosa Ibérica, dada a sua continuidade para Espanha.

A estratigrafia da ZSP reflecte a transição de uma plataforma passiva marginal de deposição sedimentar no Devónico Superior, composta pelo Grupo Filito-Quartzítico, para a deposição na bacia mais afastada sin-orogénica, representada pelo Grupo do Flysch (GF) do Baixo Alentejo e, por fim, a migração tardia a sul até ao Carbónico Médio (Barriga *et al.*, 1997; Brandão Silva *et al.*, 1997; Relvas, 2000).

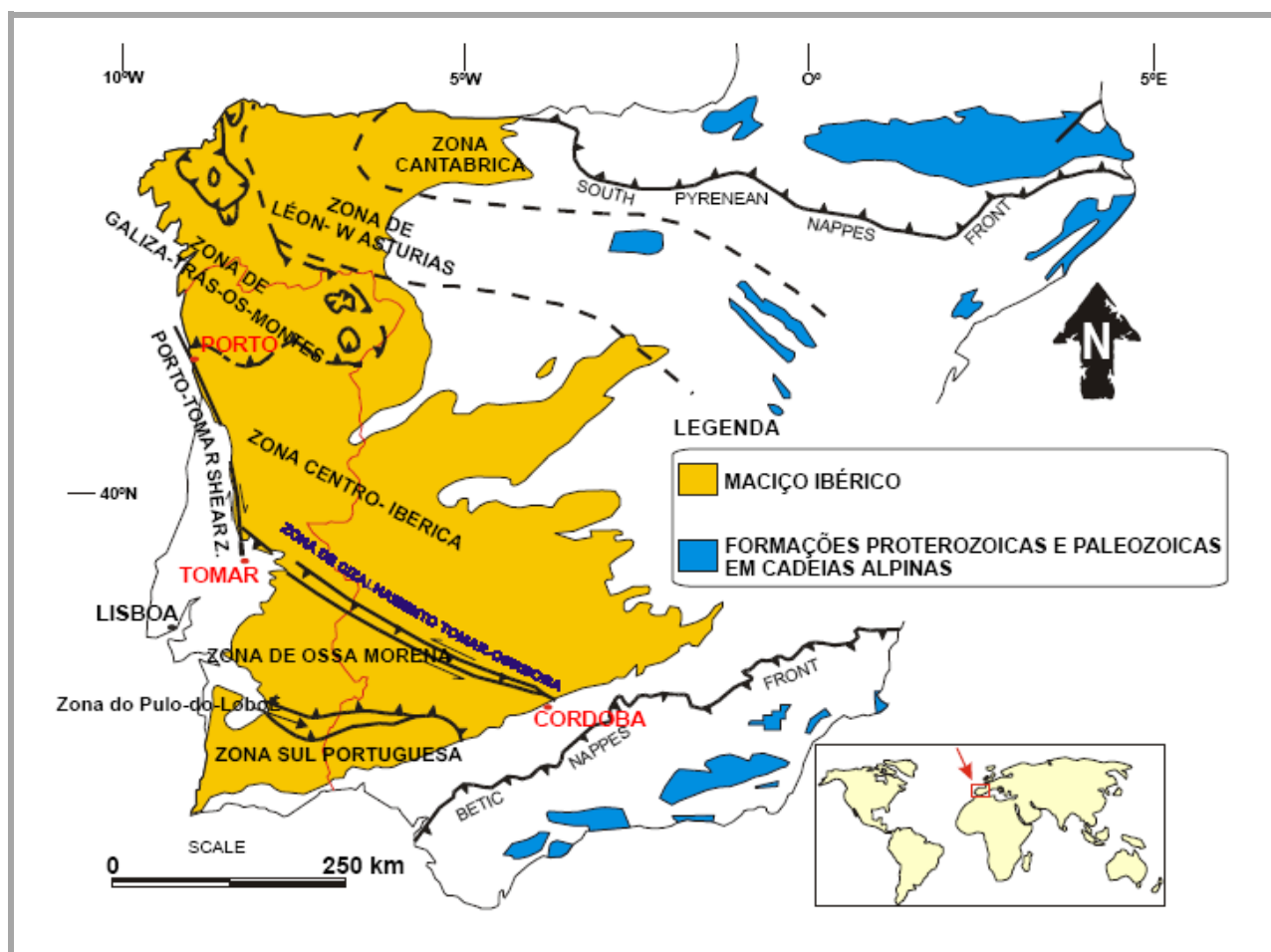


Figura 2: Regiões morfoestruturais da Península Ibérica, (mapa adaptado de QUESADA, 1992)

Numa perspectiva mais abrangente, e no sentido de perceber alguns destes conceitos, apresenta-se na **Figura 2**, o mapa das regiões morfoestruturais da Península Ibérica.

A Mina de Neves Corvo encontra-se na extremidade SE (Sudeste), a 40 Km de Aljustrel, de um dos mais importantes anticlinais da Faixa Piritosa Ibérica (FPI), ou seja, o anticlinal Neves Corvo-Rosário cuja orientação é NW-SE (Noroeste-Sudeste). A sequência litológica indica que as estruturas se dividem essencialmente em duas grandes sequências tectono-estratigráficas: a Sequência Autóctone e a Sequência Alóctone - confirmadas recentemente pela presença de goniátites e miospores (Oliveira *et al.*, 1997) e representa um conjunto de formações geológicas que se desenvolvem desde o Devónico Superior ao Carbónico Inferior, observáveis na coluna litoestratigráfica da **Figura 3**.

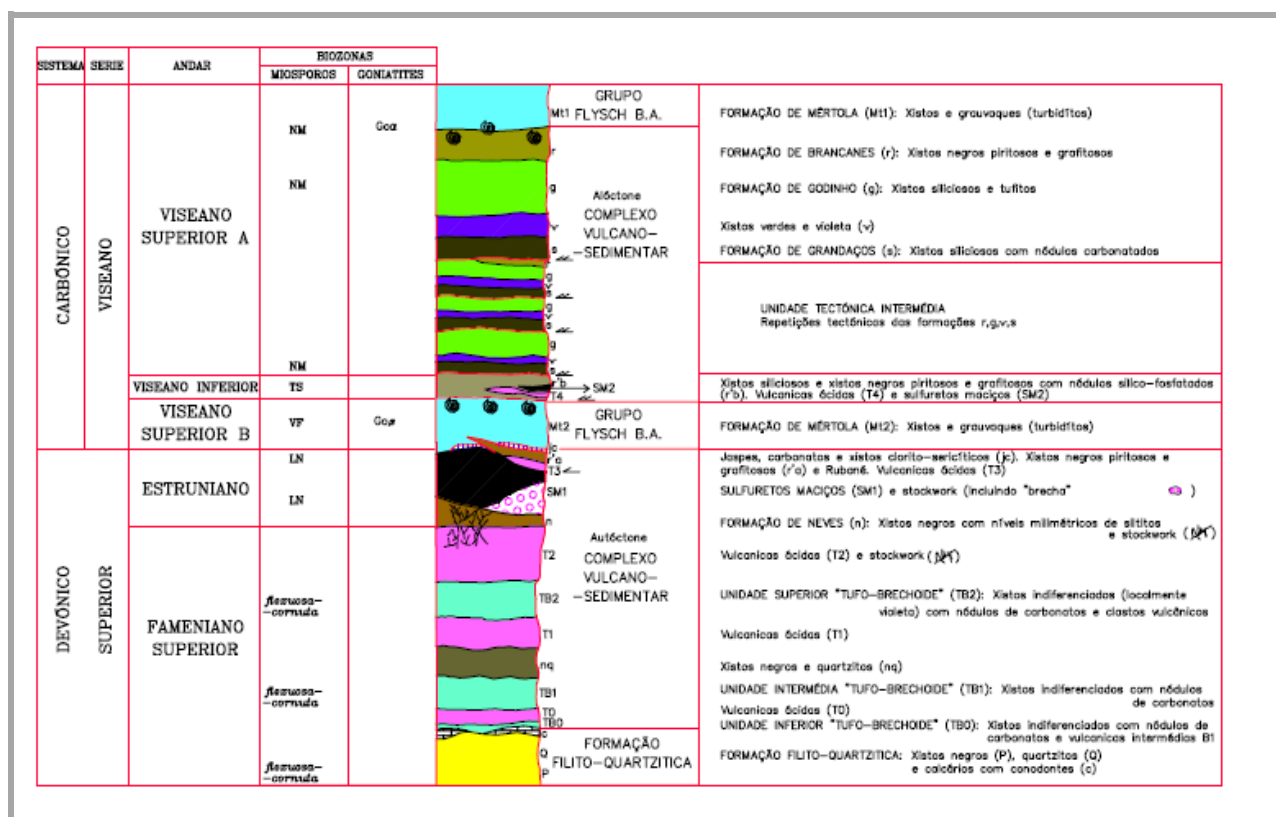


Figura 3: Coluna litoestratigráfica de Neves Corvo (Adaptado de CARVALHO et al., 1993)

A faixa piritosa é dividida em dois sectores. O primeiro, situado a sul, conta de sequências de estruturas mais ou menos enraizadas (parautóctones), o segundo, situado a norte, representa essencialmente um conjunto alóctone, com sequências imbricadas (fora da sequência estratigráfica).

No sector sul, a sequência litoestratigráfica, com menor perturbação, compreende da base para o topo:

- Formação Filito-Quartzítica (PQ) - consta de bancadas metagresosas que podem atingir dezenas de metros de espessura (quartzitos, grauvaques e raros conglomerados) e filitos a topo formando um horizonte metargiloso de cerca de 30 m com nódulos de calcários bioclásticos.
- Formação Vulcano Sedimentar (VS) - constituído por intercalações de episódios vulcânicos e metassedimentos. Regra geral, o primeiro episódio vulcânico V₁ compreende piroclastitos finos e grosseiros e menor percentagem de lavas riolíticas, o segundo (V₂) contém materiais piroclásticos e lavas riolíticas ou riodácicas subordinadas, o terceiro (V₃) é constituído por tufos remobilizados e argilitos siliciosos. Lavas máficas, às vezes, com estrutura em almofada, encontram-se intercaladas entre as unidades vulcânicas V₁ e V₃.

Imediatamente, abaixo dos tufos V₃ encontra-se um horizonte de argilitos púrpura e verde e a associação V₃/argilitos púrpura forma um excelente marcador estratigráfico de extrema importância regional. Abaixo deste marcador os vulcanitos interpenetram-se com argilitos negros (cloríticos), siltitos, jaspes (exalitos), nódulos de óxidos de Fe/Mn, carbonatos e quantidades menores de calcários. Estes sedimentos constituem a série intermédia descrita pelos autores espanhóis.

A espessura das associações vulcano-sedimentares (VS) está estimada entre 100 e 600 m, dependendo da proximidade dos centros vulcânicos.

O sector norte da Faixa Piritosa é limitado a norte e sul por acidentes tangenciais (falhas cavalgantes). Origina complexos vulcano-sedimentares alóctones e parautóctones e sequências repetidas e incompletas que dão lugar a colunas litoestratigráficas complexas.

Na parte portuguesa da Faixa Piritosa, podem distinguir-se as seguintes massas estratiformes de sulfuretos polimetálicos (Goinhas, 1987):

- Região de Alcácer do Sal - Lagoa Salgada
- Região de Ermidas - Caveira e Lousal
- Região de Aljustrel - Feitais e Estação, Gavião, S. João do Deserto, Moinho e Algaes
- Região de Castro Verde - Neves Corvo, Graça e Zambujal
- Região de Mértola - Chança e S. Domingos

Na **Figura 4** encontra-se representada a região mineira de Neves Corvo, com as várias formações, Mértola, Brancanes, Godinho, Xistos Verdes e Violetas, Grandaços e Neves.

Verifica-se uma distribuição preferencial das principais paragéneses dentro dos corpos mineralizados maciços da Faixa Piritosa. Assim, embora haja algumas excepções, o stockwork e minério maciço adjacente é essencialmente rico em calcopirite, concentrando-se este mineral na base d depósito. Blenda e galena estão concentrados na parte superior dos corpos mineralizados, distanciados do stockwork, muito embora, zonas ricas de Cu, Pb e Zn possam estar disseminadas no interior dos sulfuretos maciços. Os depósitos mais importantes são: Lousal, Aljustrel, S. Domingos (esgotado) e Neves Corvo.

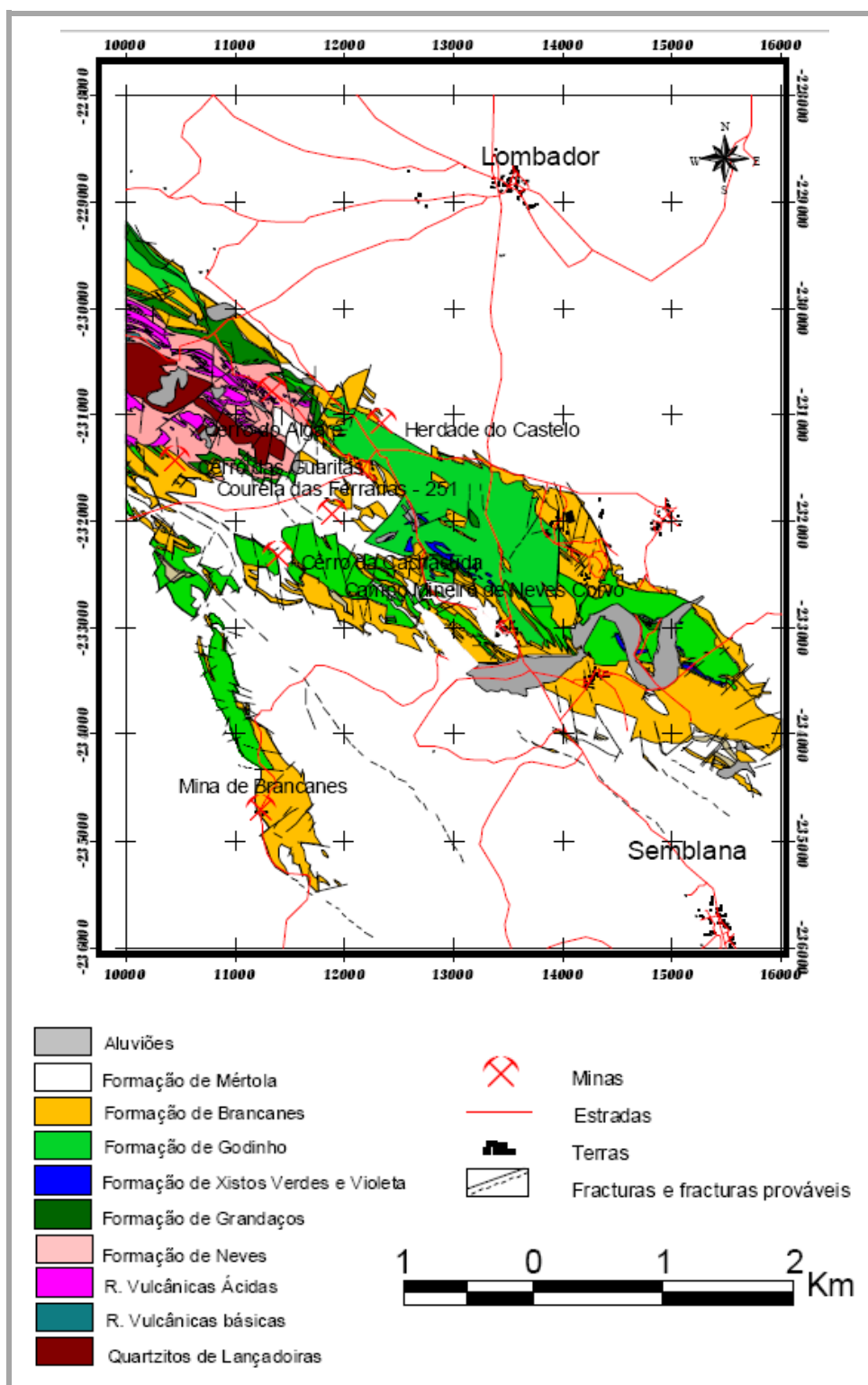


Figura 4: Mapa Geológico da região mineira de Neves Corvo. Digitalizado a partir de Leca et al. (1983)

Os teores médios do minério revelam 1% Cu, 5% Zn, 0,8% Pb e 52 ppm de Ag, sendo dos mais elevados da Faixa Piritosa. Todavia, alguns têm mais de 5% Cu, existindo ainda algum com teor de 7%. Resultados analíticos recentes apontam para teores médios de cobre da ordem dos 8% (Pereira, 2006).

Na **Tabela 1** encontram-se expostos os valores actuais das reservas de minério e o total de recursos minerais do jazigo de Neves Corvo (constituído por cinco massas de sulfuretos maciços: Neves, Corvo, Graça, Zambujal e Lombador).

Tabela 1: Dados Somincor Outubro 2008

Reservas de minério				
	Ton.	% Cu	%Zn	%Pb
Cobre	17.7 M	4.4	0.9	0.2
Zinco	33.5 M	0.4	6.6	1.5
Total Recursos Minerais				
Cobre	23.7 M	4.9	1.0	0.3
Zinco	76.9 M	0.5	5.8	1.4

2 Estado da Arte

Tradicionalmente o aproveitamento do cobre das minas da FPI (Aljustrel, S. Domingos, Lousal, e Caveira) fazia-se por lixiviação com posterior cementação a partir das cinzas da ustulação das pirites.

A partir de 1972 iniciaram-se, em laboratórios estrangeiros, os primeiros estudos com vista à resolução dos problemas tecnológicos ligados à obtenção de concentrados de cobre, chumbo e zinco por processos mineralúrgicos de flutuação por espumas. Esses problemas resultam das granulometrias muito finas em que as diversas fases mineralógicas portadoras daqueles metais ocorrem, da complexidade textural dos seus intercrescimentos e da heterogeneidade da distribuição dos diversos tipos de minérios à escala do jazigo (Gaspar, 1996).

A extracção de um constituinte solúvel de um sólido mediante um solvente chama-se lixiviação, o tema tratado neste trabalho, a lixiviação bacteriana, é uma das variantes da lixiviação, divergindo desta apenas na tecnologia aplicada. A lixiviação e a biolixiviação apareceram como processos alternativos, mais económicos e menos nefastos ao ambiente.

2.1.1 Definição

O processo de biolixiviação é provocado pela catálise que determinados microrganismos exercem durante a dissolução de certos minérios. O microrganismo utiliza o mineral como combustível, captando electrões para a sua sobrevivência. Realizam um trabalho útil, libertando metais e calor, sem necessitar de uma fonte externa de energia ao processo. Neste tipo de processos, não são necessárias altas energias de activação - uma prova disso é o facto das reacções ocorrerem a baixas pressões e temperaturas. Os microrganismos que participam nestas reacções podem converter até 50% da energia libertada em trabalho.

Resumidamente, podemos dizer que o que se passa na biolixiviação, também denominada por lixiviação bacteriana, se pode entender como o ataque e solubilização de um mineral através da acção directa e indirecta de microrganismos distintos, ou seja, os microrganismos utilizam a energia de oxidação dos iões ferrosos, enxofre elementar e dos sulfuretos em benefício do seu metabolismo, tendo como resultado a solubilização dos metais.

2.1.2 Perspectiva histórica

Com a necessidade de responder a questões de natureza económica, tecnológica e ambiental, como por exemplo o esgotamento de reservas de alto teor, custos ascendentes de energia, preocupações com o meio ambiente e controlo de poluição, observa-se um empenho na pesquisa para usar de forma racional as potencialidades dos processos biotecnológicos.

A necessidade de recuperar minérios com teores cada vez mais baixos, à medida que se intensifica a exploração do cobre, é uma evolução sensível nos nossos dias.

O uso de microrganismos como extractores de metais a partir de minérios, remonta ao começo dos anos 50. A primeira biolixiviação relatada foi em Portugal na Mina da Urgeiriça, nos minérios de urânio em 1950/51. Em 1954, Brynes *et al.*, publicaram um trabalho em que descreviam experiências nos quais as bactérias acidófilas do género *Thiobacillus*, isoladas das águas da mina de Bingham Canyon (Kennecott, Estados Unidos), oxidam pirites e sulfuretos de cobre. Estes organismos foram identificados como *Thiobacillus ferrooxidans* e *Thiobacillus thiooxidans* por Bryner e Jameson em 1958, apesar de anteriormente terem sido considerados como a causa principal da aparição de águas ácidas contaminantes nas minas de carvão. Demonstrou-se então que os *T. ferrooxidans* oxidavam o enxofre livre, o ferro ferroso, as pirites, a molibdenite (apesar da presença de piritite) e vários minerais sulfurados de cobre. Estas observações levaram à aceitação da primeira patente neste campo, na qual se reclamava um processo de lixiviação cíclico, empregando bactérias acidófilas oxidantes do ferro. Os autores desta patente eram Zimmerley *et al.* e os direitos foram reservados à Kennecott Copper Co.

A patente cobria a obtenção de metais por lixiviação a partir de sulfuretos metálicos (também óxidos), utilizando um lixiviante de sulfato férrico ácido gerado por “bactérias de forma cilíndrica, capazes de mover-se, não formam esporos, oxidantes do ferro e autotróficas, as quais são tolerantes aos constituintes metálicos que são extraídos”.

Mais tarde também se observou que outras bactérias acidófilas, com uma marcada acção sobre o ferro e o enxofre (e algumas delas termófilas), podiam participar em processos de lixiviação. Como consequência de tudo isto, a patente inicial de Zimmerley levou o registo de uma série de novas patentes, apesar do seu número nunca ter chegado a ser muito relevante.

A prática da lixiviação em minas de cobre, utilizando dissoluções ácidas de sulfato férrico é anterior em 200 anos, ao descobrimento de *Thiobacillus* acidófilos. A primeira aplicação importante de referência, teve lugar em Río Tinto (Huelva, Espanha) e data de 1752 (ITGE, 1991). Naquele tempo, as pilhas de minério eram regadas com soluções ácidas e o

cobre recuperado com o ferro metálico. A crença geral era que a lixiviação praticada no campo, e por isso em ambientes naturais, decorria através de um processo puramente químico, o qual posteriormente foi demonstrado que não era totalmente certo.

Os primeiros trabalhos de Bryner *et al.* mostravam que era possível lixiviar minerais sulfuretados metálicos com ajuda de microrganismos, pois realizaram estudos de lixiviação sobre uma grande variedade de sulfuretos, e desenvolveram métodos para a lixiviação microbiológica de concentrados minerais.

A lixiviação bacteriana à escala comercial é actualmente restrita a minerais pobres de cobre, ouro, urânio e actualmente níquel.

Durante a década de 80, surgiram uma série de processos que propiciaram a expansão ao campo dos minerais refractários de ouro (pirites e arsenopirites), onde os microrganismos cumprem um papel de preparação, por oxidação do mineral, antes do seu tratamento químico convencional. Um facto que apoia o desenvolvimento e eficácia desta nova aplicação é a montagem, desde 1987, de quase uma dezena de novas instalações piloto.

A observação de que as bactérias acidófilas oxidantes do ferro produzem a lixiviação de distintos minerais, levou alguns investigadores a ensaiar o uso de microrganismos heterotróficos e fungos sobre determinados tipo de matérias-primas. Entre os primeiros que examinaram esta possibilidade, encontram-se Perkins e Novielli que estudaram a lixiviação do magnésio a partir dos seus minerais. Houve depois outros autores que atacaram, com ajuda destas bactérias, minerais como as laterites e argilas, para extrair:

- cobre, ferro e ouro;
- minerais contendo disseminações de ouro,
- minerais carbonatados de cobre e
- em rochas ígneas (obtenção de titânio).

A breve história da biolixiviação ensinou-nos que, para que um processo de lixiviação bacteriana seja rentável, deverão ser utilizados equipamentos simples e baratos e fáceis de adquirir, que sejam operados com o mínimo de consumo energético e, por último, decorrer com a velocidade suficiente para que se possa obter grandes quantidades de metal em tempo razoável e com uma economia aceitável.

2.2 Microrganismos

2.2.1 Meios nutritivos e necessidades para o seu crescimento

Todos os sistemas biológicos, desde os organismos unicelulares até ao próprio Homem, necessitam de nutrientes (alimentos) para o seu crescimento e para o normal funcionamento das células. Os nutrientes são substâncias extracelulares que, entrando na célula (depois de passar através da membrana), podem ser utilizadas por esta, para construir o seu material celular e obter energia. Na **Figura 5** está representado o esquema de um microrganismo com os seus diversos organelos.

Quase todas as substâncias e materiais conhecidos podem servir de nutrientes para um microrganismo ou outro. A lista destes materiais inclui desde substâncias normais para o crescimento (proteínas, açúcares e aminos), até aos mais invulgares (borracha, papel, pele, petróleo, monóxido de carbono, ferro e enxofre). Nem todos os organismos são capazes de utilizar todos os nutrientes e nem todos os nutrientes podem ser utilizados por todas as espécies.

