



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

**UFOP – CETEC – UEMG**



Dissertação de mestrado



Biolixiviação de um concentrado sulfetado complexo de níquel e de ferro e caracterização dos produtos de oxidação

Luciano Rodrigo Gomes Santos

Orientador: Versiane Albis Leão

Ouro Preto, Maio de 2006

# **REDEMAT**

**UFOP – CETEC - UEMG**

Luciano Rodrigo Gomes Santos

Biolixiviação de um concentrado sulfetado complexo de níquel e de ferro e caracterização dos produtos de oxidação

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processos de fabricação

Orientador: Versiane Albis Leão

Ouro Preto, Maio de 2006.

*Não se pode conhecer "muitos" sem o "um"*

***Platão***

À minha irmã Patrícia fonte  
maior de motivação

## **Agradecimentos**

A Deus e a minha família, sobretudo a minha mãe e minha irmã por estarem sempre presentes.

À Tatiana Soeltl pelo carinho e por sua presença justamente quando mais precisei.

Ao professor Versiane A. Leão, orientador da dissertação, pelo seu apoio, por suas valiosas discussões científicas e por me incentivar durante toda dissertação.

Ao amigo Alexandre Ferraz por sua valiosíssima ajuda nos ensaios com os microrganismos.

Ao amigo e geólogo Dominique Daman por sua essencial contribuição nas caracterizações mineralógicas, e pelas valiosas discussões a cerca da tecnologia de biolixivação.

Ao amigo Gilberto Siqueira por sua criteriosa contribuição na formatação da dissertação, e ao amigo Alex Denadai pela valiosa contribuição com as ilustrações.

Aos professores DEQUI, por sempre colocarem seus laboratórios de portas abertas a execução deste trabalho; e em especial ao prof. Eucler B. Paniago pelo incentivo na carreira científica.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos amigos de mestrado Pablo Pina e Maria Fernando C. Carneiro pelas críticas e sugestões.

A todos os amigos do NVMM e em especial ao Flávio L. dos Santos e Marcio Salgado por sua disposição em ajudar durante todos os experimentos; e ao técnico Sergio, pelo seu sério trabalho.

Ao professor. Jean Frenay, por sua avaliação crítica de um dos artigos apresentados nesta dissertação.

Ao Instituto do Milênio Água e Mineração pelas análises de enxofre e Raman.

A Votorantim Metais pela concessão das amostras; e ao Adelson D. Souza pelo constante apoio e por me proporcionar experiência de aproximar a teoria da prática industrial.

Aos amigos de Nova Lima pelo constante acolhimento, e aos grandes amigos da república TREM DE DOIDO por tornarem a execução desta dissertação muito mais divertida.

## Resumo

Neste trabalho, foi estudada a biolixiviação de um concentrado sulfetado complexo de pentlandita/pirrotita utilizando bactérias mesófilas do gênero *Acidithiobacillus sp.* Foram realizados ensaios visando estudar a viabilidade de biolixiviação deste substrato, nos quais foram avaliados os efeitos do pH, do percentual de sólidos, da adição inicial de Fe(II) e das interações galvânicas sobre a extração do níquel. Os resultados indicaram que a biolixiviação pode ser uma alternativa viável ao processamento de sulfetos complexos de ferro e de níquel, uma vez que foram obtidos percentuais de extração acima de 70%. O pH possui pequena influência nos percentuais de extração obtidos, sendo o valor ideal igual a 2,0. Sua influência parece estar ligada principalmente à regulação da atividade bacteriana. Percentuais de sólidos elevados (aproximadamente de 10%) podem ser praticados, sem apresentarem efeitos significativos na extração final de níquel, pois compromete pouco a transferência gasosa no sistema. A adição inicial de Fe(II) não apresentou efeito significativo sobre a extração de níquel, devido principalmente à dissolução da pirrotita no início do processo, o que liberava Fe(II) para o sistema. Interações galvânicas são responsáveis pela não dissolução da pentlandita, especialmente na fase inicial dos ensaios. Sugere-se que a operação em pilhas, no processo de biolixiviação, seja a melhor opção no processamento de minérios e concentrados complexos de pentlandita e pirrotita.

## **Abstract**

This work reports the bioleaching of mixed nickel-iron sulphide ore and concentrate by mesophilic chemolithotrophic bacteria. The effects of pH, solid concentration, Fe(II) addition and galvanic interactions on the dissolution of both pentlandite and pyrrhotite were assessed in batch experiments. The results have shown that bioleaching is a viable alternative to process such mixed sulphides since nickel extractions as high as 70% could be accomplished. The pH has no influence on the dissolution of both minerals but it regulates Fe(III) concentrations and bacterial growth during bioleaching. Up to 10% solid slurries can be processed without any significant effect on nickel dissolution since gaseous transfer in the system is not strongly affected by this range of solid concentration. Fe(II) addition did not affect either nickel dissolution because pyrrhotite dissolution in the early stages of leaching provided enough substrate for bacterial growth. Galvanic interactions account for negligible pentlandite dissolution, especially during the pyrrhotite dissolution stage. As result it has been suggested that bio-heap operations seem to be the best option for the industrial bioleaching of this ore due to the slow pentlandite dissolution.

## Sumário

Agradecimentos.....	V
Resumo.....	VI
Capítulo 1: Introdução.....	1
1.1. O Níquel.....	1
1.2. Organização geral da dissertação.....	3
1.3. Referências bibliográficas.....	4
Capítulo 2: Revisão da Literatura.....	5
2.1. Processamento de níquel: Hidrometalurgia vs Pirometalurgia.....	5
2.2. Conceitos teóricos.....	8
2.2.1. Os microrganismos.....	8
2.2.1.1. Gênero <i>Thiobacillus</i> ( <i>Acidithiobacillus</i> ).....	9
2.2.1.2. Gênero <i>Leptospirillum</i> .....	10
2.2.1.3. Gênero <i>Sulfobacillus</i> .....	10
2.2.1.4. Gênero <i>Sulfolobus</i> .....	11
2.2.1.5. Gênero <i>Acidianus</i> .....	11
2.2.2. Mecanismos de biolixiviação.....	11
2.3. Operações industriais de biolixiviação no mundo.....	13
2.3.1. Biolixiviação de minérios piríticos.....	13
2.3.2. Sulfetos de zinco.....	15
2.3.3. Sulfetos de cobre.....	16
2.3.4. Biolixiviação de minérios de Urânio.....	17
2.3.5. Biolixiviação de sulfetos de níquel.....	18
2.3.6. Biolixiviação de sulfetos contendo cobalto.....	18
2.4. Biolixiviação da pentlandita: Revisão da literatura.....	18
2.5. Efeito da presença de pares galvânicos no sulfeto.....	23
2.7. Referências bibliográficas.....	29
Capítulo 3: Relevância do trabalho.....	33
3.1. Referências Bibliográficas.....	34
Capítulo 4: Efeitos do pH e do percentual de sólidos na biolixiviação de um concentrado sulfetado complexo de pentlandita/pirrotita utilizando <i>Acidithiobacillus sp.</i> .....	35
Resumo.....	35
Abstract.....	36
4.1. Introdução.....	36
4.2. Metodologia.....	38
4.3. Resultados e discussão.....	39
4.3.1. Caracterização do concentrado de níquel.....	39
4.3.2. Ensaio de biolixiviação do concentrado de flotação.....	39
4.3.2.1. Ensaio de suscetibilidade à biolixiviação.....	39
4.3.2.2. Influência do pH.....	42
4.3.2.3. Influência da densidade de polpa.....	45
4.4. Conclusões.....	48
4.5. Agradecimentos.....	48
4.6. Referências bibliográficas.....	49
Capítulo 5: Bioleaching of a complex nickel-iron concentrate by mesophile bacteria.....	51



Abstract.....	51
5.1. Introduction.....	52
5.2. Materials and methods .....	53
5.2.1. Ore and concentrate samples .....	53
5.2.2. Microorganisms and nutrient solution.....	54
5.2.3. Bioleaching experiments .....	54
5.2.4. Elemental analysis .....	55
5.2.5. Scanning Electron Microscopy.....	55
5.3. Results and discussion .....	56
5.3.1. Concentrate bioleaching in the presence of externally added Fe(II).....	56
5.3.2. Galvanic effects on the nickel ore .....	57
5.3.3. Characterization of the bioleach residue .....	61
5.4. Conclusions.....	65
5.5. Acknowledgements.....	66
5.6. References.....	66
Capítulo 6: A qualitative study of galvanic interactions during the bioleaching of mixed nickel sulphides.....	69
Abstract .....	69
6.1. Introduction.....	70
6.2. Materials and methods .....	71
6.2.1. Ore and concentrate samples .....	71
6.2.2. Microorganisms and nutrient solution.....	72
6.2.3. Bioleaching experiments .....	72
6.2.4. Elemental analysis .....	73
6.2.5. Scanning Electron Microscopy.....	73
6.3. Results and discussion .....	73
6.4. Conclusions.....	82
6.5. Acknowledgements.....	83
6.6. References.....	83
Capítulo 7: Considerações finais.....	85
Capítulo 8: Sugestão para trabalhos futuros.....	87

## Lista de Figuras.

Figura 4.1: Evolução do pH e do Eh, no ensaio de suscetibilidade à biolixiviação do concentrado de flotação de pentlandita. Ensaio realizado em duplicata; pH inicial 1,8; 34°C; 5% sólidos. ....	40
Figura 4.2: Evolução da concentração de Fe(II), no ensaio de suscetibilidade à biolixiviação do concentrado de flotação de pentlandita. Ensaio realizado em duplicata; pH inicial 1,8; 34°C; 5% sólidos. ....	41
Figura 4.3: Evolução do percentual de extração de níquel nos ensaios da influência do pH na biolixiviação do concentrado de flotação de pentlandita. Concentração inicial de Fe(II) igual a 2,5 g/L, 34°C, 5% sólidos. ....	43
Figura 4.4: Evolução da concentração de ferro(II) (A) e da concentração de ferro total (B) nos ensaios da influência do pH na biolixiviação do concentrado de flotação de pentlandita. Concentração inicial de Fe(II) igual a 2,5 g/L; 34°C; 5% sólidos. ....	44
Figura 4.5: Evolução do Eh (A) e do percentual de extração de níquel (B) nos ensaios de influência da densidade de polpa na biolixiviação do concentrado de flotação de pentlandita. Concentração inicial de Fe(II) igual a 5 g/L; 34°C; pH 1,8. O círculo indica a fase de crescimento exponencial. ....	45
Figura 4.6: Evolução da concentração de ferro total nos ensaios de influência da densidade de polpa na biolixiviação do concentrado de flotação de pentlandita. Concentração inicial de Fe(II) igual a 5 g/L; 34°C; pH 1,8. ....	46
Figura 4.7: Evolução da concentração de Fe(II) nos ensaios de biooxidação na presença e na ausência de elevado percentual de sólido inerte (20% areia 100% < 63µm). Concentração inicial de Fe(II) igual a 10 g/L; 34°C; pH 1,8. ....	47
Figure 5.1. Effect Fe(II) addition on nickel extraction from the concentrate by a mesophile iron-oxidizing culture (5% w/v, pH 1.8, 34°C). ....	56
Figure 5.2: Scanning electron microscope images of the sulphides present on the nickel concentrate showing association between pentlandite and pyrrhotite. Pe: pentlandite; Py: pyrrhotite. ....	57
Figure 5.3. SEM images of a massive nickel sulphide ore (a) showing the association between pentlandite and pyrrhotite. X-ray energy dispersive spectra of (a) iron; (b) sulphur; (c) nickel of the sample surface. 0g/L Fe(II) added, pH 1.8, 34°C. Leaching time: 178 hours. ....	58
Figure 5.4. SEM-EDS images of surface reaction products formed during nickel ore bioleaching in the presence of externally added Fe(II). 2.5g/L Fe(II) added, pH 1.8, 34°C. Leaching time: 178 hours. J: jarosite. ....	59
Figure 5.5. EDS patterns of the jarosite layer depicted in figure 4. Weight concentration: O: 52.42%; Na: 0.49%; S: 28.87%; K: 2.02%; Fe: 15.90%; Ni: 0.21%. ....	60
Figure 5.6. Eh evolution for three different bioleaching experiments carried out at the same conditions but finished after progressive leaching times. 5.0g/L Fe(II) added, pH 1.8, 34°C. ....	61
Figure 5.7. SEM images of bioleaching residues produced in three different experiments carried out at the same conditions but finished after different leaching times. (a) and (b) concentrate; (c) and (d), after 1 week bioleaching; (e) and (f), after 3 weeks bioleaching; (g) and (h) after 5 weeks bioleaching. Py: pyrrhotite, Pe: pentlandite; J: jarosite; CP: corrosion pit. Experimental conditions 5.0g/L Fe(II) added, pH 1.8, 34°C. ....	63

Figure 5.8. X-ray diffraction patterns of the leach residue after 35 days of concentrate bioleaching. W: willemseite; J: jarosite; A: actinolite; An: antigorite, M: magnetite; P: pentlandite; Q: quartz. ....	64
Figure 6.1. Effect of pH on nickel extraction by a mesophile iron-oxidizing culture (5% wt/vol, [Fe(II)]= 2.5g/L and 34°C).....	74
Figure 6.2. Effect of pH on ferrous iron (a) and total iron (b) concentrations during bioleaching of nickel concentrate extraction by a mesophile iron-oxidizing culture (5% wt/vol, [Fe(II)]= 2.5g/L 34°C).....	74
Figure 6.3: Dissolution of pentlandite and pyrrhotite for different bioleaching times. py: pyrrhotite, pe: pentlandite. Conditions: 2.5g/L Fe(II) added, pH 1.8, 34°C .....	75
Figure 6.4. Images of a massive nickel sulphide ore after 200 hours leaching showing the association between pentlandite and pyrrhotite. (a) SEM image and X-ray energy dispersive spectra element distribution of (b) sulphur, (c) iron, (d) nickel of the sample surface. No Fe(II) added, pH 1.8, 34°C. ....	76
Figure 6.5. Selectivity for nickel during the ferric sulphate leaching of mixed pentlandite/pyrrhotite concentrate sample. ....	78
Figure 6.6. SEM images of the residues produced during concentrate bioleaching with mesophiles. (a) pentlandite particle after 3 weeks bioleaching; (b) pentlandite particle after 5 weeks bioleaching; (c) and (d), particles covered with elemental sulphur and jarosite layer (after 5 weeks bioleaching). Experimental conditions 5.0g/L Fe(II) added, pH 1.8, 34°C. Pe: pentlandite, J: jarosite, S <sup>0</sup> : elemental sulphur. ....	79
Figure 6.7. SEM images of bioleaching residues produced after 3 weeks. Conditions: 5.0g/L Fe(II) added, pH 1.8, 34°C. ....	80
Figure 6.8. Schematic representation of the galvanic interaction of pentlandite and pyrrhotite. ....	81

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Sumário de processos hidrometalúrgicos recentemente desenvolvidos para concentrados de níquel (Palmer e Johnson, 2005). .....	7
Tabela 2.2. Plantas industriais de biolixiviação de cobre em operação em 2001 (Brierley e Brierley, 2001). .....	17
Tabela 2.3: Revisão da literatura sobre os produtos de oxidação e as técnicas utilizadas na caracterização de sulfetos metálicos. ....	25
Tabela 4.1: Análise mineralógica e química do concentrado de níquel.....	39
Table 5.1. Chemical composition of the concentrate sample.....	53
Tabela 5.2: Open circuit potential of selected sulphides (McIntosh e Groat, 1997).....	57
Table 6.1. Chemical composition of the concentrate sample.....	71

# Capítulo 1: Introdução

## 1.1. O Níquel

O níquel tem seu ponto de fusão em 1453°C, possuindo uma grande resistência à corrosão e à oxidação. Deste modo, é utilizado, tanto puro como em ligas, em aproximadamente 300 mil produtos para consumo em diversos segmentos da indústria, sendo o principal segmento, a siderurgia (DNPM, 2001).

Tal utilização se dá seguindo, também, a uma categorização assim expressa (DNPM, 2001):

Classe I: Derivados com grande pureza, com, no mínimo, 99% de níquel contido (níquel eletrolítico, 99,9% e “carbonyl pellets”, 99,7%).

Classe II: Derivados com conteúdo entre 20% e 96% de níquel (ferro-níquel, mate, óxidos e sinter de níquel).

Na indústria siderúrgica, além da utilização na forma primária (classes I e II), o níquel tem sido utilizado na forma reciclada, dando origem ao níquel secundário (sucata de níquel) (DNPM, 2001).

Os minérios de níquel podem ser classificados em dois tipos principais, segundo sua composição: o sulfetado e o laterítico (também conhecido como oxidado) (BNDES, 2001). Em relação aos minérios lateríticos, sua ocorrência se dá numa região mais superficial da crosta terrestre, mais especificamente a saprolítica. Seus depósitos estão situados principalmente no Brasil, Cuba, Austrália, Indonésia, Nova Caledônia e Filipinas. Possuem teores médios de níquel em torno de 1,9% e teores de óxido de ferro acima de 24%, além da presença de cobalto e magnésio (BNDES, 2001).

Os minérios sulfetados, além do níquel, possuem em sua composição cobre, cobalto e ferro, assim como alguns metais valiosos (platina, prata e ouro). São originados em camadas subterrâneas, abaixo da região saprolítica. Os depósitos de minério sulfetado correspondem atualmente à cerca de 20% das reservas de níquel do ocidente, sendo encontradas

principalmente na Austrália, Canadá, China, África do Sul e Zimbábue. Cerca de 55% da produção total de níquel é oriunda dos minérios sulfetados (BNDES, 2001).

A demanda global de níquel cresceu aproximadamente 7% por ano em 2003 e 2004, e no cenário da época vislumbrava-se um crescimento de cerca de 4.1% para 2005 (Palmer e Johnson, 2005). Este crescimento da demanda de níquel nos últimos anos está associado principalmente ao rápido crescimento da china (siderurgia) e ao grande crescimento da economia industrial nos Estados Unidos, Japão e Europa (Palmer e Johnson, 2005).

As perspectivas do mercado de níquel são fortemente dependentes das estimativas de mercado do aço inoxidável (BNDES, 2001). Cerca de 70% do níquel refinado é consumido no setor siderúrgico, sendo 80% deste consumo direcionado à produção de aços inoxidáveis. Deste modo, 56% do níquel refinado é utilizado na fabricação de aço inoxidável austenítico, que contém níquel.

O níquel é comercializado mundialmente através de preços regulados pela Bolsa de Londres, ou LME “London Metal Exchange”. Por ser uma “commodity” isto é, produto que de um modo geral está em mercados extremamente pulverizados, os participantes deste mercado, em sua forma singular, têm de aceitar o preço que está sendo praticado (Carvalho, 1998). Assim, a única alternativa aos produtores do metal para se tornarem cada vez mais competitivos é a redução de custos operacionais e de investimentos (Souza, 2005).

Neste contexto, do aumento da demanda e da necessidade de redução de custos de produção dos metais, fazem-se necessário a busca de processos alternativos para o tratamento de minérios com baixo teor em metal e também resíduos industriais gerados durante os processos de concentração e extração.

A hidrometalurgia aparece como uma das alternativas possíveis ao processamento destes materiais de baixo teor. Dentre as rotas hidrometalúrgicas, podem-se citar a lixiviação química atmosférica, lixiviação sob pressão e a biolixiviação. A biolixiviação (lixiviação empregando microrganismos) vem sendo uma alternativa cada vez mais estudada para o processamento de materiais de baixo teor. Já estão comprovados os potenciais da técnica para minérios, concentrados ou até mesmo minérios marginais de cobre (“Southern Peru Copper Corporation”); concentrados de arsenopirita e de pirita para a produção de ouro (São Bento

Mineração); para concentrados de cobalto; para o reaproveitamento de rejeitos para recuperação de ouro (Minera Tamboraque, Peru) (Daman *et al.*, 2002).

Neste trabalho, estudou-se a aplicação da biolixiviação no processamento de um concentrado sulfetado de níquel, buscou-se identificar as melhores condições para a extração do metal. Vislumbrou-se também identificar os diversos produtos formados na biolixiviação do sulfeto de níquel (pentlandita), possibilitando entender melhor o mecanismo de sua biolixiviação.

## **1.2. Organização geral da dissertação**

A estrutura desta dissertação segue uma divisão por capítulos, de 1 a 6, sendo que os capítulos 4, 5 e 6 apresentam trabalhos já publicados ou submetidos a publicação, elaborados a partir desta dissertação. Os resultados são apresentados e discutidos nestes capítulos.

