

## **BIOLIXIVIAÇÃO DE SULFETOS SECUNDÁRIOS DE COBRE POR *SULFOBACILLUS THERMOSULFIDOOXIDANS***

L.C. Sicupira<sup>1</sup>, T.C. Veloso<sup>1</sup>, V. A. Leão<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Bio&Hidrometalurgia, Campus Morro do Cruzeiro, s. n., Ouro Preto, MG, 35400-000, Brasil.

### **RESUMO**

A crescente demanda mundial de cobre está levando as empresas do setor minero-metalúrgico a buscarem novas rotas de processos capazes de tratar minérios com baixos teores desse metal. Os processos bio-hidrometalúrgicos ampliam as reservas minerais disponíveis uma vez que podem ser aplicados em operações de pequeno porte para as quais as tecnologias metalúrgicas tradicionais não são viáveis economicamente, pois não há conteúdo metálico suficiente para amortizar equipamentos ou operações unitárias clássicas. Esta menor dependência em termos do tamanho das reservas e do teor de metal, em comparação com outras tecnologias, apresenta uma vantagem competitiva aos processos bio-hidrometalúrgicos os quais têm sido aplicados, com sucesso, na extração de metais de interesse a partir de minérios de baixos teores e de rejeitos de mineração. Nesse trabalho, foi estudada a biolixiviação de dois minérios secundários de cobre, utilizando uma cepa de *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* (DSMZ 9293). Foram realizados experimentos em batelada, utilizando-se erlenmeyers de 250mL contendo 100mL de uma polpa com relação sólido/líquido 0,05. Os erlenmeyers foram agitados a 180min<sup>-1</sup> e mantidos a temperatura de 50°C em um “shaker” termostatizado. A presença do flúor nas amostras de minério estudadas gerou uma interferência negativa no processo de biolixiviação. A toxicidade do flúor aos micro-organismos foi minimizada com a adição de uma dada concentração de alumínio para propiciar a sua complexação pelos íons fluoreto. Os resultados mostraram que a concentração inicial de íons Al<sup>3+</sup> influenciou na extração de cobre, já que a cinética de extração foi menor nos ensaios na ausência deste cátion ou em concentrações elevadas do mesmo (10g.L<sup>-1</sup>).

Palavras-chave: Biolixiviação, sulfetos secundários, alumínio, flúor, *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*.

## INTRODUÇÃO:

A produção de cobre metálico, a partir de seus minérios, é dependente do tipo de mineral no qual o elemento se encontra. Os sulfetos, por exemplo, podem ser processados tanto por rotas hidrometalúrgicas quanto pirometalúrgicas. Entretanto, os processos pirometalúrgicos, devido às suas características intrínsecas, só são capazes de processar concentrados ou minérios de altos teores no metal de interesse e, talvez, mais importante, seja o fato de que esses processos exigem aglomerados minerais com baixos teores de impurezas (*i.e.*, As, F, Sb etc.), comuns nos minérios de cobre brasileiros. Já a hidrometalurgia pode ser aplicada a minérios de baixos teores e resíduos e, nesses casos, as operações em pilhas são as mais utilizadas. Com a descoberta da participação de micro-organismos no processo de oxidação de sulfetos minerais, esses passaram a ser utilizados nas operações em pilhas (*bio-heap leaching*).

O processo de biolixiviação, como qualquer outro processo que utiliza micro-organismos, é influenciado por fatores ambientais, biológicos e físico-químicos. Esses parâmetros podem ser: pH, granulometria e concentrações de íons como, por exemplo,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{F}^-$  (Lima, 2006).

O ferro desempenha um papel fundamental nos processos de biolixiviação de sulfetos minerais. Os micro-organismos que participam desses processos obtêm a energia necessária para suas funções vitais através da oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$ , utilizando o oxigênio como aceptor final de elétrons (Rawlings, 2002). Logo, a presença desse íon é essencial nesses processos. Além do  $\text{Fe}^{2+}$ , outros íons, como  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{F}^-$ , também influenciam nos processos de biolixiviação (Ojumu *et al.*, 2008), pois a maioria das culturas bacterianas tem um limite de tolerância a alguns desses elementos, especialmente os ânions. A toxicidade desses elementos pode afetar a taxa e o grau de oxidação do íon  $\text{Fe}^{2+}$  (Sampson e Phillips, 2001).

