

BIOLIXIVIAÇÃO DE MINÉRIO DE NÍQUEL COM BAIXO TEOR NESSE METAL

Louise de Aguiar Sobral

Aluna de Graduação de Engenharia Química e de Alimentos, 5º período,
UFRJ

Período PIBIC/CETEM: Agosto de 2011 a Julho de 2012,
lasobral@cetem.gov.br

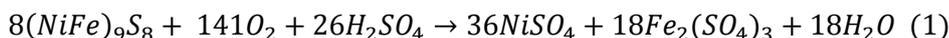
Débora Monteiro de Oliveira

Orientadora, Bióloga, M.Sc.

dmonteiro@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

A biolixiviação é um processo hidrometalúrgico, que consiste em uma lixiviação realizada por micro-organismos acidófilos e quimiotróficos e vem se mostrando como um processo eficaz e com custo operacional baixo, na extração de metais a partir de minérios de baixos teores. Com a crescente demanda por níquel, a extração desse metal, a partir de minérios primários, que são compostos por sulfetos minerais, tem sido cada vez mais estudada, com um foco principal no processo de biolixiviação. As Equações 1, 2 e 3 mostram como ocorre a dissolução da pentlandita durante a biolixiviação, possibilitando a disponibilização de Ni^{2+} em solução.



A utilização desse processo requer a utilização, principalmente, de micro-organismos adaptados à concentração de níquel obtida na lixívia, e uma prévia avaliação da quantidade de ácido necessária para a manutenção do pH ótimo para a realização do processo (Watling, 2008). Por isso, a adaptação dos micro-organismos em experimentos de biolixiviação *in vitro*, realizados em laboratório, são de suma importância para iniciar o estudo da viabilidade da implementação desse bio-processo como rota tecnológica de extração de metais a partir de uma determinada amostra mineral.

2. OBJETIVOS

O objetivo do seguinte trabalho foi adaptar micro-organismos para serem utilizados no processo de biolixiviação de minério de níquel, e realizar testes preliminares que determinassem o percentual de extração do metal bem como o consumo de ácido sulfúrico.

3. METODOLOGIA

3.1 Amostra Mineral

Nesse estudo foi utilizado um minério primário de níquel. Após os procedimentos de britagem, moagem e homogeneização, separou-se a fração compreendendo tamanhos de partículas entre 0,105 e 0,149 mm para utilização na caracterização tecnológica simplificada, na adaptação dos micro-organismos e nos experimentos de biolixiviação.

As análises feitas por espectrometria de absorção atômica, após digestão ácida apropriada de uma amostra representativa do minério, revelou que ele contém 0,3% de Ni, 210 mg.kg⁻¹ de Co e traços de metais do grupo da platina. A análise feita por microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de dispersão de energia (MEV/EDS) detectou que o níquel presente na amostra se encontra principalmente na forma do mineral pentlandita [(NiFe)₉S₈].

3.2. Adaptação dos Micro-organismos

Foram utilizados 2 consórcios de micro-organismos acidófilos, quimiotróficos, capazes de oxidar ferro e compostos reduzidos de enxofre: mesófilos e termófilos moderados. Os micro-organismos mesófilos (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans*) foram cultivados a $30\pm 1^\circ\text{C}$ e os termófilos moderados (*Sulfobacillus sp.*, *Acidimicrobium sp* e *Sulfobacillus sp.*) a $50\pm 1^\circ\text{C}$.

A adaptação dos micro-organismos ao substrato mineral foi realizada através de cultivos realizados em frascos *Erlenmeyers*, incubados na temperatura apropriada para cada consórcio e sob agitação orbital de 150 rpm. Foi utilizado o meio de cultura 9K [(NH₄)₂SO₄: 3,0g.L⁻¹; K₂HPO₄: 0,5g.L⁻¹; MgSO₄.7H₂O: 0,5g.L⁻¹; KCl: 0,1g.L⁻¹; Ca(NO₃)₂.7H₂O: 0,014g.L⁻¹; FeSO₄.7H₂O: 1,5g.L⁻¹] e o pH foi mantido entre 1,5 e 1,8 adicionando-se a quantidade necessária de uma solução 5M de H₂SO₄. A relação sólido/líquido foi sendo aumentada, gradativamente, a cada propagação (iniciando-se com 0,1% m/v) até alcançar a relação 10% m/v.

