

ENSAIOS PRELIMINARES DE CARACTERIZAÇÃO E BIOSOLUBILIZAÇÃO DE UMA AMOSTRA DE NÍQUEL LATERÍTICO

PRELIMINARY CHARACTERIZATION AND BIOSOLUBILIZATION OF A LATERIC NICKEL SAMPLE

Hannah Lima Carpen

Aluna de Graduação da Engenharia Química, 4º período, UFF
Período PIBIC/CETEM: setembro de 2016 a julho de 2017
hcarpen@cetem.gov.br

Ellen Cristine Giese

Orientador, Química, D.Sc.
egiese@cetem.gov.br

RESUMO

Os depósitos de níquel laterítico constituem 70% das reservas do metal. Como as técnicas convencionais possuem desvantagens econômicas e ambientais, faz-se necessário uma busca por rotas alternativas para a solubilização desse minério. Nesse trabalho, a bactéria heterotrófica *Bacillus subtilis* é utilizada em ensaios para a solubilização de uma amostra de níquel laterítico brasileiro. Após a britagem, moagem e homogeneização do minério foram feitas classificações granulométrica, indicando que a concentração de níquel não varia com o tamanho das partículas, e mineralógica, por difração de raio X, indicando que há 1,1% de NiO na amostra que é constituída basicamente de SiO₂ e MgO. As análises por microscopia eletrônica de varredura indicam que a goethita é a principal fase portadora de Níquel. Os experimentos de biossolubilização comprovam que, após 1 semana, os meios com 0,25% (m/v) de níquel laterítico solubilizaram 8,1% de Ni. Já quando o minério foi pré-tratado em um forno micro-ondas durante 1 minuto, a solubilização da mesma concentração de níquel laterítico foi de 26,38%, após 2 semanas. A partir dos resultados, pode-se concluir que os ensaios preliminares estão sendo eficientes.

Palavras chave: Níquel laterítico, biossolubilização, *Bacillus subtilis*, micro-ondas.

ABSTRACT

Lateritic nickel deposits are 70% of the metal's reserves. It is necessary to search for alternative routes for solubilization of this ore, because the conventional techniques have economic and environmental disadvantages. In this work, the heterotrophic bacterium *Bacillus subtilis* is used in tests for the solubilization of a sample of Brazilian lateritic nickel. After crushing, grinding and homogenization of the ore, was done granulochemical analysis, indicating that the nickel concentration does not vary with particle size, and X-ray fluorescence analysis, indicating that there is 1.1% NiO in the sample that is essentially made of SiO₂ and MgO. Scanning electron microscopy analyzes indicate that the main Ni Carrier phase is goethite. Biosolubilization experiments showed that, after 1 week, the essay containing 0.25% (m/v) lateritic nickel solubilized 8.1% Ni. When the ore was previously treated in a microwave oven for 1 minute, the solubilization of the same lateritic nickel concentration was 26.38%, after 2 weeks. It can be concluded that the preliminary tests are being efficient.

Keywords: lateriticnickel, biosolubilization, *Bacillus subtilis*, microwave.

1. INTRODUÇÃO

O níquel é um metal muito importante do ponto de vista industrial, comumente utilizado para fazer aço inoxidável, ímãs e ligas de diferentes tipos. O minério de níquel pode ser classificado em dois tipos: o sulfetado e o laterítico (oxidado). Atualmente, há um interesse crescente no minério de níquel laterítico, pois as reservas de alto teor do metal estão diminuindo e, apesar da composição laterítica possuir uma complexa mineralogia e pouca porcentagem de níquel em sua composição, ele constitui 70% de suas reservas (MCDONALD & WHITTINGTON, 2008 *apud* BASTURKCU *et al.*, 2017).

As técnicas convencionais utilizadas para a extração de metais em minérios são a hidrometalurgia e a pirometalurgia. Entretanto, elas possuem desvantagens como a baixa recuperação do produto, o alto custo de operação, o alto consumo de energia e a incompatibilidade ambiental devido às altas taxas de poluição (ROHWERDER *et al.*, 2003 *apud* GHOSH *et al.*, 2016). Dessa forma, faz-se necessário a busca por tecnologias alternativas para a extração do minério.