O íon fluoreto é um potencial inibidor do crescimento microbiano nos processos de biolixiviação. O fluoreto de sódio, em concentração igual a 0,4mM (17mg/L de NaF ou 7,6mg/L de  $\text{F}^-$ ) diminui em 30% a oxidação do íon  $\text{Fe}^{2+}$  em sistemas de biolixiviação. Aumentando-se essa concentração para 1,6mM (67 mg/L de NaF ou 30 mg/L de  $\text{F}^-$ ), o resultado é a completa inibição da oxidação bacteriana do íon  $\text{Fe}^{2+}$  (Brierley e Kuhn). Os íons fluoreto nos sistemas de biolixiviação, encontram-se na forma de ácido fluorídrico ( $\text{pK}_a=3,2 - 25^\circ\text{C}$ ,  $I=0$ ). O HF, por sua vez, pode atravessar a membrana celular por difusão passiva e dentro do citoplasma (pH neutro), dissocia-se em  $\text{H}^+$  e  $\text{F}^-$  causando acidificação do mesmo e, conseqüentemente, a morte da célula (Suzuki *et al.*, 1999; Dopson *et al.*, 2009). Uma alternativa para contornar o efeito deletério do  $\text{F}^-$  é utilizar o alumínio, uma vez que esses dois íons formam, predominantemente, o complexo  $\text{AlF}_2^+$  ( $\log\beta_3 = 7,0$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $I=0$ ), reduzindo a concentração de HF (Plumb *et al.*, 2002). Contudo, o alumínio, em concentrações elevadas (10g/L), pode influenciar, também, de maneira negativa os processos de biolixiviação (Ojumu *et al.*, 2008).

Esse trabalho visa estudar a biolixiviação de minérios secundários de cobre utilizando micro-organismos termófilos. Inicialmente, foi estudada a viabilidade de crescimento bacteriano na presença do minério de cobre e do minério marginal e estudado, posteriormente, o efeito da concentração inicial dos íons  $\text{Al}^{3+}$  na extração de cobre.

## MATERIAS E MÉTODOS

Foram estudadas duas amostras de sulfetos secundários de cobre cedidas pela Vale, (i) uma com baixo teor (0,93% - *minério marginal*) e (ii) uma com teor de cobre um pouco mais elevado (1,22% - *minério de cobre*). As técnicas analíticas utilizadas para determinação dos teores dos elementos presentes nas amostras foram: espectrometria de absorção atômica (equipamento Perkim Elmer Modelo AAnalyst 100) e espectrofotometria de emissão atômica com fonte de plasma (equipamento Spectro Modelo Ciros CCD). Os resultados encontram-se na Tabela I

Tabela I - Análise química do minério de cobre e do minério marginal.

Elemento	Minério Cobre	Minério Marginal
	75- 53µm	75-53µm
Cu (%)	1,22	0,93
Fe (%)	33,05	29,02
F (%)	0,73	0,61
Al (%)	3,68	4,77
Mg (%)	0,74	0,98

Os ensaios de biolixiviação foram divididos em duas etapas. Na primeira, foi avaliada a viabilidade de crescimento bacteriano na presença do minério de cobre e minério marginal. O  $\text{FeSO}_4$  foi utilizado como fonte de ferro, a concentração inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  foi de 1 g/L, o pH foi fixado em 1,65 ( $\pm 0,05$ ) e o tamanho das partículas sólidas na faixa de 75 – 53µm. Nessa etapa foi avaliado, também, o efeito da razão molar alumínio/flúor (0; 0,35; 0,70; 1,05 e 1,40) sobre a cinética de crescimento dos micro-organismos, na ausência de minério. O NaF foi utilizado como fonte de flúor e a concentração inicial dos íons  $\text{F}^-$  em solução, em todos os erlenmeyers, foi de 10,5 mmol/L (200mg/L). O  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18)\text{H}_2\text{O}$  foi utilizado como fonte de alumínio e a concentração dos íons  $\text{Al}^{3+}$  em solução foi variada de 0 a 14,8 mmol/L (0 a 400mg/L).