As funções principais da membrana celular são a selecção e transporte dos nutrientes à célula, e a eliminação dos produtos residuais procedentes do metabolismo. Alguns compostos entram na célula por difusão, pelo que na maioria dos casos fazem-no por transporte activo. Este transporte consiste na capacidade dos organismos para acumular substâncias dentro da célula, em concentrações bastante elevadas, a partir de um meio externo no qual essas substâncias se encontram em baixa concentração.

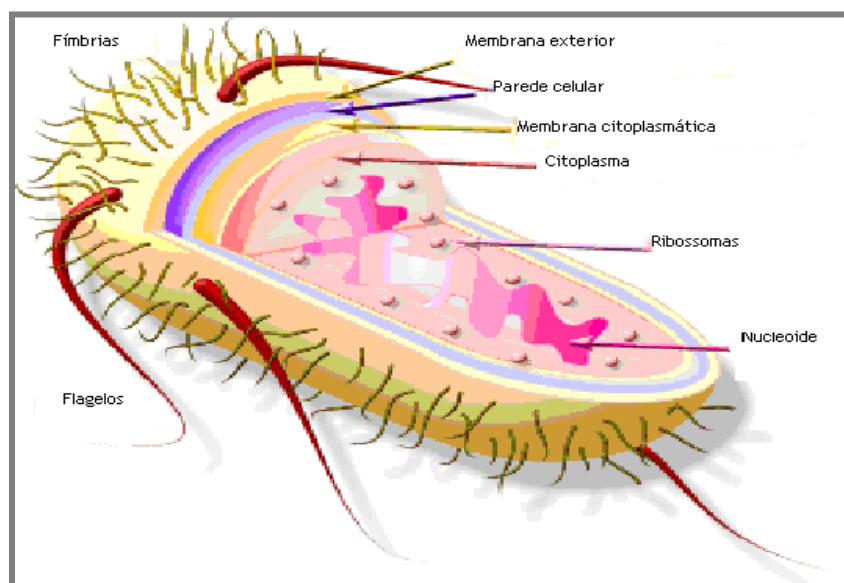


Figura 5: Esquema da constituição de um microrganismo

De todos os organismos vivos, os microrganismos são os mais versáteis e diversificados nas suas exigências nutricionais. Alguns podem crescer exigindo apenas substâncias inorgânicas, enquanto outros estão mais próximos dos organismos superiores nas suas exigências em compostos orgânicos complexos.

De todos os elementos da Tabela Periódica, entre trinta e cinco e quarenta deles são nutrientes essenciais para as bactérias. Apesar da maioria serem metais, existem seis não metais (C, O, H, N, P e S) e dois metais (K, Mg) que sozinhos constituem 95% do peso seco destes microrganismos. Estes oito elementos são denominados macronutrientes, pois é preciso tê-los no meio de crescimento numa concentração superior a 10^{-4} M. Todos os outros elementos denominam-se por micronutrientes ou elementos traço, sendo exigidos em menores quantidades mas funcionalmente também muito importantes. A água representa cerca de 80-90% do peso total das células sendo, por isso, um factor fundamental. Os oito macronutrientes e as suas funções fisiológicas estão reflectidos na **Tabela 2**:

Tabela 2: Macronutrientes essenciais para os microrganismos

Elemento químico	Funções fisiológicas	Concentração requerida, M	% de peso seco da célula
Carbono	Constituintes orgânicos do material celular. Frequentemente fonte de energia.	$>10^{-2}$	50
Azoto	Constituinte das proteínas, ácidos nucleicos e coenzimas.	10^{-3}	14
Hidrogénio	Constituinte do material orgânico celular e da água.	-	8
Oxigénio	Constituinte do material orgânico celular e da água.	-	20
Enxofre	Constituinte das proteínas e de certas coenzimas.	10^{-4}	1
Fósforo	Constituinte dos ácidos nucleicos, fosfolípidos, nucleótidos e de certas coenzimas.	10^{-4} a 10^{-3}	3
Potássio	É o catião inorgânico mais importante na célula e é o cofactor	10^{-4} a 10^{-3}	1
Magnésio	É o cofactor de muitas enzimas, clorofila (micróbios fotossintéticos) e esta presente na parede celular e nas membranas.	10^{-4} a 10^{-3}	0.5

As exigências em carbono, azoto, enxofre e oxigénio não podem ser descritas de uma forma simplista, pois os microrganismos diferem relativamente à forma química específica sob a qual estes elementos podem ser utilizados como nutrientes. O carbono é um dos mais importantes elementos necessários ao crescimento microbiano. Todos os organismos necessitam de carbono, embora os microrganismos sejam extremamente diversificados relativamente ao tipo e número de compostos orgânicos que podem utilizar.

As bactérias podem dividir-se em quatro categorias principais, segundo a fonte de carbono e a forma através da qual cumprem as suas necessidades energéticas. Desta divisão se resume a **Tabela 3**:

Tabela 3: As quatro categorias principais segundo a fonte de carbono e fonte de energia

Categorias nutricionais de organismos numa classificação que combina a natureza das fontes de carbono e energia			
Categorias nutricionais	Fonte de carbono	Fonte de energia	Organismos (exemplos)
Fotoautotrófico	CO ₂	Luz	Algas, bactérias fotossintéticas
Fotoheterotrófico	Composto orgânico	Luz	Bactérias fotossintéticas arqueobactérias halófilas
Quimiolitoautotrófico	CO ₂	Inorgânica	Eubactérias nitrificantes e oxidantes do enxofre
Quimiolitoheterotrófico	Composto orgânico	Inorgânica	Algumas arqueobactérias metanogénicas
Quimiorganoautotrófico	CO ₂	Orgânica	Eubactérias metilotróficas autotróficas
Quimiorganoheterotrófico	Composto orgânico	Orgânica	Fungos, protozoários, a maior parte das eubactérias

As bactérias autotróficas têm dificuldade em crescer apenas sobre materiais inorgânicos, utilizando dióxido de carbono como fonte de carbono e a luz do sol (fotossintéticas) como fonte de energia ou a oxidação de compostos inorgânicos (quimiosintéticas).

As bactérias autotróficas obrigatórias utilizam apenas carbono inorgânico e o seu crescimento inibe-se geralmente na presença de compostos orgânicos. Por outro lado, as autotróficas mixotróficas podem utilizar tanto as fontes orgânicas como inorgânicas de carbono. Todos os organismos autotróficos incorporam CO₂ no seu material celular.

Entre os microrganismos quimiosintéticos, os *Thiobacillus* são importantes ao considerarmos que as bactérias estão envolvidas nos ambientes mineiros. Em particular o

organismo *Thiobacillus ferrooxidans* que é capaz de oxidar sulfuretos e ácido sulfúrico. É também o principal causador da produção de águas ácidas nas minas e em resíduos mineiros.

As bactérias heterotróficas necessitam de compostos orgânicos complexos como fonte principal de carbono, apesar algumas delas usarem CO_2 em pequenas quantidades. A fonte de energia pode ser fotossintética ou quimiosintética. Os heterotróficos quimiosintéticos constituem a grande maioria de bactérias tratadas habitualmente na Microbiologia geral ou aplicada.

Uma cultura é um conjunto de microrganismos que se fez crescer deliberadamente num determinado meio e à escala de laboratório. O meio de cultivo é, por isso, um substrato ou solução nutriente sobre o qual se cultivaram os microrganismos no laboratório.

A composição química dos meios utilizados para o cultivo das bactérias autotróficas é habitualmente bastante simples. Por exemplo, o chamado meio 9K, de Silverman e Lundgren (ITGE, 1991), é muito utilizado nas experiências em que a bactéria *T. ferrooxidans* faz parte, a sua composição está descrita na **Tabela 4**:

Tabela 4: Meio mineral 9K (Silverman e Lundgren, ITGE, 1991)

Meio Mineral 9K	
FeSO_4	9.0 g
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3.0 g
K_2HPO_4	0.5 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5 g
KCl	0.05 g
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.01 g
Água destilada	1000 cm^3

O conhecimento das exigências nutricionais dos microrganismos permite elaborar meios que promovam o seu crescimento em meios de cultura. Os meios utilizados para o cultivo de outros autotróficos são muito semelhantes ao meio mineral 9K, apesar de, para cada caso, na sua composição, os meios de cultura deverão incluir os nutrientes indispensáveis ao organismo em causa, sob forma assimilável. Estes meios, obtidos a partir de substâncias distintas, são conhecidos como meios sintéticos.

No caso dos microrganismos heterotróficos, a diversidade das necessidades nutricionais é muito grande, todos os meios conhecidos recolhidos deram origem a um livro com mais de 1000 páginas (Difco Manual, 1984), onde se indica a sua composição. Por outro lado, muitas das substâncias específicas que são requeridas por determinadas bactérias estão abrangidas por outros manuais.

Quantitativamente, os nutrientes deverão estar presentes em concentrações adequadas e não tóxicas, em tais quantidades que a carência de qualquer um deles não impeça a utilização dos demais.

Para além dos nutrientes requeridos às exigências dos microrganismos, o meio de cultura deve ser estéril, isto é, não deve conter quaisquer organismos vivos. Os micróbios, devido às suas reduzidas dimensões, dispersam-se facilmente. Devemos esterilizar o meio de cultura após a sua preparação, para eliminar os microrganismos contaminantes. É também, necessário ter precauções durante o subsequente manuseamento, a fim de evitar posteriores contaminações durante a manipulação das culturas.

2.2.2 Condições físicas necessárias para o crescimento

Além de proporcionar os nutrientes adequados, também é necessário criar condições físicas que conduzam a um crescimento óptimo do microrganismo, uma vez que normalmente tendem a ser bastante sensíveis a mudanças no meio em que actuam. Os meios de cultura, depois de inoculados, devem ser incubados a temperaturas adequadas. Outras exigências ao crescimento dos microrganismos deverão ser contempladas, tais como a atmosfera gasosa, a temperatura e o pH, como referido anteriormente, que deverão situar-se dentro da gama tolerada pelos diferentes microrganismos.

i. Atmosfera Gasosa

A maioria das bactérias é capaz de viver sob a pressão do oxigénio do ambiente. Contudo, certos organismos são capazes de cumprir com os seus requerimentos de oxigénio a partir de substratos diversos. Os organismos aeróbios necessitam da captação livre de oxigénio, enquanto os anaeróbios crescem apenas quando o oxigénio atmosférico tenha sido eliminado do meio. Entre estes, encontram-se dois grupos: os microaeróbios, os quais têm um papel óptimo em condições aeróbias parciais (menos de 0,1 atmosferas de pressão de oxigénio) e os anaeróbios facultativos que podem crescer tanto em condições aeróbias, como anaeróbias.

ii. Temperatura

Uma vez que todos os processos de crescimento dependem de distintas reacções químicas e que as velocidades destas reacções são influenciadas pela temperatura, o crescimento das bactérias deve estar influenciado por esta variável. A temperatura afecta tanto a velocidade de crescimento, como o número de microrganismos que constituem a cultura, ou seja, a produção de biomassa. As variações de temperatura podem afectar certos processos metabólicos e até mesmo alterar a morfologia da célula.

Utilizam-se três termos para descrever o efeito da temperatura sobre o crescimento, como se observa na **Figura 6**:

- A temperatura óptima, onde o crescimento e a reprodução são máximos.
- A temperatura mínima, que é a mais baixa à qual é possível fazer crescer uma cultura e
- A temperatura máxima que é aquela à qual existe uma inibição devido a interacções não doseadas com o metabolismo do organismo.

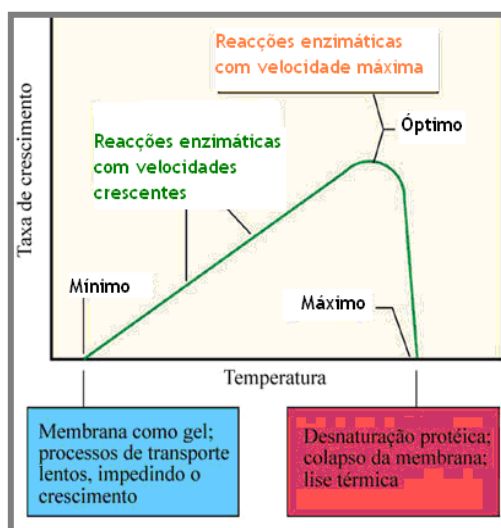


Figura 6: Taxa de crescimento vs. Temperatura

Os microrganismos podem ser divididos em três grupos (ver **Figura 7**), em função da sua resposta à temperatura do meio. Os organismos criófilos ou psicrófilos, toleram temperaturas baixas e inibem-se a temperaturas moderadas. Estes seres vivos encontram-se em lagos de regiões frias, em águas salgadas, nascentes de águas termais e em plantas, quando geladas.

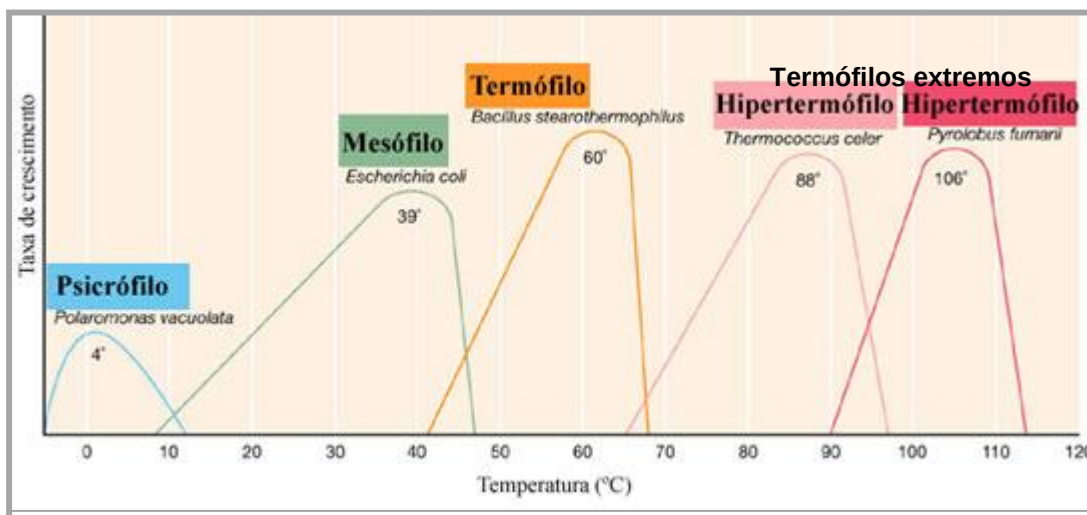


Figura 7: Curva de crescimento característica de diferentes microrganismos

Os organismos mesófilos estão adaptados a temperaturas moderadas e a maioria dos patogénicos incluem-se neste grupo.

Por último, os organismos termófilos encontram-se em habitats como pilhas de estrume, fontes termais e, ocasionalmente, em determinados solos. Dentro deste grupo têm sido isoladas bactérias que são capazes de viver a uma temperatura superior a de 100°C. Dentro da classe dos termófilos, os que são capazes de viver entre 40 e 55°C denominam-se termófilos moderados.

Como regra geral, encontramos sempre algum organismo vivo nos ambientes mais extremos, ou seja, muito altas ou muito baixas temperaturas, distintos valores de pH ou altas salinidades.

iii. Concentração de iões de hidrogénio

Esta variável, em relação a qualquer meio de cultivo, é bastante importante para o crescimento dos organismos. A maioria deles prefere meios com um pH próximo à neutralidade. Contudo, existem naturalmente microrganismos que resistem, sem dificuldade, em meios bastante ácidos ou básicos. De um ponto de vista prático, esta é uma variável que deve ser continuamente controlada durante o desenvolvimento de uma cultura, e, sobretudo naqueles casos que funcionam a temperaturas distantes da temperatura ambiente, o seu valor pode modificar-se de forma apreciável, precisamente afectados pelo calor.

De uma forma geral, as bactérias inibem-se abaixo de um pH de 5,3 e acima de 7,6, contudo, a maioria das bactérias que tomam parte dos processos de biolixiviação são

acidófilas, ou seja, são capazes de viver a valores de pH bastante abaixo dos comentados anteriormente, por exemplo entre 0.5 e 1.0.

2.3 Características dos microrganismos que fazem parte nos processos de biolixiviação

Os microrganismos que fazem parte das transformações de metais são caracterizados, frequentemente, pela sua capacidade única para se desenvolverem em ambientes extremos. Estes habitats podem variar nas condições de temperatura e na presença ou não de determinados nutrientes. Contudo, contêm geralmente quantidades muito elevadas de elementos e compostos metálicos.

Na área mais importante e significativa dentro do processo de enriquecimento biotecnológico de metais está referida a oxidação microbiana de sulfuretos. Os ambientes aquosos associados às descargas das minas e às próprias minas, são caracterizados, quase sempre, pelo seu baixo pH, pelas altas concentrações de metais pesados e, em alguns casos, pelas elevadas temperaturas. Apesar de tudo, nestas condições e nestes meios, existem microrganismos capazes de se desenvolverem e reproduzirem. A **Tabela 5** resume alguns dos mais importantes organismos acidófilos:

Tabela 5: Organismos acidófilos mais importantes

Grupo	Nome	Características fisiológicas
Mesófilos	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	Oxida a Fe^{2+} , S^0 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, U^{4+} , sulfuretos metálicos
	<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	Oxida H_2S , S^0 e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a H_2SO_4 , não oxida a sulfuretos metálicos
	<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	Oxida a Fe^{2+} , mas não a S^0
Termófilos extremos	<i>Sulfolobus acidocaldarius</i>	Oxida a Fe^{2+} e S^0 , reduz Fe^{3+} anaerobicamente
	<i>Acidianus brierleyi</i>	Oxida a Fe^{2+} , S^0 , MoS_2 e CuFeS_2 . Reduz MoS_2 anaerobicamente
	<i>Sulfolobus solfataricus</i>	
Termófilos moderados	<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	Oxida a Fe^{2+} e S^0 , forma endósporos

Estes microrganismos contribuem de uma maneira importante para os processos de lixiviação estática de minerais de cobre e de urânio.

2.3.1 Microrganismos Mesófilos

Estes incluem, pela sua importância, os do género *Thiobacillus* e, mais concretamente, o *T. ferrooxidans* e o *T. thiooxidans*. Além disso, também se faz referência ao denominado *Leptospirillum ferrooxidans*.

Thiobacillus ferrooxidans

Durante muitos anos, pensou-se que era o único organismo importante na lixiviação de minerais. Porém, nos últimos tempos, outros organismos foram sendo descobertos e isolados, reduzindo a projecção do *T. ferrooxidans*. Em qualquer caso, este foi o mais estudado e é, na

actualidade, o mais utilizado na biolixiviação, tendo por isso, uma maior importância económica.

Foi isolado, pela primeira vez, das águas de uma mina de carvão e a sua descoberta foi dada a conhecer por Colmer e Hinkle em 1947.

Fisiologicamente trata-se de uma bactéria Gram negativa, acidófila, mesófila e quimiautotrófica. As células são curtas e formam uma espécie de cilindro de aproximadamente 1-2 μm de comprimento e 0.5 μm de diâmetro. Algumas estirpes possuem flagelos e/ou pili. Este microrganismo, como outros *Thiobacillus*, satisfazem os seus requisitos biosintéticos de carbono utilizando o monóxido de carbono através do ciclo de Calvin e, também, pela carboxilação de distintas substâncias orgânicas, mais ou menos complexas.

As suas necessidades energéticas obtêm-se da oxidação do ião ferroso ou de espécies reduzidas do enxofre. Esta energia utiliza-se na fixação do CO_2 e noutras funções intermédias do metabolismo.

Outro aspecto interessante a considerar é a sua resistência a metais em solução. Em geral, pode dizer-se que os mecanismos de oxidação do ferro e enxofre são insensíveis a altas concentrações de aniões e de catiões metálicos. A oxidação do ião ferroso é possível na presença de altas concentrações de zinco, níquel, cobre, cobalto, manganês e alumínio, enquanto que o urânio e os iões do arsénio, selénio e telúrio são inibidores a concentrações 0.8-3.0 mM (milimolar - 1 milésimo de molar). O molibdato inibe a oxidação do ferro acima dos 0.05 mM, e o mercúrio e a prata são tóxicos a concentrações da ordem dos 0.5mM. Também determinadas concentrações de iões Fe^{2+} e Fe^{3+} inibem a oxidação do próprio ferro e a assimilação do CO_2 (ITGE, 1991).

A resistência das bactérias aos catiões e aniões comentados é um processo no qual tomam parte os plasmídeos da célula. Contudo, este tem sido estudado utilizando microrganismos heterotróficos e muito pouco se conhece sobre a natureza íntima do processo de resistência a metais em bactérias acidófilas oxidantes do ferro. Alguns investigadores estudaram a resistência ao mercúrio introduzindo plasmídeos resistentes ao metal em distintas espécies de *Thiobacillus*. Apesar dos plasmídeos terem sido identificados no genoma da *T. ferrooxidans*, a sua presença não está correlacionada com a resistência ao metal.

Os níveis de tolerância para os iões metálicos dependem de cada estirpe, do estado fisiológico do organismo, da sua história prévia quanto à exposição ao tóxico, das condições ambientais durante a exposição e do método empírico através do qual se determina a tolerância à toxicidade. Estes níveis de tolerância melhoram frequentemente, cultivando os organismos em concentrações cada vez mais altas do ião tóxico. Também é certo que a

tolerância conferida por esta adaptação pode aumentar ou decrescer à tolerância frente a outros terceiros metais.

Quanto ao impacto da toxicidade por iões metálicos na lixiviação bacteriana, é difícil de avaliar. Em ambientes de lixiviação naturais, os catiões metálicos acumulam-se gradualmente em solução e fazem com que as bactérias se tornem progressivamente mais resistentes pelo processo de adaptação espontânea ao meio. Apesar de em alguns casos as concentrações metálicas poderem ser inibitórias, os efeitos tóxicos podem ser melhorados por mudanças da temperatura ambiente e pH, pela precipitação de determinados catiões metálicos tóxicos, devido à formação de complexos metálicos solúveis, pela adsorção de substâncias tóxicas em argila e, em geral, por distintos parâmetros que influenciam o processo.

Não obstante, há aspectos distintos de tipo sinérgico e antagónico entre as espécies metálicas em solução que necessitam ser estudados e avaliados com mais profundidade.

Outro aspecto a considerar do ponto de vista da capacidade do *T. ferrooxidans* para participar nos processos de biolixiviação e que se sobrepõe à anterior adaptação a meios mais ou menos tóxicos, é a diversidade fisiológica entre espécies distintas. Assim, por exemplo, estudos sobre o ADN têm permitido classificar estas bactérias em sete grupos diferentes. Entre eles, os membros de dois desses grupos não são capazes de oxidar o enxofre. Isto significa que diferentes estirpes de *T. ferrooxidans* cultivadas em diferentes substratos minerais têm importantes diferenças na sua capacidade de filtrar diversas matérias-primas. A forma de diferenciar estas estirpes é através do DNA e da análise do seu conteúdo em guanina e citosina (G+C). Contudo, os dados actuais em relação a esta informação genética são reduzidos devido, sobretudo, à impossibilidade de dispor de culturas puras.

A isto une-se a facilidade de contaminação das culturas de *T. ferrooxidans* com outros organismos acidófilos e heterotróficos. Como consequência, foi atribuído no passado, a etiqueta de heterotrófica facultativa a este tipo de bactéria, que hoje se sabe não ser verdade.

A **Tabela 6** serve para resumir as características deste microrganismo:

Tabela 6: Características *Thiobacillus ferrooxidans*

Características	<i>T. ferrooxidans</i>
Tamanho (μm) e forma da célula	0.3-0.5 $\times$ 1.0-1.7 Cilíndricas
Parede celular	Gram negativo
Flagelos	+
Pili	+
Grânulos intracelulares:	
Grânulos polifosfatos	+
Enxofre	+
Carboxissomas	+
Fonte de energia para o crescimento:	
S^0	+
Tiosulfato	+
Tetracionato	+
Fe^{2+}	+
U^{4+}	+
Cu^+	+
Se^{2+}	+
Sulfuretos	+
Faixa de pH (ótimo)	1.2-6.0 (2.0-2.8)
Fontes de azoto	NH_4^+
Relação com o oxigénio	Estritamente aeróbia
Temperatura (ótima), $^{\circ}\text{C}$	5-40 (28-35)
Conteúdo de DNA G+C, moles %	55.0-57.4

2.3.2 Microrganismos termófilos moderados

Le Roux *et al.* foram os primeiros, em 1977, a expressar a existência de organismos acidófilos e ao mesmo tempo, termófilos moderados, capazes de oxidar pirite a 55°C. Estas bactérias também oxidam o ferro ferroso e catalisam a lixiviação de metais. Foram isoladas a partir de sistemas de lixiviação de cobre. Golovacheva e Karavaiko propuseram o nome de *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, contudo, muitos dos organismos isolados não oxidavam o enxofre.