O CAPÍTULO 2 apresenta a revisão da literatura pertinente, sendo a relevância do trabalho apresentada no CAPÍTULO 3. O CAPÍTULO 4 é um manuscrito de um artigo que será submetido para publicação em um periódico nacional. Esse capítulo discute a influência do pH e do percentual de sólidos sobre a biolixiviação de um concentrado sulfetado complexo de níquel. O CAPÍTULO 5 trata-se de um artigo já publicado no periódico “Minerals Engineering”. Esse capítulo discute a influência da adição inicial de ferro(II) no processo de dissolução do concentrado sulfetado de níquel. Apresenta também uma caracterização dos resíduos da biolixiviação, após diferentes tempos de biolixiviação. O CAPÍTULO 6 é um manuscrito de um artigo que será submetido para publicação em um periódico internacional e discute o efeito das interações galvânicas na biolixiviação do sulfato complexo de níquel. O CAPÍTULO 7 traz as considerações finais desta dissertação e o CAPÍTULO 8, sugestões para trabalhos futuros.

### 1.3. Referências bibliográficas

- BNDES. (2001). *Níquel-Novos Parâmetros de Desenvolvimento*, Banco Nacional de Desenvolvimento Social: 20.
- Carvalho (1998). *Mercados de capitais, cap.Commodities*.
- Daman, D., Leão, V. A., Silva, C. A. e Gomes, F. J. *Biolixiviação de esfalerita brasileira por Acidithiobacills sp.* In: *XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*. Barbosa, J. P. (ed.), 2002. Recife, Brazil. *Anais*. 2002, v. 02, pp.76-82.
- DNPM. (2001). *Universo da Mineração Brasileira – 2000*. Brasília, Departamento Nacional da Produção Mineral:32
- Palmer, C. M. e Johnson, G. D. The Activox® Process: Growing Significance in the Nickel Industry. *JOM-Journal of Metallurgy*, v., p. 40-48, 2005.
- Souza, A. D. (2005). *Processo integrado: biolixiviação química na indústria do zinco*. Ouro Preto, Brazil. Universidade Federal de Ouro Preto. Master Thesis. Department of Materials Engineering. 98 pp.



## Capítulo 2: Revisão da Literatura

### 2.1. Processamento de níquel: Hidrometalurgia vs Pirometalurgia

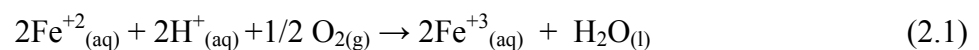
O setor mineral é um dos principais itens de nossa pauta de exportações e tem dado grande contribuição para o equilíbrio da balança comercial brasileira. Segundo o Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM): “O Valor da Produção Mineral Brasileira, calculado para o ano de 2000, foi de ...US\$ 18,549 bilhões... as cinco primeiras substâncias com maior valor de produção (petróleo, ferro, gás natural, pedras britadas e ouro) responderam por 82,1% da Produção Mineral Brasileira, em 2000. Quando se retiram do cálculo os energéticos, petróleo e gás natural, vemos que esse número sobe de cinco para onze substâncias, para responder pelo mesmos 82,1% da Produção Mineral Brasileira” (DNPM, 2001).

Considerando a produção de metais não ferrosos, a metalurgia dos sulfetos metálicos é responsável pela produção da maioria destes metais. Níquel, cobre, zinco, ouro, prata, cobalto podem ser produzidos a partir de seus respectivos sulfetos. Historicamente, a produção de níquel, zinco, cobre, cobalto e de ouro/prata (presente em minérios refratários) envolve uma ou mais operações pirometalúrgicas. Estas têm o objetivo de (i) produzir o metal diretamente a partir de seus sulfetos: o processo “flash smelting” responsável pela produção de níquel e cobre ou, (ii) converter o sulfeto metálico em óxido que é mais facilmente lixiviado: a ustulação, aplicada ao processamento de zinco e de minérios refratários de ouro/prata. Nos dois casos, há a produção de dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) que necessita ser posteriormente convertido a ácido sulfúrico. Em função disso, estas operações exigem a presença de um mercado consumidor para o ácido produzido. Como o custo do ácido sulfúrico não é elevado, a necessidade de transporte deste insumo em grandes distâncias torna estes processos inviáveis do ponto de vista econômico. Uma segunda razão, é que, por gerar efluente gasoso, a pirometalurgia apresenta potenciais impactos ambientais muito mais relevantes e importantes que as operações hidrometalúrgicas produtoras do mesmo metal. Em função disso, há uma progressiva substituição de rotas pirometalúrgicas por suas equivalentes hidrometalúrgicas, onde os efluentes são gerados em solução aquosa ou são sólidos. Projetos pirometalúrgicos concebidos na década de 1970 e que por alguma razão foram postergados, hoje são reavaliados e propostos como processos hidrometalúrgicos. No caso específico dos sulfetos de níquel, a razão mais importante parece ser a necessidade da produção de

concentrados de altos teores para os processos pirometalúrgicos. Estes concentrados são cada vez mais escassos, os que os tornam inadequados para o processo “Flash Smelting” por exemplo (Palmer e Johnson, 2005).

Na hidrometalurgia, a dissolução de sulfetos é sensivelmente mais lenta e difícil que a dos óxidos metálicos. Neste caso, há a necessidade de se proceder à reação de oxidação do íon sulfeto, presente no mineral, a enxofre elementar ou íon sulfato. A forma final depende do tipo de sulfeto processado. Os dois oxidantes mais utilizados neste caso são o oxigênio gasoso e o ferro(III).

Mesmo no caso da oxidação ferro(III), oxigênio é empregado para reoxidar o ferro(II), produto da reação de oxidação de sulfetos, a ferro(III), regenerando desta forma o agente oxidante (Sengupta, 1993):



Entretanto, a solubilidade do oxigênio em solução aquosa é muito baixa (<10mg/L), o que não permite uma força motriz elevada para a reação 2.1. Além disso, na maioria das vezes, a cinética de oxidação do sulfeto é controlada por mecanismos eletroquímicos, envolvendo o íon sulfeto e o íon oxidante, que são inerentemente lentas. De forma a acelerar a cinética das reações de dissolução, empregam-se autoclaves que permitem que se trabalhe com pressões de oxigênio várias vezes acima da pressão ambiente (até 25atm) (Venkatachalam, 1998). Os custos de implantação, operação e manutenção destas unidades são elevados. Além disso, o consumo de oxigênio também onera bastante estes processos. Pode-se citar como exemplo desta tecnologia, a operação da São Bento mineração, em Santa Bárbara MG, que opera uma autoclave para oxidação ácida de sulfetos refratários de ouro (pirita e arsenopirita) e em pressão parcial de oxigênio de 17atm (Carmo *et al.*, 2001). Uma outra tecnologia para lixiviação de sulfetos utiliza a lixiviação em pressão ambiente e um reator com geometria especial que maximiza a transferência de massa do gás para a fase aquosa. De qualquer forma, os custos são relativamente altos, e a cinética é considerada lenta quando comparadas com a dissolução de óxidos metálicos, por exemplo.

A biolixiviação, lixiviação em presença de microrganismos é uma alternativa para o tratamento hidrometalúrgico dos sulfetos metálicos. Considerando a reação 2.1, na presença

de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, o mais estudado dos microrganismos, a cinética de oxidação do ferro(II), na presença de ar, é catalisada por um fator de até  $10^6$  (Lacey e Lawson, 1970). A biolixiviação é considerada uma opção de baixo custo, ideal para o processamento de minérios marginais, de baixo teor e rejeitos.

Para o caso do níquel, cerca de 60% da produção mundial a partir de concentrados é realizada em 11 fornos “Flash Smelters” (Palmer e Johnson, 2005). Palmer e Johnson (2005) sugeriram que pressões ambientais e econômicas inviabilizariam a construção de um 12º forno. Isto levou ao desenvolvimento de diversos processos hidrometalúrgicos que utilizam concentrados sulfetados de baixo teor em níquel. Os mesmos são apresentados na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Sumário de processos hidrometalúrgicos recentemente desenvolvidos para concentrados de níquel (Palmer e Johnson, 2005).

Processo	Desenvolvedor	Teor de alimentação	Granulometria (µm)	Temperatura (°C)	Pressão	Aditivos
“BioNic”	BHP Billiton	4-12% Ni	P80*=75	30-40	Atmosférica	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> diluído e bacterias
“Intec Nickel Process”	Intec Ltda.	3-6% Ni	P80*=25	80-90	Atmosférica	Aeração, pré lixiviação ácida e lixiviação utilizando misturas de haletos
Activox	“Western Minerals Technology”	4-12% Ni	P80*=10	100	1000kPa	Oxigênio
“CESL Nickel Process”	Cominco Ltd.	8-15%	P90*=45	150	1380kPa	O <sub>2</sub> , HCl

\*P80 e P90 corresponde a 80% e 90%, respectivamente, passante, na granulometria citada.

## 2.2. Conceitos teóricos

### 2.2.1. Os microrganismos

Nesta seção, serão consideradas apenas bactérias e arqueobactérias, microrganismos de grande importância nos processos de biolixiviação.

As eubactérias ou bactérias formam um dos subgrupos da vida celular. São classificadas, junto com as arqueobactérias como procariotas, ou seja, microrganismos que não possuem envoltório nuclear. As arqueobactérias, por sua vez, possuem uma química celular bastante diferenciada das eubactérias (Barret *et al.*, 1992).

Quanto à fonte de energia, os microrganismos que utilizam compostos químicos como fontes energéticas (substrato) são chamadas de quimioautotróficos. Estes compostos podem ser orgânicos (açúcares), sendo o microrganismo chamado de quimiorganotrófico. Aqueles que usam compostos inorgânicos como fonte de energia (sulfetos, por exemplo) são, por sua vez, chamados de quimiolitotróficos (Barret *et al.*, 1992).

Quanto à fonte de carbono, os microrganismos podem ser classificados de (i) autotróficos, aqueles que usam o CO<sub>2</sub>; (ii) heterotróficos, que necessitam de carbono orgânico para síntese dos constituintes celulares ou (iii) mixotróficos, quando são capazes de utilizar o carbono proveniente de fontes orgânicas e inorgânicas (Barret *et al.*, 1992).

Quanto à temperatura de crescimento, bactérias e arqueobactérias são classificadas em (Barret *et al.*, 1992):

Psicrófilas: temperatura ótima de crescimento menor que 20°C;

Mesófilas: crescem, idealmente, na faixa dos 20-35°C;

Termófilas moderadas: temperatura ótima de crescimento em torno de 50°C;

Termófilas extremas: crescem em temperaturas acima de 65°C.

Outra classificação importante é quanto ao meio no qual estes microrganismos crescem (Barret *et al.*, 1992):

Acidófilos extremos: crescem em  $\text{pH} < 1,5$ ;

Acidófilos: crescem em  $\text{pH}$  entre 1,5 e 4,5;

Alcalinófilos: crescem em  $\text{pH}$  alcalino.

A membrana celular é a parede que protege o microrganismo do ambiente e é composta de duas camadas de peptidoglicano. Esta substância é rígida e constitui o esqueleto da bactéria. O peptidoglicano é uma estrutura que se encontra unicamente nas eubactérias. Um teste comumente utilizado na caracterização desta camada de peptidoglicano é denominado de teste de Gram. Os organismos cujas membranas apresentam uma única camada de peptidoglicano, espessa, correspondendo de 30 a 70% de massa seca da membrana, são chamados de gram-positivos. Aqueles cujas massas de peptidoglicano não ultrapassam 10% da massa total são chamados de gram-negativos. Apesar das bactérias gram-negativas terem menos peptidoglicano, a estrutura da membrana é mais complexa que a das gram-positivas. Já, as arqueobactérias não têm esqueleto de peptidoglicano, nem espaço periplásmico, fazendo delas microrganismos relativamente frágeis mecanicamente devido à presença de uma única membrana e que reagem ao teste gram como se fossem gram-negativas (Barret *et al.*, 1992).

A biolixiviação ocorre em condições aeróbias, ou seja, o microrganismo utiliza oxigênio para seu crescimento. Os principais microrganismos capazes de oxidar ferro(II), enxofre e sulfetos minerais são normalmente dos gêneros *Acidithiobacillus*, *Leptospirillum*, *Sulfobacillus*, *Sulfolobus* e *Acidianus*. Estes são descritos a seguir:

### 2.2.1.1. Gênero *Thiobacillus* (*Acidithiobacillus*)

Descoberto em 1902, pelo alemão Beijerinck (Gaylarde e H., 1995), o gênero *Thiobacillus* é capaz de oxidar compostos inorgânicos contendo enxofre. Esta bactéria é quimioautotrófica, fixa  $\text{CO}_2$  e retira energia de compostos reduzidos de enxofre. É gram-negativa, tem forma de bastão, com diâmetro e comprimento aproximados, respectivamente, iguais a 0,3 a 0,8 e 0,9 a 2 $\mu\text{m}$  e se movimenta por meio de um único flagelo polar. Em 2000, as bactérias acidófilas do

gênero *Thiobacillus* foram reclassificadas e agrupadas no gênero *Acidithiobacillus* (Donovan et al., 2000).

*Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans* são as espécies acidófilas mais comuns do gênero e têm como fonte de energia enxofre sob forma reduzida ( $S^{2-}$ ,  $S^0$ ), íons tiosulfato, minerais sulfetados e ferro(II) (exclusivamente para *Acidithiobacillus ferrooxidans*). São acidófilas estritas; mesófilas e resistentes a altas concentrações em íons metálicos (Karavaiko e Groudev, 1985).

### 2.2.1.2. Gênero *Leptospirillum*

Descoberto na Armênia, nos anos 70, este gênero tem a mesma ecologia que o gênero *Acidithiobacillus*, além de apresentar algumas espécies termófilas moderadas. Como *Acidithiobacillus*, apresenta um único flagelo polar. As diferentes espécies podem ser encontradas na forma de vibrião, espiralar, ou pseudococo. São gram-negativas e formam pequenas colônias quando crescidas em sílica gel impregnada com ferro(II). São quimiolitotróficas estritas usando como fonte de energia ferro(II), em solução ou na forma de minerais. O gênero não é capaz de oxidar o íon sulfeto. *Leptospirillum ferriphilum* e *Leptospirillum ferrooxidans* são as espécies mais conhecidas (Karavaiko et al., 1988).

### 2.2.1.3. Gênero *Sulfobacillus*

São bactérias acidófilas encontradas nas fontes de enxofre (“geiser”, por exemplo) e depósitos minerais. Tem forma de bastão e ocorrem em pares ou pequenas cadeias de células. As colônias crescidas em agar são redondas e de cor vermelho cinza. As espécies normalmente encontradas são: *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* e *Sulfobacillus yellowstonensis*. São bactérias quimiotróficas facultativas, gram-positivas, capazes de oxidar ferro(II), enxofre elementar e compostos reduzidos de enxofre (Barret et al., 1992). Crescem em condições heterotróficas em meios contendo glicose, sacarose ou outras fontes orgânicas de carbono, o que não acontece com o gênero *Acidithiobacillus* (Barret et al., 1992).

#### 2.2.1.4. Gênero *Sulfolobus*

São arqueobactérias, acidófilas e termófilas extremas. Tem forma esférica com lobos, sem motilidade, flagelado e não apresentam endósporo. As colônias têm aparência lisa e não pigmentadas. São quimioautotróficas facultativas e usam enxofre elementar como fonte de energia, crescendo e oxidando enxofre apenas na presença de extrato de levedura (0,01 a 0,02%). São microrganismos mais sensíveis que as bactérias, pois sua parede celular é mais frágil, respondendo negativamente ao teste de Gram. Podem ser citadas as espécies *Sulfolobus acidocaldarius*, *Sulfolobus solfataricus* e *Sulfolobus metallicus* (Karavaiko e Groudev, 1985).

#### 2.2.1.5. Gênero *Acidianus*

São arqueobactérias de forma esférica, ocasionalmente com lobos na forma de tetraedro, piramidal ou disco. São anaeróbias facultativas, entretanto, observa-se crescimento em condições aeróbias durante a oxidação do enxofre, ferro(II) e sulfetos minerais. São capazes de crescer em meio contendo até 4% NaCl. As duas espécies de interesse para a hidrometaturgia são *Acidianus infernus* e *Acidianus brierleyi* (Karavaiko *et al.*, 1988).

### 2.2.2. Mecanismos de biolixiviação

A literatura científica discute a possibilidade de dois mecanismos atuarem durante a biolixiviação de sulfetos metálicos. Um primeiro é o denominado mecanismo direto, no qual o microrganismo, aderido à superfície do mineral, realiza a dissolução do mesmo, por meio de reações envolvendo enzimas, sendo muito discutidos os mecanismos de adesão da bactéria sobre o mineral (Karavaiko *et al.*, 1988; Boon *et al.*, 1998; Fowler e Crundwell, 1999b, a; Fowler e Crundwell, 1999c; Hansford e Vargas, 2001; Sand *et al.*, 2001; Tributsch, 2001). A bactéria produz um polissacarídeo extracelular (EPS, sigla em inglês) mantendo o contato entre esta e o mineral. Nesta interface, ocorrem as reações de oxidação dos minerais. Na realidade, a interação do EPS com o mineral se dá através de forma eletrostática (Sand *et al.*, 2001). No caso da oxidação de enxofre elementar, a adesão é explicada pelo fato da bactéria e o elemento terem natureza hidrofóbica e a adsorção ocorre devido a forças de van der Waals (Sand *et al.*, 2001). Neste mecanismo, uma alta taxa de dissolução está associada a uma elevada concentração de microrganismos na superfície do mineral.

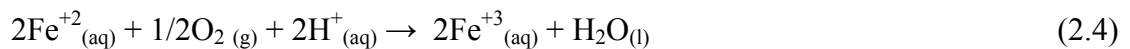
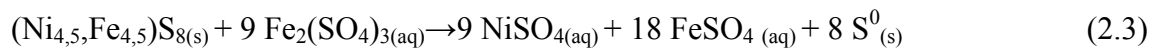
O segundo mecanismo é denominado mecanismo indireto. Neste, o mineral é atacado quimicamente pelo íon Fe(III), que se converte a ferro(II). A função do microrganismo, neste caso, é reoxidar ferro(II) a ferro(III), regenerando desta forma o agente oxidante. Quando ocorre a formação de enxofre elementar, o microrganismo também deve oxidar este último, impedindo que se forme uma barreira para a difusão do agente oxidante até a superfície do mineral, onde ocorre a reação de oxidação (Sand *et al.*, 2001).

Para a pentlandita, as reações envolvidas durante sua biolixiviação, segundo McIntosh e Groat, (1997) são:

mecanismo direto:



mecanismo indireto:



No mecanismo indireto é muito importante se conhecer a relação entre os dois estados de oxidação do ferro no sistema, definida pela equação 2.6:



A relação entre as concentrações molares de Fe(II) e Fe(III) define o potencial eletroquímico do sistema (mais conhecido potencial) representado por Eh (o subscrito h indica que o potencial é medido em relação ao eletrodo de hidrogênio), Este é um parâmetro importante no controle dos processos de biolixiviação.

$$E_h = E_h^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe(III)}]}{[\text{Fe(II)}]} \quad (2.7)$$



Na equação 2.7 tem-se: R = constante dos gases perfeitos; T = temperatura (°C); F = constante de Faraday.

Conforme proposto na equação 2.7, o  $Eh^0$  é definido como o potencial formal do sistema (Bard e Faulkner, 2001) e incorpora o potencial padrão e os coeficientes de atividade do par ferro(II)/ferro(III). Além disso, também contém fatores relacionados com a complexação dos íons e conseqüentemente varia com natureza e força iônica do meio.

## **2.3. Operações industriais de biolixiviação no mundo**

### **2.3.1. Biolixiviação de minérios piríticos**

A oxidação de minérios piríticos, do ponto de vista exclusivo de processo, é aplicada aos minérios refratários de ouro. Minérios refratários são aqueles nos quais a extração do ouro é reduzida quando este é submetido à cianetação convencional. Este limite é tomado geralmente na faixa de 90% de extração. Extrações abaixo deste valor caracterizam o minério como refratário (Ciminelli, 1995), devido ao encapsulamento das partículas do metal na matriz do sulfeto metálico. Os minérios processados nas minas da Anglogold em Nova Lima e da Mineração São Bento em Santa Bárbara, ambas no Quadrilátero Ferrífero (Minas Gerais), apresentam algum grau de refratariedade.

O melhor termo a ser utilizado, no caso dos minérios de ouro é biooxidação, pois os microrganismos envolvidos não lixiviam o ouro, mas sim oxidam a pirita formando uma estrutura porosa que permite que o ouro seja solubilizado posteriormente pelo íon cianeto. Em termos de processo, a biooxidação é seguida de uma etapa de lixiviação com cianeto de sódio, em pH alcalino.

A pirita se oxida sem a formação de enxofre elementar (Sand *et al.*, 2001). Na realidade o íon sulfeto é oxidado primeiramente a tiosulfato e em seguida a íon sulfato. Neste caso, é necessário que a bactéria apresente capacidade de oxidar ferro(II). A biooxidação se dá de forma cooperativa no qual inicialmente, o microrganismo se adsorve na superfície do mineral e através do mecanismo direto ocorre a dissolução da pirita, através da liberação de ferro(II). Uma vez que existe uma concentração suficiente de ferro ferroso em solução, a bactéria

começa a oxidá-lo a ferro(III) (Rodríguez *et al.*, 2001). Este último oxida o mineral através do mecanismo indireto. Em termos de potencial, no início do processo, o  $E_h$  não cresce até que a cinética de oxidação do ferro(II) atinja um determinado valor definido pelas condições do reator.