A segunda etapa avaliou a influência da concentração inicial de íons  $\text{Al}^{3+}$  (0, 2,5, 5,0 e 10g/L) na extração de cobre. As condições experimentais padrões foram: pH=1,65 ( $\pm 0,05$ ), tamanho de partícula: 75 – 53µm, 1,0g/L de  $\text{Fe}^{2+}$  e 200 e 350mg/L de  $\text{Al}^{3+}$  para o minério marginal e minério de cobre, respectivamente.

O potencial de oxidação e o pH da suspensão foram medidos diariamente. Um medidor de potencial redox (Digimed), composto de eletrodo de membrana de vidro e calibrado com um padrão de 475mV, foi utilizado para as medidas de Eh (realizadas em temperatura ambiente). Um medidor de pH (Hanna 2221), composto de eletrodo de membrana de vidro e calibrado com tampões de pH 4,0 e pH 7,0, foi utilizado nas medidas de pH durante os experimentos. O pH foi ajustado, quando necessário, pela adição de solução 1mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou 6mol/L NaOH. Timol e uma solução de Nipagim/Nipazol foram usados como bactericida em todos os ensaios utilizados como controle (na ausência de micro-organismos). As concentrações dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{F}^-$  foram, também, medidas em intervalos regulares de tempo. As técnicas analíticas utilizadas para a determinação dos teores de cobre, ferro total ( $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ ), alumínio e magnésio em cada experimento foram à espectrometria de absorção atômica (equipamento Perkim Elmer Modelo AAnalyst 100) e a de emissão atômica com fonte de plasma (equipamento Spectro Modelo Ciros CCD). A concentração dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  foi obtida por titulação contra solução padrão de dicromato de potássio em um equipamento Schott titroline alpha. A

concentração dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  foi determinada por diferença entre a concentração de ferro total e a concentração dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ . A concentração do íon  $\text{F}^-$  foi determinada por cromatografia de íons (troca iônica) em um equipamento da marca Metrohm. Para essa análise, foi utilizado o método de condutividade com diálise, uma coluna Assup-10 e uma fase móvel de carbonato ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e bicarbonato ( $\text{NaHCO}_3$ ) de sódio.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente foram realizados ensaios para estudar a capacidade do micro-organismo *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* (DSMZ 9293) crescer na presença do minério de cobre e do minério marginal. A Figura 1 mostra o percentual de extração de cobre, a evolução do potencial redox e a variação da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em função do tempo. Os ensaios com minério de cobre, na presença e na ausência de micro-organismos, alcançaram extrações do metal de 100% e 60%, respectivamente. Já os ensaios com minério marginal, na presença e na ausência de micro-organismos, alcançaram extrações iguais a 80% e 50%, respectivamente. Em ambos os ensaios, a extração de cobre ocorreu praticamente até o último dia de experimento. As Figuras 1 (c) e (e) mostram que o potencial redox não aumentou com o tempo e todos os experimentos alcançaram valores de Eh finais de 420 mV, aproximadamente. Além disso, a concentração do  $\text{Fe}^{2+}$  e do  $\text{Fe}^{3+}$  nos ensaios na presença dos micro-organismos é semelhante à dos ensaios de controle (Figura 1(d) e (f)). O pH da solução variou de maneira semelhante para ambos os ensaios, com ou sem micro-organismos, e chegou a um valor máximo de 2,0.

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

Os minérios estudados possuem teores de flúor entre 0,53% e 1,0% e análises, por cromatografia de íons, indicaram concentrações da ordem de 269,9 e 152,5mg/L de  $\text{F}^-$ , em solução, nos ensaios com minério de cobre e minério marginal, respectivamente. Esse flúor encontra-se na forma de ácido fluorídrico (em pH 1,65, os íons fluoretos encontram-se protonados ( $\text{HF} - \text{pKa} = 3,2 - 25^\circ\text{C}, I=0$ )). O HF, por sua vez, pode atravessar, facilmente, a membrana celular por difusão passiva e dentro do citoplasma (pH neutro), dissocia-se em  $\text{H}^+$  e  $\text{F}^-$  causando acidificação do mesmo (Suzuki *et al.*, 1999; Dopson *et al.*, 2009) prejudicando a atividade microbiana. Logo, uma possível explicação para o Eh não ter aumentado nos ensaios na presença dos minérios poderia ser a toxicidade do flúor (Plumb *et al.*, 2002).