Os primeiros estudos sugeriram que estas bactérias requeriam extracto de levedura para crescer sobre Fe^{2+} ou sobre pirite. Mais tarde, descobriu-se que o extracto de levedura poderia ser substituído por outros meios orgânicos, os quais juntamente com compostos reduzidos de enxofre, como sulfureto de níquel, pirite, tetrationato ou tiosulfato, eram um excelente meio para o seu crescimento. Apesar de estes microrganismos parecerem necessitar de fontes reduzidas, tanto de carbono como de enxofre para a sua biossíntese, estudos recentes têm mostrado que essa segunda fonte, não é necessária para todas as estirpes destes termófilos moderados.

Sabe-se que as bactérias termófilas facultativas que oxidam o ferro utilizam o CO_2 como fonte de carbono. O crescimento autotrófo, com Fe^{2+} como fonte de energia e o ião tetrationato como fonte de enxofre para a biossíntese, está favorecido quando a atmosfera entra em contacto com o cultivo é completada com 1-10% de CO_2 . Outros autores defendem que alguns destes organismos têm um metabolismo mixotrófico, pois a assimilação do carbono pode ocorrer tanto a partir do CO_2 , como por assimilação directa do carbono de diversos açúcares.

Por último, na **Tabela 7** reconhecem-se e resumem-se as características fundamentais do género *Sulfobacillus*:

Tabela 7: Características de microrganismos do género *Sulfobacillus*

<i>Sulfobacillus</i>	
Tamanho (μm) e forma das células	0.6-0.8 $\times$ 1.0-3.0 Cilíndricas
Parede da célula	Gram positiva
Pili	+
Formação de esporos	+
Grânulos intercelulares	
Fonte de energia quimiolitotrófica:	
Sulfuretos	+
S^0	+
Fe^{2+}	+
Fonte de energia heterótrofa	Extracto de levedura, glicose, sacarose, glutamato
Fontes de azoto	NH_4^+
Faixa de pH (ótimo)	1.1-5.0 (1.7-2.4)
Faixa de temperatura (ótima), $^{\circ}\text{C}$	20-60 (50-55)
Relação com O_2	Estritamente aeróbia
Conteúdo de DNA G+C, moles %	47.2

2.3.3 Microrganismos termófilos extremos

Responsáveis pelo controlo de lixiviação em eiras ou pilhas detectaram em determinadas áreas, dentro das mesmas, temperaturas bem acima das do ambiente, tendo sido recolhidos dados na literatura de casos em que eles foram capazes de detectar até 80°C (Brierley, 1978). Apesar das temperaturas altas favorecerem a cinética de dissolução dos metais, têm um efeito bastante negativo sobre a actividade dos microrganismos mesófilos. Em qualquer caso, a descoberta de bactérias termófilas capazes de oxidar também espécies reduzidas do enxofre e do ferro, foi recebida com alguma expectativa, precisamente porque estes organismos podem aumentar sensivelmente a extracção de metais a temperaturas, em certos casos elevadas, em que têm lugar estas operações.

Estudos realizados em meados dos anos 60, no Parque Nacional de Yellowstone (Wyoming, Estados Unidos), provaram a existências de microrganismos capazes de crescer a temperaturas de 75-80 °C e a valores de pH entre 2 e 3. O primeiro termófilo extremo foi isolado por Brierley, no Parque Nacional, a partir de águas ácidas termais. O resultado do seu estudo foi publicado em 1966.

O microrganismo oxida o ferro e enxofre reduzidos de uma forma similar aos do *Thiobacillus*, mas é um termófilo limite, requerendo um intervalo de temperaturas entre 40 e 70 °C para o seu crescimento, o qual é favorecido completando o meio com enxofre, com ferro e com uma pequena quantidade de extracto de levedura. Estudos posteriores aos iniciais de Brierley demonstraram que o organismo era mixotrófico. Morfologicamente, o organismo é diferente do *Thiobacillus*, carecendo de uma parede celular rígida e tem forma esférica.

Provavelmente este microrganismo trata-se de uma estirpe do termófilo acidófilo, *Sulfolobus acidocaldarius*, descrito por Breck et al. em 1972. Os *Sulfolobus* oxidam o enxofre a temperaturas entre os 55 e 80 °C a um pH entre 0.9 e 5.8 e podem ser isolados tanto como autotroficamente (sobre enxofre), como heterotroficamente (sobre extracto de levedura), de locais como solos ácidos e fontes termais. Estes termófilos são irregulares na sua esfericidade, aparecendo alguns lóbulos sobre a superfície celular.

Especulou-se que a capacidade deste organismo sobreviver em ambientes extremos, depende se tem a superfície carregada, da estabilização de lipoproteínas por catiões divalentes, de uma especial interacção estabilizante entre toda a célula e a membrana celular e na ausência de peptídeos.

Este último factor é muito importante, uma vez que considera-se a presença destes compostos como um meio estabilizador da parede celular. Vários dos peptídeos dos *Sulfolobus*

são únicos e apenas aparecem nestas bactérias. Propôs-se que a resistência à temperatura é causada pelas grandes cadeias de isopropanol que possuem e a resistência à acidez dos lípidos.

Reproduzem-se por divisão binária e em algumas ocasiões observaram-se pili.

Além do *S. acidocaldarius* isolaram-se outros *Sulfolobus* como o *S. solfataricus* e o *S. brierleyi*, apesar dos estudos microbiológicos recentes incluem este último organismo no género *Acidianus*. Deste mesmo género conhece-se outro organismo denominado *A. infernus*.

As características fundamentais de todos eles resumem-se na **Tabela 8**:

Tabela 8: Característica microrganismos do género *Sulfolobus*

<i>Características</i>	<i>Sulfolobus acidocaldarius</i>	<i>Sulfolobus sulfataricus</i>	<i>Sulfolobus Brierleyi</i>
Tamanho (μm) e forma das células	0.8-1.0 Esférica	0.8-2.0 Esférica	1.0-1.5 Esférica
Parede da célula.	Gram negativo		
Estrutura	Subunidades de glicoproteínas		
Pili	-	-	-
Fonte de energia quimiolitotrófica:			
- sulfuretos minerais	-	-	+
- S^0	+	+	+
- Fe^{2+}	-	+	+
Fonte de energia heterotrófica	Extracto de levedura Tryptona Peptona Glutamina Etc	Extracto de levedura Glicose Xilose Lactose Maltose Etc.	Extracto de levedura Sacarose Lactose Tryptona Extracto de carne Ect.
Faixa de pH (óptimo)	1.0-5.9 (2.0-3.0)	(3.0-5.0)	(1.5-2.0)
Faixa de temperatura (óptima), $^{\circ}\text{C}$	55-80 (70)	50-89 (75-87)	45-75 (70)
Relação com o O_2	Aeróbia	Aeróbia	Aeróbia
Conteúdo de DNA G+C, moles %	34.0-39.0	34.0-39.0	34.0-39.0

Por último, deve ser comentado que estes termófilos extremos ainda não foram empregues à escala industrial, apesar dos estudos de laboratório em reactores agitados

estarem a dar bons rendimentos, com cinéticas de lixiviação apreciáveis no ataque dos sulfuretos. Estes bons resultados estão baseados também numa cinética muito favorável, a estas temperaturas, das reacções químicas provocadas pelos reagentes produzidos pelas bactérias no seu metabolismo.

2.3.4 Microrganismos heterotróficos

Nos ambientes naturais é possível encontrar frequentemente microrganismos distintos, também acidófilos mas heterotróficos, que geralmente se encontram associados com os *Thiobacillus*. No entanto, a atenção prestada a estas bactérias tem sido muito reduzida, apesar que actualmente se tem a certeza de que o conhecimento das interacções entre microrganismos autotróficos e heterotróficos, nos ambientes de lixiviação, é muito importante no momento de determinar os factores que condicionam a solubilidade dos metais. O papel destes organismos é incerto quando actuam na presença de *Thiobacillus*, mas, no entanto, tem sido sugerido a sua importância, mesmo que indirecta, na destruição de certos compostos orgânicos prejudiciais para o desenvolvimento dos autotróficos.

A partir de outro ponto de vista, e considerando a acção directa de microrganismos heterótrofos sobre distintos minerais, Torma e Bosecker (ITGE, 1991) fazem um breve, mas significativo resumo do conhecido, até este momento, neste campo. Estes autores defendem que este tipo de microrganismo (geralmente bactérias e fungos) contribui para a degradação directa de rochas e minerais. Frequentemente, a extracção do metal produz-se por agentes quelantes e complexos, e por ácidos orgânicos, mais ou menos fortes, que se produzem pela acção metabólica do organismo. Por exemplo, o ouro é solubilizado por várias espécies de *Bacillus*, assim como por *Pseudomonas fluorescens*, *Serratia marcescens* ou *Agrobacterium tumefaciens*. Noutros casos, há heterotrófos capazes de oxidar compostos de ferro e enxofre ou de atacar minerais de cobre, níquel e urânio.

Outro campo importante, no seguimento de o que se disse no parágrafo anterior, é o da alteração e degradação de aluminossilicatos em rochas antigas até com $2 \cdot 10^9$ anos. Assim, por exemplo, é possível extrair Al, Fe, Mg, Ti e Si a partir dessas rochas, utilizando distintas espécies de fungos como *Penicillium*. Este organismo cresce sobre açúcares e liberta ácido cítrico que contribui para a degradação dos aluminossilicatos da rocha e serve como um agente complexo dos minerais libertos.

A decomposição e solubilização dos minerais silicatados por microrganismos pode ter lugar, principalmente através de três vias:

- 1) o organismo acumula silício no interior do seu material celular;
- 2) o organismo liberta silício como ácido silício livre;

3) o organismo assimila silício, passando este a formar parte da sua estrutura celular.

Os microrganismos heterotróficos envolvidos na degradação de minerais, podem caracterizar-se pela sua capacidade de resistência e da sua aptidão para sobreviver sob condições muito diversas. No entanto, para podermos aproveitá-los nos processos de biolixiviação necessita-se de um conhecimento muito mais profundo dos mesmos, sobretudo, a nível bioquímico, para perceber assim os caminhos e mecanismos das reacções implicadas nos seus processos metabólicos complexos. Este desconhecimento faz com que também estes organismos estejam bastante longe de poderem ser utilizados à escala industrial.

2.4 Mecanismos de actuação dos microrganismos

Sempre existiu, e hoje continua a existir, uma grande controvérsia em relação ao verdadeiro papel dos microrganismos na biolixiviação. Muitos investigadores sustentam a ideia de que a bactéria sozinha participa de uma forma indirecta na oxidação dos sulfuretos através da formação do oxidante, o Fe^{3+} . Outros sugerem que as bactérias estão envolvidas no processo de uma maneira muito mais directa. Também é certo, que os estudos que se realizaram para clarificar esta questão se depararam com uma enorme dificuldade na observação das bactérias quimiolitotróficas. A maioria da informação obtém-se pelo consumo de oxigénio durante a oxidação do ferro e pelo controlo do metal que passa para a solução. Apenas nos últimos anos, os investigadores observaram directamente a superfície dos minerais e procuraram saber se as bactérias se fixam ao sólido ou não, questão sobre a qual, existe grande controvérsia.

Desta maneira, nos parágrafos seguintes estudam-se ambos os mecanismos: o directo e o indirecto.

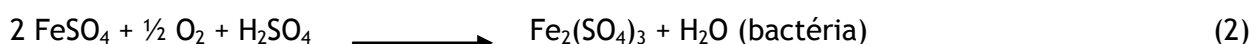
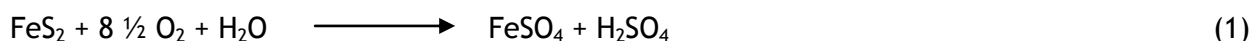
2.4.1 Mecanismo directo

Há pelo menos dois papéis distintos desempenhados pelas bactérias na solubilização dos minerais. O primeiro refere-se ao ciclo ferroso-férrico (mecanismo indirecto), e o outro envolve o contacto físico do organismo com os cristais dos sulfuretos insolúveis e é independente do ciclo ferroso-férrico. Alguns microrganismos são capazes de efectuar um ataque oxidante directo dos sulfuretos metálicos.

A microscopia electrónica com varrimento evidenciou que numerosas bactérias entram em contacto com as superfícies minerais em solução em que existam os nutrientes necessários. A investigação mostrou que as bactérias dissolvem a superfície dos sulfuretos a partir dum contacto directo com a sua célula.

Muitos dos aspectos do ataque bacteriano directo à superfície mineral são ainda desconhecidos. O envolvimento microbiano é influenciado pela natureza química quer pela fase aquosa, quer da fase sólida cristalina. A sua ligação preferencial à superfície dos sulfuretos relativamente aos outros minerais deve-se a que estas regiões constituem uma fonte de abastecimento de energia para a bactéria. O contacto e a oxidação dos sulfuretos traduzem-se numa corrosão artificial cuja extensão depende da orientação do mineral. Podem também ser produzidos metabolitos que auxiliam a dissolução das superfícies minerais. Estas substâncias podem actuar por (a) oxidação do Fe^{2+} , (b) solubilização do enxofre molecular da superfície dos cristais e (c) ataque directo na superfície dos sulfuretos.

A ligação das bactérias à superfície da pirite (FeS_2) e da calcopirite (CuFeS_2) é seguida de reacções biológicas. Pensa-se que, para a pirite, ocorrem as seguintes reacções:



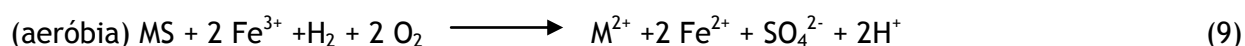
As reacções com a calcopirite são:



Apesar da acção catalítica das bactérias nestas reacções ser geralmente aceite, o contacto entre a bactéria e a superfície mineral não é obrigatório na lixiviação da pirite e da calcopirite (Fiúza, 2001).

2.4.2 Mecanismo indirecto

O papel das bactérias no mecanismo de lixiviação indirecta é o da re-oxidação do ião ferroso a férrico, e do enxofre elementar a ácido sulfúrico.



Existe, portanto, um processo cíclico que envolve duas etapas: a interacção química do ião férrico com o sulfureto metálico e a regeneração do ião férrico pelas bactérias (Fiúza, 2001).

2.4.3 Mecanismo electroquímico. Papel dos microrganismos

O ataque de um mineral pode ser catalogado como físico, químico ou electroquímico, jogando sempre um papel importante na natureza cristalina do sólido, o seu estado de divisão, os seus defeitos estruturais e muitos outros factores.

Na lixiviação de sulfuretos, o mecanismo electroquímico é o mais importante, este mecanismo difere do físico e do químico nos seguintes pontos (ITGE, 1991):

- 1) O sólido é um condutor ou semi-condutor, como no caso dos sulfuretos;
- 2) Há uma transferência de electrões desde a fase sólida até as espécies reagentes, ou seja, o processo é executado através de um par redox, e no qual os iões ou moléculas em solução se difundem até à superfície do sólido onde interagem com os electrões.
- 3) Os sólidos dissolvem-se em certos pontos localizados, enquanto que a transferência electrónica tem lugar noutros pontos distintos e separados dos primeiros;
- 4) As reacções de oxidação e redução têm lugar simultaneamente, mas cada uma tem as suas próprias características quanto ao mecanismo de controlo (químico ou à sua difusibilidade);
- 5) A velocidade de dissolução é uma função complexa da concentração dos reagentes;
- 6) A cinética destas reacções é influenciada pela própria estrutura cristalina do sólido e pela presença dos defeitos na rede. Neste sentido, são importantes as impurezas na solução sólida (que modificam a condutividade do sólido), a presença de diferentes fases minerais (que provocam a formação de pares galvânicos) e a presença de diferentes iões em solução (que modificam, ao fixar-se superficialmente no sólido, o seu comportamento electroquímico).

Em qualquer caso, os sulfuretos são, na maioria dos casos, sólidos semi-condutores e podem ser lixiviados na presença de um oxidante como o oxigénio dissolvido em água. A reacção pode representar-se como esquematizado na **Figura 8**:

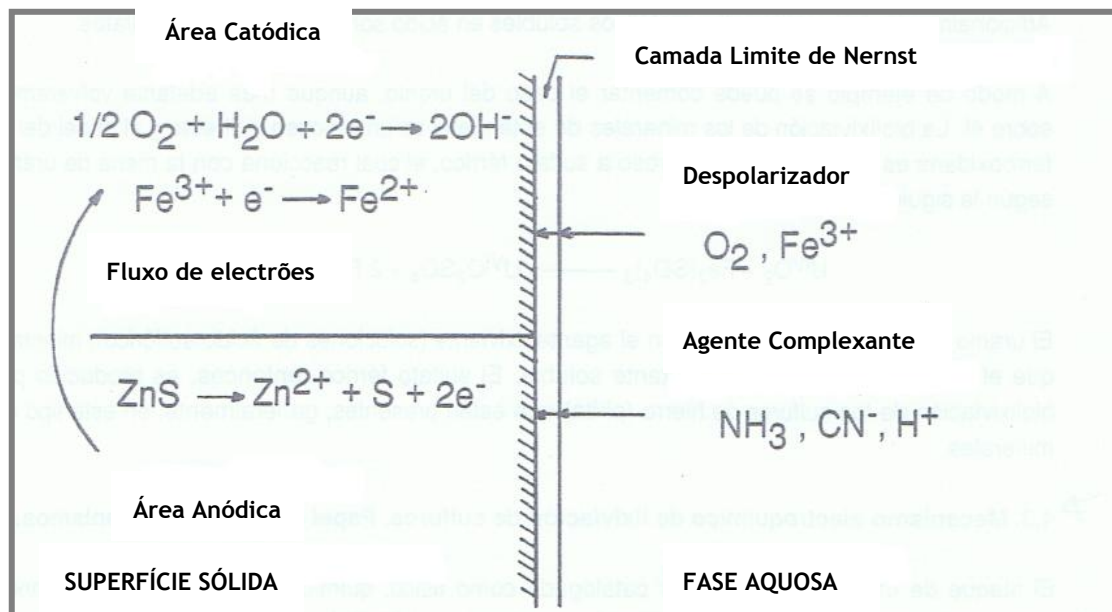


Figura 8: Representação esquemática do mecanismo electroquímico da lixiviação de sulfuretos Instituto Tecnológico GeoMineiro de Espanha (ITGE), (Mineria Química, 1991)

O oxigénio é adsorvido sobre a superfície do sulfureto, onde tem lugar a transferência electrónica através da seguinte semi-reacção catódica:



Ao mesmo tempo, o sólido oxida-se por anodização através da seguinte semi-reacção, tendo em conta que M representa o metal:



Com este, o sulfureto de enxofre passa a estado elementar, apesar da oxidação pode levar até ao ião sulfato:



Portanto a reacção global será:



Um feito importante, a ter em conta é que a cinética destes processos depende da transferência electrónica entre os lugares anódicos e catódicos, sobre o sólido e através do

mesmo. Desta maneira, qualquer acção que consiga modificar a condutividade do sulfureto, pode influir decisivamente na cinética do processo. Este é o caso de existirem impurezas nos sulfuretos metálicos que ao incorporarem-se nos mesmos, em solução sólida, podem modificar de forma importante a sua condutividade.

Noutra ordem de ideias, cada sulfureto tem um determinado potencial de repouso, o qual se define como o potencial assumido por um eléctrodo, de um determinado sulfureto, em contacto com uma solução aquosa, frente a um eléctrodo de referência, sem que haja passagem de corrente pelo circuito. Desta maneira, cada sulfureto em contacto com um determinado meio aquoso tem um determinado potencial de repouso. Estes valores têm sido calculados experimentalmente e, por exemplo, Majima (1969) lista esses valores segundo o meio de contacto com o sulfureto (ver **Tabela 9**):

Tabela 9: Potenciais de repouso de sulfuretos em contacto com soluções de ácido fortes

<i>Sulfureto</i>	<i>Solução</i>	<i>Temperatura, °C</i>	<i>Potencial de repouso, V</i>
Pirite (FeS ₂)	1 M H ₂ SO ₄	25	+0.63
Pirite	1 M HClO ₄	25	+0.62
Calcopirite (CuFeS ₂)	1 M HClO ₄	25	+0.53
Cu ₂ S	100g/l H ₂ SO ₄	20	+0.442
CuS	1 M HClO ₄	25	+0.42
Galena (PbS)	100g/l H ₂ SO ₄	20	+0.284
Galena	1 M HClO ₄	25	+0.24
Galena	1 M HClO ₄	25	+0.23
Galena	1 M ClH	25	+0.29
Galena	1 M ClH	25	+0.04
PbS (fundido)	100g/l H ₂ SO ₄	20	+0.036
PbS (sob pressão)	100g/l H ₂ SO ₄	20	-0.032
Esfarelite (ZnS)	100g/l H ₂ SO ₄	20	-0.242
FeS (fundido)	100g/l H ₂ SO ₄	20	-0.283

Então, demonstrou-se que quando dois ou mais sulfuretos minerais se encontram em contacto, o que tem um potencial de repouso mais alto pode actuar de modo catódico, enquanto o que tem mais baixo actuará de modo anódico. O resultado final é que, por exemplo, quando o sulfureto de zinco (potencial de repouso de -0.24 V) se encontra em contacto com o sulfureto de cobre (I) (potencia de repouso de +0.44 V), em presença de uma solução com 100 g/l de H₂SO₄, o primeiro dissolver-se-á mais rapidamente do que quando o segundo está ausente. De uma forma parecida, a pirite, demonstrou-se que facilita a oxidação dos sulfuretos: PbS, ZnS e CuFeS₂, enquanto que os mesmos minerais retardam a dissolução daquela. Um mecanismo deste tipo esquematiza-se tal como na Figura 9:

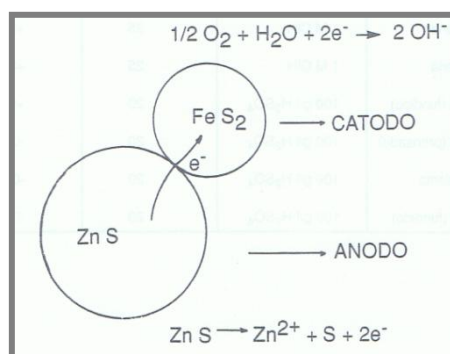


Figura 9: Dissolução da esfarelite (ZnS) por formação de um par galvânico com a pirite, ITGE Mineria Química (1991).

Isto explica, também, que os minerais de diferentes lugares podem comportar-se de forma tão distinta, apesar da sua composição química ser parecida, a sua composição mineralógica influi decisivamente no processo de lixiviação.

Em qualquer caso, muitas das reacções oxidantes de dissolução de sulfuretos que têm sido comentados, decorrem com cinéticas muito lentas, podendo ser aceleradas apreciavelmente pela adição à solução dos iões catalisadores adequados, como foi sugerido já há bastantes anos por Björling (ITGE, 1991). É evidente que o facto é que tais iões podem exercer uma importante acção sobre as velocidades das reacções de oxidação-redução, tanto homogénea como heterogéneas, que ocorrem durante a lixiviação, sobretudo, de sulfuretos e que afectam tanto a velocidade da reacção, como a natureza dos produtos da mesma.

A actuação destes iões catalisadores do processo aponta em duas direcções distintas:

- Os cristais do sulfureto mineral devem ser activados pela incorporação dos iões catalisadores, em lugar do metal formador do sulfureto, nas camadas superficiais de rede deste;

- O catalisador deve ser capaz de formar um par redox que participe em alguma das reacções químicas entre o sulfureto e o oxidante.

As três possíveis acções para melhorar o ataque dos sulfuretos são:

- Influência das impurezas na solução sólida,
- Formação de pares galvânicos
- Presença de iões catalisadores em solução,

Estas acções foram, apesar de não muito amplamente, desenvolvidos em sistemas aquosos, na ausência de bactérias. Apenas existem uns quantos trabalhos na presença de organismos tanto mesófilos, como termófilos. Trata-se pois de um campo sobre o qual se desconhecem bastantes aspectos e que é necessário abordar pela importância que tem para o futuro da biolixiviação.

A informação de que se dispõe está restrita ao final dos anos 70 e aos anos 80 e apenas três ou quatro grupos de trabalho. Tanto na presença como na ausência de bactérias, o conhecimento dos mecanismos do processo é bastante complexo, devido às limitações das técnicas experimentais que permitem a investigação das células galvânicas em pontos concretos do sólido. Em qualquer caso, estas dificuldades são muito mais importantes num meio inoculado, pelo factor adicional de complexidade que introduz ao meio biológico.