Como o processo não ocorria de maneira vedada, para que houvesse troca de gases necessária para os micro-organismos, uma parte da água evaporava do sistema. O controle da evaporação foi realizado através da pesagem diária dos frascos e o volume evaporado era repostado com água deionizada em pH 1,8. O crescimento da população microbiana era observado através de um microscópio óptico e a contagem era realizada através da utilização da câmara de *Thoma*. Uma nova propagação era realizada quando a contagem celular atingia a ordem de 10⁶ células por mililitro de cultivo, o que ocorria a cada 4 ou 5 dias. A cada propagação, era adicionado 10% v/v de inóculo (cultivo anterior) ao meio fresco com uma relação sólido/líquido superior ao cultivo anterior.

3.2. Experimento de Biolixiviação *in vitro*

Após a adaptação dos micro-organismos, testes foram realizados para se avaliar o comportamento da reação, quantificar a disponibilização de níquel em solução, e estabelecer a quantidade necessária de ácido sulfúrico que é adicionada ao sistema para a manutenção do pH entre 1,6 e 1,8.

O experimento foi realizado em frascos *Erlenmeyers* com capacidade para 500 mL contendo 10 mL do consórcio de micro-organismos mesófilos, 10 mL do consórcio de termófilos moderados (adaptados da primeira etapa do projeto), 180 mL de meio MKM diluído [(NH₄)₂SO₄: 0,08 g.L⁻¹; MgSO₄.7H₂O: 0,08 g.L⁻¹; K₂HPO₄: 0,008 g.L⁻¹] com ajuste do pH em 1,8 pela adição de H₂SO₄ e 20 g de minério primário de níquel (relação sólido/líquido de 10% m/v). Esses testes foram realizados em triplicata, e foram comparados com um ensaio controle, cujas condições eram as mesmas; contudo, sem a adição de inóculo e com 200 mL de meio (para manter a relação sólido/líquido equivalente aos frascos inoculados).

A temperatura inicial foi de 30°C, temperatura essa na qual os micro-organismos mesófilos atuam. Essa temperatura foi mantida por 15 dias, quando houve a sua elevação para 50°C, temperatura em que os termófilos moderados atuam. A cada 2 dias, alíquotas eram retiradas para análise da concentração de Ni e, antes de cada amostragem, o pH era reajustado com a adição de uma solução 5M de H₂SO₄ e era feita a reposição do volume de água evaporado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após 24 dias de processo obteve-se 92,33% de extração de níquel nos testes realizados com a adição do inóculo e 77,23% de extração de níquel nos testes realizados sem a adição de inóculo. O consumo total de ácido foi de 232,90 kg de H₂SO₄ por tonelada de minério nos testes com a adição de inóculo e 259,31 kg.t⁻¹ nos testes sem a adição de inóculo (controle).