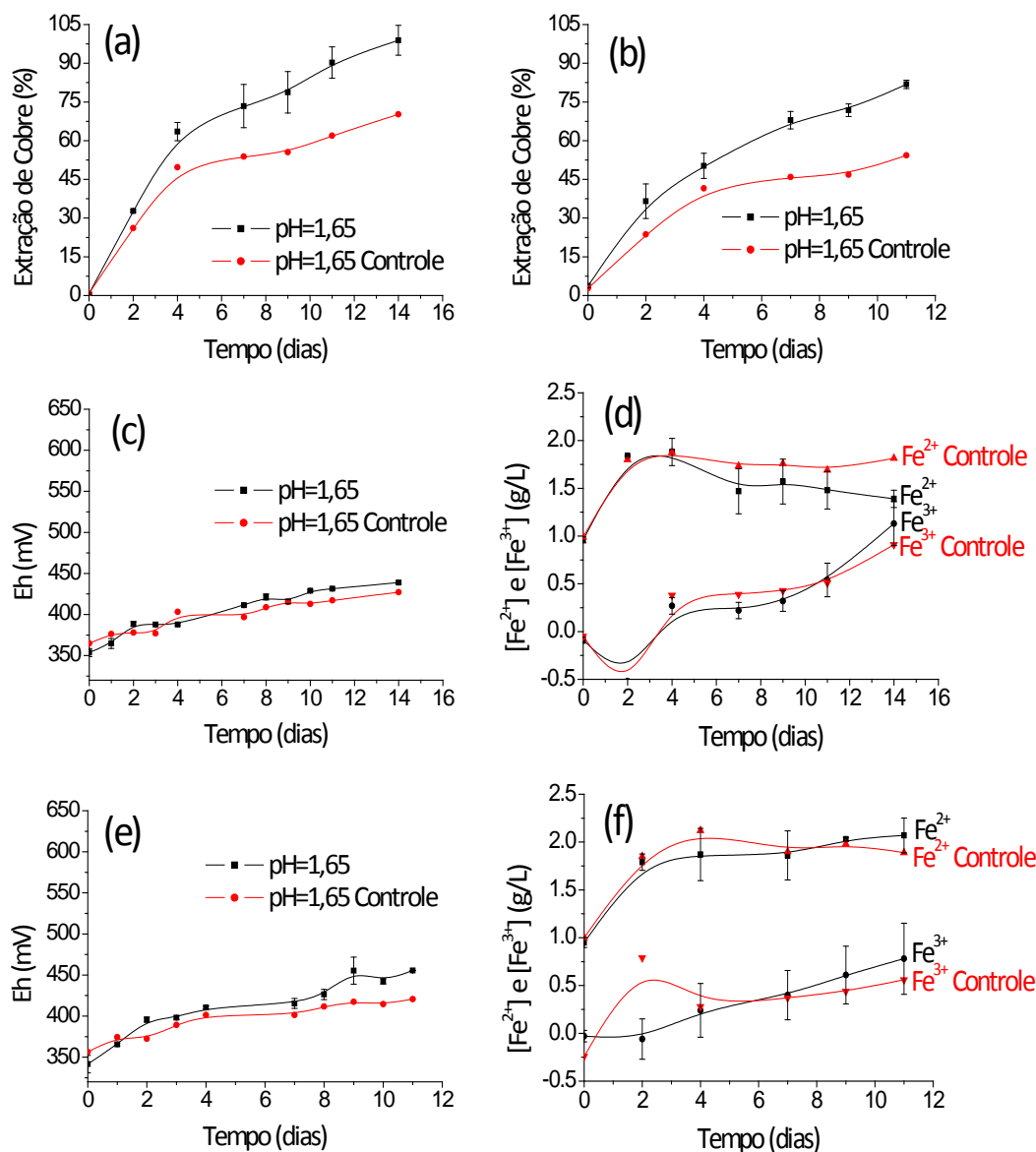


Figura 1: Evolução do percentual de extração de cobre ((a) e (b)); evolução do potencial redox ((c) e (e)); variação da concentração dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  ((d) e (f)). Ensaios com minério de cobre ((a), (c) e (d)) e ensaios com minério marginal ((b), (e) e (f)). Condições experimentais: 5% sólidos, tamanho de partícula 75 – 53 $\mu\text{m}$ , 1 g/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , 10% Norris (v/v), 0,1 g/L de extrato de levedura, pH=1,65, 180 $\text{min}^{-1}$  e 50°C.