Os distintos investigadores que trabalharam tendo em conta, simultaneamente, o efeito de pares galvânicos e das bactérias, coincidem em aceitar o que em 1978 indicava Berry (ITGE, 1991) no sentido em que estas últimas aceleravam através de mecanismos indirectos, a conversão galvânica dos sulfuretos com um potencial de repouso negativo, pois, por exemplo, oxidam o ião ferroso a férrico (com que regenera o lixiviante) ou solubilizam o enxofre elementar formado sobre os sólidos (com que melhora a cinética do processo). Num trabalho de investigação, Natarajan *et al.*, em 1986 (ITGE, 1991) resumem as interacções entre bactéria e mineral, na biolixiviação de sulfuretos complexos, abundando o mecanismo anteriormente comentado e ilustrando-o através do esquema da **Figura 10**:

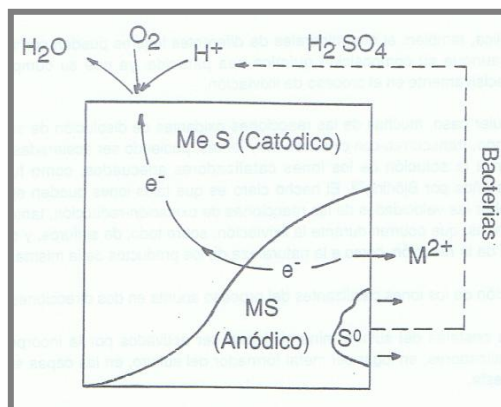


Figura 10: Actuação das bactérias no mecanismo electroquímico de dissolução de sulfuretos ,
ITGE Minería Química (1991)

Este autor, Natarajan (ITGE, 1991), publicou, juntamente com outros investigadores, outros trabalhos em relação às interacções galvânicas entre ZnS e CuS e as interacções num sistema mais complexo de sulfuretos de cobre, de ferro e de níquel, destacando sempre a importância dos pares galvânicos e das bactérias nos rendimentos e na velocidade de lixiviação.

Murr e Mehta publicaram durante os anos 1982 e 1983, diversos trabalhos relacionados com estes temas. Trabalharam sempre na presença de bactérias e com pares binários e ternários formados por alguns ou vários dos seguintes sulfuretos: esfarelite, calcopirite e pirite. Os resultados experimentais, com bases sólidas, foram comprovados atacando amostras que posteriormente eram observadas ao microscópio electrónico.

Neste sentido também trabalhou Groudev, que demonstrou a relação entre os potenciais em repouso dos sulfuretos, os potenciais oxidantes das dissoluções e as velocidades de reacção. Tudo isto na presença de bactérias.

2.5 Factores que afectam a actividade bacteriana durante a biolixiviação

Conhece-se bastante, apesar de não ser suficiente, sobre os mecanismos de actuação das bactérias e também se tem avançado muito nas investigações sobre a possibilidade de utilizar microrganismos de uma maneira intensiva e à escala industrial. Neste sentido, são muito importantes os factores, tanto de tipo físico como químico, que influenciam a actuação das bactérias. Nas secções seguintes dá-se uma visão geral dos mais importantes.

2.5.1 Tolerância aos metais

As bactérias oxidantes do ferro, como a *T. ferrooxidans*, têm uma tolerância notavelmente alta aos metais em comparação com a maioria dos outros microrganismos. Deve-se mencionar aqui, que esta tolerância depende claramente de cada estirpe, apesar destes dados serem pouco conhecidos e escassos.

O *T. ferrooxidans* tolera concentrações da seguinte ordem: 0,37 M de Al, 0,15 M de Zn, 0,17 M de Co, 0,17 M de Ni, 0,18 M de Mn e 0,16 M (10 g/l) de Cu. No entanto, como já foi mencionado anteriormente, a prata e aniões de metais como Se, Te e As são inibidores a concentrações entre 50 e 100 mg/l. O mercúrio (Hg^{2+}) é tóxico a concentrações superiores a $5 \cdot 10^{-4}$ mM, apesar que em alguns ensaios em que foi utilizado como esterilizador do meio de lixiviação, com concentrações da ordem dos 0.5 mM e após alguns dias, o metal desaparece da solução sendo fixado no sólido e perdendo assim o seu carácter tóxico.

Outro facto significativo é que na presença de metais, *T. ferrooxidans* tem um período prévio de adaptação (“lag period”) antes da sua actividade normal. Interpretou-se este período como um tempo no qual se produz uma selecção entre os organismos, actuando finalmente apenas nas células que são capazes de sobreviver.

Outros estudos sobre *T. ferrooxidans* na presença de Cu, Ni e ião uranilo em concentrações de apenas 1 M, demonstraram que estes metais inibem tanto a oxidação do ferro, como a fixação do CO_2 , conclui-se então que estes metais podem afectar as enzimas e/ou a produção de ATP. Normalmente, a toxicidade habitualmente diminui conforme o pH diminui ao alterar-se os sistemas de interacção microrganismo/metal.

Um facto que é desconhecido, é se a toxicidade metálica é um factor importante nos sistemas naturais de lixiviação, como minas e pilhas. Neste sentido é muito provável que em largos períodos de tempo, a adaptação ou selecção produziram estirpes tolerantes a tais condições.

2.5.2 pH e Potencial Redox

A oxidação biológica do ião ferroso e dos sulfuretos metálicos depende de movimentos de prótons e de electrões, portanto, pH e Eh têm um efeito definitivo sobre o seu metabolismo.

As bactérias oxidantes do ferro, como o *T. ferrooxidans*, não crescem sobre o Fe^{2+} a pH superior a 3, apesar uma vez o crescimento se inicie, o pH pode incrementar-se até 5, mais ou menos, sem que se iniba o crescimento da bactéria. Alguns autores sugerem que valores mais altos podem afectar a fixação da bactéria ao sólido por alteração superficial da célula. Os valores óptimos de pH dependem da fonte de energia, pois para o caso dos sulfuretos mais comuns e do Fe^{2+} anda à volta dos 2,3 e 2,5, a estes valores, o período inicial de acomodação habitualmente tende a ser mínimo, as velocidades de oxidação do substrato mais rápidas e a extracção de metais maior.

Considerando o pH, a bactéria *T. thiooxidans* é mais resistente que a *T. ferrooxidans* podendo viver a pH de apenas 0.5.

2.5.3 Nutrientes

O azoto amoniacal, o fósforo, o enxofre e o magnésio são essenciais para o crescimento de *T. ferrooxidans*. O Mg é necessário para a fixação de CO_2 e o fósforo é requerido para o metabolismo energético e para as primeiras etapas da oxidação do ferro. O enxofre na forma de sulfato é importante ao ser um componente de alguns aminoácidos necessários para estas bactérias. O azoto é o nutriente mais importante para os *Thiobacillus* e é possível que os heterotróficos que habitam com ele nos meios naturais podem fornecer, total ou parcialmente, este azoto.

Alguns investigadores estabeleceram uma relação mútua entre *Beijerinckia lacticogenes* e o *T. ferrooxidans*, donde a segunda fornece o carbono orgânico à primeira, e esta, simultaneamente, fornece azoto à segunda. Em qualquer caso o que tem sido demonstrado é que culturas mistas de ambas as bactérias conseguem melhores extracções metálicas, no tratamento de sulfuretos de Cu e Ni, que as culturas puras de *Thiobacillus*. Um aspecto importante destas associações é que poderiam evitar a precipitação de compostos sólidos como as amónio-jarosita (sulfato) não tendo que introduzir no sistema nutrientes nitrogenados, uma vez que este azoto seria fornecido por um organismo a outro.

Outro aspecto a ter em conta é a possibilidade de que os componentes do meio nutritivo podem oxidar por si mesmos o substrato sólido. A experiência em relação a este ponto indica, contudo, que ao tratar-se de meios salinos, geralmente diluídos, não existe um

efeito apreciável em relação a este ponto. De todas as formas, alguns estudos sobre um mineral de blenda (sulfureto de zinco) demonstraram que os sais fosfatados podem controlar a velocidade de extracção do zinco.

Juntamente com os elementos já referidos (N, P, Mg e S), o microrganismo necessita de outros minoritários, como K e Ca, que são vitais para o seu crescimento, por isso requerem uma quantidade tão pequena, que os próprios minerais fornecem ou mesmo aparecem em sais como impurezas.

2.5.4 Oxigénio e dióxido de carbono

A disponibilidade de oxigénio nas pilhas de lixiviação é, indubitavelmente, um factor que controla a extracção bacteriana dos metais. Não obstante, em estudos recentes demonstrou-se que o *T. ferrooxidans*, *T. thiooxidans* e *Sulfolobus* podem utilizar como oxidante o ião férrico, os *Sulfolobus* concretamente pode também utilizar o ião molibdato como aceitador final de electrões. Além disso, não está muito bem determinado em que extensão pode utilizar, nos meios naturais de lixiviação, outros oxidantes diferentes do oxigénio.

No meio ácido onde tem lugar a lixiviação de sulfuretos, a solubilidade de O_2 e CO_2 é baixa e por isso é necessário uma velocidade de transferência de material máxima, para que este factor não seja controlador no crescimento dos microrganismos.

Em relação ao monóxido de carbono, deve-se comentar que a sua solubilidade é baixa em soluções ácidas e, portanto, pode ser um factor limitativo do crescimento. Em situações naturais, o crescimento dos heterotróficos é simultâneo ao das bactérias quimioautotróficas e provavelmente proporcionam algum CO_2 . As gangas carbonatadas encontram-se normalmente nos minerais e também podem provocar o necessário dióxido de carbono.

A fixação do monóxido de carbono pelas bactérias litotróficas é um processo de redução que necessita de energia. Portanto, seria termodinamicamente impossível sem a assimilação simultânea de energia metabólica.

Existem diferentes estudos que ilustram a importância do CO_2 na oxidação bacteriana. Assim, observou-se que a velocidade de oxidação da pirite pelo *T. ferrooxidans* decresce conforme se retira este gás da corrente gasosa, ou seja, a atmosfera composta por 2% de CO_2 aumenta a capacidade de oxidação do Fe^{2+} .

2.5.5 Temperatura

A faixa da temperatura em que melhor decorre a biolixiviação é limitada. Há factores, neste sentido, que entram em concorrência: o aumento lógico na velocidade de reacção quando aumenta a temperatura (activação) e, ao mesmo tempo, um incremento na morte dos microrganismos (inactivação) devido à desnaturação das proteínas. Esta reacção de desnaturação leva à deterioração dos processos metabólicos biológicos, de tal forma que conforme a temperatura aumenta, o fenómeno torna-se mais rápido que a oxidação do sulfureto, até que, finalmente, chega-se a um nível em que as bactérias morrem.

Já houve ocasião, previamente, de fazer referência à temperatura óptima de crescimento e actuação por oxidação dos distintos grupos de microrganismos. Para a oxidação do ferro ferroso pelo *T. ferrooxidans*, os valores óptimos estão compreendidos entre os 28 e os 35 °C, para a lixiviação de sulfuretos metálicos este óptimo estabelece-se nos 35 °C.

Em alguns casos, e sobretudo em minerais onde aparece mais de uma fase mineral, a temperatura óptima de lixiviação é distinta para cada uma das fases. Tem-se um exemplo na **Figura 11**, onde se dá uma visão geral das temperaturas óptimas para a dissolução de Cu e Zn a partir de sulfureto complexo na presença de *T. ferrooxidans*. Como pode observar-se, a temperatura óptima para o zinco é superior à do cobre. A interpretação que se faz deste facto em que o primeiro caso, o mecanismo indirecto de dissolução é o predominante e por isso a cinética da reacção está mais favorecida a temperaturas mais altas. Contudo, no caso do cobre, o processo de dissolução é através do mecanismo directo e a activação bacteriana é favorecida a temperaturas mais baixas.

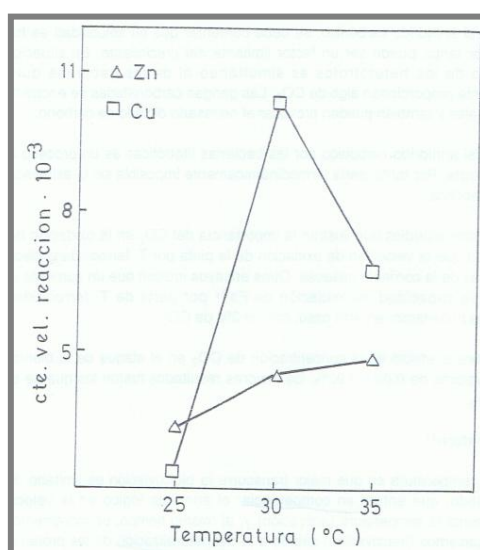


Figura 11: Efeito da temperatura sobre a velocidade de dissolução do cobre e do zinco a partir de um sulfureto complexo , ITGE Minería Química (1991)

Enquanto que à temperatura mínima de crescimento, no caso da *T. ferrooxidans* não se estabeleceu claramente um nível, aceita-se geralmente, que a actividade acaba no momento em que se solidifica, por congelação, o meio nutritivo.

Como se sabe que a temperatura óptima de crescimento do *T. ferrooxidans* é de 35 °C, classificou-se como uma bactéria mesófila.

Contudo, as temperaturas de crescimento dos microrganismos, em geral, mantendo, as suas funções biológicas, entre -18 a 104 °C. Estes limites excedem os da água pura, em estado líquido, a 1 atm de pressão, mas não excedem o campo de estabilidade da água impura, a pressão variável.

Já comentámos as características dos organismos com capacidade de oxidar espécies reduzidas de enxofre e do Fe^{2+} , a temperaturas até 70 °C ou mais, como no caso dos termófilos (*Sulfolobus*). Do ponto de vista da biolixiviação, estas bactérias apresentam novas e prometedoras possibilidades, pois que a temperaturas mais altas aumenta a velocidade de extracção química dos metais.

No caso da lixiviação em pilhas, sabe-se que nas pilhas existem áreas com temperaturas acima das do ambiente. Isto atribui-se a reacções exotérmicas de dissolução de sulfuretos contidos, que provocam um aumento apreciável da temperatura no interior da pilha. Há quem defenda que o *T. ferrooxidans* participa inicialmente no aumento da temperatura, apesar de que não há evidências claras que apoiam esta suposição. Estas altas temperaturas limitam o desenvolvimento dos microrganismos mesófilos, mas, contudo, propiciam o desenvolvimento dos termófilos, sobretudo os moderados, que cooperam de maneira eficiente no processo de lixiviação quando a temperatura excede os 40 °C.

Um tratamento quantitativo do efeito da temperatura pode ter-se através da seguinte expressão do coeficiente de temperatura, Q_{10} (ITGE, 1991):

$$Q_{10} = \left(\frac{K}{k} \right)^{\frac{10}{T-t}}$$

Onde: Q_{10} = coeficiente de temperatura

K e k = constantes da cinética

T e t = temperaturas

O seu valor, para um grande número de reacções de biolixiviação, é próximo de dois, o que significa que um aumento de 10 °C na temperatura, duplica a velocidade do processo.

2.5.6 Tamanho da partícula

Apesar de se conhecer muito bem que os sulfuretos metálicos podem ser oxidados por várias bactérias, a química das superfícies que tomam parte destes processos ainda está longe de ser conhecida. O tamanho das partículas que vão ser lixiviadas é crítico e, por exemplo, na lixiviação em pilhas pode necessitar-se vários anos antes que sejam lixiviadas aquelas fases minerais que se encontram no seu interior.

Nas suspensões aquosas de partículas sólidas, os iões que vão ser oxidados são fornecidos pela superfície do mineral. A concentração destes iões está controlada por muitos factores como, por exemplo, o produto de solubilidade, as reacções de hidrólise, a presença de electrólitos inertes, a tensão superficial, o potencial redox, e claro, o tamanho da partícula ou área superficial do sólido. Como consequência, quanto melhor for o conhecimento do efeito destes factores e da interacção entre eles e o microrganismo, mais fácil será obter o máximo rendimento dos processos de biolixiviação.

Um dos principais requisitos para a oxidação dos minerais pelas bactérias é a disponibilidade de substrato. A situação ideal produz-se quando o substrato é solúvel, como no caso do sulfato ferroso.

Em relação ao efeito do tamanho da partícula existem muitos dados na bibliografia, e em geral, todos confirmam que, os melhores resultados são obtidos com as fracções de sólido que têm um tamanho de partícula mais pequeno, dando ênfase desta variável na actividade bacteriana.

Em caso de substratos sólidos, as bactérias não podem atacá-los no seu interior até que todo o material externo se dissolva. Portanto, a concentração do substrato está relacionada com o tamanho da partícula, a área superficial específica e a área superficial total. Uma diminuição do tamanho das partículas significa um aumento da área superficial específica e da área superficial total por unidade de volume do meio de lixiviação, sem incrementar a massa das partículas. Por outro lado, um aumento da densidade da polpa, ou seja, da concentração do substrato, significa, novamente, um incremento na área superficial total por unidade de volume, mas desta vez à custa de um aumento na massa das partículas.

Quando se lixiviam minerais pobres, as considerações anteriores não podem ser aplicadas em todos os casos, pois uma diminuição no tamanho da partícula não só produz mais superfície de mineral, mas também uma, relativamente, maior superfície de rocha que forma a ganga. Neste caso, uma diminuição no tamanho da partícula é sinónimo de diluição.

Na prática, o tamanho óptimo da partícula tem que ser determinado para cada classe de minerais. Este tamanho vem dado por um nível óptimo de carácter económico que

considere dois aspectos alternativos: a melhoria que se consegue na extracção metálica diminuindo o tamanho de partícula e os custos de moagem.

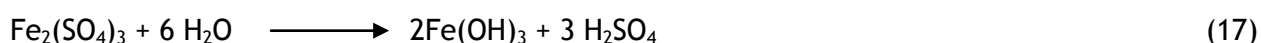
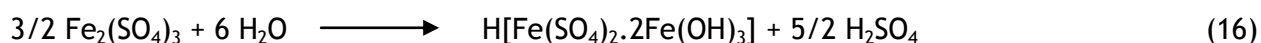
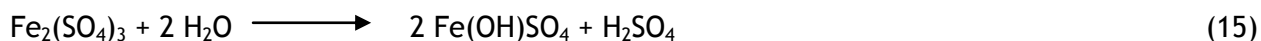
2.5.7 Formação de compostos insolúveis

Na lixiviação podem ocorrer três transformações do sólido:

- 1) O sólido pode solubilizar-se e o metal obtido precipitar como outro composto distinto;
- 2) O sólido pode solubilizar-se e o metal obtido pertencer à solução;
- 3) Um ião ou molécula da solução pode entrar na rede cristalina do sólido para formar um novo sólido.

Durante a lixiviação bacteriana de sulfuretos metálicos solubilizam grandes quantidades de ferro, que mais tarde podem precipitar parcialmente e cobrir a superfície das partículas sólidas. Esta estirpe de precipitado pode inibir a acção bacteriana posterior.

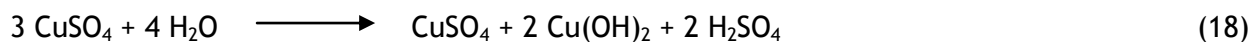
A velocidade de reacção alcança o seu valor máximo no início do processo, ou seja, quando se tem uma área superficial máxima para a reacção. A partir daqui, essa velocidade decresce devido a uma resistência provocada pela necessidade que os reagentes têm de difundir através de um depósito de sais férricos básicos. De acordo com as seguintes reacções de hidrólise, o precipitado de ferro pode ter as seguintes composições:



As reacções anteriores eliminam o ferro da solução produzindo ácido sulfúrico. A concentração total de Fe^{3+} que permanece em solução é em função das constantes de solubilidade dos hidróxidos e da actividade do ião hidrogénio.

Este efeito inibitório dos precipitados de ferro reside no facto de impedirem o contacto íntimo entre o microrganismo e a superfície do substrato sólido. Portanto, a reacção de lixiviação habitualmente é controlada por um fenómeno de difusão através dos compostos de ferro. Surgiu uma proposta relativamente a estes problemas, poderiam ser superados remoendo o resíduo da lixiviação para expor novas superfícies aos microrganismos ou ao seus metabolitos.

Além disso, é preciso atentar no hidróxido de ferro e sulfatos básicos de ferro. Existem autores que descreveram a formação das denominadas jerositas, as quais podem ser formuladas como $AFe(SO_4)_2(OH)_6$, donde A é um catião, normalmente monovalente, como H^+ , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , etc. Noutros casos, como quando se realiza uma lixiviação estática de minerais de cobre, podem aparecer compostos sólidos de cobre através da seguinte reacção:



Os estudos que existem em relação ao papel das bactérias na formação e degradação destes compostos sólidos têm sido muito superficiais. Neste sentido, parece claro que as bactérias podem oxidar o enxofre elementar que se forma durante a lixiviação, mas também são às vezes, as responsáveis da formação de jerositas e de outros compostos secundários o sulfato de cálcio. No caso das jerositas, a sua precipitação, frequentemente, retira os catiões da solução de lixiviação, impedindo que, alguns tão importantes como o NH_4^+ , actuem como nutrientes das bactérias.

2.5.8 Agentes tensioactivos e solventes orgânicos

Os agentes tensioactivos, utilizados numa grande variedade de detergentes, emulsionantes, etc., têm uma grande influência sobre fenómenos de interesse biológico no local onde aparecem as precipitações, formação de complexos, desnaturação de proteínas, citólise das células, destruição de microrganismos e inactivação do vírus. Apesar destes factos negativos, não existe unanimidade total em relação à influência, boa ou má, destes agentes sobre as reacções de biolixiviação.

Os tensioactivos reduzem, basicamente, a tensão superficial da solução de lixiviação e, ao mesmo tempo, o coeficiente de transferência de matéria de oxigénio. Há dados que indicam, que uma diminuição da tensão superficial acaba por impedir, abaixo dos 30 dyn/cm (0,03 N/m), o crescimento do *T. ferrooxidans*.

Estes tipos de compostos orgânicos podem ser adsorvidos na interface sólido-líquido e afectar as enzimas oxidantes do ferro e do enxofre. Também podem reagir, e até romper as camadas externas protectoras das bactérias, modificando e impedindo certos processos nutritivos ou de crescimento.

Outro campo no qual aparece um grande número de reagentes orgânicos é na flutuação de sulfuretos. Quando posteriormente os concentrados da flutuação são lixiviados biologicamente é normal aparecerem interferências deste tipo, que influem, de uma maneira negativa, nos processos baseados na presença de microrganismos.

A lixiviação bacteriana de minérios naturais pode realizar-se através de um diagrama de fluxo como o representado na **Figura 12**. Na etapa de extracção com solventes, o metal dissolvido é transferido desde a fase aquosa à orgânica. Depois da separação de fases, a aquosa é posta em circulação novamente até à etapa de lixiviação. Esta fase, contudo, contém muitas vezes diferentes quantidades de matéria orgânica segundo as solubilidades mútuas de ambas as fases e as perdas mecânicas por arraste. Estes reagentes orgânicos podem afectar de uma maneira importante a actividade bacteriana. Estudos a respeito deste fenómeno têm sido investigados e observou-se que todos os solventes utilizados, normalmente, para a extracção líquido-líquido que estamos a comentar, diminuem a tensão superficial da fase aquosa e, finalmente, a capacidade de oxidação dos microrganismos. Estes reagentes orgânicos são bastante similares aos tensioactivos comentados anteriormente e têm consequências muito parecidas.

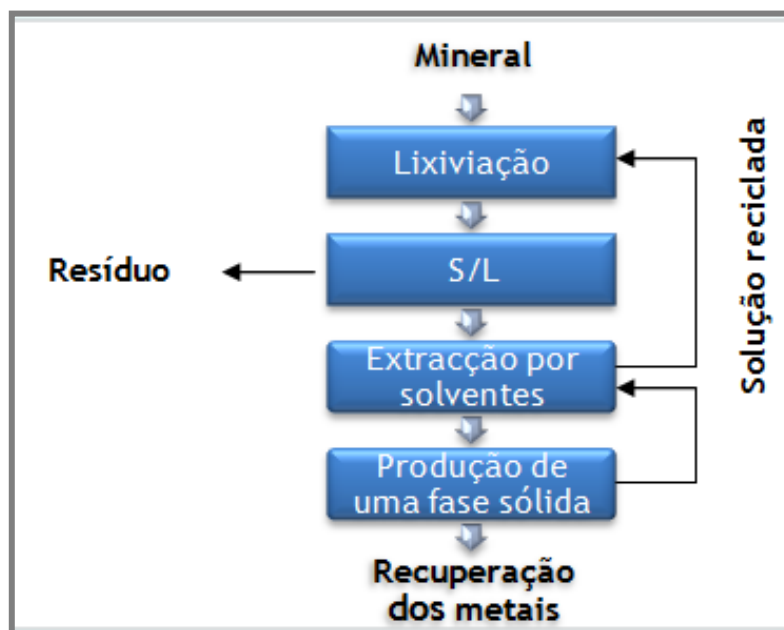


Figura 12: Representação esquemática de um processo de lixiviação bacteriana que trabalhe em ciclo fechado

Para reduzir estes efeitos em sistemas que utilizam a extracção com solventes, os licores que se reciclam devem tratar-se com carvão activado ou com outros absorventes inertes, para recuperar toda a matéria orgânica (dissolvida ou arrastada), antes que sejam devolvidos à primeira etapa ou que sejam despejados no meio ambiente.