Alguns estudos demonstram que a utilização de microrganismos pode contribuir para a lixiviação de minérios de baixo teor, além de ser menos poluente e menos consumidor de energia que os métodos convencionais. Podem ser utilizados três grupos de microrganismos: bactérias autotróficas, bactérias heterotróficas e fungos (CASTRO *et al.*, 2000). Um exemplo são as bactérias autotróficas do gênero *Acidithiobacillus* que são utilizadas para solubilizar sulfetos a partir da produção metabólica de íons férricos e ácido sulfúrico (GIESE, 2014; GIESE & VAZ, 2015).

Neste contexto, o presente trabalho buscou utilizar a cepa bacteriana *Bacillus subtilis* para extração de níquel contido numa amostra de mineral laterítico de reservas nacionais. Este microrganismo pode produzir ácidos orgânicos, tais como oxálico e cítrico, através do seu metabolismo secundário, os quais promovem a solubilização do metal de interesse (YAN *et al.*, 2013).

2. OBJETIVOS

Caracterizar e realizar ensaios preliminares de biossolubilização de uma amostra de minério de níquel laterítico através da utilização da bactéria heterotrófica *B. subtilis*.

3. METODOLOGIA

3.1. Preparo do Minério

Este projeto utilizou um minério de níquel laterítico proveniente de um depósito brasileiro. Após etapas de britagem, moagem e homogeneização, foi feita a classificação granulométrica e caracterização química da amostra através da técnica de fluorescência de raios X. Também foi feita a caracterização mineralógica por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura acoplada ao EDS.

3.2. Manutenção dos Microrganismos

A bactéria usada nesse projeto foi a cepa de *B. subtilis* pertencente ao banco de microrganismos do LABIOTEC (CETEM). A mesma foi transferida para placas de Petri contendo meio TSA [extrato de levedura (5 g/L), caldo triptona de soja (TSB) (30 g/L) e agar (20 g/L)] e incubadas por 24h à 30°C. Posteriormente as placas foram armazenadas em câmara fria a aproximadamente 4°C.

3.3. Ensaio em Frascos Agitados

Os meios utilizados nos ensaios de solubilização para *B. subtilis* foi composto por KH_2PO_4 (5 g/L), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5 g/L), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,2 g/L) e KCl (0,2 g/L), acrescido de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1 g/L) ou extrato de levedura (1 g/L) para os meios simples ou composto, respectivamente. Para o preparo dos pré-inóculos, uma alçada da colônia das placas de Petri foi transferida para um

Erlenmeyer de 500 mL contendo 90 mL do meio desejado e 10 mL de glicose 10% (m/v) em condições estéreis a pH 7,0. Os frascos inoculados foram mantidos sob agitação constante a 150 rpm e 30 °C por 48 horas. Nos ensaios de biossolubilização, 2mL do pré-inóculo foi transferido para frascos Erlenmeyer de 500mL, previamente autoclavados, contendo 90mL do meio desejado e 10mL de glicose 10% (m/v) a pH 7,0. O minério de níquel laterítico foi adicionado aos frascos na densidade de polpa de 0,25% (m/v). Nos cultivos em que a ação de micro-ondas foi avaliada, o minério de níquel laterítico foi submetido à 1 minuto de exposição em forno micro-ondas convencional com 800 W de potência máxima. Os cultivos foram mantidos sob agitação constante a 150rpm e 30 °C durante 1 ou 2 semanas. Os experimentos foram feitos em duplicatas e comparados com frascos idênticos, porém sem o inóculo (controles abióticos). Após o período de incubação, os cultivos foram interrompidos por centrifugação à 4000 rpm durante 12 minutos e o sobrenadante foi utilizado para as determinações analíticas.