A presença do flúor na solução lixiviante afeta a oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  pelos micro-organismos (Brierley e Kuhn, 2010). Com isso, a velocidade de formação dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  é menor, e se reflete diretamente no Eh do sistema, uma vez que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  formados são rapidamente consumidos pela reação de oxidação dos sulfetos e, conseqüentemente, os valores de Eh para esses sistemas serão baixos. Assim, a taxa de oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  parece ter sido afetada pela presença de flúor no sistema e como a elevação do Eh é um importante indicador da atividade microbiana buscaram-se, na literatura, maneiras de neutralizar o efeito deletério desse íon. Uma pesquisa bibliográfica indicou um estudo de biolixiviação onde a inibição do crescimento

provocada pelo  $F^-$  foi revertida pela adição do íon  $Al^{3+}$  (Brierley e Kuhn, 2009). Este íon tem a função de complexar o “flúor livre” diminuindo sua concentração em solução.

A confirmação do efeito benéfico do alumínio na oxidação do íon  $Fe^{2+}$  pode ser observada na Figura 2, que mostra a evolução do Eh e da população bacteriana em função da razão alumínio/flúor na ausência de minério.

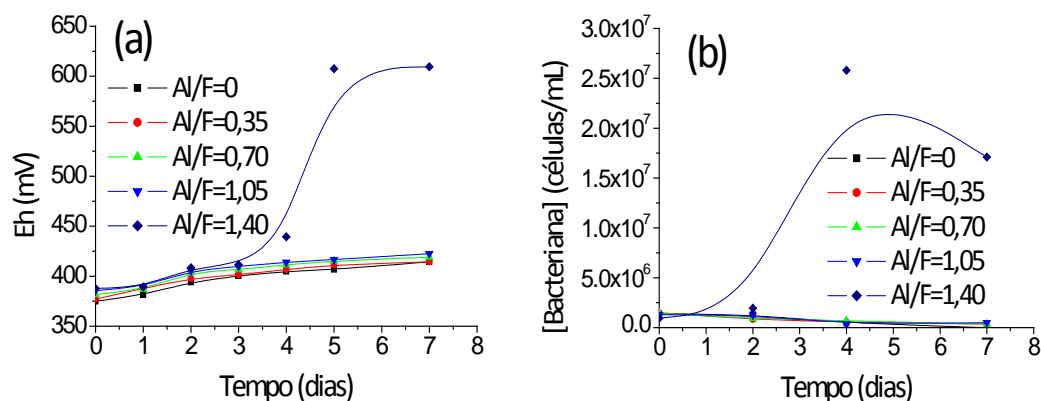


Figura 2: Evolução do potencial redox (a) e da concentração bacteriana (b) em função da razão molar de alumínio/flúor. Condições experimentais: Concentração inicial de flúor em todos os erlenmeyers igual a 10,5 mmol/L; a concentração de alumínio variou de 0 a 14,8 mmol/L, 1g/L de  $Fe^{2+}$ , 10% Norris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

Na Figura 2 observa-se que a toxicidade do flúor aos micro-organismos pode ser minimizada com a adição de alumínio ao sistema. Como o crescimento bacteriano é acompanhado pela oxidação dos íons  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ , observa-se que os valores de Eh crescem junto com o aumento na população bacteriana apenas no experimento onde a razão molar alumínio/flúor foi 1,40, evidenciando que nessas condições a toxicidade do flúor para *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* foi minimizada com sucesso.