A biolixiviação de minérios refratários de ouro é uma tecnologia madura. Várias patentes podem ser encontradas sobre o processo. Industrialmente, a primeira aplicação em grande escala ocorreu com o processo BIOX<sup>®</sup> desenvolvido pela Gencor e posteriormente aplicado na mina da São Bento Mineração para oxidar de minérios refratários de ouro, com microrganismos mesófilos, em tanques agitados (Carmo *et al.*, 2001). Em 2002, além da operação da São Bento, Fairview (África do Sul); Harbor Lights e Wiluna (Austrália) e Ashanti (Gana) também utilizam esta tecnologia. Além disso, a mina de Youanmi (Austrália) utiliza bactérias termófilas moderadas com o mesmo objetivo (Bhakta e Arthur, 2002). Este último é conhecido como processo BacTech (Bhakta e Arthur, 2002).

Nos casos onde é possível concentrar o minério (formando um concentrado de alto teor) a escolha mais tradicional é por processos de oxidação envolvendo ustulação ou oxidação sob pressão. Um nicho importante para a biohidrometalurgia neste caso é a pré-oxidação do sulfeto de forma a reduzir-se o consumo de oxigênio na etapa seguinte de oxidação química. O processo BIOX<sup>®</sup> aplicado na São Bento mineração oxida um sulfeto refratário em dois tanques de 550m<sup>3</sup> dotados de um compressor com capacidade de 23000Nm<sup>3</sup>/h e uma torre de resfriamento de 3,4MW para oxidar 30% do enxofre presente em uma alimentação de 150 toneladas/dia. O processo foi implantado com apenas um tanque em 1992. Em 1993, outro tanque de biooxidação foi instalado, e em 1998 um terceiro tanque foi posto em marcha. Nos três tanques os valores médios são:  $E_h$  na faixa de 560-580mV (em relação ao eletrodo de calomelano), 0,5g/L Fe(II), 36g/L Fe(III), pH1,20 e 18,0% de sólidos. O nível médio de oxidação do sulfeto foi de 60% em 2000. A agitação e o resfriamento dos tanques são parâmetros muito importantes no controle do processo (Carmo *et al.*, 2001). Após esta etapa, o minério é espessado e enviado para a etapa de oxidação química e depois para o processo CIL (“carbon in Leach”).

A biooxidação mostra-se bastante promissora para o tratamento de minérios de baixo teor em operações em pilhas. A empresa “Newmont Mining Corporation” em Carlin (Nevada, USA) construiu um sistema de biooxidação formado por três pilhas de 146m X 305m X 10m com

capacidade para receber 770.000t de minério. Um cuidado importante neste caso é a aeração. As pilhas são aeradas com sopradores de 200HP, sendo o ar distribuído por uma rede de polietileno distribuída ao redor da pilha que também foi instrumentada para monitoramento do nível de aeração e da temperatura. Por exemplo, a 7,6m da superfície da pilha, o teor de oxigênio estava em torno de 18% e a temperatura, na faixa de 45-60°C. O teor médio de ouro no minério era de 2,5g/t, com  $P_{80} = 1,27\text{cm}$ , sendo o conteúdo solúvel em cianeto de apenas 23%. A pilha foi inoculada com *Acidithiobacillus ferrooxidans* e espécies do gênero *Leptospirillum* e *Sulfobacillus*. O nível de oxidação da pilha médio era de 0,30-0,34% de oxidação de enxofre/dia gerando, para um ciclo de 100 a 150 dias, níveis de oxidação globais de 30 a 50% para uma meta de 40% de oxidação. Em seguida, o minério era cianetado em uma instalação dimensionada para tratar 10.400t/dia de minério biooxidado. O minério era neutralizado com cal durante a moagem (SAG) até 65% -74 $\mu\text{m}$  e submetido ao processo CIL (“*carbon in leach*”). Na primeira série de ensaios, observou-se consumo excessivo de cianeto e baixo nível dissolução do ouro o que foi atribuído à dissolução dos compostos de ferro produzido durante a etapa de biooxidação. Uma etapa de lavagem ácida (pH 2,0), previamente à cianetação foi introduzida, seguida de filtragem da polpa e repolpagem dos sólidos para cianetação. Esta etapa levou a um aumento de 13% na dissolução do ouro (Bhakta e Arthur, 2002).

### 2.3.2. Sulfetos de zinco

Dentro das limitações do presente trabalho, não foram encontradas referências a aplicações industriais da biolixiviação aplicada a sulfetos de zinco e apenas um exemplo de biolixiviação em escala piloto está descrito. Este é o processo GEOCOT<sup>®</sup> aplicado na mina de “Rosh Pinah” (Namíbia) que envolve biolixiviação em pilhas. A inovação do processo consiste na substituição da aglomeração do minério, após flotação e espessamento, por sua aspersão sobre um suporte inerte no qual adere devido a interações hidrofóbicas, sem a necessidade de “binders”. A fase inerte apresenta tamanho de partícula variando entre 6 e 25mm de diâmetro e a cobertura do sulfeto de zinco neste substrato tem espessura menor do que 1mm. A relação massa do suporte/massa do concentrado situa-se na faixa entre 5/1 e 10/1. A operação da pilha de biolixiviação ocorre de maneira semelhante ao caso dos minérios piríticos e calcopiríticos. A pilha pode ser inoculada com bactérias mesófilas, termófilas moderadas e termófilas extremas dos gêneros *Acidithiobacillus*, *Sulfobacillus*, *Acidianus*, *Metallosfera* e *Sulfolobus*

na presença de meio nutricional, tendo-se o cuidado de garantir uma boa aeração da pilha através de sopradores. A aeração fica facilitada devido à distribuição de tamanho das partículas do suporte a qual propicia uma circulação de ar adequada para o processo de oxidação. Esta tecnologia foi aplicada através de ensaios em coluna (14,4cm X 600cm) a um minério contendo 13,3%Zn, 19,4%Fe e 26,3%S, utilizando-se uma relação suporte/concentrado = 7,5/1. Obteve-se 95,2% de extração de zinco, em 66 dias, de operação da coluna (Harvey *et al.*, 2002).

### 2.3.3. Sulfetos de cobre

A biolixiviação de sulfetos secundários de cobre (calcocita, covelita e bornita) segue os modelos propostos para biooxidação dos outros sulfetos metálicos. Estes sulfetos podem ser lixiviados tanto por microrganismos mesófilos (gêneros *Acidithiobacillus*, *Leptospirillum*) quanto por termófilos moderados (gênero *Sulfobacillus*). A solubilização do cobre pode ser obtida tanto pelo ataque direto da bactéria aderida à superfície do mineral (mecanismo direto) quanto pela oxidação via biooxidação do ferro(II). Neste caso, a aplicação de *Acidithiobacillus ferrooxidans* é bastante comum. Na maioria das vezes, os processos industriais envolvem operações em pilhas, tratando entre 1500t/dia (Ivan-Zar, Chile) e 20000t/dia (Zaldivar, Chile). As principais minas em operação em 2001 estão apresentadas na tabela 2.2. A mina de Dexi em Jiangxi (China), por exemplo, realiza biolixiviação de minério de cobre produzindo 2000 toneladas/ano de cobre a partir de um minério contendo 0,08% do metal (Yang e Lei, 2001). A mina de Quebrada blanca (Chile) opera a 4400m de altitude, tratando 17300t/dia de sulfeto de cobre. O minério é moído 100% abaixo de 9mm, aglomerado com ácido sulfúrico e água quente; e empilhado em pilas de 6-6,5m. A aeração da pilha é feita através de uma rede de dutos espalhados na base da pilha (Yang e Lei, 2001).

No caso da biooxidação em tanques pode-se citar o processamento de minérios de cobre através do processo BIOCOP® desenvolvido pela BHP Billiton. O processo utiliza bactérias termófilas na faixa de temperatura de 65 a 80°C para lixiviar minério de cobre, utilizando oxigênio ao invés de ar. Este processo vem sendo comercializado no Chile pelo “Alliance copper Joint Venture Group” (BHP Billiton e Codelco) operando uma usina com produção de 20.000tpa de cobre tratando minério de ouro com alto teor de arsênio da mina de Mansa (Dreisinger, 2004), em escala semipiloto.

Tabela 2.2. Plantas industriais de biolixiviação de cobre em operação em 2001 (Brierley e Brierley, 2001).

Usina	Início de operação
Girilambone (Austrália)	1993
Gunpowder's Mammoth (Austrália)	1991
Cerro Colorado (Chile)	1993
Ivan-Zar (Chile)	1994
Quebrada Blanca (Chile)	1994
Andacollo (Chile)	1996
Dos Amigos (Chile)	1996
Zaldivar (Chile)	1998
Cerro Verde (Peru)	1996
S&K Copper Project, (Miamar)	1998
Dexi (China)*	-

\*Referência (Yang e Lei, 2001).

#### 2.3.4. Biolixiviação de minérios de Urânio

Em sistemas onde a ganga não consome ácido e a lixiviação ácida pode ser empregada, microrganismos podem ser inoculados para a lixiviação de minérios de urânio. Neste caso, objetiva-se produzir ferro(III) que oxida, por exemplo, a uranita ( $UO_2$ ) a uranila ( $UO_2^{+2}$ ). Pode-se citar como exemplo, a produção de urânio (250t  $U_3O_8$ /ano) na mina de Fé em Saelices-Ciudad (Espanha). O minério é constituído de pitchblenda e uranita como minerais de urânio além de pirita, argilas e cloritas. O “cut-off” da mina é de 200g $U_3O_8$ /t sendo a fração acima de 600ppm enviada para lixiviação em pilhas de minério e aquela entre 200 e 600 g $U_3O_8$ /t, em pilhas de rejeito. O minério é moído para o tamanho de 100mm. Em seguida são montadas pilhas de 7m de altura contendo entre 20mil e 60mil toneladas. Como a temperatura na pilha pode chegar a 40°C, são encontrados microrganismos mesófilos (*Acidithiobacills*, *Leptospirillum*) e termófilas moderadas não identificadas (Cerdá *et al.*, 1993). A solução rica sai da pilha com 0,8-1,2g $U_3O_8$ /m<sup>3</sup> sendo alimentada a uma etapa de extração por solventes, em seguida. Os níveis de extração são de 75% para as pilhas de minério e de 66% para as de rejeito.

### 2.3.5. Biolixiviação de sulfetos de níquel

No caso da biolixiviação em tanques para o processamento de minérios de níquel, pode-se citar o processo BioNIC<sup>®</sup> desenvolvido pela BHP Billiton (Palmer e Johnson, 2005). O processo utiliza bactérias mesófilas na faixa de temperatura de 30-40°C para lixiviar minérios e concentrados de níquel. Este processo foi testado na África do Sul utilizando extração por solventes nos anos de 1996 a 1997. Posteriormente, foi testado novamente na mina Queensland Nickel's Yabulu localizada em Townsville (Queensland) na Austrália. O processo contava novamente com extração por solventes, e foi testado durante os anos de 1998-1999. Neste caso, processou-se com o processo em uma planta de escala de aproximadamente 5.000t/ano de níquel.

### 2.3.6. Biolixiviação de sulfetos contendo cobalto

O BRGM (França) desenvolveu um processo para biolixiviação de minério de cobalto atualmente aplicado na mina de Kasese (Uganda) para um concentrado de pirita contendo 1,38% de cobalto. A operação é realizada em tanques com microrganismos mesófilos capazes de oxidar ferro. São utilizados três tanques de 1350litros/cada para oxidar 241m<sup>3</sup>/dia de concentrado, a 20% de sólidos e com recuperação de 92% do cobalto contido. A necessidade de separar ferro, zinco e cobre do cobalto torna o fluxograma do processo relativamente complexo (Brierley e Brierley, 2001).

## 2.4. Biolixiviação da pentlandita: Revisão da literatura

Associados aos processos de biolixiviação, existem vários fenômenos tais como oxidação química e bacteriana, interações eletroquímicas, transporte de massa, formação de precipitados, entre outros. Dentre estes, os processos químicos (eletroquímicos) são significativos, pois tem contribuição importante na biooxidação dos sulfetos. Alguns trabalhos que abordam a lixiviação química da pentlandita estão discutidos a seguir.

Bredenhann e Vuuren (1999) estudaram a lixiviação de um concentrado sulfetado de níquel contendo 50,2%Ni e 4,8%Co, em meio ácido, contendo sulfato de ferro(III) e nitrato de sódio

como agentes lixiviantes. Os autores observaram que o íon nitrato era um oxidante mais efetivo que o ferro(III), ou seja, o percentual de extração em presença de nitrato era mais elevado do que em presença do ferro(III). Também determinaram a energia de ativação para o processo como sendo de 88kJ/mol. Este elevado valor de energia de ativação sugere que o processo de oxidação do sulfeto de níquel é controlado pela reação química na superfície da partícula. Com o decorrer do processo de dissolução, ocorreu a formação de enxofre elementar sobre a superfície do sólido. Este último passou a agir como uma barreira para difusão do íon nitrato até a superfície onde ocorria a reação de oxidação, reduzindo desta forma a taxa de solubilização do níquel. Esta redução da taxa de dissolução era função da alteração da etapa de controle de reação química para difusional.

Lu *et al.* (2000) realizaram ensaios para estudar a cinética de dissolução de um concentrado de pentlandita ((FeNi)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>) em solução ácida oxigenada em presença de íons sulfato e cloreto. Foram estudados o efeito da temperatura, da pressão de oxigênio e da concentração de cloreto de sódio, sobre a taxa de dissolução de níquel. O concentrado empregado nos ensaios continha 18,5%Ni, 36,8%Fe, 0,28%Co e 34%S. A granulometria deste último era 100% inferior a 80µm e o D<sub>50</sub> era 7,54µm. A análise do resíduo da lixiviação em presença e ausência de íons cloreto mostrou que, aproximadamente, 95% do sulfeto era oxidado a enxofre elementar em ambos os ensaios. A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que a cinética de lixiviação de níquel contido em pentlandita é controlada pela difusão dos reagentes através da camada de enxofre elementar formada na superfície do sólido, acordando com parte dos resultados obtidos por Bredenhann e Vuuren (1999).

Os trabalhos de Bredenhann e Vuuren (1999) e Lu *et al.* (2000) foram realizados em sistemas um pouco diferentes dos utilizados na biolixiviação. Ambos os autores realizaram experimentos em meios contendo apenas ácido, nitrato e sulfato férrico como agentes lixiviantes e observaram a formação de enxofre elementar sobre as partículas de pentlandita. Para o presente trabalho, estes resultados são importantes, pois indicam um dos possíveis produtos de oxidação formados, o enxofre elementar. Bactérias (gênero *Acidithiobacillus*) são capazes de oxidar a camada de enxofre formada pela oxidação do sulfeto por ferro(III), ajudando assim na dissolução do mineral (Fowler e Crundwell, 1999b).

Existem poucos trabalhos na literatura tratando da biooxidação de sulfetos de níquel, ao contrário da pirita, que é o sulfeto mais estudado. A pirita é comumente estudada devido ao

fato de que o *Acidithiobacillus ferrooxidans* é uma bactéria abundante em minérios contendo pirita sendo responsável pela geração da Drenagem Ácida de Mina (AMD) (Daman *et al.*, 2002).

A literatura científica que trata da biolixiviação de sulfetos de níquel, mostra que parte dos trabalhos não foram realizados com a pentlandita, mas com outros sulfetos do metal, como a milerita (Torma *et al.*, 1970) e até mesmo sulfetos sintéticos de níquel como a heazelwoodita (Giaveno e Donati, 2001). Isto não permite uma comparação imediata dos resultados de percentuais de extração.

Dois trabalhos sobre a biolixiviação da pentlandita são os trabalhos de Mason e Rice (2002) e Amaratunga *et al.* (1993), visto que os concentrados estudados apresentavam mineralogia próximas do material estudado no presente trabalho.

Mason e Rice (2002) estudaram a biolixiviação de dois concentrados de flotação, sendo um deles um concentrado de cobre-níquel-ferro (Kambalda) e outro de pirrotita contendo níquel (Sherrit-Gordon). O concentrado de Kambalda apresentava 13,7%Ni, 1,05%Cu, 27,7%S e 36,0%Fe e composição mineralógica composta de pentlandita, pirrotita, pirita e violarita. O concentrado Sherrit-Gordon, 39,9%Fe, 3,08%Ni 0,73%Cu e composição mineralógica de pirrotita, pentlandita, esfarelita, pirita e calcopirita. Os autores testaram adaptações sucessivas de duas cepas do microrganismo *Acidithiobacillus ferrooxidans* aos dois concentrados citados. Foi observado que ambas as cepas de *Acidithiobacillus ferrooxidans* apresentavam desempenho semelhante na velocidade de dissolução dos metais, sendo que a taxa de dissolução seguia a ordem de Ni>Fe>Cu. Análises de difração de raios-X dos resíduos da biolixiviação identificaram a presença de enxofre elementar e de diversos precipitados de ferro. A velocidade de dissolução dos minerais encontrada foi a seguinte: pirrotita>esfarelita>calcopirita>violarita>pentlandita>pirita. Eles justificaram esta ordem de velocidade de dissolução utilizando o potencial de circuito aberto dos sulfetos presentes.

Os valores do potencial de circuito aberto utilizados não foram medidos, mas obtidos da literatura (Karavaiko *et al.*, 1988). Segundo os autores, o Eh do meio, determinado pelo par ferro(II)/ferro(III), durante os ensaios de biolixiviação, foi mais eficiente na oxidação dos sulfetos de menor potencial de circuito aberto, abaixo de 400 mV(Ag/AgCl). Não obstante. o



potencial do sistema não pode ser usado para se inferir a velocidade de dissolução dos sulfetos (Lázaro e Nicol, 2003)

Amaratunga et al. (1993) estudaram a biolixiviação de um minério sulfetado contendo níquel e cobre. Este era constituído de pirrotita, pentlandita e pirita. Neste trabalho, os autores objetivaram tanto a lixiviação de níquel, em pilha, quanto estudar possibilidades de controle do potencial de geração de águas ácidas deste material. Estudaram ainda o efeito da presença de sulfato de cobre na extração de níquel. O material de partida para o estudo possuía composição química de 31%S, 56%Fe, 0,03%Cu e 0,75%Ni e apresentava uma distribuição granulométrica de 80% passante em 80µm. Os ensaios do potencial de biolixiviação foram realizados em erlenmeyer de 250mL, na presença e ausência de microrganismos, utilizando meio 9K, densidade de polpa variando entre 8-10% e pH inicial igual a 2. Os autores verificaram um aumento significativo na extração de níquel na presença de *Acidithiobacillus ferroxidans*, sendo a extração aumentada de 15% para 50%, em 28 dias. Observaram ainda aumento de extração do metal na presença de cobre.

Minérios sulfetados complexos podem ser caracterizados pelo fino intercrescimento dos grãos de dois ou mais sulfetos, o que torna as etapas de tratamento destes minérios dispendiosa e de baixa eficiência. Isso devido à dificuldade de se conseguir a liberação adequada dos grãos de sulfeto (Gómez *et al.*, 1999). O concentrado do estudado no presente trabalho apresenta esta característica como uma de suas principais. Esta é mais uma justificativa para a aplicação dos processos hidrometalúrgicos a minérios de níquel. A seguir a biolixiviação de sulfetos complexos é revista.

Gómez *et al.* (1999) estudaram a aplicação da biolixiviação a um concentrado sulfetado complexo de calcopirita, esfarelita e galena em um matriz de pirita. Este concentrado era oriundo da Rio Tinto Mineração S. A. (Huelva, Espanha). Neste trabalho, foram utilizadas culturas mistas de microrganismos mesófilos para as quais foram estudadas a influência do meio nutricional, da agitação, da densidade de polpa, da temperatura e do enriquecimento do meio utilizando CO<sub>2</sub> na extração dos metais. Os autores obtiveram melhores percentuais de extração na seguinte condição: agitação mecânica 200 min<sup>-1</sup>, 5% de densidade de polpa, 30°C e meio 9K. A utilização do meio 9K favoreceu a precipitação de ferro como jarosita. Também foi observado que o enriquecimento do meio com CO<sub>2</sub> não implicou em ganho de extração.

Percentuais de extração superiores a 40% foram obtidos para todos os metais em algumas das condições estudadas.