2.6 Vantagens da biolixiviação

- Custo de operação reduzido;
- Instalações flexíveis, que faz com que, mesmo as mais reduzidas, sejam rentáveis facilmente;
- Tratamento de minerais e produtos residuais pobres. Os metais podem obter-se a partir de minérios que técnica e economicamente são impossíveis de tratar através dos processos hidro e, processos pirometalúrgicos convencionais;
- Fácil separação dos subprodutos do processo. A acção das bactérias permite a separação, sem problemas, de metais como o ferro, que aparecem, normalmente, em grande quantidade nas matérias-primas naturais. No caso da biolixiviação, o ferro aparece como jerositas, as quais são separadas com grande facilidade ao formar partículas sólidas, de uma grande cristalinidade e tamanho, que se filtram sem dificuldade.

2.7 Aplicações industriais da biolixiviação

2.7.1 Introdução

A biolixiviação foi e tem sido muito restrita à escala industrial em forma de lixiviação, in-situ ou em pilhas, sobre sulfuretos de cobre pobres (com um teor aproximadamente de 0,5%), ouro e sobre minerais de urânio.

A biolixiviação de concentrados de minerais num reactor agitado, não tinha sido praticada, à escala industrial, até poucos anos atrás. Já comentamos que foi aplicado a minerais refractários de ouro, considerando-se esta nova possibilidade da biolixiviação como um processo não clássico dentro das utilidades dos microrganismos para oxidar minerais. Contudo, a biolixiviação em reactores agitados tem sido ensaiada à escala de laboratório piloto em muitas ocasiões, sendo em alguns casos interessante desde o ponto de vista económico. Contudo, no caso concreto do cobre, a biolixiviação dos concentrados ainda não se pode tornar competitiva como os processos convencionais, devido, sobretudo, à sua lenta cinética.

No caso concreto dos minerais de ouro, da pirite ou arsenopirite, onde o metal se distribui, muitas vezes, a nível submicroscópico, são atacadas pelo tipo de bactérias que temos vindo a descrever e especialmente pelas *T. ferrooxidans*. No processo, o ouro não é recuperado directamente, mas sim a matriz sulfurosa que o contém. Devido a esse facto, o ouro assim liberto, é dissolvido numa etapa posterior de cianuração.

Voltando ao caso da lixiviação estática de minerais de cobre e urânio, as operações têm lugar, normalmente, de uma forma incontrollada, de tal maneira que a flora microbiana associada ao ambiente natural em que ocorre o fenómeno é estimulada a crescer e a realizar a lixiviação mas sem um seguimento, microbiológico ou químico, adequado. A forma de estimular uma pilha é, por exemplo:

- 1) Regando o mineral;
- 2) Assegurando determinadas condições ácidas (algumas vezes fornece-se ácido externamente);
- 3) Assegurando um conteúdo adequado de nutrientes, especialmente com respeito ao azoto;
- 4) Assegurando uma aeração adequada ao processo.

Em geral, pode-se dizer que não se exerce um controlo especial sobre a actividade bacteriana, com o fim de separar a acção directa do organismo sobre o mineral, da acção

química indirecta provocada pelos metabolitos, como, por exemplo, o sulfato férrico. Geralmente, trabalha-se de maneira cíclica, re-circulando as soluções uma vez que são recuperados os metais de interesse. Tão pouco podem fazer-se esforços especiais para assegurar o desenvolvimento óptimo da flora bacteriana que faz parte do processo, e neste sentido não é normal uma prática de inoculação sistemática com culturas especiais e adaptados ao meio. Em qualquer caso, este é um facto muito delicado no sentido em que, provavelmente, os organismos especialmente seleccionados não seriam capazes de competir com a população nativa, podendo ser, finalmente, eliminados por esta de uma forma natural.

Nas pilhas passam, geralmente, bastante tempo antes de se poder começar uma recuperação apreciável dos metais contidos, e em alguns casos até anos antes que a produção tenha lugar a uma velocidade e rendimento máximo. Já foi comentado, que a única razão que faz com que estes minerais pobres sejam explorados é a pouca energia que se consome e os baixos custos de capital e de mão-de-obra. Contudo, e apesar de tudo, seria desejável aumentar a velocidade de extracção e reduzir consideravelmente os períodos iniciais de estabilização do sistema, antes de obter recuperações efectivas e rápidas.

A caracterização física das pilhas indica que possuem grandezas, como a disponibilidade de O_2 e CO_2 , e os perfis de temperatura e pH dentro do mesmo, que são muito variáveis tanto espacialmente como temporalmente. Destas grandezas influenciam apreciavelmente o tipo de microrganismos que podem desenvolver-se no sistema, e como podem trocar a sua actividade com o tempo. Por exemplo, há microrganismos termófilos moderados que crescem a 50-60 °C e que podem ser recuperados do interior da pilha, e com quase toda a segurança existiram microrganismos aeróbios e microaeróbios (com necessidades reduzidas de oxigénio), nas partes profundas onde o oxigénio está limitado ou mesmo ausente. Em contraste, perto da superfície dominam os mesófilos aeróbios.

De qualquer forma, nem todos os microrganismos presentes na pilha participam nos processos de biolixiviação. É provável que uma fracção importante deles viva da matéria orgânica e possa competir com as bactérias solubilizantes dos minerais pelos nutrientes, reduzindo então a capacidade de ataque do sistema.

Todavia é necessário avançar muito neste campo para assim avaliar o papel de cada organismo na oxidação do mineral. Infelizmente, este é um campo muito difícil, com problemas importantes como a ausência de dados genéticos que permitam diferenciar espécies entre si, ou como a impossibilidade de crescimento de alguns microrganismos em meios sólidos. Por outro lado, os tempos de crescimento são, também, muito longos.

Uma questão básica, anteriormente apontada, era a capacidade de sobrevivência destes organismos cultivados em laboratório, em ambiente natural de uma pilha. Como estes

ambientes não podem ser esterilizados, qualquer organismo crescido puro no laboratório vai ter que competir com a flora e fauna nativas.

Uma operação deste tipo realiza-se sobre um substrato não uniforme, fisicamente variável em função do lugar e do tempo, e suportando uma população complexa de organismos vivos, também, variáveis no espaço e no tempo. Sabe-se muito pouco sobre as espécies de microrganismos presentes, sobre as suas funções relativas, sobre como interagem ou sobre como a velocidade e extensão da biolixiviação se modifica pelos parâmetros físicos da operação. A complexidade do sistema impossibilita o modelo matemático efectivo e faz com que a troca de escala, do laboratório para o industrial seja, muitas vezes, delicada.

Portanto, num futuro imediato, deve haver tendência rumo às melhoras no projecto das pilhas que permitam um controlo efectivo da lixiviação bacteriana.

2.7.2 Minerais de Cobre

Aspectos gerais

Vários autores estimaram que a biolixiviação pode contribuir com uma percentagem entre 10 e 20% da produção total de cobre em todo o mundo. Por outro lado, Murr (1983) reconhece, numa revisão sobre a lixiviação em pilhas de minerais de cobre, que exemplos distintos de instalações comerciais onde a lixiviação bacteriana aparece como protagonista na extracção (ITGE, 1991). A **Tabela 11** resume-se os dados abordados pelo trabalho citado e nela pode ver-se exemplos de instalações que, partindo de minerais pobres, podem chegar a obter cerca de 15.000 t/ano de metal.

Tabela 10: Exploração de Cobre em diversos países (1993)

<i>Mina</i> <i>Localização</i>	<i>Tipo de</i> <i>operação</i>	<i>Mineral</i> <i>%Cu</i>	<i>Bactérias</i> <i>nos</i> <i>efluentes</i>	<i>Produção</i> <i>anual de Cu,</i> <i>t</i>	<i>Recuperação de</i> <i>Cu, %</i>
Old Reliable Arizona	In-situ	0,8	-	1000	18
Bluebird Min. Arizona	Pilhas	0,5	-	6800	40
Phelps Dodge Arizona	Pilhas	0,35	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	4500	25
Baghdad Arizona	Pilhas	0,30	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	13600	-
Duval, Esp. Arizona	Pilhas	0,15 0,20	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	2500	60
Duval, M. P. Arizona	Pilhas	0,14	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	1500	40
Duval, C. B. Arizona	Pilhas	0,31	-	2300	40
Duval, C. C. Arizona	Pilhas	0,25	-	1700	25
Degtyansky Russia	Pilhas In-situ		<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	900	-
Rio Tinto Espanha	Pilhas	variável	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	8000	-
Cananea México	Pilhas In-situ	variável	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	8700	-
Kosaka Japão	In-situ	0,15 0,25	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	8000	-

Historicamente os minerais de cobre têm sido cada vez mais escassos, com umas reservas também, cada vez menores. Neste sentido, durante o século XIX, o minério de cobre

do qual se beneficiava era apenas aquele que teria rentabilidade económica quando o teor era superior a 10%. Nos primeiros anos do século XX, as técnicas de concentração, especialmente de flutuação, fizeram com que fosse possível o processamento de minérios com menos de 2% de cobre. Com os avanços produzidos na tecnologia mineira e metalúrgica nos últimos anos, uma boa economia dos processos extractivos chegou a ser compatível com teores até 1%. Contudo, abaixo deste teor ainda há uma importante quantidade de minerais que apenas podem ser tratados através da lixiviação assistida por bactérias. Neste sentido, podemos dispor de minerais com um conteúdo de cobre entre 0.25 e 0.50% que estão a ser tratados com esta técnica.

Em relação ao que se aponta mais acima, o Chile, como é sabido, é o maior produtor mundial de cobre, com mais de 1 milhão de t/ano, dispõe de reservas que se estimam rondar os 150 milhões de t. Destes, 47 milhões estão contidos em minerais pobres ou oxidados donde a sua recuperação pelos métodos convencionais não é hoje em dia rentável. Além disso, ao mesmo tempo que cresceu a indústria chilena do cobre, os produtos residuais aumentaram na mesma proporção. Porque nos últimos anos se acumularam milhares e milhares de toneladas de resíduos, que além disso, foram crescendo em quantidade conforme o teor dos minerais ia baixando. Este facto provocou um interesse crescente em relação à biolixiviação como o meio óptimo, e quase único, para a recuperação do cobre contido em todos estes produtos.

A **Tabela 11** refere as minas que utilizavam o processo de biolixiviação para o cobre, em 2001e 2004.

Tabela 11: *Instalações industriais de biolixiviação de cobre em operação em 2001*
(Brierley e Brierley, 2001) e em 2004 (*)

Minas	Início operação
Andacollo (Chile)	1996
Bagdad, USA (*)	-
Cananea, México (*)	-
Cerro Colorado (Chile)	1993
Cerro Verde (Peru)	1996
Chuquicamata SBL, Chile (*)	-
Collahuasi, Chile(*)	-
Dexi (China)	-
Dos Amigos (Chile)	1996
Girilambone (Austrália)	1993
Gunpowder's Mammoth (Austrália)	1991
Ivan-Zar (Chile)	1994
Morenci, USA (*)	-
Pinto Valley, USA (*)	-
Punta del Cobre, Chile (*)	-
Quebrada Blanca (Chile)	1994
S&K Copper Project (Miamar)	1998
Salvador QM, Chile (*)	-
Sierrita, USA (*)	-
Sociedad Minera Pudahuel, Chile (*)	-
Zaldívar (Chile)	1998

2.7.3 Biolixiviação do Níquel

Actualmente está em laboração, com este processo, a mina de Talvivaara na Finlândia. Este projecto de biolixiviação, é o primeiro do mundo para o níquel e está centrado em dois depósitos polimetálicos. Formam um dos maiores, e mais conhecidos, recursos de níquel na Europa. Da mina a céu aberto é esperado que produza cobre, zinco e cobalto, como sub-produtos do processo. O primeiro metal foi produzido no início de Outubro de 2008.

A medição total de recursos do projecto é de 414 Mt contendo 0,26% de Ni, 0,02% Co, 0,14% Cu e 0,54% de Zn. Reservas prováveis são cerca de 257 Mt.

Os recursos são suficientes para manter a mina em produção para pelo menos 24 anos, com uma produção anual de níquel de cerca de 33,000t.

Tal como o níquel, é esperado que a mina produza 60,000t/ano de zinco, 10,000t/ano de cobre e 1,200t/ano de cobalto.

As bactérias usadas no processo de Talvivaara estão adaptadas de tal modo que crescem naturalmente no minério, e a empresa relata taxas de recuperação superiores a 98% de metal do minério para a solução.

A biolixiviação opera por duas fases, um primeira etapa de adaptação de um ano e meio e uma segunda etapa de tempo de residência de 3,5 anos, em processo contínuo. A fonte principal de energia é a electricidade, o fornecimento de água é feito pelos lagos circundantes, com um caudal de 4,000 m³/h. As reacções exotérmicas das bactérias fazem com que a temperatura chegue a atingir os 90 °C no interior.

3. Parte Experimental

3.1 Minério

3.1.1 Caracterização da amostra

A amostra em estudo foi colhida à entrada da lavaria do cobre da SOMINCOR. No diagrama da **Figura 13** está assinalado o ponto de colheita da amostra.

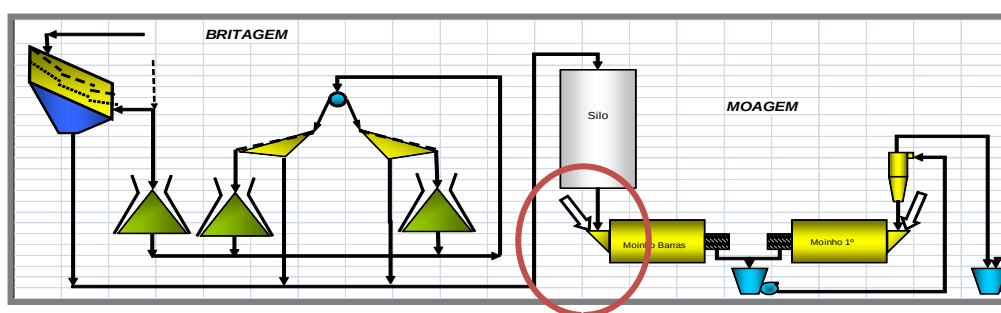


Figura 13: Parte inicial do esquema da lavaria de Cobre de Neves Corvo (SOMINCOR)

De seguida faz-se uma breve descrição do diagrama de processo da lavaria do Cobre, da mina de Neves Corvo. Quando o minério sai da mina vem de uma britagem de fundo e deverá ter um tamanho inferior a 200 mm. Seguidamente vai para a britagem de superfície onde é moído até um tamanho máximo de 200 μm . Posteriormente segue para os moinhos, onde é moído até 50 μm para seguir para o primeiro estágio da flutuação.

No anexo C, encontra-se um esquema detalhado de todo o processo.

i. Preparação da amostra

A amostra original foi submetida a secagem em estufa à temperatura de 45 °C durante 24 horas. Depois de seca dividiu-se uma parte que se submeteu a uma moagem no moinho de anéis, do laboratório de preparação de minérios da FEUP (ver **Figura 14**). Esta moagem teve por objectivo atingir a libertação das espécies minerais úteis presentes na amostra e aumentar a área superficial das partículas com o objectivo de facilitar o ataque bacteriano. Em geral, a diminuição do tamanho da partícula aumenta o rendimento de extracção dos metais, uma vez que a velocidade de reacção é proporcional à área superficial disponível. No entanto, abaixo do diâmetro da partícula crítico, a área superficial da ganga mineral pode

aumentar relativamente ao substrato, resultando na sua diluição. O tempo de residência do material no moinho de discos rondou os 60 segundos.

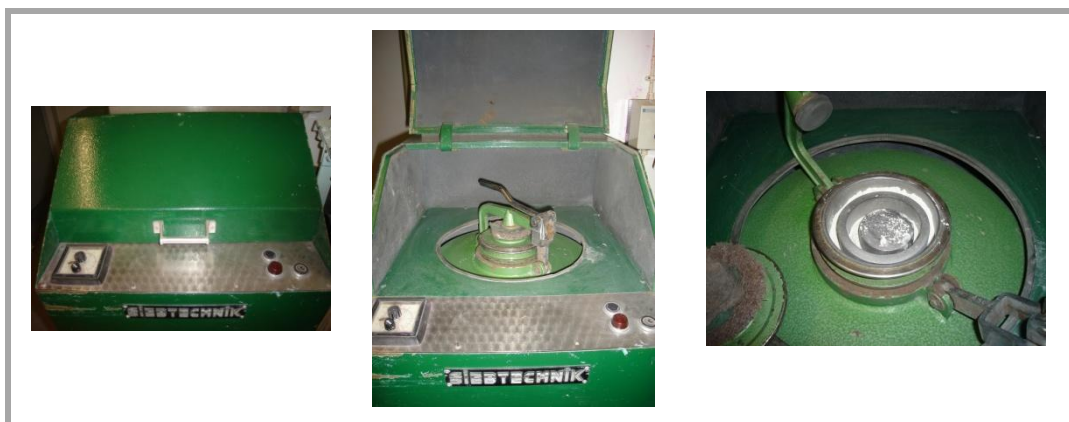


Figura 14: Moinho de Anéis

Embora à menor granulometria corresponda uma maior extracção do elemento pretendido, dever-se-á ter em conta que o processo de moagem é muito caro e implica elevados custos, podendo tornar o processo de biolixiviação inviável para granulometrias muito baixas. O custo do processo de moagem deverá ser inferior ao aumento de extracção devido à diminuição do tamanho da partícula.

3.1.2 Análise Granulométrica

Foi solicitado ao LNEG (Laboratório Nacional de Energia e Geologia) a análise granulométrica da amostra em estudo (ver **Tabela 12**). Para esse estudo foram utilizados dois métodos instrumentais, a Análise Granulométrica de fracção arenosa por via seca em peneiros em série de ASTM (American Society for Testing Material) e Análise Granulométrica da fracção fina em granulómetro de raios laser

Tabela 12: Distribuição granulométrica da alimentação (LNEG)

Tamanho da partícula (μm)	%
< 250	63,6
250 - 4000	36,4

A distribuição que se segue, **Figura 15**, corresponde à análise granulométrica do material:

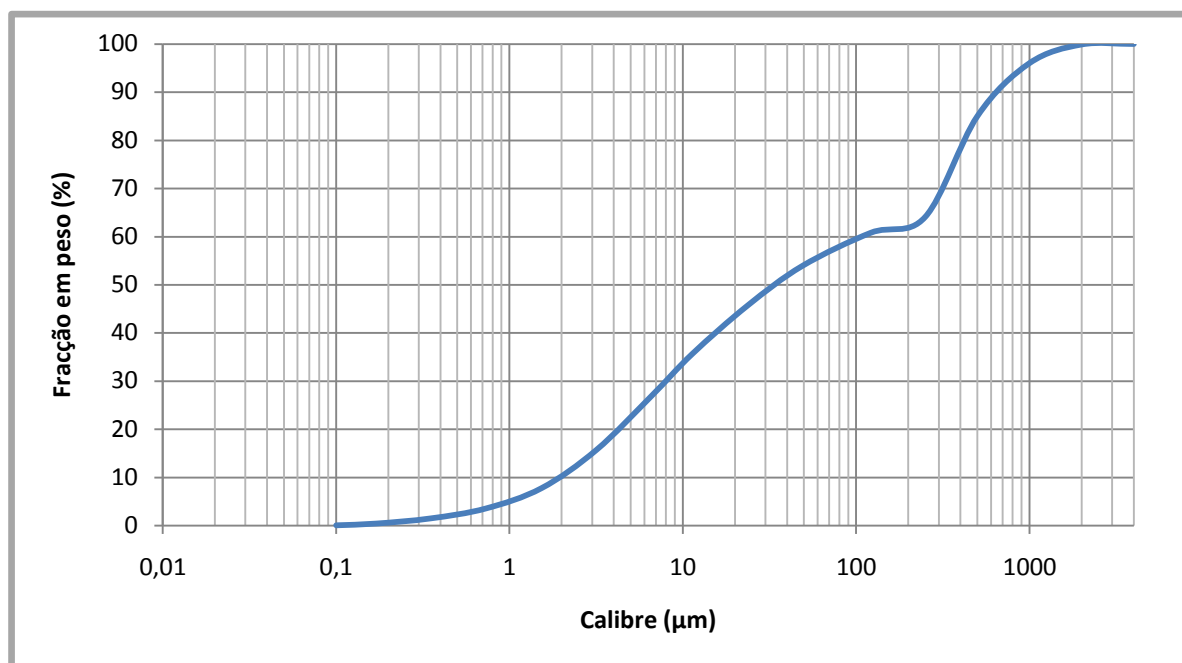


Figura 15: Curva granulométrica da amostra em estudo

A **Figura 15** apresenta duas leituras conjuntas, a leitura da fracção fina da amostra analisada em granulómetro de raios laser, e a leitura da fracção grosseira executada no laboratório de preparação de minérios da FEUP, recorrendo a cinco crivos com a ajuda de um peneirador mecânico. Quando se representam dados resultantes da granulometria normalmente obtém-se uma curva em S, que pode ser mais vertical ou suavizada, de acordo com a amostra, se é bem ou mal equilibrada. Pelo aspecto do gráfico podemos observar que a curva não é perfeita, apresenta um ressalto entre os valores da granulometria 121,4 e 250 μm, associa-se a esse ressalto um erro de amostragem.

Em termos de granulometria, a amostra em estudo caracteriza-se por um $D_{50} \approx 54 \mu\text{m}$, isto é, 50% do material tem calibre inferior a 54 μm.

3.1.3 Análise química

A análise seguinte foi feita pelo Analisador Portátil de Metais Pesados por Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva da Innov-X Systems, (ver **Figura 16**), no Centro de Investigação CIGAR (Centro de Investigação em Geoambiente e Recursos), no Departamento de Engenharia de Minas, cuja função é a identificação dos elementos numa substância, ao mesmo tempo que analisa a sua concentração.

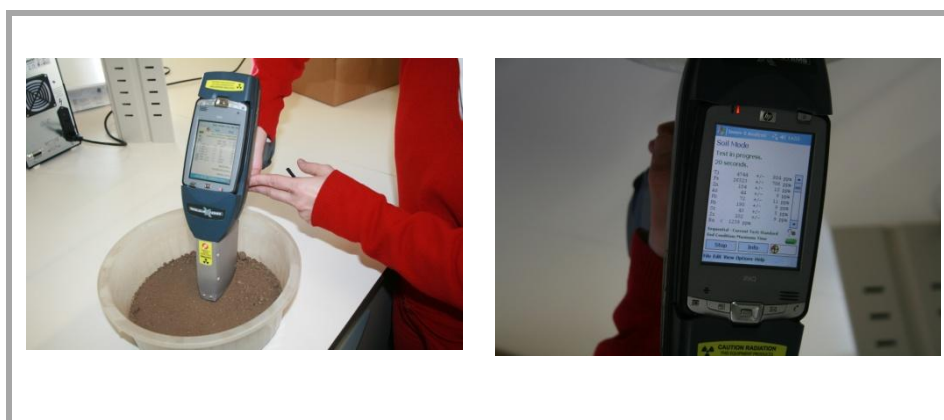


Figura 16: Aparelho de espectrometria de Fluorescência de Raios X da INNOV-X Systems

Em seguida apresenta-se na **Tabela 13** a composição química da amostra:

Tabela 13: Composição química do minério de Neves Corvo, Laboratório Geoambiente, FEUP

Elemento Químico	Teor (ppm)	Erro $\pm$	Teor em % dos constituintes principais
Ca	17422	823	
S	>10%	2%	>10%
Ti	4331	379	
Mn	640	59	
Fe	>10%	1%	>10%
Cu	43442	830	4,3%
Co	1236	400	
Zn	12015	243	1,2%
As	2800	64	
Se	113	8	
Pb	1620	44	0,16%
Rb	51	4	
Sr	63	4	
Zr	72	5	
Ag	102	23	
Sn	1271	56	0,13%
Sb	427	50	
Cd	83	27	

Da **Tabela 13** podemos facilmente verificar que entre os constituintes minerais, quatro deles se destacam pela maior percentagem, o enxofre, o ferro, o cobre e o zinco, conforme evidenciado na 3ª coluna desta tabela.

Paralelamente, foi pedida a análise química de alguns elementos químicos do material ao LNEG, Cu, Fe, Pb, S, Sn e Zn (**Tabela 14**), o método instrumental utilizado foi o de espectrometria de Emissão Óptica com ICP, Espectrometria de Absorção:

Tabela 14: Composição química de Neves Corvo, LNEG

Análises LNEG	
Cu	4,1%
Fe	24%
Pb	0,22%
S	23%
Sn	0,14%
Zn	1,1%

Na **Tabela 15** fez-se uma análise comparativa que revela coerência nos resultados obtidos pelos dois métodos analíticos a que foi submetida a amostra.