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

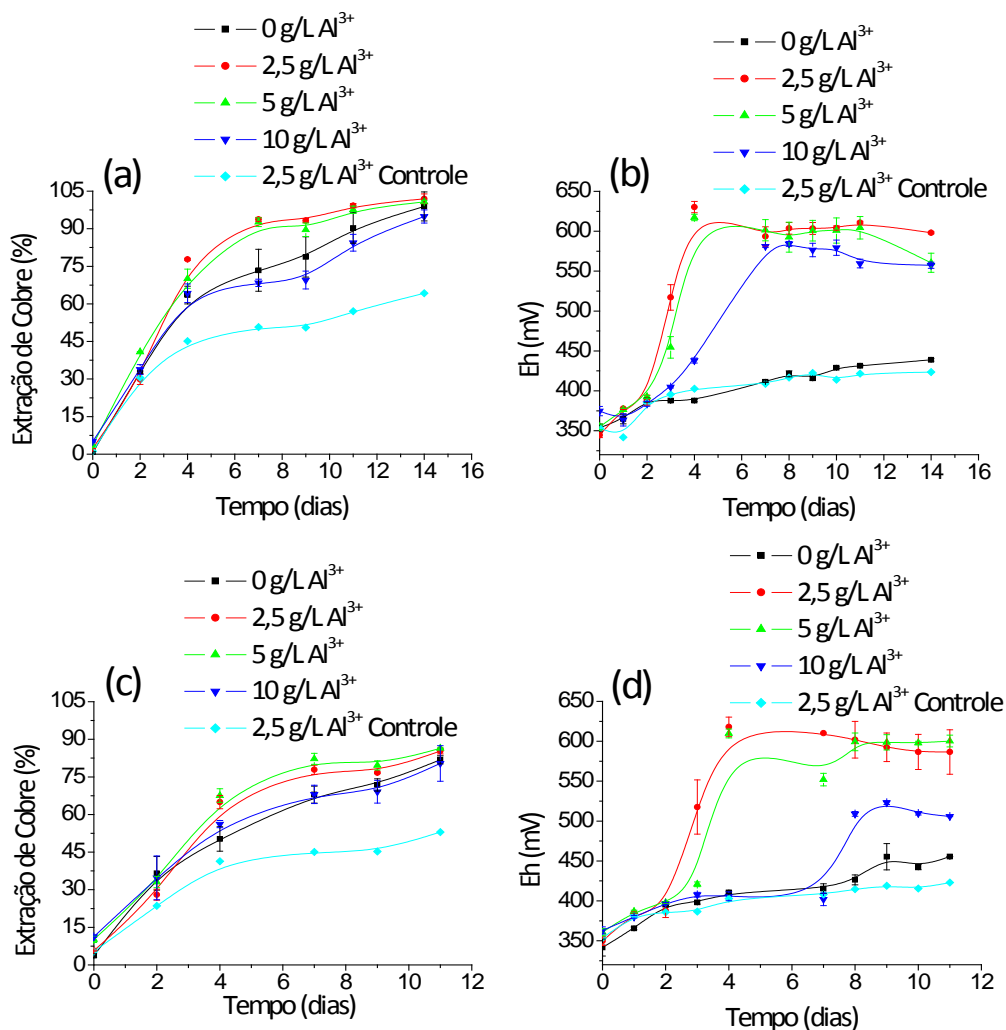


Figura 0: Evolução do percentual de extração de cobre e do potencial redox nos ensaios com minério de cobre (a e b) e minério marginal (c e d). Condições experimentais: 5% sólidos, pH=1,65 ( $\pm 0,05$ ), tamanho de partícula 75 - 53 $\mu\text{m}$ , 1g/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , 10% Norris (v/v), 0,1g/L de extrato de levedura, *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* (população bacteriana na ordem de  $10^6$ , exceto no ensaio controle),  $180\text{min}^{-1}$  e  $50^\circ\text{C}$ .

A diminuição da velocidade de extração de cobre nos ensaios com 10g/L de alumínio está relacionada com aumento da força iônica da solução devido à adição desses íons na solução lixiviante. Segundo Ojumu *et al.*, (Ojumu *et al.*, 2008), uma provável explicação para esse fato seria que mais energia é necessária para neutralizar o gradiente osmótico existente entre o interior e o exterior da célula. Esse maior gasto de energia afeta, negativamente, a taxa de oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  e a concentração de biomassa no sistema. Os autores relataram que culturas de *Leptospirillum ferriphilum* mostraram um desempenho abaixo do esperado em ambientes de pilha que continham altas concentrações de minerais da ganga dissolvidos.