Ahonen e Tuovinen (1995) estudaram a biolixiviação de um sulfeto complexo contendo calcopirita, pentlandita, pirita, pirrotita e esfarelita, oriundo da mina de Keretti (Outokumpu), localizada no sudeste da Finlândia. No estudo da mineralogia da amostra observaram que o níquel estava associado à pirrotita além da pentlandita. Foram utilizadas duas amostras nos ensaios de biolixiviação: uma de material mais rico em pirita e outra, em pirrotita. Os ensaios foram realizados em colunas inoculadas com bactérias oriundas de drenagem ácida de mina. As taxas de lixiviação, nos ensaios não inoculados, foram considerados desprezíveis quando comparados aos inoculados. Os ensaios inoculados atingiram um percentual de extração de até 62% de níquel, após 550 dias.

Deveci *et al.* (2004) realizaram estudos de biolixiviação de um concentrado complexo de zinco e chumbo, com baixo teor em ferro (2,89%). Foram utilizados microrganismos termófilos, termófilos moderados e mesófilos. Os autores estudaram o efeito do pH, do tipo de cepa e da presença de ferro(II) sobre o percentual de extração de zinco, uma vez que o chumbo não era lixiviado. Todos os ensaios foram realizados em batelada utilizando-se erlenmeyers de 250mL. Um percentual de extração de 100% de zinco foi alcançado empregando microrganismos mesófilos do gênero *Acidithiobacillus*. Foi observado que o pH ótimo para oxidação dos sulfetos, na presença de *Acidithiobacillus*, era de 1,8. Para o estudo da influência da concentração de ferro(II), na faixa de 0-6g/L, observou-se 80% de extração quando ferro(II) era inicialmente adicionado ao meio (a partir de 1g/L). Por outro lado, valores da concentração de ferro(II) acima de 1g/L, não resultaram em aumento de extração. Foi sugerido que, a partir da adição inicial de ferro(II), o processo de biolixiviação poderia ser auto-sustentado pois, a partir do momento que havia alguma dissolução, o ferro solubilizado era suficiente para continuar dissolvendo o mineral. Os autores sugeriram ainda que concentrados com alto teor de ferro são ideais para o processo de biolixiviação da esfarelita.

## 2.5. Efeito da presença de pares galvânicos no sulfeto

Efeitos galvânicos, ocorrem entre materiais condutores ou semicondutores em sistemas aquosos (Cruz *et al.*, 2005). Devido ao fino intercrescimento dos grãos de um ou mais minerais, os sulfetos mistos apresentam como característica a presença de muitas interações galvânicas (Gómez *et al.*, 1999). Os sulfetos minerais possuem propriedades semicondutoras (Osseo-Asare, 1992). Desta forma, durante a dissolução de diferentes sulfetos que estejam em contato elétrico, aquele mineral que possui maior potencial de repouso (redução) comporta-se como catodo (Venkatachalam, 1998), em outras palavras, o oxidante é reduzido a sua forma reduzida na sua superfície. Simultaneamente, elétrons são removidos dos sulfetos que possuem menor potencial de repouso (Venkatachalam, 1998). Ou seja, estes sulfetos sofrem oxidação.

Na literatura, o efeito das interações galvânicas tem sido estudadas para diversos sistemas de lixiviação e biolixiviação (Berry *et al.*, 1978; Mehta e Murr, 1983; Cruz *et al.*, 2005). Estes trabalhos tem mostrado que estas interações podem aumentar substancialmente a velocidade de dissolução e a recuperação do metal (Cruz *et al.*, 2005) ou algumas vezes aparecer como o principal mecanismo de dissolução dos sulfetos (Berry *et al.*, 1978). Além disso conhecimento do mecanismo eletroquímico de dissolução é de extrema importância para otimizar o projeto das plantas de biolixiviação (Shi *et al.*, 2005).

## 2.6. Estudo dos produtos de oxidação

Para o estudo de produtos de oxidação, formados durante a biolixiviação de sulfetos, a literatura é significativamente mais extensa. A bibliografia engloba um elenco grande de técnicas para a análise dos produtos formados. Existem ainda trabalhos que não se concentram exclusivamente nestes produtos de oxidação, mas realizam alguma caracterização destes produtos. Outro ponto importante a ser observado na literatura é a diversidade de produtos encontrados nos resíduos da biolixiviação. Esta diversidade deve-se em parte ao fato de que a dissolução dos sulfetos aumenta significativamente a concentração de íons em solução (McIntosh e Groat, 1997). Não obstante, os principais íons são Fe(III) e  $\text{SO}_4^{2-}$  o que torna comum, na maioria dos trabalhos, a presença de precipitados de ferro e sulfato (jarosita)

e de vários precipitados menos cristalizados (McIntosh e Groat, 1997). Outros produtos de oxidação são específicos para determinados tipos de sulfetos minerais.

As técnicas de caracterização de produtos de oxidação de sulfetos, mais utilizadas são: difração de raios-X (Daman *et al.*, 2002; Shi *et al.*, 2005), MEV-EDS (Fowler e Crundwell, 1999b, a; Pina *et al.*, 2005; Shi *et al.*, 2005), Espectroscopia Raman (Turcotte *et al.*, 1993; Toniazzi *et al.*, 1999). Outras técnicas como “X-ray photoelectron spectroscopy-XPS” (Smart *et al.*, 2000; Jones *et al.*, 2003), e “ToF-SIMS” (Smart *et al.*, 2000), são também bastante citadas na literatura como técnicas poderosas na caracterização de produtos de oxidação. Estas técnicas são sempre utilizadas para amostras puras de sulfetos e dificilmente poderiam ser utilizadas para amostras mais complexas, como as do presente trabalho.

Um pequeno resumo das técnicas encontradas na literatura e utilizadas na caracterização dos produtos de oxidação de diversos sulfetos pode ser visto na tabela 2.3.

Pode-se perceber, pela tabela 2.3, a diversidade de produtos formados durante a biolixiviação. Isto se deve principalmente à diferença de condições experimentais utilizadas em cada ensaio. O elenco de produtos formados, sobretudo os precipitados de ferro, é função do pH e das condições utilizadas.

Tabela 2.3: Revisão da literatura sobre os produtos de oxidação e as técnicas utilizadas na caracterização de sulfetos metálicos.

Referência	Sulfetos	Técnicas utilizadas	Principais produtos encontrados ou sugeridos
(McGuire <i>et al.</i> , 2001)	Pirita, marcasita, Arsenopirita	Espectroscopia Raman, Microscopia eletrônica de varredura-MEV, EDX (“Energy-Dispersive X-ray”)	Enxofre elementar distribuído de forma heterogênea com exceção da pirita
(Mustin <i>et al.</i> , 1993)	Pirita	Infravermelho de Reflectância Difusa, Cromatografia Líquida de Alta eficiência-H.P.L.C., “X-ray photoelectron spectroscopy-XPS”	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Fe(OH) <sub>3</sub> , FeO, FeOOH, polissulfetos e enxofre elementar.
(Caldeira <i>et al.</i> , 2003)	Pirita	Difração de raios-X, Infravermelho de Reflectância Difusa	Hematita, ferrihidrita
(Shi <i>et al.</i> , 2005)	Marmatita	Difração de raios-X, Microscopia eletrônica de varredura-MEV, EDX (“Energy-Dispersive X-ray”)	Enxofre elementar

Referência	Sulfetos	Técnicas utilizadas	Principais produtos encontrados ou sugeridos
(Daman <i>et al.</i> , 2002)	Esfarelita	Difração de raios-X, Microscopia eletrônica de varredura-MEV	Jarosita e enxofre elementar
(Fowler e Crundwell, 1999b)	Esfarelita	Microscopia eletrônica de varredura-MEV, EDX (“Energy-Dispersive X-ray”)	Enxofre elementar
(Lu <i>et al.</i> , 2000)	Pentlandita	Microscopia eletrônica de varredura-MEV, EDX (“Energy-Dispersive X-ray”)	Enxofre elementar
(Rodríguez <i>et al.</i> , 2001)	Calcopirita	Difração de raios-X, Microscopia eletrônica de varredura-MEV, EDX (“Energy-Dispersive X-ray”), Potenciometria	Enxofre elementar

Referência	Sulfetos	Técnicas utilizadas	Principais produtos encontrados ou sugeridos
(Rodríguez <i>et al.</i> , 2001)	Esfarelita	Difração de raios-X, Microscopia eletrônica de varredura-MEV, EDX (“Energy-Dispersive X-ray”), Potenciometria	Enxofre elementar
(Lu <i>et al.</i> , 2000)	Pentlandita	Microscopia eletrônica de varredura-MEV, EDX (“Energy-Dispersive X-ray”)	Enxofre elementar
(Kuklinskii <i>et al.</i> , 2001)	pirrotita	“X-ray photoelectron spectroscopy-XPS”	Enxofre elementar
(Pina <i>et al.</i> , 2005)	Esfarelita	Microscopia eletrônica de varredura-MEV, EDX (“Energy-Dispersive X-ray”)	Enxofre elementar

Referência	Sulfetos	Técnicas utilizadas	Principais produtos encontrados ou sugeridos
(Smart <i>et al.</i> , 2000)	Galena, pirita, pirrotita, triolita	“X-ray photoelectron spectroscopy-XPS”, espectrometria de massas de ions secundários (“ToF-SIMS”)	Polisulfetos
(Toniazzo <i>et al.</i> , 1999)	Pirita	Espectroscopia Raman	Enxofre elementar
(Jones <i>et al.</i> , 2003)	Arsenopirita	Microscopia eletrônica de varredura-MEV, Microsonda, “X-ray photoelectron spectroscopy-XPS”	FePO <sub>4</sub>
(Turcotte <i>et al.</i> , 1993)	Pirita	Espectroscopia Raman	Jarosita



## 2.7. Referências bibliográficas

- Ahonen, L. e Tuovinen, O. H. Bacterial leaching of complex sulfide ores samples in bench-scale column reactors. *Hydrometallurgy*, v. 37, p. 1-21, 1995.
- Bredenhann, R. e Vuuren, C. P. J. V. The leaching behaviour of a nickel concentrate in an oxidative sulphuric acid solution. *Minerals Engineering*, v. 12, n. 6, p. 687-692, 1999.
- Barret, J., Hugher, M. N., Karavaiko, G. I. e Spencer, P. A. *Metals extraction by bacterial oxidation of minerals*, Perth, Australia: Ellis Horwood Limited. 1992.187pp.
- Bhakta, P. e Arthur, B. Heap bio-oxidations and gold recovery at Newmont Mining: first-year results. *Journal of metals*, v.54, n. 31-34, 2002.
- Bonn, M., Snijder, G. S., Hansford, G. S. e Heijnen, J. J. The oxidation kinetics of zinc sulphide with *Thiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, v. 48, p. 171-186, 1998.
- Brierley, J. A. e Brierley, C. L. Present and future commercial applications of biohydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, v. 59, n. 2-3, p. 233-239, 2001.
- Caldeira, C. L., Ciminelli, V. S. T., Dias, A. e Osseo-Asare, K. Pyrite oxidation in alkaline solutions: nature of the product layer. *International Journal of Mineral Processing*, v. 72, p. 373-386, 2003.
- Carmo, O. A., Lima, M. V. e Guimarães, R. M. S. *BIOX Process – The São Bento Experience*. In: *International Biohydrometallurgy Symposium*. Garcia Jr., O. (ed), 2001. Ouro Preto, Brazil. *Anais.*, Elsevier. 2001, v. A, pp. 509-517.
- Cerdá, J., González, S., Rios, J. M. e Quintana, T. Uranium Concentrates bioproduction in Spain: case study. *FEMS microbiology Reviews*, v. 11, p. 253-260, 1993.
- Ciminelli, V. S. T. Tecnologia de Extração de Ouro, Desenvolvimento e Desafios. *Brasil Mineral*, v. 135, p. 32-42, 1995
- Cruz, R., Luna-Sánchez, R. M., Lapidus, G. T., González, I. e Monroy, M. An experimental strategy to determine galvanic interactions affecting the reactivity of sulfide mineral concentrates. *Hydrometallurgy*, v. 78, p. 198-208, 2005.
- DNPM. (2001). *Universo da Mineração Brasileira – 2000*. Brasília, Departamento Nacional da Produção Mineral: 32.
- Dreisinger, D. *New developments in hydrometallurgical treatment of copper concentrates*. In: *Hydro-Sulfides 2004*. Vagas, T. (ed), 2004. Santiago, Chile. *Anais.* 2004, pp 47-73.

- Fower, T. A e Crundwell, F. K. Leaching of zinc sulphide by *Thiobacillus ferrooxidans*: Experiments with a controlled redox potencial indicative no direct bacterial mechanism. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 64, n. 10, p. 3570-3575, 1999a.
- Fower, T. A e Crundwell, F. K. Leaching of zinc sulphide by *Thiobacillus ferrooxidans*: Bacterial oxidation of the sulphur product layer increases the rates of zinc sulphide dissolution at high concentrations of ferrous iron. *Applied and environmental microbiology*, v. 65,n. 12, p. 5285-5292, 1999b.
- Fower, T. A eCrundwell, F. K. *The role of Thiobacillus ferrooxidans in the bacterial leaching of zinc sulphide*. In: *biohydrometallurgy and environmental towards the mine of the 21<sup>st</sup> Century*. Ballester, A. (ed), 1999c. Madri, Spain. *Anais.*, Elsevier. 1999c, v. 01, pp. 273-281.
- Gaylarde, C. e H., V. *Bioextraction and biodeterioration of metals. The biology of wold resources series*, Cambridge University Press. 1995 pp.
- Gómez, E., Blázquez, , M. L. e Ballester, A. Bioleaching of a spanish complex sulphide ore bulk concentrate. *Minerals Engineering*, v. 12, p. 93-106, 1999.
- Hansford, G. S. e Vargas, T. Chemical and eletrochemical basis of bioleaching processes. *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 135-145, 2001.
- Harvey, T. J., van der Merwe, W. e Afewu, K. The application of the GoeBiotics GEOCOAT bioxidation technology for the treatment of sphalerite at Kumba resource's Rosh Pinah mine. *Minerals Engineering*, v. 15, n. 11, p. 823-829, 2002.
- Jones, R. A., Koval, S. F. e Nesbitt, H. W. Surface alteration of arsenopyrite (FeAsS) by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 67, n. 5, p. 955-965, 2003.
- Karavaiko, G. I. e Groudev, S. (1985). *International seminar on modern aspect of microbiology hydrometallurgy and internacional training course on microbiological leaching of metals from ores*. Moscow, United Nations environmental programme: 415.
- Karavaiko, G. I., Rossi, G., Agate, A. D., Groudev, S. N. E Avakyan, Z. A. *Biogeotechnology of metals*, Moscow: Nunited Nations Environment programme. 1988. 350pp.
- Kuklinskii, A. V., Mikhlin, Y. L., Pashkov, G. L., Kargin, V. F. e Asanov, I. P. Conditions of the formation of non-equilibrium nonstoichiometric layer on pyrrhotite in acid solutions. *Russian Journal of electrochemistry*, v. 37, p. 1269-1276, 2001.

- Lacey, D. T. e Lawson, F. Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. ***Biotechnology and Bioengineering***, v. 12, p. 29-50, 1970.
- Lu, Z. Y., Jeffrey, M. I., Zhu, Y. E Lawson, F. Studies of pentlandite leaching in mixed oxygenated acidic chloride-sulfate solutions. ***Hydrometallurgy***, v. 56, p. 63-74, 2000.
- McGuire, M. M., Edwards, K. J., Banfield, J. F. e Hamers, R, J. Kinetics, surface chemistry, and structural evolution of microbially mediated sulfide mineral dissolution. ***Geochimica et Cosmochimica Acta***, v. 65, n. 8, p. 1243-1258, 2001.
- McIntosh, J. M. e Groat, L. A. (1997). *Biological-mineralogical interactions*. Mineralogical association of Canada, Short course series. Ottawa.
- Mustin, C., Donato, P. H., Berthelin, J. e Marion, P. Surface sulphur as promotion agent of pyrite leaching by *Thiobacillus ferrooxidans*. ***FEMS Microbiology Reviews***, v. 11, n. 1-3, p. 71-77, 1993.
- Osseo-Asare, K. Semiconductor electrochemistry and hydrometallurgical dissolution processes. ***Hydrometallurgy***, v. 29, p. 61-90, 1992.
- Pina, P. S., Leão, V. A., Silva, C. A., Souza, A. D. e Frenay, J. *Efeito da biolixiviação sobre a cinética de dissolução de um concentrado sulfetado de zinco em solução ácidas de sulfato férrico*. In: *XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*. 2005. Natal, Brazil. ***Anais***. 2005, pp. 1-6.
- Rodríguez, Y., Ballester, A., Blásquez, M. L., Gozález, F. e Muñoz, J. A. *Basic studies on biololeaching of chalcopyrite sphalerite and pyrite*. In: *International Biohydrometallurgy Symposium*. Garcia Jr., O. (ed), 2001. Ouro Preto, Brazil. ***Anais***., Elsevier. 2001, v. A, pp. 125-138.
- Sand, W., Gehrke, T., Gorg Jozsa, P. e Schippers, A. (Bio)chemistry of bacterial leaching – direct vs. indirect bioleaching. ***Hydrometallurgy***, v. 59, n. 02-03, p. 159-175, 2001.
- Sengupta, M. ***Environmental impacts of mining: monitoring, restoration and control***, 1<sup>st</sup> ed. Boca Raton, Fl: CRC press. 1993. 494pp.
- Shi, S., Fang, Z. e Ni, J. Bioleaching of marmatite flotation concentrate with a moderately thermoacidophilic iron-oxidizing bacterial strain. ***Minerals Engineering***, v. 18, n. 11, p. 1127-1129, 2005.
- Smart, R. S. C., Jasieniak, M., Prince, K. E. e Skinner, W. M. SIMS studies of oxidation mechanism and polysulfide formation in reacted sulfide surface. ***Minerals Engineering***, v. 13, n. 8-9, p. 857-870, 2000.

- Toniazzo, V., Mustin, C., Portal, J. M., Humbert, B., Benoit, R. e Erre, R. Elemental sulfur at the pyrite. Surfaces: speciation and quantification. *Applied Surface Science*, v. 143, n. 1-4, p. 229-237, 1999.
- Torma, A. E., Walden, C. C. e Branion, R. M. R. Microbiological leaching of a zinc sulfide concentrate. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 12, p. 501-517, 1970.
- Tributsch, H. Direct versus indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 177-185, 2001.
- Turcotte, S. B., Benner, R. E., Riley, A. M., Wadsworth, J. L., M. E. e Bodily, D. M. Surface analysis of electrochemically oxidized metal sulfides using Raman spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 347, n. 1-2, p. 195-205, 1993.
- Venkatachalam, S. *Hydrometallurgy*, 1st ed. Nava Delhi: Norosa Publishing house.1998. 318pp.

### Capítulo 3: Relevância do trabalho

Um minério é um material não renovável que deve ser processado de maneira sustentável com a finalidade do aproveitamento de um ou alguns de seus compostos (Daman *et al.*, 2002).

Atualmente os minérios sulfetados de níquel são processados na grande maioria, por técnicas pirometalúrgicas. Embora a recuperação de níquel neste processo seja bastante alta, a maior desvantagem é a necessidade de concentração dos minérios (Souza, 2005). Além disso, as emissões gasosas de dióxido de enxofre, produzidas a partir dos processos pirometalúrgicos, fazem com que o processo que produza enxofre sólido ou aquoso, seja ambientalmente preferível (Daman *et al.*, 2002).

Essa última, acompanhada das complexidades mineralógicas dos minérios, obriga o setor minero-metalúrgico a buscar alternativas mais baratas, mais eficientes e que preservem o meio ambiente para a produção de metais (Daman *et al.*, 2002).

A hidrometalurgia aparece neste contexto como uma das alternativas possíveis ao processamento destes materiais de baixo teor. Dentre as rotas hidrometalúrgicas, pode-se citar a biolixiviação como uma das mais promissoras no beneficiamento destes minérios e daqueles que apresentam grande complexidade mineralógica. Quando comparada às outras rotas hidrometalúrgicas tais como lixiviação química atmosférica e lixiviação sob pressão, a biolixiviação exhibe diversas vantagens do ponto de vista econômico especialmente no caso da lixiviação em pilhas. Essas vantagens devem-se, ao fato de a biolixiviação se tratar de um processo de reduzido custo de operação e instalação, baixo consumo de energia e impacto ambiental.