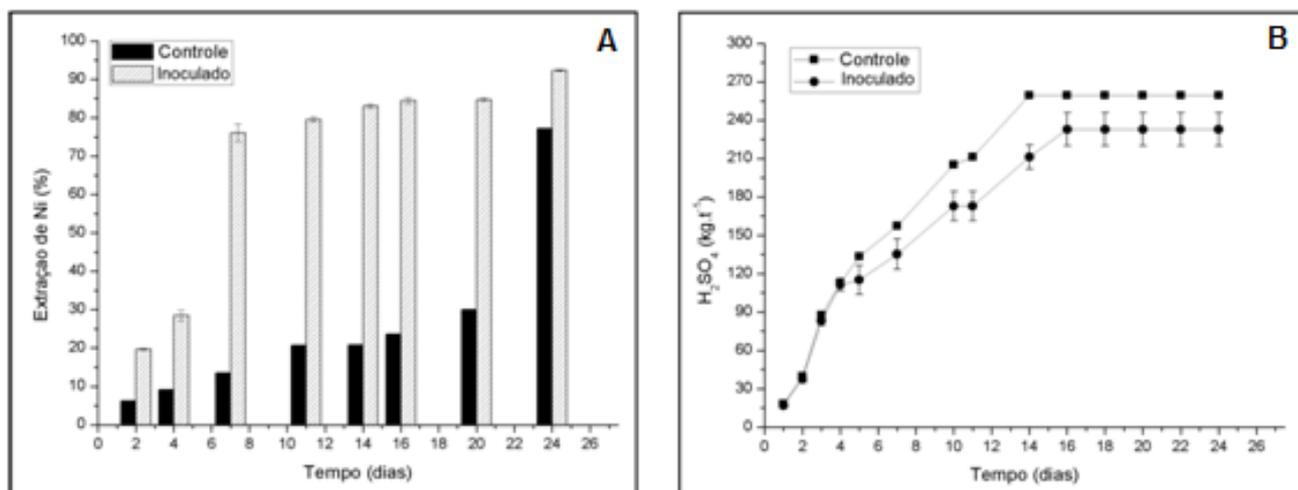


Figura 1. Porcentagem de extração de níquel (A) e o consumo de ácido sulfúrico (B) durante 24 dias de experimento.

A Figura 1(A) demonstra que os micro-organismos atuaram nos sulfetos presentes no minério, possibilitando a liberação de Ni^{2+} em sua forma solúvel, de maneira mais eficaz que os testes sem a adição de inóculo. O salto na porcentagem de extração obtida (30% para 77,23%) no teste controle, do dia 20 para o dia 24, pode ser atribuído a três possíveis causas: i) a uma contaminação do ensaio com micro-organismos; ii) ao crescimento dos micro-organismos endógenos, visto que não foi utilizada amostra esterilizada; e iii) ao aumento da temperatura do sistema (30°C para 50°C) que influenciou na velocidade das reações químicas.

A Figura 1(B) demonstra que os testes realizados com a adição de inóculo necessitaram de um menor acréscimo de ácido sulfúrico para ajuste do pH. Isso se deve à oxidação dos sulfetos realizada pelos micro-organismos, que resulta na geração de ácido sulfúrico no sistema reacional. Um dos fatores principais na avaliação da viabilidade do processo é a quantidade necessária de ácido a ser gasta, e a utilização de micro-organismos reduz esse gasto em relação ao processo de lixiviação puramente química.

A manutenção do pH abaixo 2,2 é de suma importância para a eficácia do processo, pois acima deste é favorecida a precipitação de jarosita $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ (POGLIANI; DONATI, 2000), que além de dificultar a atuação dos micro-organismos, retira da solução nutrientes e o próprio agente oxidante (Fe^{3+}).

Outro parâmetro observado foi a variação do potencial de oxi-redução, que é indicativo da atividade microbiana (MASCARIN,1999). A Figura 2 mostra a variação desse potencial comparado à variação de pH e de extração de níquel.