De acordo com Ojumu *et al.*, (2008), o alumínio tem um efeito negativo sobre a taxa de oxidação bacteriana do  $\text{Fe}^{2+}$  em todas as concentrações. Os autores chegaram a essa conclusão através de estudos realizados com *Leptospirillum ferriphilum*, onde as concentrações de alumínio e magnésio foram variadas de 0 a 10g/L. Diferente do micro-organismo *Leptospirillum ferriphilum*

o *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, no presente trabalho, não teve sua capacidade de oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  afetada por concentrações menores que 10g/L de  $\text{Al}^{3+}$  (Figura 3 (b) e (d)). Blight & Ralph (2008) também estudaram o efeito do alumínio e relatam que o aumento da concentração de alumínio de 2,7 para 10,7g/L não aumentou a duração da fase *lag*, mas diminuiu o número de células no sistema e aumentou o tempo de duplicação.

Já a justificativa para a mais lenta extração de cobre nos experimentos sem adição de alumínio, como discutido anteriormente, está relacionada com o fato de que na ausência desse cátion o flúor estaria “livre” (sem formar complexo com alumínio) para formar HF e inibir a atividade celular. Como a taxa de produção de  $\text{Fe}^{3+}$  é menor na presença de flúor e na ausência de alumínio, devido à diminuição da taxa oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  pelos micro-organismos, todo o  $\text{Fe}^{3+}$  produzido é imediatamente reduzido a  $\text{Fe}^{2+}$  pela reação de oxidação dos sulfetos de cobre. Isso explica porque o potencial de oxidação do ensaio com 0g/L de  $\text{Al}^{3+}$  alcançou valor máximo de 430mV, enquanto os experimentos realizados na presença de alumínio alcançaram valores de até 600mV.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram dois fatos importantes a respeito da concentração de  $\text{Al}^{3+}$  nos sistemas de biolixiviação de sulfetos secundários de cobre com *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*: (i) a adição de alumínio ao sistema diminuiu a toxicidade dos íons fluoretos, (ii) a concentração de alumínio na solução de biolixiviação deve ser mantida entre 2,5g  $\text{L}^{-1}$  e 5g  $\text{L}^{-1}$  para que a cinética de extração de cobre a partir dos sulfetos secundários utilizados seja favorecida.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Blight, K. R. e Ralph, D. E. (2008). "Aluminium sulphate and potassium nitrate effects on batch culture of iron oxidising bacteria." *Hydrometallurgy* 92(3-4): 130-134.
- Brierley, J. A. e Kuhn, M. C. (2009). "From Laboratory to Application Heap Bioleach or not." *Advanced Materials Research* 71 - 73: 311-317.
- Brierley, J. A. e Kuhn, M. C. (2010). "Fluoride toxicity in a chalcocite bioleach heap process." *Hydrometallurgy* 104(3-4): 410-413.
- Dopson, M., Lövgren, L. e Boström, D. (2009). "Silicate mineral dissolution in the presence of acidophilic microorganisms: Implications for heap bioleaching." *Hydrometallurgy* 96(4): 288-293.
- Lima, R. d. B. (2006). *Biolixiviação de concentrado de flotação de sulfetos de cobre*. Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Mestre: 90.
- Ojumu, T. V., Petersen, J. e Hansford, G. S. (2008). "The effect of dissolved cations on microbial ferrous-iron oxidation by *Leptospirillum ferriphilum* in continuous culture." *Hydrometallurgy* 94(1-4): 69-76.
- Plumb, J. J., Gibbs, G., Stott, M. B., Robertson, W. J., Gibson, J. A. E., Nichols, P. D., Watling, H. R. e Franzmann, P. D. (2002). "Enrichment and characterization of termophilic acidophiles for the bioleaching of mineral sulphides." *Minerals Engineering* 15: 787-794.
- Rawlings, D. E. (2002). "Heavy Metal Mining Using Microbes." *Annual Review of Microbiology* 56(1): 65.
- Sampson, M. I. e Phillips, C. V. (2001). "Influence of base metals on the oxidising ability of acidophilic bacteria during the oxidation of ferrous sulfate and mineral sulfide concentrates, using mesophiles and moderate thermophiles." *Minerals Engineering* 14(3): 317-340.
- Suzuki, I., Lee, D., Mackay, B., Harahuc, L. e Key-Oh, J. (1999). "Effect of various ions, pH, and osmotic Ppressure on oxidation of elemental sulfur by *Thiobacillus thiooxidans*." *Applied and Environmental Microbiology* 65(11): 5163-5168.