A biolixiviação pode deslocar a fronteira entre material potencialmente aproveitável e o minério, simplesmente diminuindo o custo de processamento, ou processando materiais considerados anteriormente como estéreis (Daman *et al.*, 2002). Como consequência, o estudo dos potenciais de utilização da biolixiviação pode baixar os custos de processamento de níquel, e desta forma aumentar as reservas mundiais deste metal. Frente às vantagens e aos desafios de pesquisar condições favoráveis para uma recuperação representativa do metal via

rotas biohidrometalúrgicas, propõe-se o estudo da biolixiviação de um concentrado complexo de pentlandita utilizando-se microrganismos mesófilos do gênero *Acidithiobacillus sp.*

Este trabalho de pesquisa foi realizado com intuito acadêmico e industrial. Acadêmico, por estudar a biolixiviação de um concentrado complexo de níquel utilizando-se microrganismos mesófilos do gênero *Acidithiobacillus sp.* tendo como abordagem a caracterização morfológica dos produtos de oxidação formados na superfície do mineral biolixiviado. Discute também, a interferência das interações galvânicas no mecanismo de dissolução do concentrado, aspecto ainda pouco estudado na literatura em se tratando desse tipo de sulfeto. Industrial, por estudar a biolixiviação como alternativa no beneficiamento dos minerais sulfetados de níquel, buscando a compreensão dos fatores relevantes a esta tecnologia. Visa maximizar as extrações de níquel, contribuindo, desta forma, para um futuro desenvolvimento de um projeto economicamente exequível e de visão ambientalmente mais amigável no processamento destes minerais.

### **3.1. Referências Bibliográficas**

Daman, D., Leão, V. A., Silva, C. A. e Gomes, F. J. *Biolixiviação de esfalerita brasileira por Acidithiobacillus sp.* In: *XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativista*. Barbosa, J. P (ed), 2002. Recife, Brazil. **Anais**. 2002, v. 02, pp. 76-82.

Sousa, A. D. (2005). *Processo integrado: biolixiviação química na indústria do zinco*. Ouro Preto, Brazil. Federal University of Ouro Preto. Máster Thesis. Department of Materials Engineering. 98 pp.

## **Capítulo 4:**

# **Efeitos do pH e do percentual de sólidos na biolixiviação de um concentrado sulfetado complexo de pentlandita/pirrotita utilizando *Acidithiobacillus sp.***

### **Resumo**

Neste trabalho, foi estudada a biolixiviação de um concentrado sulfetado complexo de pentlandita/pirrotita utilizando bactérias mesófilas do gênero *Acidithiobacillus sp.* Foram realizados ensaios visando estudar a viabilidade de biolixiviação deste substrato considerado. Nestes ensaios foram avaliados os efeitos do pH e do percentual de sólidos sobre a extração do níquel. Os resultados indicaram que a biolixiviação pode ser uma alternativa viável ao processamento de sulfetos complexos de ferro e de níquel, uma vez que foram obtidos percentuais de extração acima de 70%. O pH possui pequena influência nos percentuais de extração obtidos, sendo o valor ideal igual a 2,0. Sua influência parece estar ligada principalmente à regulação da atividade bacteriana. Percentuais de sólidos elevados (aproximadamente de 10%), podem ser praticados, sem provocar diferenças significativas na extração final de níquel, pois comprometem pouco a transferência gasosa no sistema. Dessa forma, o fator limitante para o crescimento do microrganismo, em percentuais elevados de sólidos, é a disponibilidade de dióxido de carbono no sistema.

---

<sup>1</sup>L. R. G. Santos<sup>1</sup>; A. F. Barbosa<sup>1</sup>; A. D. Sousa<sup>2</sup>, V. A. Leão<sup>1</sup>

1 – Universidade Federal de Ouro Preto, Department of Metallurgical and Materials Engineering. Núcleo de Valorização de Materiais Minerais, Praça Tiradentes, 20, Centro, Ouro Preto, MG 35400-000 Brazil. email: [versiane@demet.em.ufop.br](mailto:versiane@demet.em.ufop.br)

2 – Votorantim Metais – Technologies Development Center, BR 040, Km 274 – Três Marias, MG, 39205-000, Brazil. email: [adelson@vmetais.com.br](mailto:adelson@vmetais.com.br)

**Manuscrito a ser submetido para publicação no periódico nacional**

## Abstract

This work sought to study the bioleaching of a complex nickel-iron sulphide (pentlandite and pyrrhotite) using acidophile iron-oxidizing bacteria. The effects of pH and solids concentration on the extraction of nickel are evaluated. A high nickel extraction (around 60%) can be achieved confirming the feasibility of nickel sulphide bioleaching. The pH has a achieved at high solid percentages since gaseous transfer in the system is not strongly affected therefore sulphide dissolution at those conditions is limited by the carbon dioxide available in the leaching system which controls bacterial growth.

PALAVRAS-CHAVE: Biolixiviação; *Acidithiobacillus sp.*; Pentlandita.

## 4.1. Introdução

O crescente empobrecimento das reservas minerais torna necessária a busca de processos alternativos para o tratamento de (i) minérios com baixo teor em metal ou (ii) minérios e concentrados de mineralogia mais complexa ou (iii) de resíduos industriais gerados durante os processos de concentração e extração. Dentre estes materiais, destacam-se os sulfetos complexos que são caracterizados pelo fino intercrescimento dos grãos de duas ou mais espécies minerais, o que torna a etapa de concentração destes minérios dispendiosa e de baixa eficiência, devido à dificuldade de se conseguir a liberação adequada das partículas (Gómez *et al.*, 1999). Neste contexto, a biolixiviação surge como uma alternativa promissora (Daman *et al.*, 2002).

A biolixiviação (lixiviação em presença de microrganismos) é uma alternativa para o tratamento hidrometalúrgico dos sulfetos complexos. A mesma é baseada, principalmente, na habilidade de bactérias acidofílicas de oxidar Fe(II) e/ou compostos sulfetados (Lacey e Lawson, 1970). Apesar de apresentar cinética mais lenta que a dos processos químicos de lixiviação de sulfetos à pressão ambiente, a biolixiviação é considerada uma opção de baixo custo, ideal para o processamento de minérios marginais (minérios de baixo teor), complexos e de rejeitos (Daman *et al.*, 2002).



Dentre os microrganismos empregados na biolixiviação, existem basicamente dois grupos: os oxidantes de Fe(II) e os que oxidam formas reduzidas de enxofre (Garcia Jr., 1991). Estes microrganismos definem os dois tipos de mecanismos que atuam durante a biolixiviação de sulfetos metálicos. O primeiro é denominado mecanismo direto, no qual o microrganismo, aderido à superfície do mineral, realiza a dissolução do mesmo, por meio de reações enzimáticas (Sand *et al.*, 2001). Quando ocorre a formação de enxofre elementar, que age como uma barreira para a difusão do agente oxidante até a superfície do mineral, alguns microrganismos (oxidantes de enxofre) atuam na oxidação desse último. Esse fenômeno é conhecido como mecanismo direto (Fowler e Crundwell, 1999b).

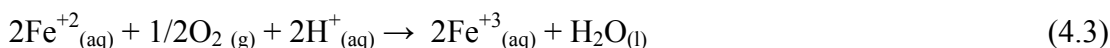
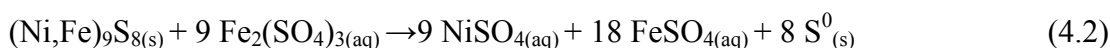
O segundo mecanismo é denominado mecanismo indireto. Neste, o mineral é atacado quimicamente pelo íon Fe(III) e/ou por prótons (H<sup>+</sup>) presentes na solução, dependendo da configuração eletrônica do sulfeto. Durante a oxidação química do mineral, o Fe(III) é transformado em Fe(II). A função do microrganismo, neste caso, é reoxidar Fe(II) a Fe(III), regenerando o agente oxidante.

As reações propostas para a biolixiviação da pentlandita, são (McIntosh e Groat, 1997):

Mecanismo direto:



Mecanismo indireto:



Neste trabalho é discutida a influência do pH e do percentual de sólidos na biolixiviação de um concentrado sulfetado complexo de níquel, utilizando uma cultura mista de microrganismos mesófilos (*Acidithiobacillus sp.*).

## 4.2. Metodologia

O material utilizado nesse trabalho foi um concentrado complexo de sulfeto de níquel (pentlandita), contendo alto teor de ferro, gentilmente cedido pela Votorantim Metais. Este concentrado era utilizado na alimentação do forno “Flash Smelter” da usina de Fortaleza de Minas, do mesmo grupo.

A caracterização mineralógica foi realizada antes dos ensaios de biolixiviação, utilizando-se difração de raios-X em um equipamento Shimadzu-XRD6000, seguida de caracterização ao microscópio óptico Leicca DMLP, e ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) (modelo JEOL JSM 501), combinado a um sistema de análise elementar semi-quantitativo de energia dispersiva de raios-X (EDS). A análise de área superficial foi realizada em um equipamento “High Speed Gaz Sorption Analyzer”, modelo Nova 1000, marca Quantachrome.

Para o estudo das variáveis que afetam a extração de níquel, utilizou-se bactérias previamente adaptadas ao concentrado, por 12 semanas, em um reator de 10L contendo meio de cultivo, em pH igual a 1,8, com 5% de sólidos e em condições ótimas de aeração. Os inóculos utilizados em todos os ensaios subseqüentes de biolixiviação do concentrado de pentlandita foram retirados desta cultura.

Os ensaios de biolixiviação foram conduzidos em erlenmeyers de 250mL, dispostos em agitadores orbitais a  $200\text{min}^{-1}$ , contendo sulfato ferroso e à temperatura de  $34^{\circ}\text{C}$ . Este sistema era inoculado com 10mL de solução contendo aproximadamente  $10^8\text{bact/mL}$ . Utilizou-se nos experimentos um percentual de sólidos igual a 5%, com exceção para os ensaios onde o percentual de sólidos era a variável estudada. Ensaios controle foram conduzidos na presença de timol.

Para crescimento da cultura de *Acidithiobacillus sp.* utilizou-se o meio Norris contendo 0,2g/L de  $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ , 0,4g/L de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 0,1g/L de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ . O pH da polpa foi medido (Equipamento Hanna HI931400) e ajustado diariamente com adição de ácido sulfúrico concentrado (98%) ou de NaOH 2,5mol/L. O potencial de oxidação, medido em relação ao eletrodo Ag/AgCl, também foi medido diariamente (Equipamento Digimed DM20). Análises

de níquel e ferro foram efetuadas, regularmente, pelo método de espectrofotometria de absorção atômica, em um Equipamento Perkim Elmer Modelo AAnalist100.

### 4.3. Resultados e discussão

#### 4.3.1. Caracterização do concentrado de níquel

Os resultados da caracterização do concentrado de níquel estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Análise mineralógica e química do concentrado de níquel

<b>Mineralogia</b>	<b>%Ni</b>	<b>%Fe</b>	<b>%Co</b>	<b>%Cu</b>	<b>%S</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>
Pentlandita associada a pirrotita, calcopirita, magnetita e silicatos	5,9	28,1	0,4	3,5	21,0	2,126

A caracterização ao microscópio ótico revelou diversos intercrescimentos entre os sulfetos presentes no concentrado, sobretudo entre pentlandita e pirrotita, apesar da granulometria fina do concentrado (80% menor que 47µm). A partir dos resultados de composição química pôde-se calcular a seguinte composição mineralógica da amostra: 40% pirrotita, 17% pentlandita e 0,3% calcopirita.

#### 4.3.2. Ensaios de biolixiviação do concentrado de flotação

##### 4.3.2.1. *Ensaio de suscetibilidade à biolixiviação*

Os primeiros ensaios foram realizados para verificar: (i) a suscetibilidade do concentrado de flotação de pentlandita à biolixiviação; (ii) a extensão da variação dos parâmetros pH, Eh, concentração de Fe(II) e Fe(III) durante os ensaios. A figura 4.1 mostra a evolução do pH e do Eh, com o tempo, nestes ensaios, nos quais o pH foi apenas monitorado (não controlado). Pode-se observar que o pH varia fortemente durante a lixiviação bacteriana, pois ocorrem diferentes reações no sistema.

Pela figura 4.1, pode-se observar que o pH aumenta durante as primeiras 70 horas de ensaio. Este resultado é consistente com o obtido por Mason e Rice (2002). Os autores também propuseram que a elevação do pH, é a combinação de reações oxidativas e não oxidativas, devidas à dissolução dos sulfetos presentes. Os autores propuseram as equações 4.5 e 4.6 para a dissolução da pirrotita, que representa o sulfeto presente em maior proporção no concentrado do presente estudo. As reações 4.5 (dissolução ácida da pirrotita) e 4.6 (oxidação da pirrotita em presença de oxigênio) são consumidoras de ácido.

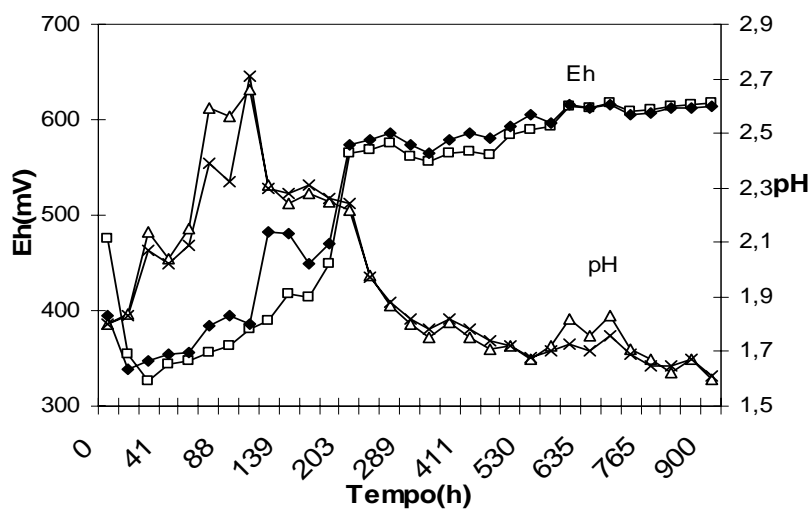
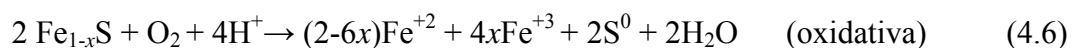


Figura 4.1: Evolução do pH e do Eh, no ensaio de susceptibilidade à biolixiviação do concentrado de flotação de pentlandita. Ensaios realizados em duplicata; pH inicial 1,8; 34°C; 5% sólidos.



A demanda de ácido na dissolução da pirrotita é de 0,558 Kg/Kg de mineral para a pentlandita, e de 0,413 Kg/Kg para a pentlandita (eq. 4.1), segundo Miller *et al.* (1997). Dessa forma, o consumo de ácido para a dissolução dos sulfetos explicaria a elevação inicial do pH. No presente trabalho, propõe-se que apesar de os dois sulfetos (pirrotita e pentlandita) se dissolverem em ácido, a principal contribuição ao consumo de acidez é a da dissolução da pirrotita.

Os baixos valores de Eh, observados nas primeiras 70 horas, estão associados ao consumo de íons Fe(III), proveniente do inóculo, através da oxidação química dos sulfetos e do acúmulo de Fe(II), produzido pela dissolução ácida da pirrotita (eq. 4.5). A evolução da concentração de Fe(II) pode ser observado na figura 4.2. Pode-se observar que a concentração de Fe(II) eleva-se até cerca de 110 horas, o que ressalta a importância da dissolução ácida da pirrotita na fase inicial do processo.

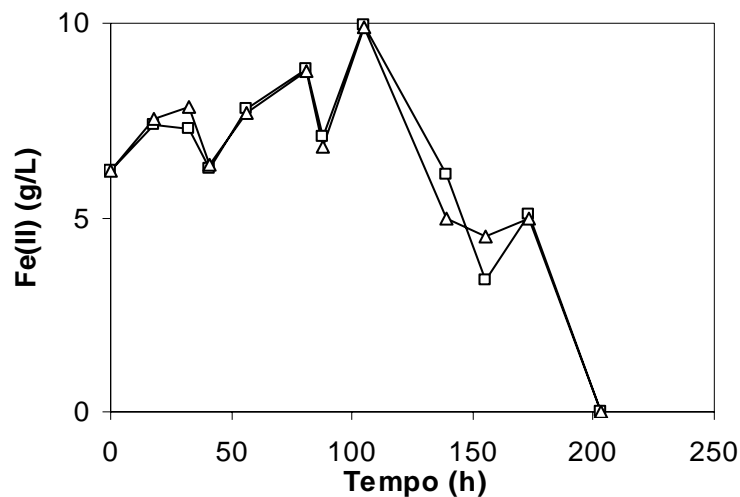


Figura 4.2: Evolução da concentração de Fe(II), no ensaio de susceptibilidade à biolixiviação do concentrado de flotação de pentlandita. Ensaio realizado em duplicata; pH inicial 1,8; 34°C; 5% sólidos.

Outro fenômeno associado ao consumo de acidez é a oxidação do Fe(II) via ação bacteriana (equação 4.3) (Garcia Jr., 1991). Na etapa inicial, esta reação possui pouca relevância, uma vez que pode-se associar estas primeiras horas de ensaio à fase lag de crescimento bacteriano. Desta forma, a equação 4.3 tem pouca influência no pH exibido no sistema até 110 horas (quando o Fe(II) começa a ser oxidado e o Eh cresce), sendo a reação de maior importância a dissolução ácida da pirrotita (eq. 4.5).

Entre 110 e 150 horas, o potencial do sistema (Eh) se eleva, fenômeno associado à queda do pH. Esta queda deve-se principalmente ao início da precipitação de Fe(III) como jarosita (Santos *et al.*, 2006). Mason e Rice (2002) sugerem que a precipitação de Fe(III) ocorre na forma de diversos compostos básicos de Fe(III). Os autores propuseram as reações 4.7 a 4.9 para a precipitação destes compostos:



No presente trabalho, foi identificada apenas a precipitação de jarosita (eq. 4.7) (Santos *et al.*, 2006). Propõe-se então que em pH abaixo de 3, apenas a jarosita seja formada o que é consistente com a literatura (McIntosh e Groat, 1997). O pH exibido no sistema, no intervalo de 110 a 150 horas, é então devido a combinação das reações 4.3, 4.5, 4.6, 4.7, sendo algumas produtoras (eq. 4.7) e outras consumidoras de ácido (eq. 4.3, .5 e 4.6).

Outra reação produtora de ácido é a oxidação do enxofre elementar formado na superfície dos sulfetos (eq. 4.4). Essa reação passa a ter importância somente após 150 horas quando cerca de 70% do ferro em solução está sob a forma de Fe(III). Isto ocorre porque os microrganismos tendem a utilizar, preferencialmente o Fe(II) como fonte de energia (Rodríguez *et al.*, 2001) ou seja, a biooxidação do enxofre elementar só ocorre após o consumo de Fe(II) do sistema.

Após 200 horas, quando todo o ferro está sob a forma de Fe(III) (fig. 4.2), intensifica-se a fase de produção de ácido que agrega, além da reação de oxidação do enxofre elementar formado na superfície dos sulfetos (eq. 4.4) a precipitação de jarosita (eq. 4.7). As reações consumidoras de ácido possuem agora contribuição limitada, uma vez que praticamente toda a pirrotita do sistema foi solubilizada (Santos *et al.*, 2006). O efeito do pH (controlado) sobre a dissolução do níquel é discutido a seguir.

#### 4.3.2.2. *Influência do pH*

Foram realizados ensaios para verificar o efeito do pH na extração de níquel. Nestes ensaios, as condições utilizadas foram: concentração inicial de Fe(II) igual a 2,5g/L e pH controlado nos valores: 1,6, 1,8, 2,0, 2,2, 2,4. A figura 4.3 mostra a evolução do percentual de extração de níquel para diferentes valores de pH.

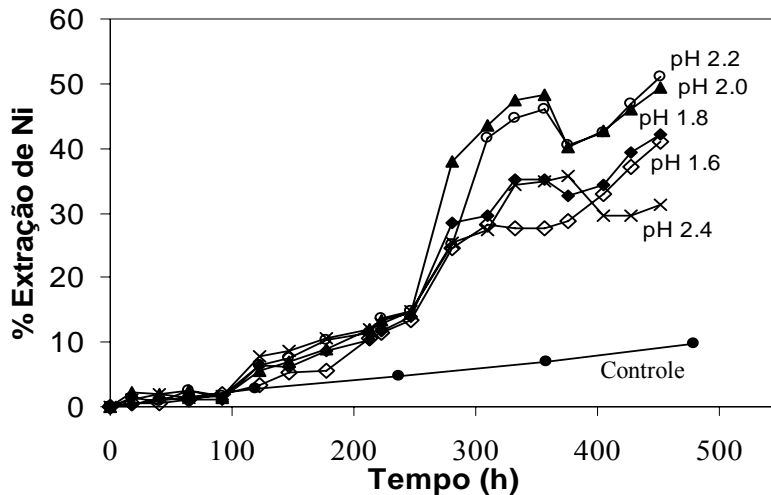


Figura 4.3: Evolução do percentual de extração de níquel nos ensaios da influência do pH na biolixiviação do concentrado de flotação de pentlandita. Concentração inicial de Fe(II) igual a 2,5 g/L, 34°C, 5% sólidos.