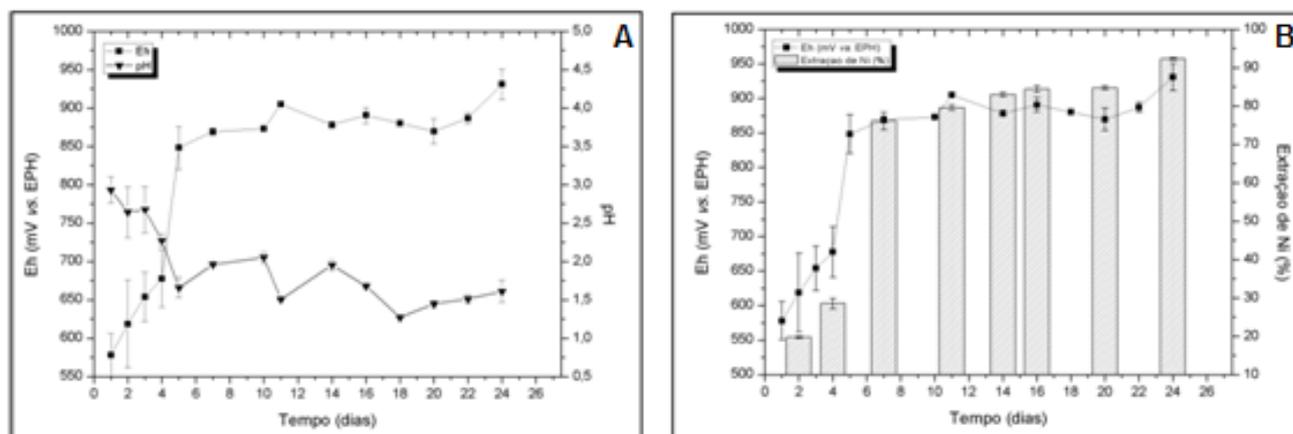


Figura 2. Variação do pH (A) e extração de níquel (B) vs. potencial de oxi-redução nos ensaios inoculados.

Nota-se que a variação do potencial de oxi-redução está relacionada diretamente ao aumento da extração e à estabilização do pH. Houve um aumento significativo do potencial de oxi-redução, de 578 mV vs. EPH para

acima de 800 mV vs. EPH. Isso ocorre porque a relação Fe^{3+}/Fe^{2+} aumentou, e esse fenômeno auxilia na lixiviação química dos sulfetos minerais, que por sua vez gera enxofre elementar (S^0) e os metais de interesse em suas formas iônicas (Equação 2), ou seja, aumenta a velocidade da reação de extração dos metais e intensifica a produção de ácido sulfúrico, realizada pelos micro-organismos (Equação 3).

5. CONCLUSÃO

Conclui-se, a partir dos resultados obtidos, que a utilização de micro-organismos, devidamente adaptados aos substratos minerais componentes do minério em estudo, na dissolução de sulfetos minerais reduz o tempo necessário para extração do metal de interesse e a quantidade de ácido necessária para lixiviar tais sulfetos minerais. Entretanto, a elevada extração de níquel nos testes de biolixiviação *in vitro*, foi devido, principalmente, à elevada área superficial específica (m^{-1}) das partículas do minério utilizadas nesses testes bem como a grande liberação das partículas de pentlandita causada pela operação de cominuição do minério em estudo. Estima-se, com a ampliação da escala desse processo e, conseqüentemente, a utilização de faixa granulométrica mais elevada (de 3 a 6 mm - faixa utilizada em escala de produção), a diminuição da cinética desse processo extrativo.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Débora Monteiro, aos demais pesquisadores do CETEM, aos estagiários, técnicos e alunos de iniciação científica dos laboratórios 2, 3 e 4 da CPMA, a COAM pela realização das análises químicas, e ao PIBIC/CNPq pela bolsa oferecida.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HARNEIT, K.; GÖKSEL, A.; KOCK, D.; KLOCK, J.H., GEHRKE, T., SAND, W. Adhesion to metal sulfide surfaces by cells of *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*, **Hydrometallurgy**, v. 83, p. 245-254, 2006.

HARVEY, T J.; HOLDER, N.; STANEK, T. Thermophilic Bioleaching of Chalcopyrite Concentrates with GEOCOAT Process. Alta 2002 **Nickel/Cobalt 8** - Copper 7 Conference, 2002.

MASCARIN, D. B. **Solubilização da calcopirita e da bornita por *Thiobacillus ferrooxidans***. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, São Paulo, 1999

POGLIANI, E. & DONATI; Immobilisation of *Thiobacillus ferrooxidans*: importance of jarosite Precipitation. **Process Biochemistry**, v. 35, p. 997-1004, 2000.

WATLING, H.R. The bioleaching of nickel-copper sulfides. **Hydrometallurgy**, v. 91, p 70-88, 2008.