3.4. Métodos Analíticos

A determinação da concentração final de níquel em solução foi realizada utilizando espectrometria absorção atômica na COAMI/CETEM. O crescimento celular foi determinado pela contagem das unidades formadoras de colônia (UFC) pela técnica de espalhamento em superfície (*spread-plate*).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do Minério

A análise de fluorescência de raios X demonstrou que a amostra de níquel laterítico é composta por 31,1% MgO, 2,0% Al₂O₃, 45,2% SiO₂, 0,29% Cr₂O₃, 9,0% Fe₂O₃ e 1,1% NiO, sendo que 10,6% correspondeu à perda por calcinação. A análise granuloquímica demonstrou que os minérios não têm tendência de se concentrar em uma única faixa granulométrica, uma vez que não houve diferenças significativas ($p < 0,05$) nos teores dos compostos químicos presentes nestas frações. O teor de níquel condiz com um minério de níquel laterítico de baixo teor.

A caracterização mineralógica por difração de raios X da amostra analisada apresentou como principais picos o quartzo (SiO₂) e a halloysita (Al₄Si₄OH₈O₁₀.8H₂O). Esse resultado era esperado, visto que o silício está em maior quantidade na amostra. Ocorreu também a presença de picos de goethita (FeO(OH)), caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄) e vermiculita ((MgFe,Al)₃(Al,Si)₄O₁₀(OH)₂.4H₂O). As análises do microscópio eletrônico de varredura (Figura 1) indicaram que o níquel se concentra principalmente nas frações mais finas e associado aos óxidos e/ou hidróxidos de ferro presentes na amostra de laterita.

Elemento	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[%]
Oxigênio	8	K-series	826	34,46	45,88	61,47	5,9			
Ferro	26	K-series	402	24,08	32,05	12,30	0,7			
Carbono	6	K-series	61	7,53	10,02	17,89	2,7			
Silício	14	K-series	277	4,13	5,50	4,20	0,2			
Magnésio	12	K-series	115	2,54	3,38	2,99	0,2			
Níquel	28	K-series	33	2,38	3,17	1,16	0,1			
Total: 75,11 100,00 100,00										

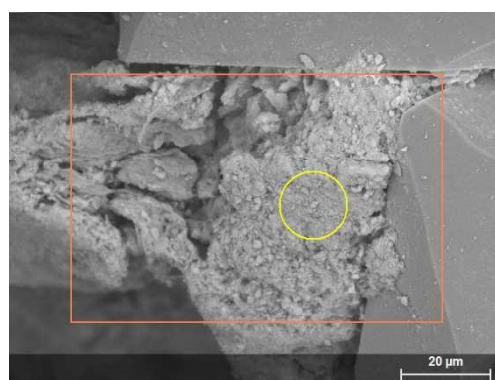


Figura 1: Imagem da amostra de minério de níquel laterítico e análise por EDS da região marcada com o círculo amarelo.

4.2. Experimentos de Biossolubilização

O minério de níquel laterítico é uma fonte pobre em nutrientes para o crescimento bacteriano, sendo necessária a adição de sais e uma fonte de energia que favoreça o metabolismo microbiano e a biossolubilização. Ensaios preliminares foram realizados no período de 1 semana com a bactéria *B. subtilis* em meio simples (fonte de N inorgânica) e complexo (fonte de N orgânica), objetivando-se definir qual o melhor meio nutriente a ser utilizado para a solubilização da amostra de níquel laterítico e estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Solubilização de níquel laterítico por *B. subtilis* após 1 semana.

Meio	Crescimento celular (UFC/g)	Ni total extraído (%)	Ni extraído biologicamente (%)
Simples (MS)	$2,2 \times 10^8$	8,10	3,47
Complexo (MC)	$3,4 \times 10^7$	5,09	0,46

Foi possível perceber que o MS favoreceu um crescimento celular na ordem de uma unidade de grandeza (10^7 a 10^8 UFC/g) comparado com o MC. O rendimento da extração biológica de níquel em MS foi 86,74% maior que em MC. Notou-se uma diferença na extração de níquel total e biológica, percebida devido aos meios não inoculados (controle abiótico) que se deve a solubilização ocorrida mediante aos processos físicos (agitação, autoclavação, temperatura) e químicos (meio de cultivo). Diminuindo-se as quantidades de minério total e biologicamente extraído, obteve-se que a quantidade referente à solubilização abiótica é de 4,63% em MS.