Observando a figura 4.3, percebe-se a influência da ação bacteriana, quando comparados os percentuais de extração de níquel nos ensaios de biolixiviação e no controle. Um fator importante a ser observado nesta série de experimentos é que maiores percentuais de extração de níquel não estão ligados a maior acidez, ou seja, a pentlandita não é dissolvida pela acidez do sistema (na ausência de Fe(III)) (Schippers e Sand, 1999). O mesmo não ocorre com a pirrotita, uma vez que no sistema estudado observou-se que maiores concentração de Fe(II) estavam associados a menores valores de pH, o que permite inferir o efeito do pH na dissolução deste sulfeto em meio ácido (Schippers e Sand, 1999).

A figura 4.4 mostra a variação da concentração de Fe(II) e de ferro total com o tempo, para diferentes valores de pH inicial.

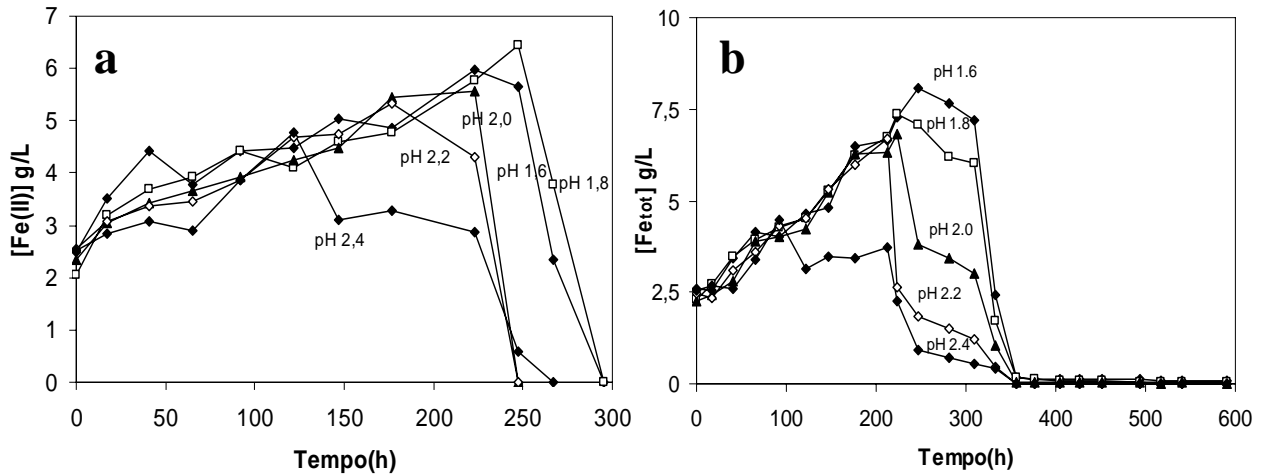


Figura 4.4: Evolução da concentração de ferro(II) (A) e da concentração de ferro total (B) nos ensaios da influência do pH na biolixiviação do concentrado de flotação de pentlandita. Concentração inicial de Fe(II) igual a 2,5 g/L; 34°C; 5% sólidos.

Observa-se pela figura 4.4a, que a oxidação do Fe(II) a Fe(III) ocorre mais rapidamente para valores maiores de pH (fig. 4.4a) e que, logo após todo o Fe(II) ser convertido a Fe(III), inicia-se a precipitação (como jarosita) deste íon (fig. 4.4b). Observa-se também que precipitação é mais rápida para maiores valores de pH. A precipitação de jarosita poderia levar ao recobrimento das partículas de pentlandita, e impediria o ataque do agente oxidante (Fe(III)) diminuindo a velocidade de dissolução do níquel e a contribuição do mecanismo indireto (Santos *et al.*, 2006). Mas, como a diferença de tempo de nucleação e precipitação da jarosita, para diferentes valores de pH, é pequena, quando comparada ao tempo total de biolixiviação, acredita-se que este fenômeno apresente pequena influência na extração do metal (fig. 4.3), excetuando-se o experimento conduzido no pH 2,4, onde ocorre uma redução na dissolução do metal.

Rodríguez *et al.* (2001) sugeriram que microrganismos do gênero *Acidithiobacillus sp.* utilizam preferencialmente o Fe(II) ao enxofre como fonte de energia, e também afirmam que maiores quantidades de Fe(II) iniciais produzem maiores percentuais de extração via mecanismo indireto, desde que a camada de enxofre não impeça a oxidação do sulfeto, ou, em outras palavras, desde que bactérias capazes de remover a camada de enxofre estejam presentes. Apesar disto, mesmo que maior quantidade de Fe(II) seja solubilizada em menor pH, pela dissolução não oxidativa da pirrotita, como observado no presente trabalho, a



oxidação e precipitação do ferro, ocorrem muito rapidamente (fig. 4.4a e 4.4b). Isto impede que haja contribuição significativa do mecanismo indireto na biolixiviação do concentrado. Baseado neste fato, sugere-se que o mecanismo de biolixiviação deste sulfeto misto seja o mecanismo direto, como proposto por Zhang e Fang (2005).

Concluindo, a variável pH apresenta um valor ótimo para a extração de níquel, em torno de 2,0. A baixa dissolução em pH 2,4 parece estar ligada basicamente à precipitação da jarosita, que recobre as partículas de sulfeto e remove microrganismos do meio (Donati e Poligani, 2000) reduzindo a dissolução do metal. Por outro lado, condições de pH abaixo de 1,8 desfavorecem o crescimento do microrganismo e, por conseguinte a dissolução do sulfeto.

#### 4.3.2.3. Influência da densidade de polpa

Foram realizados ensaios para verificar o efeito da densidade de polpa sobre o percentual de extração de níquel. Nestes ensaios, as condições utilizadas foram: concentração inicial de Fe(II) igual a 5g/L, pH igual a 1,8, e densidades de polpa iguais a 2,5%, 5%, 10% e 20%. A figura 4.5 mostra a evolução do Eh e do percentual de extração para esta série de experimentos.

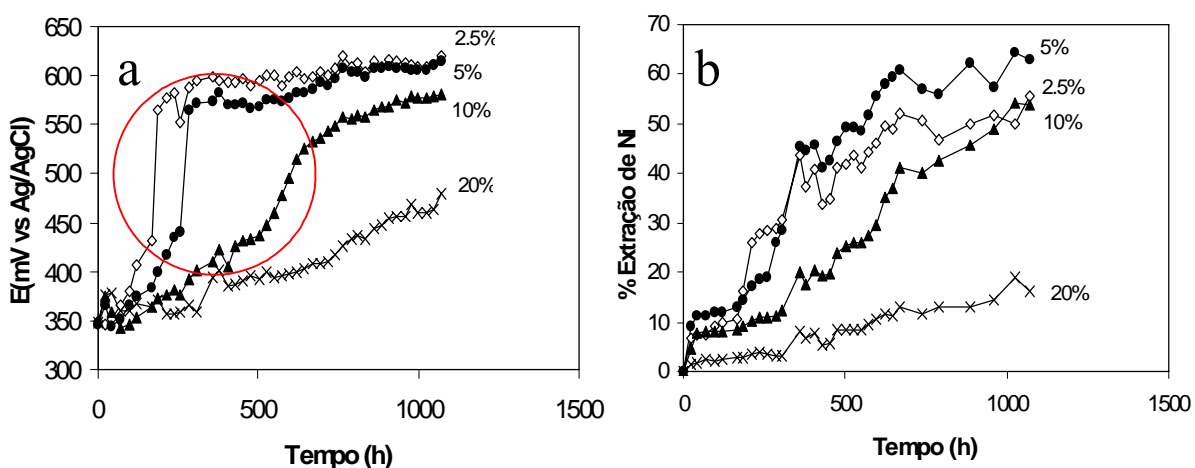


Figura 4.5: Evolução do Eh (A) e do percentual de extração de níquel (B) nos ensaios de influência da densidade de polpa na biolixiviação do concentrado de flotação de pentlandita. Concentração inicial de Fe(II) igual a 5 g/L; 34°C; pH 1,8. O círculo indica a fase de crescimento exponencial.

Observando a figura 4.5 (a), percebe-se que o Eh aumenta mais rapidamente para menores percentuais de sólidos. Isto está associado ao fato de que, para maiores percentuais de sólidos, as concentrações de íons Fe(II) em solução são maiores, uma vez que maiores quantidades de sulfeto são solubilizadas, como mostra a figura 4.6. Considerando que nos sistemas de biolixiviação o Eh é determinado basicamente pela relação  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  (eq. 4.10); a maior concentração de Fe(II) obtido a 20% de sólidos reduz o valor do potencial do sistema. Nos sistemas de biolixiviação, a variação do Eh reflete a curva de crescimento dos microrganismos, uma vez que o crescimento bacteriano está associado ao aumento da concentração de Fe(III) e por conseguinte do Eh como mostra a equação (4.10)

$$Eh = 0,77 - \frac{2,303RT}{F} \log \frac{a_{Fe^{+2}}}{a_{Fe^{+3}}} \quad (4.10)$$

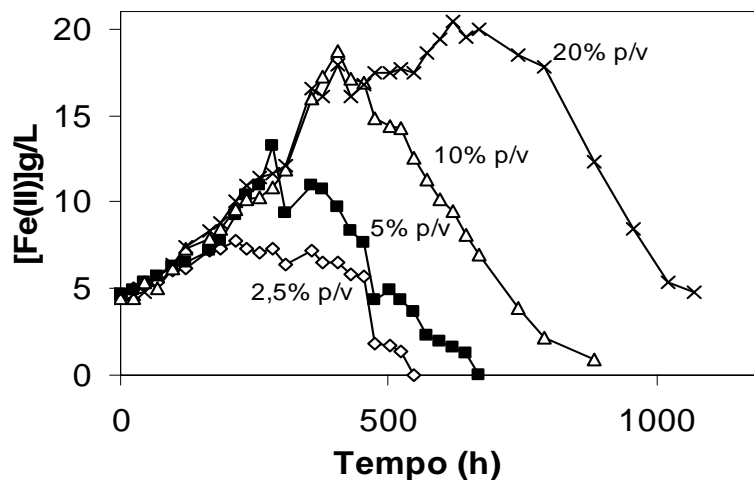


Figura 4.6: Evolução da concentração de ferro total nos ensaios de influência da densidade de polpa na biolixiviação do concentrado de flotação de pentlandita. Concentração inicial de Fe(II) igual a 5 g/L; 34°C; pH 1,8.

Observa-se na figura 4.5(a) uma região de crescimento exponencial, para os ensaios conduzidos com 2,5%, 5,0% e 10,0% de sólidos (em destaque). Este comportamento indica a adaptação da bactéria ao meio em questão. Para o ensaio contendo 20% sólidos, não se observa a fase de crescimento exponencial, o que indica que o microrganismo não se adaptou a esta condição. Desta forma, menores percentuais de extração são observados para o ensaio conduzido com 20% de sólidos (fig. 4.5(b)). Pela figura 4.5(b), observa-se também que os percentuais de extração compreendidos entre 2,5% a 10% de sólidos, apresentam evolução semelhante. Isto se deve ao baixo teor de material sulfetado presente no concentrado (21,2% de enxofre), e que faz com que, mesmo em percentuais de polpa próximos a 10% de sólidos, a quantidade de substrato a ser oxidado não seja excessiva.

A baixa extração de metais em elevados percentuais de sólido (20%) é atribuída à redução da transferência de massa dos gases necessários à biolixiviação ( $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$ ) (Witne e Phillips, 2001). Para verificar esta hipótese, um experimento de oxidação de Fe(II) foi realizado na presença e ausência de 20% de material inerte ( $100\% < 63\mu\text{m}$ ). A figura 4.7 mostra os resultados deste experimento.

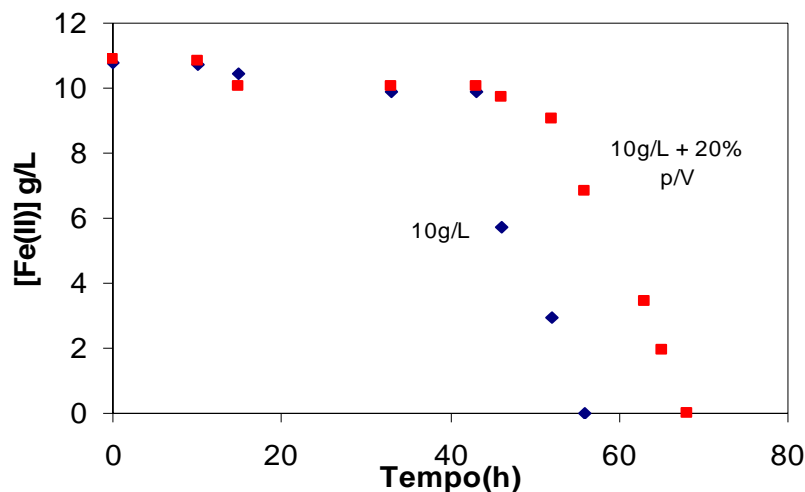


Figura 4.7: Evolução da concentração de Fe(II) nos ensaios de biooxidação na presença e na ausência de elevado percentual de sólido inerte (20% areia  $100\% < 63\mu\text{m}$ ). Concentração inicial de Fe(II) igual a 10 g/L;  $34^\circ\text{C}$ ; pH 1,8.

Pela figura 4.7 pode-se observar que na presença de 20% de sólidos o tempo de biooxidação dos íons Fe(II) aumenta em cerca de 13 horas. Este fato indica que a presença de elevado percentual de sólidos realmente dificulta a transferência gasosa no sistema (Boon, 2001b). Porém, no presente trabalho, considera-se que esta diferença de 13 horas entre os dois sistemas, seja pouco relevante. Embora a transferência de massa dos gases (CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>) pareça não afetar significativamente a biooxidação de Fe(II), em sistemas batelada, o crescimento bacteriano é controlado pela solubilidade do dióxido de carbono no meio (Witne e Phillips, 2001). Desta forma, no ensaio a 20% de sólidos as baixas extrações são provavelmente devidas ao crescimento da população bacteriana, limitado pela concentração de CO<sub>2</sub> disponível. Em outras palavras existe maior quantidade de metal para ser oxidado nos ensaios com maior percentual de sólidos (figura 4.6) sendo que as extrações são mais baixas, pois o CO<sub>2</sub> controla o crescimento bacteriano e, por conseguinte a oxidação do sulfeto.

#### **4.4. Conclusões**

A biolixiviação pode ser uma alternativa viável ao processamento de sulfetos complexos de ferro e níquel, uma vez que percentuais de extração de até 60% foram obtidos nos ensaios realizados. O pH possui pequena influência nos percentuais de extração obtidos, sendo o valor ideal em torno de 2,0. Sua influência parece estar ligada principalmente ao controle da formação de jarosita que reduz a concentração de Fe(III) e a população bacteriana. Percentuais de sólidos de até 10% podem ser praticados sem afetar a extração de níquel. Os resultados encontrados sugerem que a presença de elevados teores de sólidos comprometem pouco a transferência gasosa sendo a biolixiviação do sulfeto controlada pela disponibilidade de dióxido de carbono no sistema.

#### **4.5. Agradecimentos**

Os autores agradecem à FINEP e à Votorantim Metais e FAPEMIG, pelo financiamento; Ao CNPq pela bolsa de Mestrado de L. R. G. Santos e ao departamento de Metalurgia da UFMG, pelas análises de enxofre.

## 4.6. Referências bibliográficas

- Boon, M. (2001). *Theoretical and experimental methods in the modeling of bio-oxidation kinetics of sulphide minerals*. Delft. Technische Universiteit Delft. PhD Thesis. 442 pp.
- Daman, D., Leão, V. A., Silva, C. A. e Gomes, F. J. *Biolixiviação de esfalerita brasileira por Acidithiobacillus sp.* In: *XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*. Baltar, C. A. M., Oliveira, J. C. S. e Barbosa, J. P. (eds.), 2002. Recife, Brazil. *Anais*. 2002, v. 02, pp.76-82. In Portuguese.
- Fower, T. A e Crundwell, F. K. Leaching of zinc sulphide by *Thiobacillus ferrooxidans*: Bacterial oxidation of the sulphur product layer increases the rates of zinc sulphide dissolution at high concentrations of ferrous iron. *Applied and environmental microbiology*, v. 65,n. 12, p. 5285-5292, 1999.
- Garcia Jr., O. (1991). *Lixiviação de Metais por bactérias*, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).
- Gómez, E., Blázquez, M. L. e Ballester, A. Bioleaching of a spanish complex sulphide ore bulk concentrate. *Minerals Engineering*, v. 12, p. 93-106, 1999.
- Lacey, D. T. e Lawson, F. Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 12, p. 29-50, 1970.
- Mason, L. J. e Rise, N. M. The adaptation of *Thiobacillus ferrooxidans* for the treatment of nickel-iron sulphide concentrates. *Minerals Engineering*, v. 12, p. 795-808, 2002.
- McIntosh, J. M. e Groat, L. A. (1997). *Biological-mineralogical interactions*. Mineralogical association of Canada, Short course series. Ottawa.
- Miller, D. M., Dew, D. W., Norton, A. E., Cole, P. M. e Benetis, G. *The BioNIC process: description of the process and presentation of pilot plant results*. In: *Nickel –Cobalt 97 Hydrometallurgy and Refining of Nickel and Cobalt*. Cooper, W. C. e Mihaylov, I. (eds), 1997. *Anais*. CIM. 1997, v. I, pp. 97-110.
- Rodríguez, Y., Ballester, A., Blázquez, M. L., Gozález, F. e Muñoz, J. A. *Basic studies on bioleaching of chalcopyrite sphalerite and pyrite*. In: *International Biohydrometallurgy Symposium*. Cimininelli, V. S. T. e Garcia Jr., O. (eds.), 2001. Ouro Preto, Brazil. *Anais*., Elsevier. 2001, v. A, pp. 125-138.
- Sand, W., Gehrke, T., Gorg Jozsa, P. e Schippers, A. (Bio)chemistry of bacterial leaching – direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*, v. 59, n. 02-03, p. 159-175, 2001

- Santos, L. R. G., Barbosa, A. F., Souza, A. D. Leão, V. A. Bioleaching of a complex nickel-iron sulphide concentrate by mesophile bacteria. *Minerals Engineering*, v., 2006.
- Schippers, A. e Sand, W. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur. *Applies and Environmental Microbiology*, v. 65, n. 1, 319-321, 1999.
- Witne, J. Y. e Phillips, C. V. Bioleaching of Ok Tedi copper concentrate in oxygen- and carbon dioxide- enriched air. *Minerals engineering*, v. 14,n. 1, p. 25-48, 2001.
- Zhang, G. J. e Fang, Z. H. The contribution of direct and indirect actions in bioleaching of pentlandite. *Hydrometallurgy*, v. 80, p. 59-66, 2005.

## Capítulo 5

# Bioleaching of a complex nickel-iron concentrate by mesophile bacteria\*.

### Abstract

This work investigates the bioleaching of a complex nickel - iron concentrate (pentlandite, pyrrhotite, and minor amounts of chalcopyrite) using acidophile iron-oxidizing bacteria. It aims to improve the understanding of the mechanism of bacterial action on nickel sulphide bioleaching. The effects of the external addition of Fe(II) and the mineralogical assembly on the extraction of nickel are evaluated. A high nickel extraction (around 70%) can be achieved in batch experiments. Moreover, the external addition of iron has not shown any effect on the extraction of the metal, emphasizing the importance of pyrrhotite dissolution in the first step of bioleaching. It was also examined the morphological features of the sulphides as well as the leach residues and reactions products formed during bioleaching. It was noticed that elemental sulphur was produced on pyrrhotite surfaces, which dissolves ahead of pentlandite. A discussion on how galvanic interactions affect the reactivity of sulphide mineral and the formation of bioleaching products is also presented.

Key words: particle morphology, bioleaching, sulphide ore.

---

L. R. G. Santos<sup>1</sup>, A. F. Barbosa<sup>1</sup>; A. D. Souza<sup>2</sup>, V. A. Leão<sup>1\*</sup>;

1 - Universidade Federal de Ouro Preto, Department of Metallurgical and Materials Engineering. Núcleo de Valorização de Materiais Minerais, Praça Tiradentes, 20, Centro, Ouro Preto, MG, 35400-000, Brazil. email: versiane@demet.em.ufop.br.

2 - Votorantim Metais - Technologies Development Centre, BR 040, Km 274 - Três Marias, MG, 39205-000, Brazil. email: adelson@vmetais.com.br

**Publicado no periódico Minerals Engineering**

## 5.1. Introduction

Bioleaching of sulphide minerals is a mature technology with many industrial applications. Refractory gold ores as well as copper and zinc sulphides are some examples of ores amenable to bioleaching (Nemati *et al.*, 1998). It is considered that bioleaching takes place by two different mechanisms: (i) *direct*, where bacteria attached to the mineral surface produce a series of compounds that break up sulphur-metal and sulphur-sulphur bonds. Cysteine seems to play a key role in this mechanism, specially in the case of pyrite biooxidation (Rojas-Chapana e Tributsch, 2000, 2001); (ii) *indirect*, where bacteria oxidize Fe(II) to Fe(III) and utilize electrons in their metabolic processes (Schippers e Sand, 1999). Iron(III), a powerful oxidant, is able to chemically oxidize the majority of sulphide minerals.