Tabela 15: Comparação análises químicas Laboratório Geoambiente vs LNEG

Elemento	FEUP (%)	LNEG (%)
Cu	4,3	4,1
Fe	>10	24
Pb	0,16	0,22
S	>10	23
Sn	0,13	0,14
Zn	1,2	1,1

Neste tipo de minério, o ferro e o enxofre apresentam-se como os principais constituintes. O metal que se pretende lixiviar é o cobre.

3.2 Agente Lixivante

Introdução

Culturas de microrganismos mesófilos e termófilos foram utilizadas nestes estudos. Os microrganismos termófilos foram enriquecidos a partir de uma amostra de água termal das Termas de São Pedro do Sul. No local de recolha da amostra a temperatura ronda os 65°C.

A oxidação do ião ferroso, do enxofre elementar dos sulfuretos, a baixos valores de pH é mediada por bactérias dos géneros *Thiobacillus*, *Leptospirillum*, *Sulfolobus*, *Sulfobacillus* e *Acidianus*.

Os quatro géneros atrás referidos, pertencem ao *Reino Monera*, os géneros *Thiobacillus* e *Leptospirillum* pertencem às *Eubacterias*, enquanto que os outros géneros pertencem às *Arquiobactérias*.

Embora para cada estirpe seja necessário estudar as condições óptimas de lixiviação, a priori é conhecida a gama de valores dos parâmetros que se pretendem estudar.

Os microrganismos termófilos, os *Sulfolobus*, são quimiolitautotróficos facultativos e utilizam o enxofre elementar como fonte de energia. A oxidação do enxofre e o crescimento bacteriano ocorre ou é aumentado na presença de extracto de levedura ou de outras substâncias orgânicas. Podem também utilizar o extracto de levedura, o glutamato e outros compostos orgânicos como fonte de energia e de carbono. No processo de oxidação do enxofre elementar utilizam, em condições aeróbias o ião férrico, e em condições anaeróbias o ião molibdénio (+6) como receptor de electrões.

As *Arquiobactérias*, compreendendo as halófitas (tolerantes ao sal) extremas, as metanogénicas e as termoacidófilas, nas quais se incluem os *Sulfolobus*, surgem como representantes de uma terceira linha de organismos vivos, em adição às bem conhecidas *Eubactérias* e *Eucariotas* (Canas Ferreira, Sousa, 1998).

Morfologicamente as *Arquiobactérias* são de natureza procariota. São unicelulares, não têm núcleo individualizado e não têm organização visível dentro da célula. Possuem no entanto algumas características estruturais únicas.

No género *Thiobacillus*, incluem-se as bactérias quimiolitautotróficas estritas, as quais utilizam dióxido de carbono como fonte de carbono e, utilizam como fonte de energia para o seu metabolismo compostos de enxofre reduzido e/ou composto de ferro oxidáveis. Também se incluem neste género, as bactérias quimiolitautotróficas facultativas que crescem em condições heterotróficas, autotróficas e mixotróficas (autotróficas e heterotróficas).

A classificação das diferentes espécies de *Thiobacillus* , é baseada na percentagem de homologia do DNA, na composição dos ácidos gordos da parede celular e das propriedades fisiológicas. Neste género apenas é descrito as características dos *Thiobacillus* acidófilos, por serem estes os que desempenham um papel importante no processo da biolixiviação. Os *T. ferrooxidans* e *T. thiooxidans* incluem-se no grupo de bactérias quimiolitoautotróficas obrigatórias, enquanto que o *T. acidophilis* e bactérias termófilas moderadas do tipo *Thiobacillus* incluem-se no grupo das quimiolitotrotróficas facultativas.

Os microrganismos do tipo *Thiobacillus* utilizam o hidrogenofosfato de potássio e o sulfato de amónio como fonte de fosfato e azoto.

3.2.1 Sulfolobus

i. Recolha de inóculo

Os *Sulfolobus* são microrganismos que têm sido encontrados e isolados a partir de fontes geotermiais. Sendo enriquecidos em meio líquido como por exemplo os do DSMZ - Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH (German Collection of Microorganisms and Cell Cultures), laboratório alemão que possui uma base de dados com diversos meios minerais para diferentes microrganismos, tal como o DSMZ 182 e 182a cuja composição se encontra o Anexo B. A escolha do meio mineral foi feita através de uma análise do tipo de microrganismo usado e das suas necessidades energéticas, encontradas na literatura.

O inóculo foi recolhido numa nascente de água termal a 65 °C, na água natural das Termas de São Pedro do Sul à temperatura de emergência de 68,7 °C, pH 8,82 a 18 °C. A **Figura 17** apresenta o local de recolha da amostra.



Figura 17: Local de recolha da amostra da água termal

A água mineral natural das Termas de São Pedro do Sul apresenta-se francamente mineralizada (356 mg/l), com reacção muito alcalina ($8.35 < \text{pH} < 9.00$) e macia. Em termos iónicos designa-se por bicarbonatada sódica, carbonatada, fluoretada, sulfidatada sódica e fortemente silicatada. Os parâmetros da água natural das Termas de São Pedro do Sul estão expostos na **Tabela 16**.

A água mineral natural provém de um aquífero muito profundo (500 metros de profundidade), brotando naturalmente do interior da terra com estabilidade físico-química e pureza biológica (total ausência de germes nocivos e patogénicos).

Tabela 16: Parâmetros da água natural das Termas de São Pedro do Sul

Parâmetros químicos da água	
Mineralização total	303.4
Sulfuração total	22.8
Alcalinidade total	23
Dureza	0.8

A amostra de água termal foi colhida na nascente e transportada para o laboratório da FEUP, em mala térmica, tendo-se tido o cuidado de a manter à temperatura de ocorrência 65 °C, foi submetida a caracterização física-química expedita. A **Tabela 17** apresenta os parâmetros analisados.

Tabela 17: Parâmetros físicos e químicos da água (Laboratório Geoambiente, FEUP)

Parâmetros físicos e químicos da água	
Condutividade	4.47 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 31.9 °C
Sólidos suspensos totais (TDS)	206 mg/l
Salinidade	0
pH	7.59 a 30.9 °C

ii. Nutrição Microbiana

1) *Preparação do meio mineral*

Após a recolha das amostras, estas foram inoculadas em meio mineral selectivo 182 DSMZ. Nos ensaios realizados utilizaram-se “erlenmeyers” de 250, 500, 1000 ml que foram incubados em banho-maria num agitador rotativo. Este movimento, permite a mistura e a homogeneização da suspensão.

Os microrganismos lixiviantes necessitam de oxigénio para o seu metabolismo bacteriano (crescimento e manutenção) e para a oxidação dos sulfuretos.

Para que o oxigénio não seja um factor limitativo neste processo, é necessário que a concentração de oxigénio dissolvido seja superior ao necessário para o metabolismo bacteriano e para a oxidação dos sulfuretos. Normalmente quando a transferência de oxigénio da fase gasosa para o interior da célula e para a superfície dos sulfuretos se torne limitativo, é necessário melhorá-la por aumento do coeficiente de transferência de massa.

O coeficiente de transferência de massa poderá ser aumentado através do aumento da velocidade de arejamento e/ou da agitação, ou seja, a influência do arejamento no processo de biolixiviação é de extrema importância uma vez que num sistema com fase sólida e fase líquida o principal factor é a transferência de massa. O arejamento das culturas em estudo foi feito à boca da chama para não haver contaminações.

Quando se utilizam microrganismos termófilos é necessário aumentar a temperatura do sistema de transferência de massa porque a solubilidade do oxigénio diminui com o aumento de temperatura.

A transferência de oxigénio da fase gasosa para os microrganismos suspensos na fase líquida ou para os microrganismos que aderiram às partículas, envolve todos ou alguns dos seguintes passos:

- Difusão do seio do gás até à interface gás-líquido;
- Difusão através da interface gás-líquido;
- Difusão através do filme de líquido estacionário que rodeia a bolha de ar até alcançar o seio do líquido (região agitada);
- Difusão no seio líquido, na presença de partículas sólidas, até aos microrganismos;
- Consumo pela célula.

2) Incubação em banho-maria com agitador

As culturas referenciadas foram mantidas em laboratório em banho-maria com temperatura constante de 65°C com agitação mecânica a 45 rotações por minuto, tentou-se encontrar um valor óptimo para as rotações a aplicar no agitador, depois de várias tentativas, fixamos este valor em 45 rotações por minuto (ver **Figura 18**). Semanalmente as soluções foram arejadas devido à diminuição do oxigénio dissolvido nos frascos. O arejamento das culturas foi promovido de duas formas a saber: primeiro utilizando “erlenmeyers” com um volume livre de quatro vezes o volume da cultura; segundo abrindo os frascos em zona asséptica durante alguns segundos para trocas de ar com o exterior. Utilizou-se o banho-maria

com agitador porque as condições de transferência de massa são melhores neste tipo de tanque e consequentemente conseguem-se melhores valores de extracção do elemento pretendido.



Figura 18: *Soluções em banho-maria com agitação mecânica a 65 °C*

iii. Transferências

De modo a promover o crescimento das colónias de *Sulfolobus*, fizeram-se transferências periódicas de inóculo para meio mineral fresco. Desta forma estamos a alimentar os microrganismos com nutrientes frescos e simultaneamente a fazer uma selecção daqueles que se adaptam ao meio mineral. Todos os ensaios realizados encontram-se descritos na **Tabela 18**.

Tabela 18: Transferências efectuadas com o género *Sulfolobus*

Transferências com <i>Sulfolobus</i>	
16 Janeiro 2009 - A	100 ml de Meio Mineral (MM) 182a + 0.5ml de elementos traço dos <i>Thiobacillus</i> + 10 ml inóculo 1º enriquecimento,
22 Janeiro 2009 - B	90 ml MM + 25 ml inóculo
22 Janeiro 2009 - C	70 ml MM + 30 ml inóculo
4 Março 2009 - D	70 ml MM + 30 ml inóculo 1º enriquecimento
11 Março 2009 - A1	1ª transferência com solução 182 ^a 90 ml MM + 10 ml inóculo A
23 Março 2009 - C1	1ª transferência 50 ml MM 182 + 50 ml inóculo C

iv. Evidenciação do crescimento

Para seguir o crescimento de uma população microbiana, torna-se necessário fazer avaliações quantitativas do mesmo. Quando há crescimento qualquer constituinte da biomassa pode ser medido, para calcular a taxa de crescimento. Por conveniência, os parâmetros medidos são, normalmente, a massa celular ou número de células. No nosso caso em particular, o crescimento não foi observado com as técnicas referidas mas sim recorrendo ao uso do microscópio, e observando também a presença de biomassa nas paredes do frasco. Para a medição da população teríamos que recorrer a métodos demasiadamente dispendiosos e complexos.

O aspecto das soluções conseguidas pode ser observado na **Figura 19**. Nas paredes do “erlenmeyer” nota-se a presença de biomassa e no meio da cultura observa-se uma suspensão acastanhada.

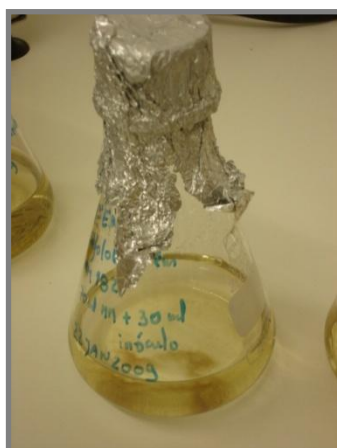


Figura 19: Solução com emulsão

Nas figuras seguintes (**Figura 20, 21 e 23**) apresentam-se as fotografias obtidas com a solução de *Sulfolobus* e de *Thiobacillus* recorrendo ao microscópio óptico Biolux Al, 20×-1280×, com uma ocular adaptável ao computador que permite uma ampliação mínima de 10 ×.

Nas **Figuras 20 e 21**, estão expostas as fotografias que evidenciam o crescimento dos microrganismos termófilos (género *Sulfolobus*) observado através das diferentes objectivas (4×, 10× e 40×).

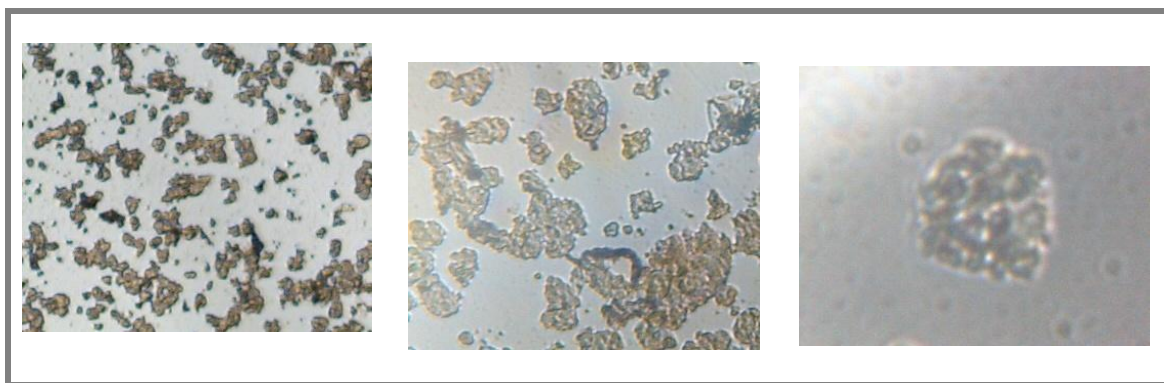


Figura 20: Objectivas: 4×, 10×, 40× respectivamente (Abril 2009)

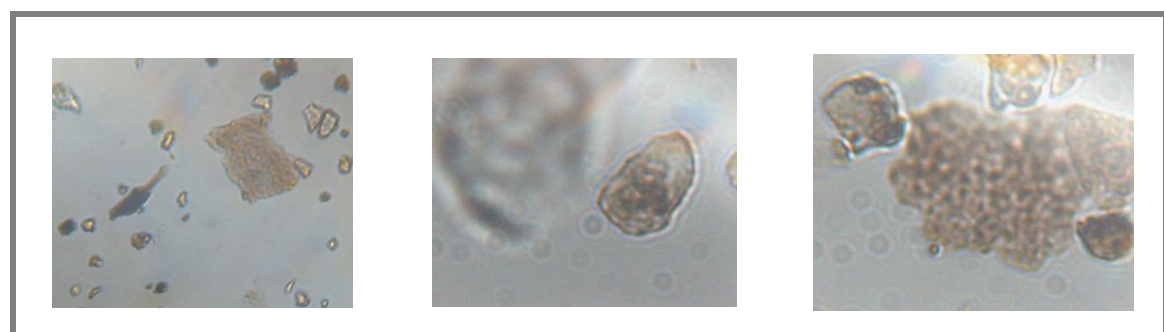


Figura 21: Objectivas: 4×, 10×, 40× respectivamente (Maio 2009)

3.2.2 Thiobacillus

i. Recolha

Os *T. ferrooxidans* são microrganismos facilmente isolados a partir de águas que drenam das minas. Neste caso em especial os *Thiobacillus* foram recolhidos a partir dos resíduos da barragem de estéreis que se acumulam na zona mineira de Neves Corvo e foram enriquecidos através de transferências periódicas para meio fresco.

ii. Enriquecimento

O enriquecimento das culturas de microrganismos é feito por inoculação das amostras líquidas num meio nutriente selectivo. As culturas foram enriquecidas em meio líquido DSMZ 882 que é um meio cloretado de pH baixo.

Preparação do meio mineral

Após a recolha das amostras, estas foram inoculadas em meio mineral selectivo 882 DSMZ. Nos ensaios realizados utilizaram-se “erlenmeyers” de 500 ml, colocados na câmara termostática no agitador orbital a temperatura constante de 28 °C com uma rotação de 149 rpm conforme ilustra a figura seguinte. O valor escolhido para a rotação, foi retirada da literatura, dos estudos já realizados com este tipo de microrganismos.



Figura 22: Incubação na câmara termostática com agitador

iii. Evidenciação do crescimento

Na **Figura 23**, apresentam-se as fotografias que demonstram o desenvolvimento dos *Thiobacillus*, recorrendo a três objectivas diferentes, tal como na observação dos *Sulfolobus*. A comparação entre estas imagens e as da **Figura 21**, realça as diferenças morfológicas entre os dois tipos de microrganismos em estudo.

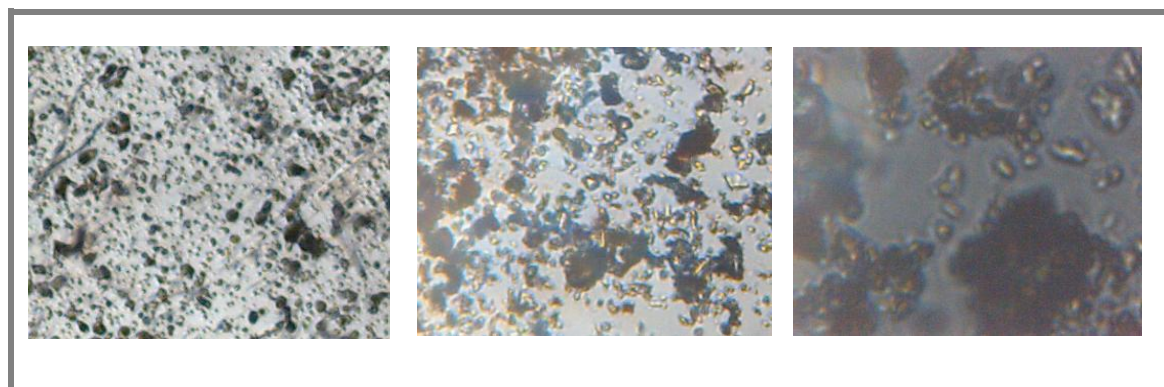


Figura 23: Objectivas: 4×, 10×, 40× respectivamente (Abril 2009)

3.3 Lixiviação

A biolixiviação teve início no dia 15 de Abril de 2009, com duas amostras, uma solução com microrganismos mesófilos, *Thiobacillus* (BLX1T) e outra com microrganismos termófilos, *Sulfolobus* (BLX1S).

Estes ensaios foram realizados com o objectivo de mostrar o potencial biolixivante destas culturas e fazer um estudo comparativo entre elas.

A amostra BLX1T, tem uma relação sólido-líquido 1:2. É constituída por 50 ml de solução de *Thiobacillus*, inoculado em 16 de Fevereiro de 2007, com uma primeira transferência feita no dia 11 de Novembro de 2008 e 50 ml de uma segunda solução de *Thiobacillus* com uma primeira transferência no dia 16 Fevereiro de 2007 (ver **Figura 24**). A esta solução líquida juntamos 50 g de minério de Neves Corvo.



Figura 24: “erlenmeyers” com soluções de *Thiobacillus* na câmara termoestática

A amostra BLX1S, com uma relação sólido-líquido igual, é constituída por 100 ml de enriquecimento B (ver **Tabela 18**) e 50 g de minério.

Na **Tabela 19**, estão descritas as composições das duas soluções de biolixiviação.

Tabela 19: Composição BLX1T e BLX1S

Soluções de Biolixiviação com Sulfolobus e Thiobacillus	
BLX1T	50 ml <i>Thiobacillus</i> (1ª transferência 11 de Novembro de 2008, inoculado enriquecimento 16 de Fevereiro de 2007) + 50 ml <i>Thiobacillus</i> (1ª transferência 16 de Fevereiro de 2007)
BLX1S	100 ml 1º enriquecimento B (22 Janeiro 09)

A **Figura 25** apresenta o aspecto final das duas soluções após a incorporação do sólido com o líquido.

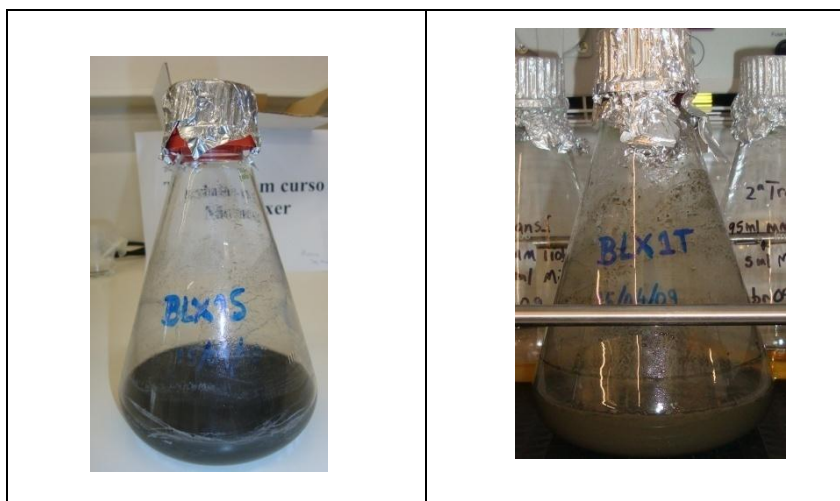


Figura 25: “erlenmeyers” com a Biolixiviação contendo Sulfolobus e Thiobacillus

3.3.1 Tempo de residência

O tempo de residência desta experiência de biolixiviação foi de 42 dias, teve início dia 15 de Abril e terminou dia 27 Maio de 2009.

3.3.2 Temperatura

A temperatura é um parâmetro importante, uma vez que possui um papel crucial na actividade bacteriana. No nosso caso em particular, a temperatura não poderia baixar os 60/65 °C, pois como consequência, poderíamos ter a morte dos microrganismos, isto no caso do género *Sulfolobus*.

As soluções de incubação estiveram a uma temperatura inicial de 60 °C com uma rotação de 13 rpm no banho-maria. Posteriormente aumentou-se a agitação mecânica para 45 rpm aumentando também a temperatura para os 65 °C.

3.3.3 Relação S/L

A relação sólido-líquido utilizada para esta experiência foi de 1:2, 50 g de minério para 100 ml de solução.

3.3.4 pH

O pH afecta a actividade bacteriana, sendo o valor óptimo dependente da fonte de energia utilizada pelas bactérias e da ganga do minério associado. No caso de o minério conter carbonatos, o pH da suspensão aumenta, podendo atingir-se valores inibitórios para a actividade dos microrganismos.

A medição de pH é utilizada para estimar a evolução do processo de biolixiviação ou seja a produção de ácido sulfúrico. Quando se atingem valores muito baixos de pH estes podem tornar-se inibitórios para a actividade bacteriana.

O ajuste do pH correcto é condição necessária para o crescimento dos microrganismos lixiviantes e é também importante para a solubilização de compostos metálicos. Por outro lado também controla importantes interacções físico químicas no sistema.

Os *T. ferrooxidans* são activos numa gama de pH entre 1,2 e 6,0, situando-se o valor óptimo entre 2,0 e 2,8, enquanto que os microrganismos do tipo *Sulfolobus* têm mostrado actividade na gama de pH entre 1,5 e 5,9, sendo o pH óptimo entre 1,5 e 2,0 (ITGE, 1991).

Para a manutenção do pH na faixa que se queria foi usada uma solução estéril de H₂SO₄. O pH inicial da solução BLX1S era de 4.68, para a solução de BLX1T era de 1.971 a 22.8 °C. Passado 42 dias o pH para o primeiro era de 5.55 e para o segundo de 3.81, observou-se portanto uma subida dos valores, daqui se conclui que não houve produção de ácido sulfúrico.

Os resultados estão presentes na **Tabela 20**.

Tabela 20: pH das soluções na fase inicial e final da biolixiviação

	pH Inicial (15 Abril 2009)	pH Final (27 Maio 2009)
BLX1T	1,97	3,81
BLX1S	4,68	5,55

3.3.5 Lavagem e Filtração

Após terem decorrido os quarenta e dois dias de lixiviação bacteriana interrompeu-se o processo, com filtração e lavagem dos resíduos.

Para a filtração usámos papel de filtro com 9 cm de diâmetro, com um peso de 80 gr/m², com uma velocidade de filtração de 86 s/100 ml e uma porosidade de 20-25 µm.

Resíduos, licores e águas de lavagem foram posteriormente submetidos a análise química. A partir dos resíduos, depois de submetidos a secagem em estufa, prepararam-se duas amostras para serem analisadas pelo LNEG, uma correspondente ao resíduo da solução de *Thiobacillus* e outra relativo ao resíduo do *Sulfolobus*. Foram também para análise quatro amostras líquidas, duas de cada ensaio de biolixiviação, uma correspondente ao licor da solução e outra relativa à água de lavagem.

3.3.6 Análise Química

A concentração dos elementos, cobre, chumbo, zinco, ferro e enxofre, total em solução foi determinada por absorção atómica, com o método de Espectrometria de Óptica de Emissão com plasma ICP pelo LNEG.