Os compostos Si, Al, Fe, Mg e Cr não foram detectados nos meios de cultivo. Por outro lado, os mesmos foram solubilizados quando a bactéria *B. subtilis* foi colocada em contato com uma amostra de níquel laterítico previamente submetida à ação de micro-ondas em forno convencional durante apenas 1 minuto. Os resultados de solubilização desta amostra após 2 semanas de contato com o microrganismo estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Solubilização de níquel laterítico pré-tratado em micro-ondas convencional por *B. subtilis*.

Extração (%)	Ni	Si	Al	Fe	Mg	Cr
Biológico	12,03	3,04	0,71	0,54	6,92	0,31
Controle	14,35	7,12	0,18	0,02	135,51*	0,31
Total	26,38	10,16	0,89	0,56	142,43*	0,62

Pode-se observar que o pré-tratamento térmico favoreceu a solubilização de níquel, que passou de 8,10% para 26,38%, um aumento de cerca de 3 vezes. Os demais compostos detectados na amostra na fluorescência de raios X também foram solubilizados. O uso do pré-tratamento de níquel laterítico para melhor extração de níquel em processos hidrometalúrgicos tem sido descrita (ZHAI *et al.*, 2010).

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicam que a bactéria heterotrófica *B. subtilis* tem a capacidade de biossolubilização da amostra. É possível concluir que o meio simples foi mais favorável para a solubilização de níquel comparado ao meio complexo e que os ensaios com o minério pré-tratado em micro-ondas foram ainda mais eficientes na solubilização do metal de interesse.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica; ao CETEM pela oportunidade; à equipe da COPMA pela ajuda, em especial aos técnicos Luciano Borges, Grace Maria e Ronan Erbe; ao Dr. Luis Carlos Bertolino e ao Victor Brandão pelas caracterizações mineralógicas; a equipe da COAMI/CETEM pelas análises realizadas; à Dra. Ellen Giese pela atenção e constante auxílio na realização do trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BASTURKCU, H.; ACARKAN, N.; GOCK, E. The role of mechanical activation on atmospheric leaching of a lateritic nickel ore. **International Journal of Mineral Processing**, v.163, p.1-8, 2017.
- CASTRO, I.M.; FIETTO, J.L.R.; VIEIRA, R.X.; TRÓPIA, M.J.M.; CAMPOS, L.M.M.; PANIAGO, E.B.; BRANDÃO, R.L. Bioleaching of zinc and nickel from silicates using *Aspergillus Níger* cultures. **Hydrometallurgy**, v.57, p.39-49, 2000.
- GHOSH, S.; PAUL, A.K. Bioleaching of nickel by *Aspergillus humicola* SKP102 isolated from Indian lateritic over bruden. **Journal of Sustainable Mining**, v.15, p.108-114, 2016.
- GIESE, E.C. **Biofilmes: a interação micro-organismo/substrato mineral na biolixiviação**. 1. ed. Rio de Janeiro: Série Tecnologia Ambiental. CETEM/MCTIC, 2014.
- GIESE, E.C., VAZ, P.M. Bioleaching of primary nickel ore using *Acidithiobacillus ferrooxidans* LR cell immobilized in glass beads. **Orbital: the Electronic Journal of Chemistry**, v.7, p.191-195, 2015.
- YAN, Z.; ZHENG, X-W.; CHEN, J-Y.; HAN, J-S.; HAN, B-Z. Effect of different *Bacillus* strains on the profile of organic acids in a liquid culture of *Daqu*. **Journal of Institute of Brewing**, v.119, p.78-83, 2013.
- ZHAI, X-J.; WU, Q.; FU, Y.; MA, L-Z.; FAN, C-L.; LI, N-J. Leaching of nickel laterite ore assisted by microwave technique. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.20, p.s77-s81, 2010.