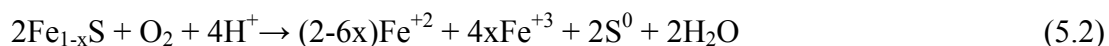
As sulphide minerals have semiconductor properties, galvanic interactions appear when electrical contact among different mineralogical phases occurs. These galvanic effects are important in the aqueous processing of ores and minerals, such as flotation and leaching. Galvanic interactions can substantially increase both leaching rate of and metal recovery from different minerals (Cruz *et al.*, 2005).

During dissolution of a mineral assembly of different sulphides, those minerals that have the highest rest (reduction) potentials behave as cathodes. The oxidant is reduced to its reduced form on their surface. Simultaneously, electrons are removed from the sulphides having the lowest rest potentials (Venkatachalam, 1998). The latter behave as anodic sites where usually sulphide is oxidized to either elemental sulphur or sulphate. Pyrite is an example of a mineral that is usually oxidized directly to sulphate (Schippers e Sand, 1999) while the oxidation of pyrrhotite generates elemental sulphur. Acidophile bacteria such as *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* can oxidize elemental sulphur during bioleaching (Boon, 2001a).

Nickel concentrates produced from sulphides ores usually contain different proportions of iron sulphides (pyrite and pyrrhotite) and nickel (pentlandite, for instance). As pentlandite usually has high rest potentials while pyrrhotite shows lower values, in those ores containing only pyrrhotite and pentlandite, the rest potential indicates that the former dissolves faster



than the latter given a certain set of conditions (Lu *et al.*, 2000). The proposed reactions for pyrrhotite dissolution are as follows (Mason e Rice, 2002):



Equations 01 and 02 show that as the pyrrhotite dissolves, Fe(II) is being released, providing iron for bacterial growth and further mineral oxidation. Ferrous iron dissolved during pyrrhotite leaching can be further oxidized by *A. ferroxidans* and *L. ferroxidans* to maintain an  $E_h$  high enough to sustain the leaching process (Druschel *et al.*, 2004).

Very few works have focused on pentlandite bioleaching and the reaction products formed. Therefore, the main aim of the present work is to study the effects of external addition of  $\text{Fe}^{+2}$  and mineral association on the bioleaching of a complex nickel sulphide concentrate. Also performed is a characterization of the leach residues aiming to improve the understanding of the effects of galvanic interactions on the reactivity of sulphide mineral and the formation of bioleaching products.

## 5.2. Materials and methods

### 5.2.1. Ore and concentrate samples

A complex sulphide concentrate sample, kindly provided by Mineração Serra da Fortaleza (Grupo Votorantim, Brazil) was studied. The sample had a particle size of 80% minus 47 $\mu\text{m}$  and was used as received. Specific surface area of the solid particles was determined as 2.13 $\text{m}^2/\text{g}$  by nitrogen absorption (BET isotherm) in a NOVA 1000 device. The chemical analysis of the concentrate is shown in Table 5.1.

Table 5.1. Chemical composition of the concentrate sample

Ni (%)	Fe (%)	Co (%)	Cu (%)	S (%)	Specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
5.9	28.1	0.4	0.1	21.2	2.13

Mineralogical characterization was first performed by optical microscopy using a *Leica* phase contrast microscopy. For this analysis the samples were mounted in epoxy resin and then polished to a flat, mirrored surface. Polished sections were viewed under plane polarised light at magnifications of 200X, 300X and 400X.

X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analyses of the concentrate revealed pentlandite, pyrrhotite, and chalcopyrite as the main sulphide phases. Moreover, magnetite, quartz, and silicates were also observed (actinolite, willemseite; actinolite and antigorite). The main minerals, pentlandite and pyrrhotite, were not completely liberated exhibiting very fine and intimately associated grains (figure 5.2). Based on the chemical analysis, it was estimated to contain roughly 40% pyrrhotite, 17% pentlandite and 0.3% chalcopyrite in the concentrate.

### 5.2.2. Microorganisms and nutrient solution

The microorganisms were isolated from a Brazilian zinc sulphide mine and previous biooxidation studies have shown that the bacteria are capable to oxidize ferrous iron and sulphur (Daman *et al.*, 2002; Pina *et al.*, 2005). Prior the bioleaching experiment, the bacteria were adapted to the concentrate for at least 12 weeks. The microorganisms were cultured in 250mL shake flasks using an orbital incubator with a stirring speed of 200min<sup>-1</sup> at a constant temperature (34°C). A sterilised medium was used for bacteria growth, composed of 0.2g/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0.4g/L MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O and 0.1g/L de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (*Synth*). Samples of concentrate were used as the energy source. The cultures were prepared by inoculating bacteria previously cultivated at 5% (w/v) pulp density (pentlandite concentrate).

### 5.2.3. Bioleaching experiments

Salt nutrient solution (50mL) adjusted to the required pH was transferred to 250mL erlenmeyers and the amount required of Fe(II) was added as a solution containing 50g/L Fe(II) (as FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O); Then 5g of the concentrate (corresponding to 5% (w/v) pulp density) was added. The flasks were then inoculated with a 10mL aliquot of the selected culture containing at least 10<sup>8</sup>bact/mL and distilled water was added to reach a final slurry volume of 100mL. An orbital shaker placed in a temperature-controlled room (34°C) provided mixing.

Each flask was sampled on a daily basis by removing a 2-mL aliquot of the leach solution, which was then used for elemental analysis (Ni and Fe) by atomic absorption spectrometry (AAS). The pH was adjusted by using 1mol/L sulphuric acid or 6mol/L sodium hydroxide. Evaporation losses were compensated by the addition of distilled water. Sterile controls were also run in the presence of a thymol solution as bactericide.

Also assessed was the bioleaching of large pieces (20x10mm) of mixed sulphide (from the same ore deposit that produced the concentrate) with mineralogy as close as possible to that of the concentrate studied. Prior to bioleaching experiments, the pieces were polished and soaked in 3mol/L hydrochloric acid solution and rinsed with distilled water to remove any oxidation product formed by natural oxidation of the sample. The pH (*Hanna HI931400*) was controlled and the redox potential (*Digimed*) (vs an Ag/AgCl electrode) recorded.

#### 5.2.4. Elemental analysis

Concentrate samples were dissolved by treating 0.25g in 20mL aqua regia (HNO<sub>3</sub>:HCl 1:3). The resulting solutions were then filtered and diluted to 1000mL with distilled water prior to analysis. Aqueous metal concentrations (Ni, Co, Cu and total iron) were determined by AAS using a *Perkin Elmer AAnalyst 100* device. Sulphur in the concentrate was analysed by direct combustion with infrared detection using *CS244-LECCO* equipment.

#### 5.2.5. Scanning Electron Microscopy

The morphological features of the ore, concentrate and leach residues as well as reactions products formed during bioleaching were studied by SEM-EDS. The particles investigated were filtrated and observed as powder or mounted in epoxy resin and then polished to a flat, mirrored surface. Samples were carbon coated and then examined with a JEOL JSM 501 SEM microscope afterwards. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis was used for elemental analysis.

### 5.3. Results and discussion

#### 5.3.1. Concentrate bioleaching in the presence of externally added Fe(II)

The effect of the presence of Fe(II) (added as FeSO<sub>4</sub>) in the bioleaching of the nickel concentrate is shown in figure 5.1.

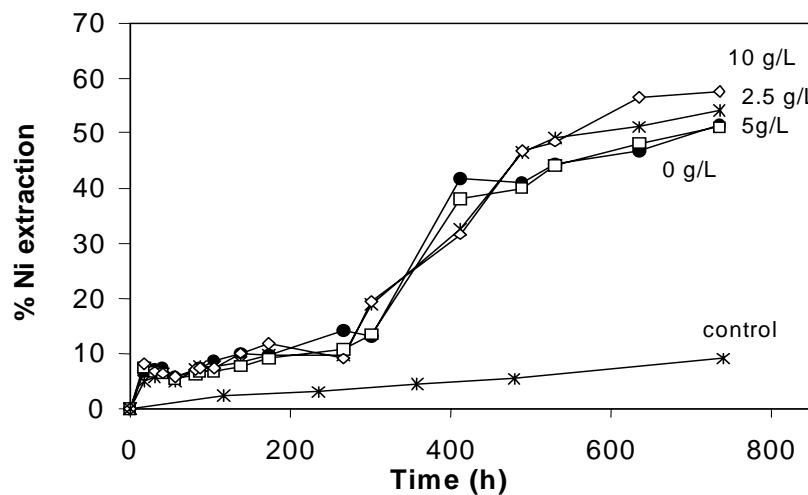


Figure 5.1. Effect Fe(II) addition on nickel extraction from the concentrate by a mesophile iron-oxidizing culture (5% w/v, pH 1.8, 34°C).

From figure 1, it can be seen that an external source of Fe(II) is not required for leaching to occur; i.e. nickel extraction is not affected by the amount of Fe(II) added to the reacting system. Similarly,  $E_H$  was not affected by the Fe(II) added either (data not shown). The results suggest that iron dissolution from the concentrate was sufficient to maintain a high potential (Deveci *et al.*, 2004) and sustain nickel dissolution, which is consistent with the mineralogical composition of the concentrate.

Pyrrhotite can be quickly and readily dissolved in acidic solutions liberating Fe(II) and producing H<sub>2</sub>S as depicted in equation 01 (Mason e Rice, 2002). As the amount of pyrrhotite can be estimated as around 40% in the concentrate, it is a source of aqueous Fe(II) and therefore provides enough substrate for bacterial growth. In the control test nickel extraction was slow and appeared to be limited by the slow chemical oxidation of iron(II).

### 5.3.2. Galvanic effects on the nickel ore

Mineralogical studies have showed the intergrowth of different minerals on the concentrate studied in the present work (figure 5.2) especially pentlandite and pyrrhotite, the main mineralogical constituents.

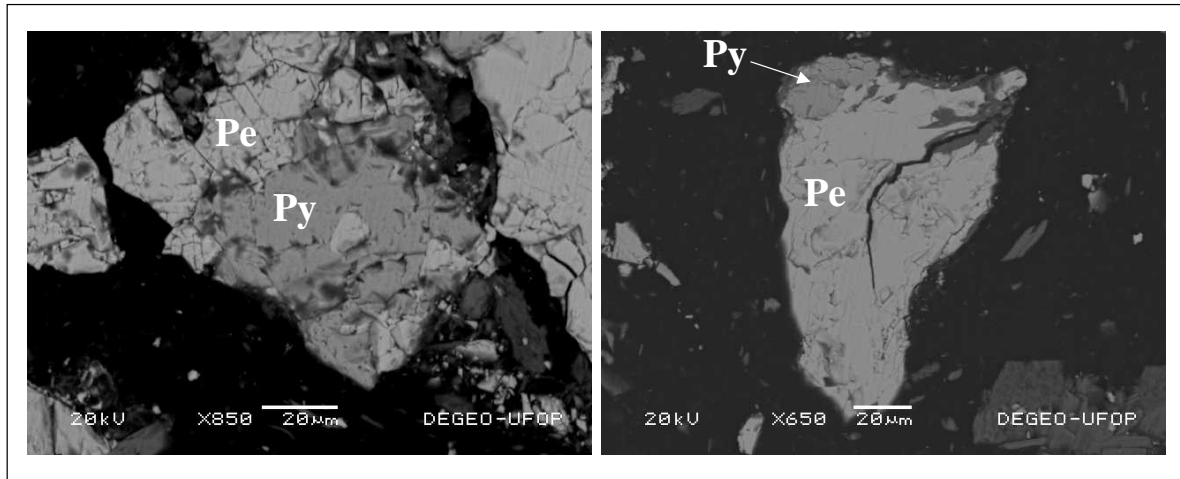


Figure 5.2: Scanning electron microscope images of the sulphides present on the nickel concentrate showing association between pentlandite and pyrrhotite. Pe: pentlandite; Py: pyrrhotite.

Thus, galvanic interactions may take place during leaching (Cruz *et al.*, 2005). Table 5.2 presents values of open circuit potentials for different minerals as discussed by McIntosh and Groat (1997).

Tabela 5.2: Open circuit potential of selected sulphides (McIntosh e Groat, 1997).

Mineral	Open circuit potential (SHE, mV)
Galena (PbS)	300
Calcocite (Cu <sub>2</sub> S)	350
Calcopyrite (CuFeS <sub>2</sub> )	400
Pyrrhotite (Fe <sub>1-x</sub> S)	450
Pentlandite ((Fe, Ni) <sub>8</sub> S <sub>9</sub> )	550
Pyrite (FeS <sub>2</sub> )	550–600

Pentlandite has a higher rest potential than pyrrhotite. Therefore it is expected that during leaching in those conditions where there is an electronic contact between both minerals, pyrrhotite will dissolve anodically and pentlandite will remain inert i.e galvanically protected (Cruz *et al.*, 2005).

Experiments were also carried out with a massive sample obtained from the ore that produced the concentrate so that the study of possible galvanic interactions that affect the leaching features of the concentrate is facilitated. This sample was bioleached in the absence of externally added Fe(II) following the procedure applied to the concentrate. As a result, all iron in solution was provided by the dissolution of the ore. Figure 3a is a SEM image of this massive sample after 178 hours of bioleaching showing the association between pentlandite and pyrrhotite.

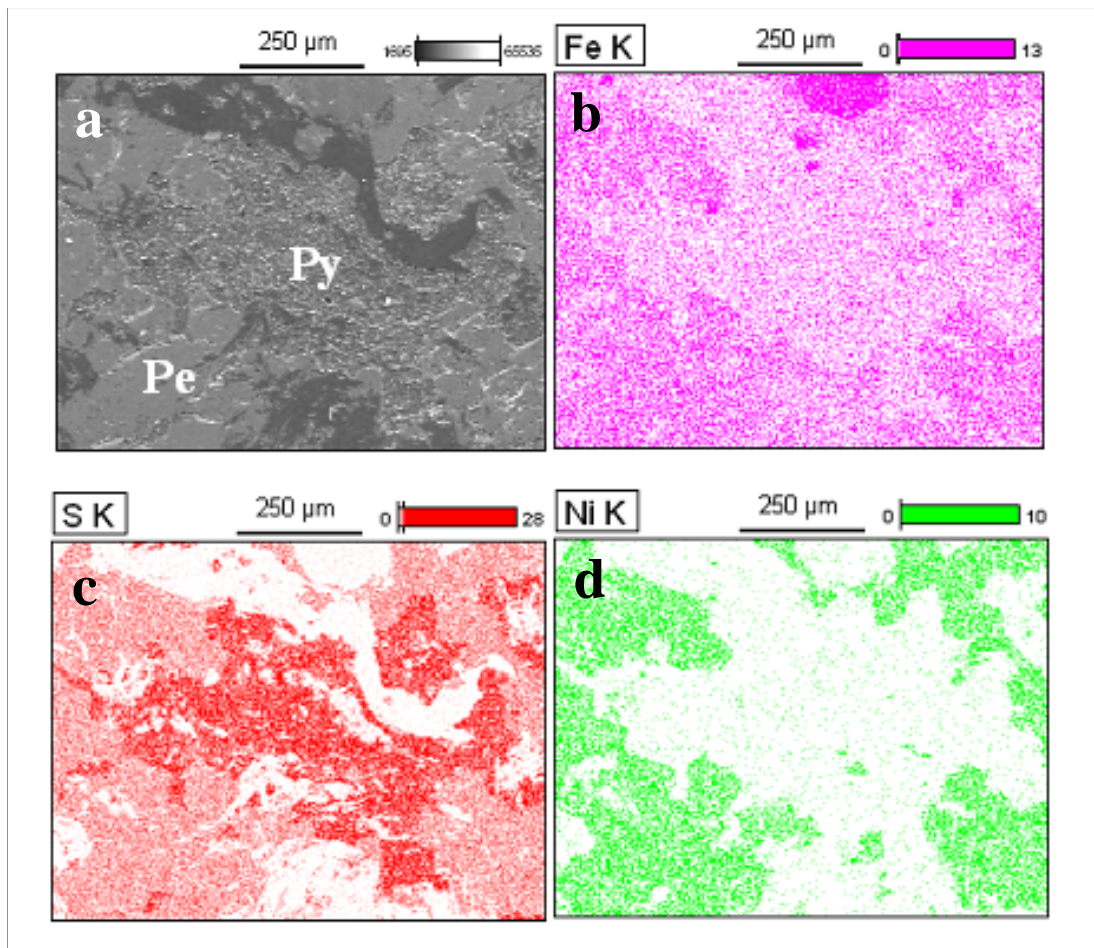


Figure 5.3. SEM images of a massive nickel sulphide ore (a) showing the association between pentlandite and pyrrhotite. X-ray energy dispersive spectra of (a) iron; (b) sulphur; (c) nickel of the sample surface. 0g/L Fe(II) added, pH 1.8, 34°C. Leaching time: 178 hours.

Figures 5.3b to 5.3d display the X-ray energy dispersive spectra of iron (figure 5.3b), sulphur (5.3c) and nickel (5.3d) for the same region depicted in figure 5.3a. As expected, iron and sulphur predominate throughout the sample while nickel is shown in the regions where pentlandite is the main phase. The regions with the lowest iron content are associated with the dissolution of pyrrhotite while the strongest sulphur concentration is characterized as elemental sulphur, a reaction product of pyrrhotite dissolution (Thomas e Jones, 1998). Pentlandite seems less attacked than pyrrhotite. Hence it can be suggested that pyrrhotite is dissolved faster than pentlandite i.e. the latter is being galvanically protected in the initial steps of bioleaching.

Experiments with iron(II) addition were also carried out. Similar effects could only be inferred however since a probable jarosite layer was formed on the sample surface (specially in pyrrhotite regions) and made the surface analysis more difficult. These features are presented in figure 5.4.

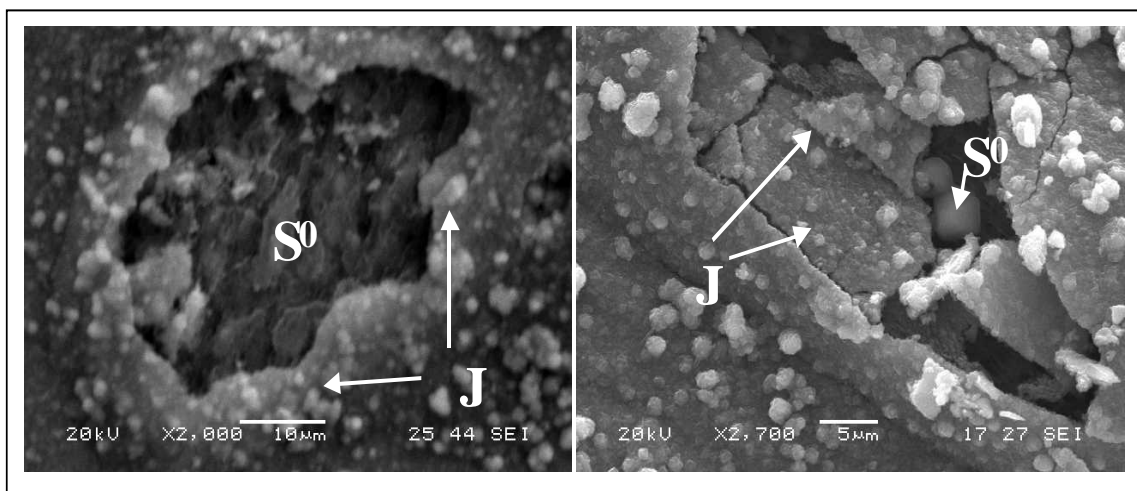


Figure 5.4. SEM-EDS images of surface reaction products formed during nickel ore bioleaching in the presence of externally added Fe(II). 2.5g/L Fe(II) added, pH 1.8, 34°C. Leaching time: 178 hours. J: jarosite.

Figure 5.5 shows the EDS spectrum of the jarosite layer formed on the massive sample surface.