A **Tabela 21** apresenta os valores obtidos na biolixiviação pelos dois tipos de microrganismos, os termófilos e os mesófilos. Os resultados não são os esperados, obteve-se uma percentagem reduzida dos elementos lixiviados.

No caso dos microrganismos termófilos, os *Sulfolobus*, na solução de lavagem a percentagem de cobre foi de 0.0003%, a do zinco 0.0019% e a do ferro 0.00006%. Na solução do licor as percentagens mantiveram-se próximas da solução de lavagem, com excepção do

zinco que subiu para 0.0076%, mas ainda assim um valor reduzido. No resíduo sólido, as percentagens mantiveram-se constantes em relação às iniciais, com excepção do ferro que aumentou um ponto percentual passando assim para os 25% (ver **Tabela 23**), este valor deve-se possivelmente a erros de amostragem, pois o valor inicial não poderá aumentar, este erro provavelmente estará associado à falta de representatividade da amostra.

Comparativamente aos *Sulfolobus*, as percentagens da biolixiviação pelos *Thiobacillus* são mais elevadas. Apresentando os resultados uma percentagem em cobre de 0.009, em zinco de 0.0057 e em ferro de 0.0029, valores obtidos na solução da primeira lavagem. Relativamente ao licor os valores subiram, passando agora para uma percentagem de cobre de 0.025, de zinco de 0.063 e de ferro de 0.031. No resíduo sólido, tal como nos *Sulfolobus* a percentagem dos três elementos manteve-se constante relativamente à inicial, com excepção do ferro, pelos mesmos motivos referidos no parágrafo anterior.

Tabela 21: Resultados finais da concentração do Cobre, do Zinco, do Ferro, do Chumbo e do Enxofre no licor, na primeira lavagem e no resíduo seco da biolixiviação

Ref. ^a	% Cu	% Zn	%Fe	Valores Informacionais	
				% Pb	% S
BLX1S - 1ª lavagem	0,0003	0,0019	0,00006	< 0,0007	0,03
BLX1S - Licor	0,0002	0,0076	0,00003	< 0,0007	0,14
BLX1T - 1ª lavagem	0,009	0,0057	0,0029	< 0,0007	0,06
BLX1T - Licor	0,025	0,063	0,031	< 0,0007	0,19
BLX1S - Resíduo Sólido	4,0	1,1	25	0,23	30
BLX1T - Resíduo Sólido	4,0	1,1	25	0,20	25
Valores iniciais	4,1	1,1	24		

Tabela 22: Resultados das concentrações dos três elementos em g/l

	Kg/ton = g/l		
	Cu	Zn	Fe
BLX1S - 1ª Lavagem, g/L	0,003	0,019	0,0006
BLX1S - Licor, g/L	0,002	0,76	0,0003
BLX1T - 1ª Lavagem, g/L	0,09	0,057	0,029
BLX1T - Licor, g/L	0,025	0,63	0,31

As tabelas seguintes mostram os valores de várias incógnitas, calculados a partir dos resultados da **Tabela 22** para os três elementos principais, o Cobre, o Zinco e o Ferro para os microrganismos em estudo. A **Tabela 23** apresenta os valores da massa do minério, do líquido usado no licor e na primeira lavagem.

Tabela 23: Valores da massa do minério, do líquido usado no licor e na primeira lavagem

Massa inicial minério	0,05 Kg
Líquido	0,1 l
Lavagem	0,1 l

i. Sulfolobus

Tabela 24: Valores obtidos para o Cobre

Cobre	
Cobre inicial na fase sólida (kg/ton=g/kg))	41
Massa de cobre inicial (g)	2,05
Massa de cobre no licor (g)	0,0002
Massa de cobre na lavagem (g)	0,0003
Massa total de cobre no líquido (g)	0,0005
Recuperação	0,02439%

Para o cobre, a recuperação na fase líquida que se obteve foi muito reduzida, de 0.024%.

Tabela 25: Valores obtidos para o Zinco

Zinco	
Zinco inicial na fase sólida (kg/ton=g/kg))	11
Massa de zinco inicial (g)	0,55
Massa de zinco no licor (g)	0,0076
Massa de zinco na lavagem (g)	0,0019
Massa total de zinco no líquido (g)	0,0095
Recuperação	1,72%

Para o zinco a recuperação foi mais alta, mas mesmo assim um valor baixo, teve uma recuperação de 1.72%.

Tabela 26: Valores obtidos para o Ferro

Ferro	
Ferro inicial na fase sólida (kg/ton=g/kg))	240
Massa de ferro inicial (g)	12
Massa de ferro no licor (g)	0,00003
Massa de ferro na lavagem (g)	0,00006
Massa total de ferro no líquido (g)	0,00009
Recuperação	0,00075%

A recuperação do ferro foi mais baixa que as anteriores, atingindo um valor igual a 0.00075%, pode afirmar-se que a recuperação deste elemento foi nula.

ii. Thiobacillus

Tabela 27: Valores obtidos para o cobre

Cobre	
Cobre inicial na fase sólida (kg/ton=g/kg))	41
Massa de cobre inicial (g)	2,05
Massa de cobre no licor (g)	0,205
Massa de cobre na lavagem (g)	0,009
Massa total de cobre no líquido (g)	0,214
Recuperação	10,44%

Para o cobre, obteve-se uma recuperação de 10,44%.

Tabela 28: Valores obtidos para o zinco

Zinco	
Zinco inicial na fase sólida (kg/ton=g/kg))	11
Massa de zinco inicial (g)	0,55
Massa de zinco no licor (g)	0,063
Massa de zinco na lavagem (g)	0,0057
Massa total de zinco no líquido (g)	0,0687
Recuperação	12,49%

Para o zinco, a recuperação foi superior à do cobre, com um valor de 12,49%.

Tabela 29: Valores para o Ferro

Ferro	
Ferro inicial na fase sólida (kg/ton=g/kg))	240
Massa de ferro inicial (g)	12
Massa de ferro no licor (g)	0,031
Massa de ferro na lavagem (g)	0,0029
Massa total de ferro no líquido (g)	0,0339
Recuperação	0,28%

O ferro, tal como no microrganismo do género *Sulfolobus*, foi o elemento com a recuperação mais baixa na solução, com um valor de 0,28%.

Na **Figura 26** estão representados os resultados dos diversos valores do rendimento relativamente aos três elementos em estudo, tanto do *Sulfolobus* como do *Thiobacillus*.

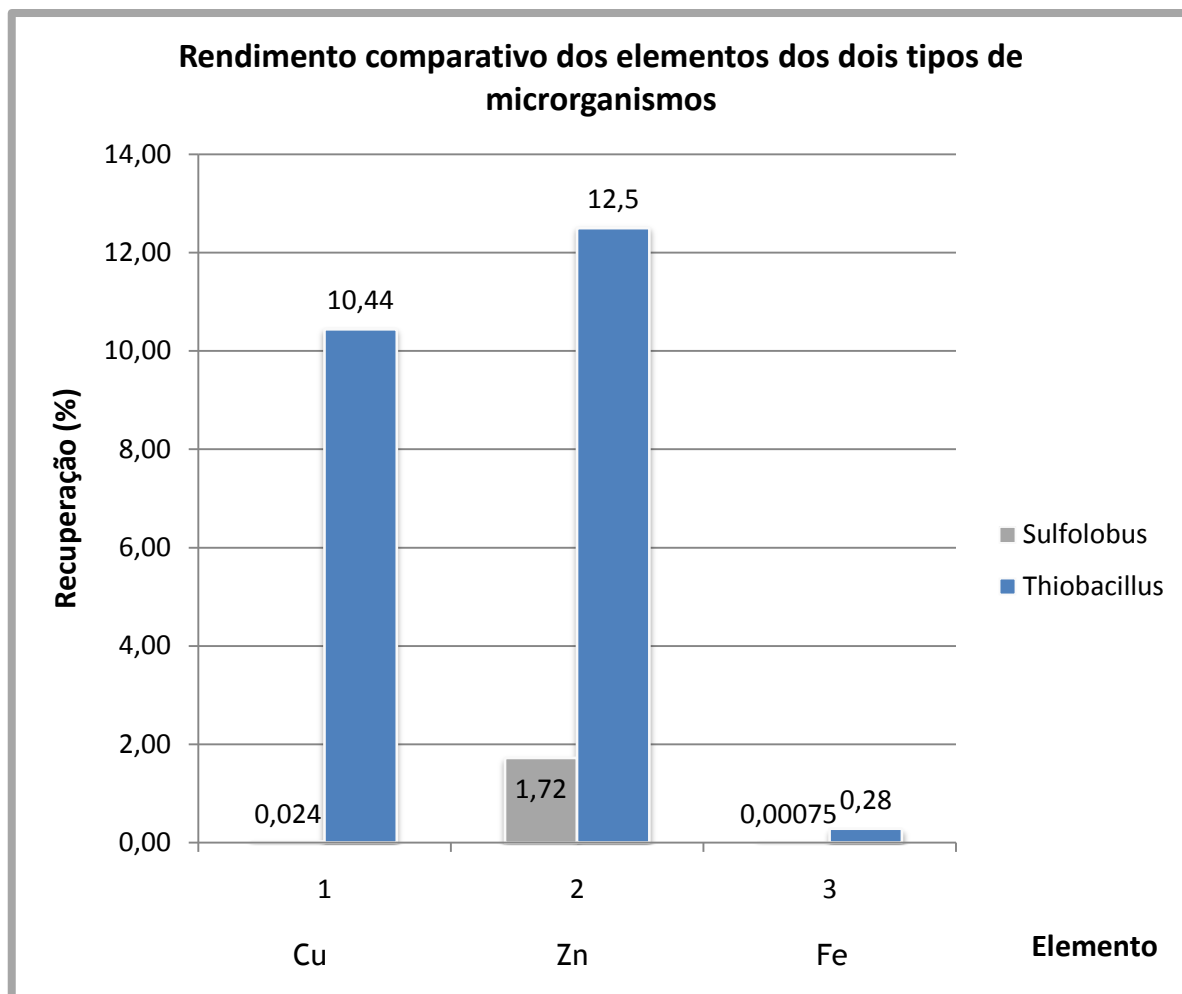


Figura 26: Gráfico comparativo do rendimento dos diferentes elementos em estudo dos dois tipos de microrganismos

4. Conclusões

Entre os processos hidromineralúrgicos, as técnicas bio-hidromineralúrgicas surgem como uma alternativa quer para o tratamento dos minérios, quer de concentrados. Estes métodos, foram inicialmente aplicados industrialmente às produções de cobre e urânio.

De todos os processos hidromineralúrgicos, pode-se citar a biolixiviação como uma das mais promissoras no beneficiamento destes minérios e daqueles que apresentam grande complexidade mineralógica, exhibe diversas vantagens do ponto de vista económico especialmente no caso da lixiviação em pilhas. Essas vantagens devem-se, ao facto, de a biolixiviação se tratar de um processo de reduzido custo de operação e instalação, baixo consumo de energia e impacto ambiental. Visa maximizar as extracções, contribuindo, desta forma, para um futuro desenvolvimento de um projecto economicamente exequível e de visão ambientalmente mais amigável no processamento destes minerais.

Neste estudo utilizaram-se exemplos de culturas mesófilas e termófilas para se proceder ao estudo da biolixiviação dos sulfuretos complexos de Neves Corvo. Foi assim possível fazer uma comparação entre a solubilização do cobre por estes dois tipos de culturas.

Na literatura, encontra-se referenciado em vários estudos de biolixiviação, que ao processo termófilo está associado uma quase completa solubilização dos metais e maiores velocidades de biolixiviação do que em relação ao processo mesófilo.

Um dos muitos problemas dos processos de biolixiviação aplicado a minérios complexos com libertação muito fina e/ou a minérios refractários é a lenta cinética das reacções, exigindo um elevado tempo de residência que pode inviabilizar a economia do processo. A cinética da lixiviação está fortemente dependente dos processos metabólicos e de crescimento dos microrganismos.

Por esta razão a investigação tem incidido em como incrementar a cinética e aumentar o rendimento da biolixiviação. Além da melhoria do design dos bioreactores, as possibilidades de aumentar as taxas da biolixiviação dependem do uso de catalisadores, do isolamento térmico e da adaptação e desenvolvimento de novos microrganismos com alta capacidade de lixiviar minérios.

Foram feitos muitos estudos com microrganismos mesófilos como o *Thiobacillus ferrooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans* que mostraram taxas muito lentas de lixiviação de

cobre. No entanto, quando os microrganismos termófilos foram usados a taxa de lixiviação aumentava consideravelmente face às altas temperaturas, à alta capacidade de tolerância aos metais e às características metabólicas deste tipo de microrganismos.

Vários investigadores pesquisaram a possibilidade de usar então os microrganismos termófilos para melhorar a taxa de lixiviação de metais em alternativa aos microrganismos mesófilos. O desenvolvimento futuro do processo tem e vai incluir as bactérias termófilas, que irão ter um papel importante e crescente na bio-oxidação dos minerais. Os termófilos *Archaea*, as espécies *Sulfolobus*, *Acidianus brirleyi* e *Metallosphaera sedula* que crescem desde 60 a 75 °C, são particularmente versáteis na biolixiviação do cobre da calcopirite altamente refractária.

Além disso, o uso destes microrganismos, que naturalmente prosperam em amostras de minério e em ambientes aquosos, poderia ser uma boa opção isto porque possuem a especificidade de lixiviar calcopirite e uma maior capacidade para adaptação.

Nesta investigação, os resultados não foram os esperados. As bactérias termófilas não tiveram o desempenho previsto. Comparando os resultados da análise química das duas culturas, observa-se que o teor de cobre no licor do *Sulfolobus* é inferior ao do *Thiobacillus*, sendo respectivamente de 2 mg/L e de 25mg/L. A explicação dos resultados passam por várias condições, uma delas é a capacidade de biolixiviação do minério ser condicionada por diversos factores (composição química, mineralógica, tamanho da partícula, etc.).

Uma das suposições para a baixa recuperação foi o reduzido tempo de biolixiviação. A nossa solução de biolixiviação esteve em banho-maria com agitação mecânica durante 42 dias, talvez o tempo de adaptação dos microrganismos ao novo ambiente, além da provável pouca quantidade de microrganismos na solução. Sabe-se através de estudos anteriores que os resíduos do tratamento de minérios da lavaria do cobre de Neves Corvo apenas iniciam a libertação de drenados ácidos ao fim de 6 meses, o que evidencia a cinética lenta dos processos biológicos envolvidos.

Outra das hipóteses consideradas foi uma possível contaminação das soluções. Embora as transferências e o arejamento fossem feitos à chama para garantir uma zona de assepsia, poderá ter ocorrido a contaminação.

Observou-se também na solução das culturas de *Sulfolobus* a formação de placas de ferro (ver **Figura 27**), visíveis a olho nu, ao que se pensa ser jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), um mineral secundário estável, devendo o seu aparecimento à acidificação do meio, a sua

formação depende da temperatura, do pH do meio e da presença de impurezas. No nosso caso em particular, o aparecimento da jarosita não se deve à acidificação do meio, pois este não acidificou. A precipitação de jarosita é essencialmente nucleação e processo de crescimento. A taxa de formação melhora com o aumento da temperatura e a 100 °C a precipitação pode estar completa em poucas horas.

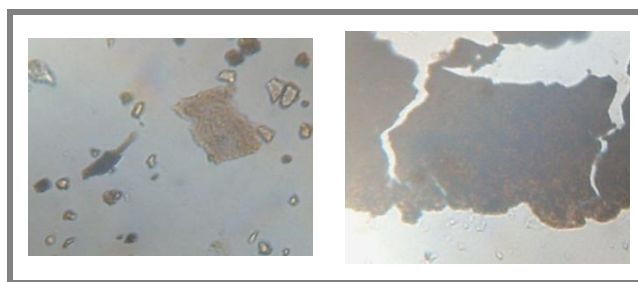


Figura 27: *Placas de ferro na solução Sulfolobus*

5. Avaliação do trabalho realizado

5.1 Objectivos Realizados

O objectivo deste estudo foi observar e comparar a eficiência das bactérias termófilas e mesófilas num minério de cobre de Neves Corvo. Objectivo esse fracamente concretizado, pois os resultados não foram os esperados, esperar-se-iam melhores resultados com os microrganismos termófilos, o que não se verificou, pois os *Thiobacillus* superaram o desempenho dos *Sulfolobus* na eficiência.

5.2 Limitações e Trabalho Futuro

Uma das alterações que pode ser feita em trabalhos futuros é aumentar o tempo da biolixiviação. Uma segunda experiência já está a decorrer desde o dia 1 de Junho de 2009 para preparação do inóculo que será inoculado em Setembro com início da biolixiviação, em banho-maria, com agitação mecânica de 60 rotações por minuto, a uma temperatura constante de 65 °C durante, pelo menos, três meses.

Os ensaios experimentais são muito morosos, e impediram-nos de repetir as experiências. Só com a duplicação destas poderíamos obter dados consistentes para avançar para o desenvolvimento de um modelo matemático do processo. Tal tarefa constitui um desafio para trabalho futuro.

Poderíamos ter concebido um plano factorial para o trabalho experimental. Este permitiria obter a informação necessária para otimizar as condições operatórias. Estas, por sua vez, permitiriam projectar instalações piloto e/ou industriais. As variáveis mais relevantes no plano factorial são a temperatura, a granulometria do material, o tempo de residência e a quantidade de microrganismos. Considerando que não só a influência isolada de uma destas variáveis pode ser relevante mas que a conjugação de duas ou mais pode igualmente sê-lo, poderia optar-se por um estudo exaustivo de todas as combinações segundo um plano factorial, para um melhor ajuste à realidade.

Um modelo matemático que poderia ter sido seguido e que reflecte a cinética mineral foi descrito por Bouffard e Dixon (2002) e que demonstrou a aplicabilidade de uma abordagem empírica simples para descrever a cinética da lixiviação da pirite em várias amostragens:

$$\frac{dX}{dt} = k(T, d_0)f(C)(1 - X)^\varphi$$

onde $k(T, d_0)$ é uma taxa constante função da temperatura, e do tamanho inicial do grão mineral (ou área superficial), $f(C)$ é uma função da composição da solução, e $(1-X)^\varphi$ uma função semi-empírica da fracção do mineral ainda por reagir, que representa a mudança da topologia da superfície mineral no decorrer da lixiviação. A variável φ é igual ou maior que 2/3 e poderá ser 3 (Dixon e Hendrix, 1993). A esta equação teríamos de acrescentar a parte biológica da reacção.

6. Referências Bibliográficas

- Batista, M. J., 2003, Comportamento de elementos químicos no sistema Rocha-solo-sedimento-plantas na Área Mineira de Neves Corvo: Implicações Ambientais, Dissertação apresentada para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Geociências, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro.
- Bartlett, Robert W., Agosto 1997, Metal Extraction from Ores by Heap Leaching, Metallurgical and Materials transactions, 28B, 529-545.
- Bjorling, G. Metall., 8, 1954, 781-784
- Brierley, C. L., Março 2000, Bacterial succession in bioheap leaching, Hydrometallurgy, 249 - 255.
- Brierley, C. L., Novembro 1978, CRC Critical Reviews in Microbiology 6, 207-262
- Canas Ferreira, W. F., Sousa, João Carlos F., Microbiologia, 1988, volume I, Lidel.
- D.G. Dixon and J.L. Hendrix, 1993, A general model for leaching one or more solid reactants from porous ore particles. Metall. Trans. B 24B, 157-169.
- Dopson, Mark, Halinen, Anna-Kaisa, Rahunen, Nelli, Boström, Dan, Sundkvist, Jan-Eric, Riekkola-Vanhanen, Marja, Kaksonen, Anna H., Puhakka, Jaakko A., Março 2008, Silicate Mineral Dissolution During Heap Bioleaching, Biotechnology and Bioengineering, 99, 811-820.
- Ehrlich, Henry L., Março 2000, Past, present and future of biohydrometallurgy, Hydrometallurgy, 127 - 134.
- Fiúza A., 2001. Apontamentos teóricos para a disciplina de Hidromineralogia da Licenciatura em Engenharia de Minas e Geoambiente, Departamento de Engenharia de Minas FEUP, Porto.
- Gaspar, Orlando C., 1996, Microscopia e petrologia de minérios aplicadas à génese, exploração e mineralurgia dos sulfuretos maciços dos jazigos de Aljustrel e Neves-Corvo, Estudos, Notas e Trabalhos, Tomo 38, Instituto Geológico e Mineiro.
- Habashi, F., Naturwissenschaften, 70, 1983, 403-411.

<http://minacovamouros.sitepac.pt/geologia.htm>, site acedido em Janeiro, 2009.

<http://www.csiro.au/science/ps2mh.html>, site consultado em Janeiro 2009.

http://www.dsmz.de/microorganisms/main.php?menu_id=2, site observado em Janeiro 2009.

<http://www.mining-technology.com/projects/talvivaara/>, site acedido em Julho 2009.

<http://www.termas-spsul.com/>, site consultado em Janeiro 2009.

ITGE, 1991. Mineria Química, Ministério de Indústria, Comércio y Turismo, Secretaria General de la Energia y Recursos Minerales, Instituto Tecnológico GeoMineiro de Espanha.

Karavaiko, G. I., Rossi, G., Agate, A. D., Groudev, S. N., Avakyan, Z. A., 1988, Biotechnology of Metals, Centre for International Projects GKNT, Moscovo.

Leca, X, 1985, Chron. Rech. Min., 479, 51-62

Majima, H, Can. Metall. Quar., 8(3), 1969, 269-273

Matos, J. X., Sousa, P., Setembro 2008, 5º Congresso Luso-Moçambicano de Engenharia, Prospecção de Sulfuretos metálicos no sector Português da Faixa Piritosa.

Pereira E., Geologia e Metalogénese de Portugal, 2006, Texto teórico da disciplina de Geologia e Metalogénese de Portugal da Licenciatura em Engenharia de Minas e Geoambiente, FEUP, Porto.

Pereira, Paula Cristina da Silva França Gomes, Julho 1993, Biolixiviação de sulfuretos da faixa alentejana pirítica com microrganismos mesófilos e termófilos, Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Biotecnologia (Engenharia Bioquímica), Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico.

Relvas J.M.R.S., Raul J.C.G.S., Pinto A.M.M., Matos J. X., Rosa C., Barriga F.J.A.S., 2007. As Mineralizações da Faixa Piritosa e sua Importância Económica, II Encontro de Professores de Geociências do Alentejo e Algarve, Geologia, Mineralizações e Biodiversidade na Faixa Piritosa.

Rubio, A., Frutos, F. J. Garcia, Maio 2002, Bioleaching capacity of an extremely thermophilic culture for chalcopyrite materials, Minerals Engineering, 689-694.

S.C. Bouffard and D.G. Dixon, 2002, On the rate-limiting steps of pyritic refractory gold ore heap leaching: results from small and large column tests, *Miner. Eng.* 15 (11), pp. 859-870.

Sociedade Mineira de Neves-Corvo, 2008. A produção do Zinco Somincor, IX Jornadas Técnicas da ANIET, ISEP, Outubro, 2008

Takayanagi, Shinnosuke, Kawasaki, Hiroko, Sugimori, Kenji, Yamada, Takeshi, Sugai, Akihiko, Ito, Toshihiro, Yamasato, Kazuhide e Shioda, Masaki, Abril 1996, *Sulfolobus hakonensis* sp. Nov., a Novel Species Acidothermophilic Archaeon.

Vila, Maria Cristina da Costa, Setembro 1995, Lixiviação por percolação um modelo de parâmetros distribuídos, Dissertação para a obtenção de grau de mestre em Tecnologia e Gestão de Recursos Minerais, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Zhou, Hong-Bo, Wei-Min, Yang, Xie, Ying-Jian, Qiu, Guan-Zhou, Julho 2008, Bioleaching of chalcopyrite concentrate by a moderately thermophilic culture in a stirred tank reactor, *Bioresource Technology*, 515-520.

7. Anexos

Anexo A. Análise Granulométrica

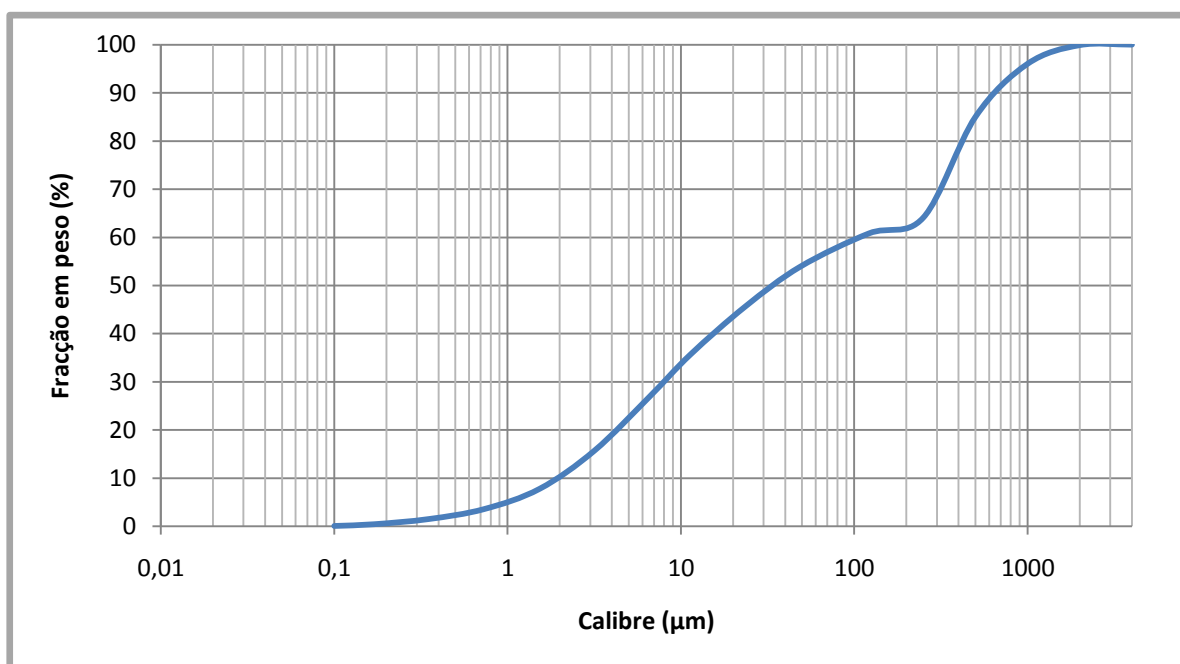
Anexo A. 1: Análise Granulométrica

Calibre	%	%		
4000	36,4	100	63,6	
251,6		63,6	98,7	62,7732
209,7		62,7732	98,09	62,38524
174,7778		62,38524	97,06	61,73016
145,6713		61,73016	95,62	60,81432
121,4121		60,81432	93,86	59,69496
101,1928		59,69496	91,88	58,43568
84,34074		58,43568	89,73	57,06828
70,29512		57,06828	87,38	55,57368
58,58858		55,57368	84,75	53,901
48,83158		53,901	81,82	52,03752
40,69945		52,03752	78,63	50,00868
33,9216		50,00868	75,23	47,84628
28,2725		47,84628	71,64	45,56304
23,56416		45,56304	67,93	43,20348
19,63992		43,20348	64,16	40,80576
16,3692		40,80576	60,26	38,32536
13,64317		38,32536	56,12	35,69232
11,37112		35,69232	51,68	32,86848
9,477437		32,86848	46,99	29,88564
7,89912		29,88564	42,26	26,87736
6,583647		26,87736	37,67	23,95812
5,487244		23,95812	33,21	21,12156
4,573431		21,12156	28,84	18,34224

Calibre		%		
3,811798		18,34224	24,69	15,70284
3,177003		15,70284	20,89	13,28604
2,647924		13,28604	17,53	11,14908
2,206954		11,14908	14,62	9,29832
1,839421		9,29832	12,16	7,73376
1,533094		7,73376	10,08	6,41088
1,277782		6,41088	8,34	5,30424
1,064987		5,30424	6,85	4,3566
0,887631		4,3566	5,59	3,55524
0,73981		3,55524	4,55	2,8938
0,616606		2,8938	3,69	2,34684
0,51392		2,34684	2,97	1,88892
0,428335		1,88892	2,35	1,4946
0,357002		1,4946	1,82	1,15752
0,297549		1,15752	1,37	0,87132
0,247997		0,87132	0,99	0,62964
0,206697		0,62964	0,67	0,42612
0,172275		0,42612	0,42	0,26712
0,143585		0,26712	0,23	0,14628
0,119673		0,14628	0,1	0,0636
0,099744		0,0636	0	0

Tabela 30: *Análise granulométrica dos finos e dos grosseiros*

Calibre (μm)	Fracção em peso (%)
4000	100
2000	99,9
1000	96,02
500	85
250	64,07
121,4	60,8
48,83	53,9
23,56	45,65
11,37	35,69
6,58	26,88
3,17	15,7
1,53	7,77
0,73	3,55
0,35	1,49
0,17	0,42
0,1	0,06



Anexo A. 2: Curva Granulométrica

Tabela 31: Quantidade de material retido nos diferentes peneiros

Peneiros (μm)	Quantidade de material (g)
250	226,06
500	70,63
1000	19,7
2000	0,49
4000	0
infra	177,69

Anexo B. Meio Mineral para os Sulfolobus e para os Thiobacillus

B.1 Sulfolobus

Anexo B. 1 Meio Mineral 182 para o Sulfolobus

Meio 182: SULFOLOBUS MEDIUM		
Extracto de levedura (DIFCO)	1.00 g	0.5 g
Ácido Casamino (DIFCO)	1.00 g	0.5 g
KH ₂ PO ₄	3.10 g	1.55 g
(NH ₄) ₂ SO ₄	2.50 g	1.25 g
MgSO ₄ x 7 H ₂ O	0.20 g	0.10 g
CaCl ₂ x 2 H ₂ O	0.25 g	0.125 g
Solução de elementos traço SL-10	10.00 ml	5.00 ml
Água Destilada	1000.00 ml	500.00 ml

Ajustar o pH para 4.0 - 4.2 com 10 N H₂SO₄ à temperatura ambiente.

Anexo B. 2 : Elementos traço complementares ao meio 182

Solução de elementos traço SL - 10:		
HCl (25%; 7.7 M)	10 ml	-
FeCl ₂ ×4 H ₂ O	1.50 g	-
ZnCl ₂	70.00 mg	35 mg
MnCl ₂ ×4 H ₂ O	100.00 mg	50 mg
H ₃ BO ₃	6.00 mg	3 mg
CoCl ₂ ×6 H ₂ O	190.00 mg	95 mg
CuSO ₄ ×5 H ₂ O	3.00 mg	1.5 mg
NiSO ₄ ×6 H ₂ O	22.00 mg	11 mg
Na ₂ MoO ₄ ×2 H ₂ O	36.00 mg	18 mg
Água destilada	990.00 ml	495 ml

Primeiro dissolver o FeCl₂ no HCl, depois diluir em água, juntar e dissolver os outros sais. Finalmente preencha até perfazer os 1000.00 ml.

Anexo B. 3: Meio Mineral 182a para microrganismos Sulfolobus

Meio 182a: Sulfolobus Solfataricus Medium

Extracto de levedura (DIFCO)	2.00 g
KH ₂ PO ₄	3.10 g
(NH ₄) ₂ SO ₄	2.50 g
MgSO ₄ x 7 H ₂ O	0.20 g
CaCl ₂ x 2 H ₂ O	0.25 g
Água destilada	1000.00 ml

Ajustar o pH do meio à temperatura ambiente para 3.5 com 10N de H₂SO₄ antes de autoclavar.

B.2 Thiobacillus

Anexo B. 4: Meio mineral para microrganismos do género Thiobacillus

Medium 882: LEPTOSPIRILLUM (HH) MEDIUM

Solução A

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132.0 mg
$\text{MgCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$	53.0 mg
KH_2PO_4	27.0 mg
$\text{CaCl}_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$	147.00 mg
Água destilada	950.00 ml
Ajustar o pH para 1.8 com 10N de H_2SO_4	

Solução B

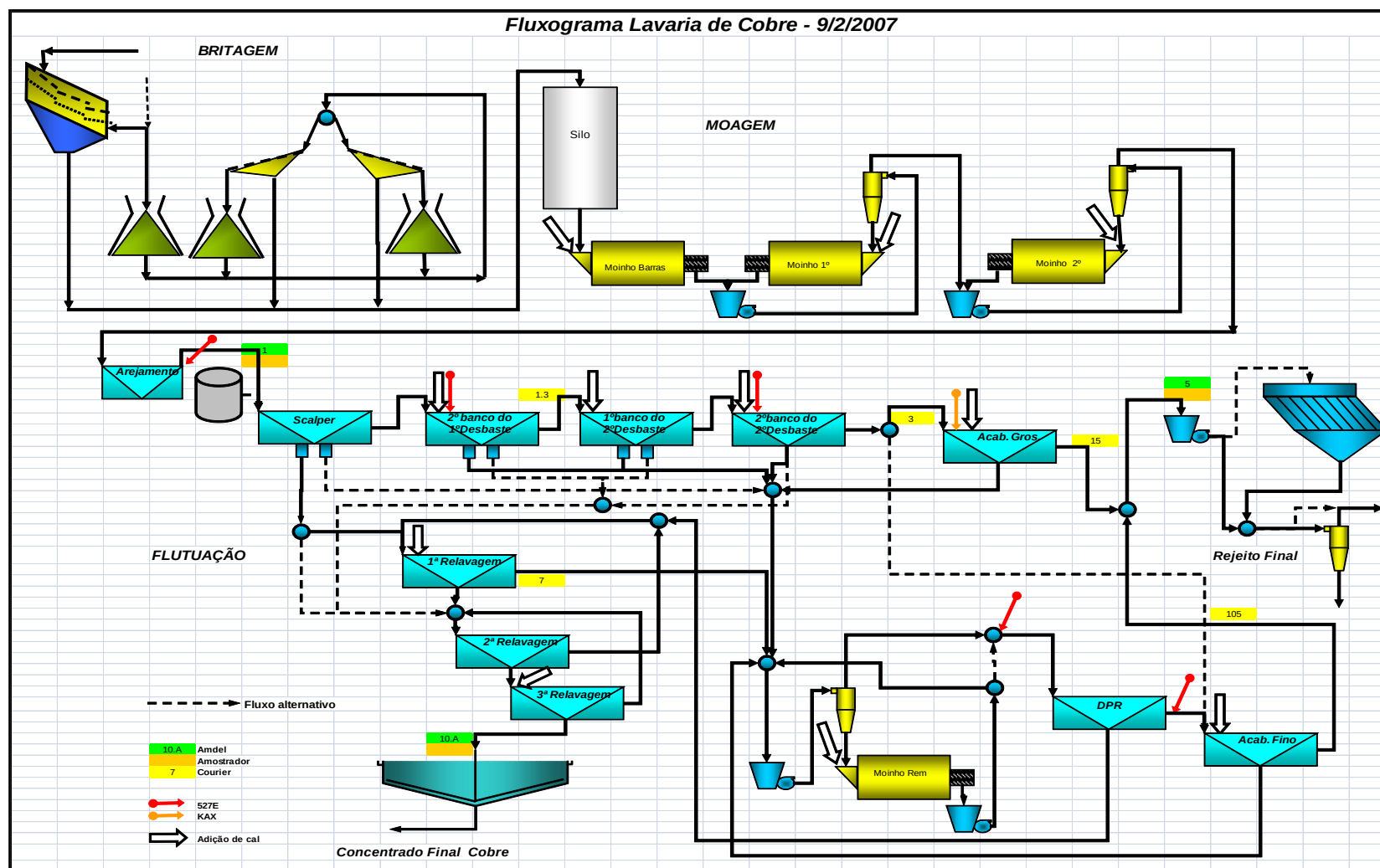
$\text{FeSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$	20.0 g
H_2SO_4 , 0.25 N	50.0 ml
O pH desta solução deverá ser 1.2	

Anexo B. 5: Elementos traço complementares ao meio 182a.

Solução dos elementos-traço	
MnCl ₂ x 2 H ₂ O	62.0 mg
ZnCl ₂	68.0 mg
CoCl ₂ x 6 H ₂ O	64.0 mg
H ₃ BO	31.0 mg
Na ₂ MoO ₄	10.0 mg
CuCl ₂ x 2 H ₂ O	67.0 mg
Água destilada	1000.0 ml

Ajustar o pH para 1.8 com 10N H₂SO₄. Autoclavar as soluções separadamente a 112 °C por 30 minutos. Antes de usar, misturar as soluções A e B e juntar 1 ml da solução de elementos traço. O pH final do meio deverá ser 1.8.

Anexo C. Diagrama da Lavaria de Cobre de Neves Corvo



Anexo C. 1: Esquema do diagrama de processo da lavaria de Cobre de Neves Corvo (SOMINCOR 2007)

Anexo D. Análises LNEG

D.1 Análise Granulométrica e Química da amostra de Neves Corvo



BOLETIM DE ANÁLISE

Boletim nº 06/RMIN/2009
Página nº 1 de 4
Nº Ordem Lab 19/2009

Amostras	Minério de Neves Corvo A amostragem é da responsabilidade do requerente	
Requerente	FEUP – Dep. De Minas / Prof. Cristina Vila	
Endereço	Rua Dr. Roberto Frias s/nº - 4200-465 PORTO	
Estudo Solicitado	Análise granulométrica	Req. Liv 2-14/DIR
Método Instrumental	Análise granulométrica da fracção arenosa por via seca Análise granulométrica da fracção fina por raios laser	
Metodologia	PA115RMIN (2006/02/07) e PA116RMIN (2006-02-07)	
Secção: Caracterização de Minerais Não-Metálicos e Matérias-Primas Cerâmicas		Registo: 9062NM
Data de Início da Análise: 19/01/2009		Data de Conclusão da Análise: 21/01/2009

Os valores obtidos para a granulometria da amostra em referência, encontram-se em anexo.

S. Mamede de Infesta, 26/01/2009

O responsável pela Secção

Alvaro Oliveira
(Geólogo)

Este Boletim não pode ser parcialmente reproduzido sem autorização por escrito dada pela Direcção do Laboratório.
Os resultados referem-se exclusivamente às amostras recebidas e ensaiadas. Qualquer extrapolação é da exclusiva responsabilidade do requerente.

RUA DA AMIEIRA - APARTADO 1089
4466-901 S. MAMEDE DE INFESTA

Tel. 351+229511915 - Fax 351+229514040
URL: www.ineti.pt

Nova Colecção 2000
Mod. nº 013

07FEV2006



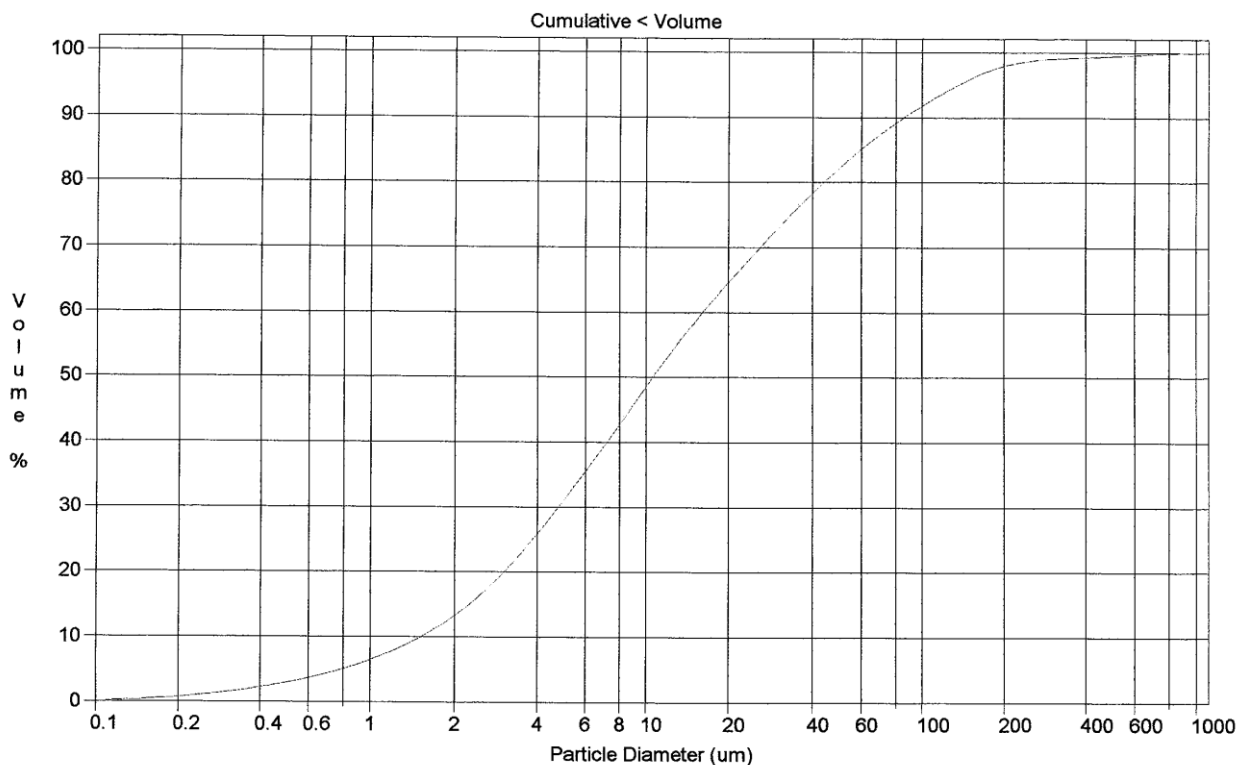
COULTER LS Particle Size Analysis

9062nm.\$01

17:45 21 Jan 2009

File name: 9062nm.\$01 Group ID: 9062NM
 Sample ID: Outros
 Operator: Selores Run number: 1
 Comments: LAB. INETI
 Start time: 16:14 21 Jan 2009 Run length: 60 Seconds
 Pump Speed: 86
 Obscuration: 10%
 Optical model: Fraunhofer
 LS 130 Fluid module
 Software: 1.53 Firmware: 1.3 1.8

At



Volume Statistics (Arithmetic) 9062nm.\$01

Calculations from 0.100 um to 900.0 um

Volume	100.0%	
Mean:	33.49 um	95% Conf. Limits: 0-171 um
Median:	10.67 um	S.D.: 69.9 um
Mean/Median Ratio:	3.140	Variance: 4890 um ²
Mode:	9.065 um	C.V.: 209%
		Skewness: 6.06 Right skewed
		Kurtosis: 50.3 Leptokurtic

% <	10	25	50	75	90
Size um	1.523	3.871	10.67	33.56	86.34

COULTER[®] LS Particle Size Analysis

9062nm.\$01

17:50 21 Jan 2009

st

Particle Diameter um	Volume % <
1.000	6.38
2.000	13.22
4.000	25.74
8.000	42.56
10.00	48.35
16.00	59.74
20.00	64.52
25.00	69.13
32.00	74.08
45.00	80.41
53.00	83.16
63.00	85.82
75.00	88.24
100.0	91.74
200.0	97.86
250.0	98.68

Particle Diameter um	Cum. < Volume %	Particle Diameter um	Cum. < Volume %
0.100	0.00	301.8	98.97
0.120	0.10	362.1	99.11
0.144	0.23	434.4	99.26
0.173	0.42	521.2	99.45
0.207	0.67	625.3	99.65
0.249	0.99	750.2	99.84
0.298	1.37	900.0	100.00
0.358	1.82		
0.429	2.35		
0.515	2.97		
0.618	3.69		
0.741	4.55		
0.889	5.59		
1.067	6.85		
1.280	8.34		
1.536	10.08		
1.842	12.16		
2.210	14.62		
2.652	17.53		
3.181	20.89		
3.817	24.69		
4.579	28.84		
5.494	33.21		
6.591	37.67		
7.907	42.26		
9.487	46.99		
11.38	51.68		
13.65	56.12		
16.38	60.26		
19.65	64.16		
23.58	67.93		
28.29	71.64		
33.94	75.23		
40.72	78.63		
48.85	81.82		
58.61	84.75		
70.32	87.38		
84.36	89.73		
101.2	91.88		
121.4	93.86		
145.7	95.62		
174.8	97.06		
209.7	98.09		
251.6	98.70		

Lab. I.N.E.T.I.

9062NM.DAT

Company	: LAB INETI	Date	: 21-01-09
Operator	: Ant.Seloeres	Reference	: 9062NM
Sample	: Areia (rendimento de lavagem)		
Comment	: Amostra tal qual (peso) 100.00g		
Sieve shaker: RETSCH AS 200 control	Amplitude (mm)		: 0.20
Interval (Y/N)	: Y	Interval time (sec)	: 10
Type of movement	: Mecânico	Wet sieving(Y/N):	N
Sieve diameter (mm)	: 200	Height (mm)	: 50
		No. of sieves	: 1
Standard of sieves	: ASTM		
Sample weight (g)	: 100.00	Sieving time(min):	20
Sieving aid			

Particle size (um)	Tot.weight		Density frequency q3 (%/um)	Cumulative (%)	
	(g)	(%)		Q3 (D)	1-Q3(R)
< 250	63.62	63.6	0.254	63.6	36.4
250 - 4000	36.38	36.4	0.010	100.0	0.0

Collected (g) : 100.00 Sieving loss (g) : 0.00 ==> 0.0 %

Signature :

SP1000, Copyright Retsch GmbH, 1993 All rights reserved



LABORATÓRIO

BOLETIM DE ANÁLISE

Boletim nº 04/AA/2009
 Página nº 1 de 1
 Nº Ordem Lab 19/ 2009

Amostras Minério de Neves Corvo
 A amostragem é da responsabilidade do requerente.

Requerente FEUP – Dep. Minas / Prof. Cristina Vila
Endereço Rua Dr. Roberto Frias S/nº - 4200-465 PORTO

Req.: Liv 2/ 14/ DIR

Estudo Solicitado Análise de Cu, Fe, Pb, S, Sn e Zn.

Método Instrumental Espectrometria de Emissão Óptica com ICP (EOE-ICP); Espectrometria de Absorção Atómica com Chama (EAAC).

Metodologia PA004AA.

Secção: ABSORÇÃO ATÓMICA
Data de Início da Análise: 20/ 01/ 09

Registo:
Data de Conclusão da Análise: 27/ 01/ 09

Ref. ^a	% Cu	% Fe	% Pb	% S Informacional	% Sn	% Zn
Márcia – 12JAN09	4.1	24	0.22	23	0.14	1.1

NOTA: Ensaios realizados em duplicado. Método controlado com os MR BCS-355 e CCU-1.

S. MAMEDE DE INFESTA, 28 de Janeiro de 2009

A Investigadora Auxiliar

(Dr.^a Maria Adelaide Ferreira)

Este Boletim não pode ser parcialmente reproduzido sem autorização por escrito dada pela Direcção do Laboratório.
 Os resultados referem-se exclusivamente às amostras recebidas e ensaiadas. Qualquer extrapolação é da exclusiva responsabilidade do requerente.

RUA DA AMIEIRA - APARTADO 1089
 4466-901 S. MAMEDE DE INFESTA

Tel. 351+229511915 - Fax 351+229514040
 URL: www.ineti.pt

Nova Colecção 2000
 Mod. nº 013

07FEV2006



D.2 Análises licores da biolixiviação



Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P.

LABORATÓRIO

BOLETIM DE ANÁLISE

Boletim nº 23/AA/2009
 Página nº 1 de 1
 Nº Ordem Lab 157/ 2009

Amostras Licores de biolixiviação (4) – Resíduos sólidos (2)
 A amostragem é da responsabilidade do requerente.

Requerente FEUP/ Dep. Minas/ Eng.ª Cristina Vila
Endereço Rua Dr. Roberto Frias S/nº - 4200-465 PORTO

Req.: email 27.05.2009

Estudo Solicitado Análise de Cobre, Chumbo, Zinco, Ferro e Enxofre.

Método Instrumental Espectrometria de Óptica de Emissão com Plasma ICP
Metodologia PA004AA

Secção: ABSORÇÃO ATÓMICA
Data de Início da Análise: 01/ 06/ 09

Registo:
Data de Conclusão da Análise: 16/ 06/ 09

Ref. ^a	% Cu	% Zn	% Fe	Valores Informacionais	
				% Pb	% S
BLX1S – 1ª Lavagem	0.0003	0.0019	0.00006	< 0.0007	0.03
BLX1S – Licor	0.0002	0.0076	0.00003	< 0.0007	0.14
BLX1T – 1ª Lavagem	0.009	0.0057	0.0029	< 0.0007	0.06
BLX1T – Licor	0.0025	0.063	0.031	< 0.0007	0.19
BLX1S – Resíduo Sólido	4.0	1.1	25	0.23	30
BLX1T – Resíduo Sólido	4.0	1.1	25	0.20	25

NOTA: Ensaios realizados em duplicado.

S. MAMEDE DE INFESTA, 21 de Abril de 2009

A Investigadora Auxiliar

(Dr.ª Maria Adelaide Ferreira)

Este Boletim não pode ser parcialmente reproduzido sem autorização por escrito dada pela Direcção do Laboratório.
 Os resultados referem-se exclusivamente às amostras recebidas e ensaiadas. Qualquer extrapolação é da exclusiva responsabilidade do requerente.

RUA DA AMIEIRA - APARTADO 1089
 4466-901 S. MAMEDE DE INFESTA

Tel. 351+229511915 - Fax 351+229514040
 URL: www.ineti.pt

Nova Colecção 2000
 Mod. nº 013

07FEV2006