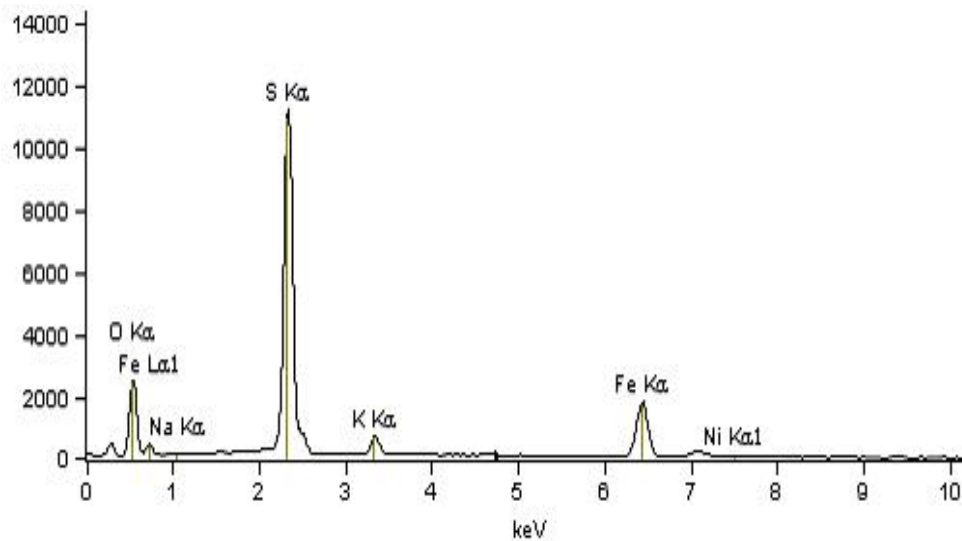
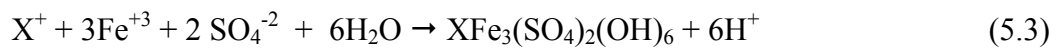


Figure 5.5. EDS patterns of the jarosite layer depicted in figure 4. Weight concentration: O: 52.42%; Na: 0.49%; S: 28.87%; K: 2.02%; Fe: 15.90%; Ni: 0.21%.

Nevertheless, the formation of elemental sulphur in anodic areas is easily seen even below the jarosite layer. At these anodic areas, pyrrhotite dissolution makes iron available to be oxidised by the bacteria. The ferric ions in the presence of sulphate anions and a cation ( $K^+$  for instance) precipitates as jarosite (Toro *et al.*, 1988).



Applying electrochemical techniques, Fowler and Crundwell (1999b) showed the importance of bacteria as a catalyst of sulphur oxidation during ZnS bioleaching. In the present work the bacteria did not oxidize all the elemental sulphur formed during leaching since the latter was always observed as a reaction product. Oxidation of pentlandite and pyrrhotite as well as chalcopyrite produced some elemental sulphur (Kuklinskii *et al.*, 2001; Sand *et al.*, 2001; Lu *et al.*, 2002). Due to galvanic interactions elemental sulphur was observed basically on pyrrhotite surfaces while pentlandite shows a less intense attack probably due to galvanic interactions in the sample (figure 3). As the bacteria were not able to remove the elemental sulphur, the latter can act as a barrier to the diffusion of oxidation products away from the solid surface. Hansford (2001) stated that the oxidation of elemental sulphur only takes place appreciably in the absence of Fe(II) ions. As iron was dissolved from the concentrate during pyrrhotite leaching, ferrous iron was always available as substrate for bacterial growth. It must also be stressed that pyrrhotite has a lower open circuit potential than pentlandite (table



5.2). Consequently, as the potential of the system rises during bioleaching, the driving force for pyrrhotite dissolution becomes larger than that for pentlandite. This behaviour will affect the concentrate dissolution, since considerable pyrrhotite dissolution before pentlandite oxidation is required. Nevertheless actual kinetics information can only be obtained by mixed potentials studies specially in the case of reactive sulphides such as pyrrhotite (Nicol e Lazaro, 2002).

### 5.3.3. Characterization of the bioleach residue

Based on the previous studies carried out with the ore sample, the analysis of the reaction products was also undertaken on the concentrated after bioleaching. This was acomplished by a SEM-EDS analysis performed on the solid residue of three bioleaching experiments stopped at different solution potentials: 430mV; 550mV and 580mV. Figure 5.6 shows that the potential presents basically the same pattern in the three experiments regardless of leaching time, highlighting the good reproducibility of the experimental set up.

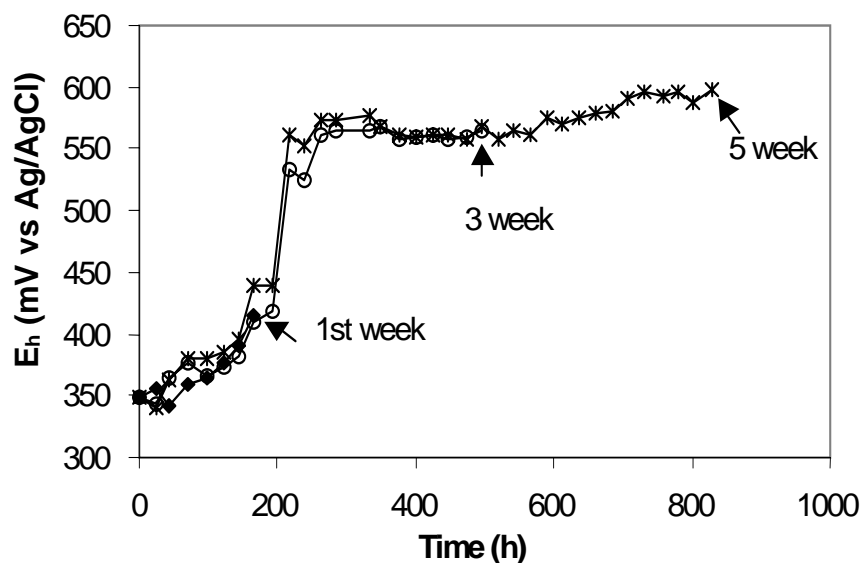


Figure 5.6. Eh evolution for three different bioleaching experiments carried out at the same conditions but finished after progressive leaching times. 5.0g/L Fe(II) added, pH 1.8, 34°C.

This feature thus enables the comparison of the reaction products formed at different experiments.

The SEM-EDS analysis of the leaching residue was presented in figure 5.7. Figures 5.7a and 5.7b shows images of the concentrate before bioleaching. For the experiment ceased at the end of the first week, X-ray and MEV-EDS showed pyrrhotite in the residue (figures 5.7c and 5.7d) as a minor phase compared to pentlandite. Interestingly, the remaining pyrrhotite particles as well as the pentlandite grains have morphologies similar to that of the concentrate. The selective dissolution of the finer particles is likely to have taken place as observed in experiments with partial sulphide bioleaching (Pina *et al.*, 2005).

After 3 weeks of bioleaching, the sample was experiencing an  $E_h$  of 550mV at about 500 hours. In this condition it was noticed that pyrrhotite could no longer be observed by either X-ray diffraction or MEV-EDS even though it might be covered by elemental sulphur. This observation was suggested by iron, sulphur and nickel mapping of the region presented in the figure 8e (data not shown). Furthermore figures 5.7e and 5.7f show pentlandite particles with different morphologies. In figure 5.7e corrosion pits can easily be seen but not in figure 5.7f, which suggests that galvanic interactions may account for the non-dissolution of the pentlandite grain depicted in figure 5.7f. After 35 days, sulphur was seen throughout the sample sometimes near a jarosite layer (figure 5.8) as presented in figures 5.7g and 5.7h.

Finally nickel and iron concentrations during the three different bioleaching runs were recorded (figure 5.9).

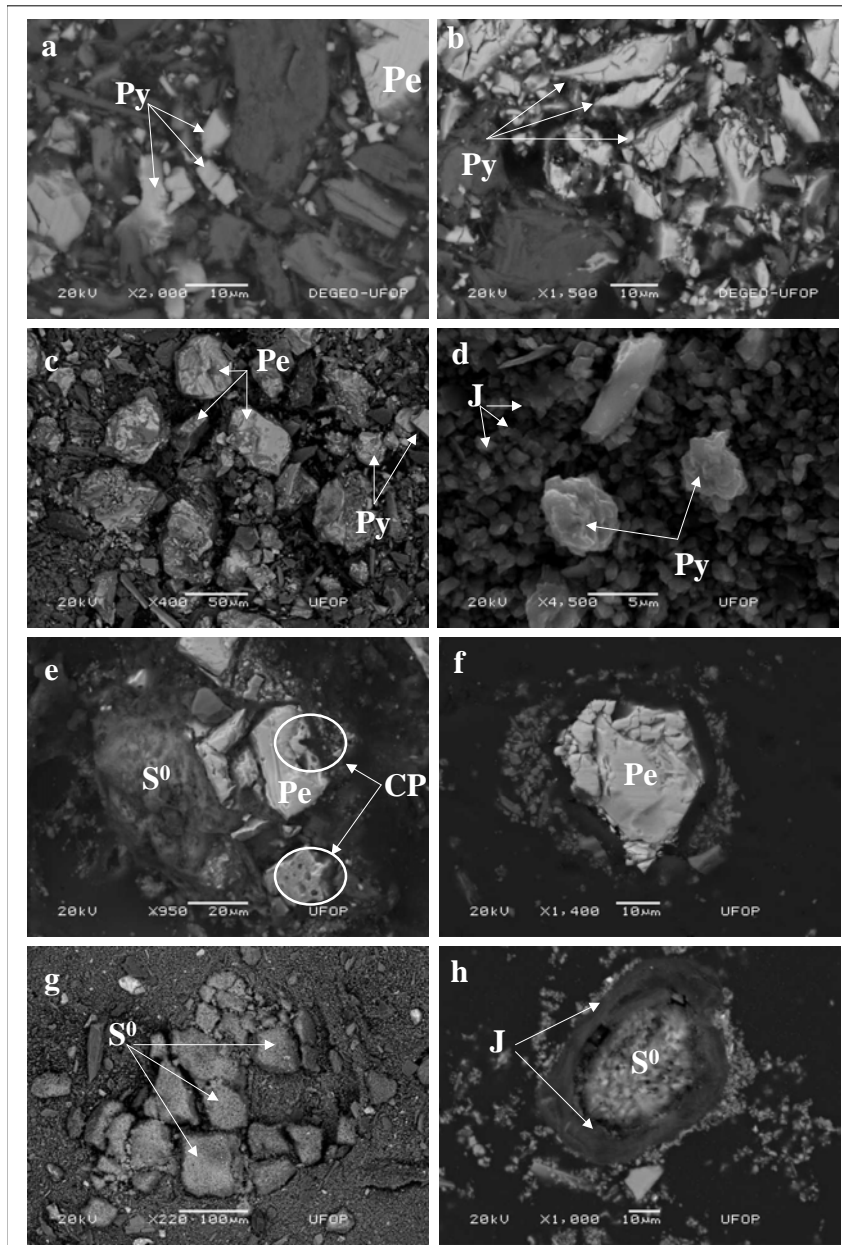


Figure 5.7. SEM images of bioleaching residues produced in three different experiments carried out at the same conditions but finished after different leaching times. (a) and (b) concentrate; (c) and (d), after 1 week bioleaching; (e) and (f), after 3 weeks bioleaching; (g) and (h) after 5 weeks bioleaching. Py: pyrrhotite, Pe: pentlandite; J: jarosite; CP: corrosion pit. Experimental conditions 5.0g/L Fe(II) added, pH 1.8, 34°C.

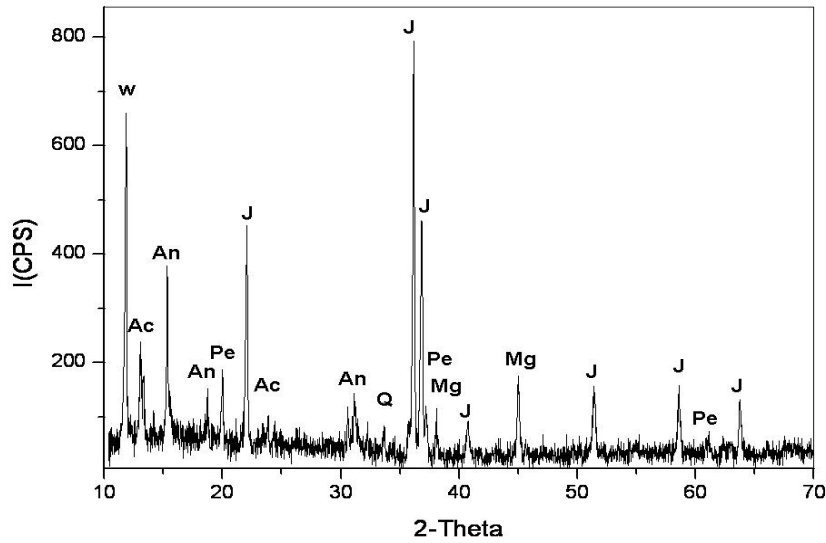


Figure 5.8. X-ray diffraction patterns of the leach residue after 35 days of concentrate bioleaching. W: willemsite; J: jarosite; A: actinolite; An: antigorite, M: magnetite; P: pentlandite; Q: quartz.

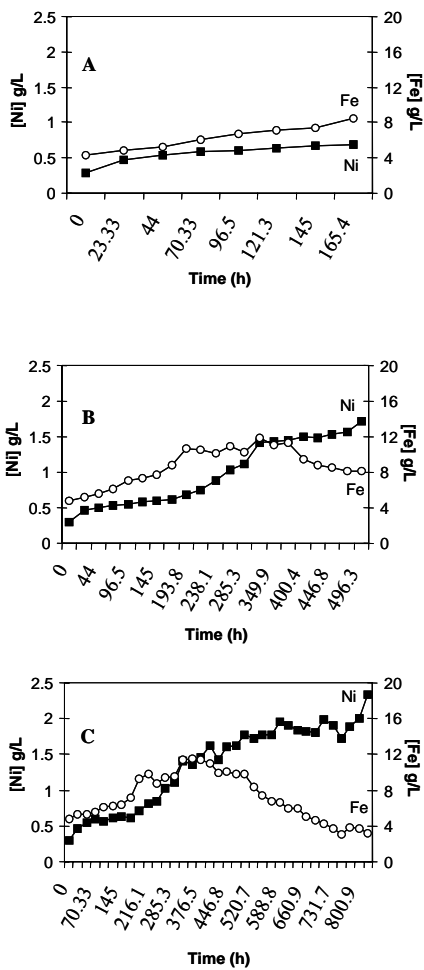


Figure 5.9. Nickel and iron profiles during bioleaching of a nickel concentrate. (a) experiment finished after 1 week (b), 3 weeks, (c) 5 weeks. The potential of these experiments are presented in figure 5.6.

It can be seen that iron concentration increases up to 360 hours, after which it starts to precipitate as jarosite or natrojarosite although this behaviour can not be seen in the experiment finished in the first week as expected. Meanwhile, aqueous nickel concentration shows a steady increase that is in agreement with both X-ray diffraction and MEV-EDS observations that suggest that pyrrhotite is the first mineral to leach.

The scenario for a feasible industrial application of bioleaching to nickel sulphide concentrates could involve operation in continuous stirred reactors. This process would be carried out without the necessity of iron addition since the fast pyrrhotite dissolution would provide enough Fe(II) for bacterial growth. Moreover as pentlandite has a large oxidation potential it would be necessary to have high potentials in the leaching system for its complete dissolution. This would result in large residence times since due to galvanic interactions it would be expected pyrrhotite dissolution in the first part of the process. This is corroborated by the proposed bioNic<sup>TM</sup> process in which up to 240 hours residence time is required for nickel dissolution (Miller *et al.*, 1997). As an alternative it could also consider bioleaching association with a chemical leaching step in which pyrrhotite would be leached in the bioleaching step followed by the chemical leaching of pentlandite. Another possible approach is to study the heap bioleaching of either the ore or the concentrate since the expected large residence times can be a drawback for the successful application of bioleaching to the processing of nickel sulphides in tanks.

#### **5.4. Conclusions**

The results of this study show that the bioleaching of nickel sulphides can be accomplished with mesophile iron-oxidizing bacteria since nickel extractions as high as 70% can be achieved. Iron(II) addition does not affect bacterial leaching as the dissolution of the concentrate provides enough iron to bacterial growth. It was noticed that elemental sulphur was produced over pyrrhotite surfaces, which dissolves ahead of pentlandite, suggesting that pentlandite dissolution occurs only at high potentials.

## 5.5. Acknowledgements

The financial support for this work from “FINACIADORA DE ESTUDOS E PROJETOS – FINEP”, “Instituto do Milênio Água e Mineração” and Votorantim Metais is gratefully appreciated. The “Conselho Nacional de Pesquisas - CNPq scholarship to L. R. G. Santos is also acknowledged.

## 5.6. References

- Boon, M. The mechanism of “direct” and “indirect” bacterial oxidation of sulphide minerals. *Hydrometallurgy*, v. 62, p. 67-70, 2001.
- Cruz, R., Luna-Sánchez, R. M., Lapidus, G. T., González, I. e Monroy, M. An experimental strategy to determine galvanic interactions affecting the reactivity of sulfide mineral concentrates. *Hydrometallurgy*, v. 78, p. 198-208, 2005.
- Daman, D., Leão, V. A., Silva, C. A. e Gomes, F. J. Biolixiviação de esfalerita brasileira por *Acidithiobacillus* sp. In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Baltar, C. A. M., Oliveira, J. C. S. e Barbosa, J. P. (eds.), 2002. Recife, Brazil. **Anais**. 2002, v. 02, pp.76-82. In Portuguese.
- Deveci, H., Akeil, A. e Alp, I. Bioleaching of complex zinc sulphides using mesophilic and thermophilic bacteria: comparative importance of pH and iron. *Hydrometallurgy*, v. 73, p. 293-303, 2004.
- Druschel, G. K., Backer, B. J., Gihring, T. M. e Banfield, J. F. Acid mine drainage biogeochemistry at Iron Mountain, California. *Geochemical Transactions*, v. 5, p. 13-31, 2004.
- Fower, T. A e Crundwell, F. K. Leaching of zinc sulphide by *Thiobacillus ferrooxidans*: Bacterial oxidation of the sulphur product layer increases the rates of zinc sulphide dissolution at high concentrations of ferrous iron. *Applied and environmental microbiology*, v. 65,n. 12, p. 5285-5292, 1999.
- Hansford, G. S. e Vargas, T. Chemical and eletrochemical basis of bioleaching processes. *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 135-145, 2001.
- Kuklinskii, A. V., Mikhlin, Y. L., Pashkov, G. L., Kargin, V. F. e Asanov, I. P. Conditions of the formation of non-equilibrium nonstoichiometric layer on pyrrhotite in acid solutions. *Russian Journal of electrochemistry*, v. 37, p. 1269-1276, 2001.

- Lu, Z. Y., Jeffrey, M. I. E Lawson, F. The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acid solutions. *Hydrometallurgy*, v. 56,n. 2, p. 189-202, 2002.
- Lu, Z. Y., Jeffrey, M. I., Zhu, Y. E Lawson, F. Studies of pentlandite leaching in mixed oxygenated acidic chloride-sulfate solutions. *Hydrometallurgy*, v. 56, p. 63-74, 2000.
- Mason, L. J. e Rise, N. M. The adaptation of *Thiobacillus ferrooxidans* for the treatment of nickel-iron sulphide concentrates. *Minerals Engineering*, v. 12, p. 795-808, 2002.
- McIntosh, J. M. e Groat, L. A. (1997). *Biological-mineralogical interactions*. Mineralogical association of Canada, Short course series. Ottawa.
- Miller, D. M., Dew, D. W., Norton, A. E., Cole, P. M. e Benetis, G. The BioNIC process: description of the process and presentation of pilot plant results. In: Nickel –Cobalt 97 Hydrometallurgy and Refining of Nickel and Cobalt. Cooper, W. C. e Mihaylov, I. (eds), 1997. *Anais*. CIM. 1997, v. I, pp. 97-110.
- Nemati, M. Harrison, S. T. L., Hansford, G. S. e Webb, C. Biological oxidation of ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*: a review on the kinetic aspects. *Biochemical Engineering Journal*, v. 1, n. 1, p. 171-190, 1998.
- Nicol, M. J. e Lazaro, I. The role of  $E_H$  measurements in the interpretation of the kinetics and mechanisms of the oxidation and leaching of sulphide minerals. *Hydrometallurgy*, v. 63, p. 15-22, 2002.
- Pina, P. S., Leão, V. A., Silva, C. A., Souza, A. D. e Frenay, J. Efeito da biolixiviação sobre a cinética de dissolução de um concentrado sulfetado de zinco em solução ácidas de sulfato férrico. In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. 2005. Natal, Brazil. *Anais*. 2005, pp. 1-6.
- Rojas-Chapana, J. A. e Tributsch, H. Bio-leaching of pyrite accelerated by cysteine. *Process Biochemistry*, v. 35, p. 815-824, 2000.
- Rojas-Chapana, J. A. e Tributsch, H. Biochemistry of sulfur extraction in bio-corrosion of pyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 291-300, 2001.
- Sand, W., Gehrke, T., Gorg Jozsa, P. e Schippers, A. (Bio)chemistry of bacterial leaching – direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*, v. 59, n. 02-03, p. 159-175, 2001.
- Schippers, A. e Sand, W. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur. *Applies and Environmental Microbiology*, v. 65, n. 1, 319-321, 1999.
- Thomas, J., Jones, C. S., Smart, R. The role of surface sulfur species in the inhibition of pyrrhotite dissolution in acid conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 62, p. 1555-1565, 1998.

Toro, R., Paponetti, D. e Cantalini, C. Precipitate formation in the oxidation of ferrous ions in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans*. ***Hydrometallurgy***, v. 20, p. 1-9, 1988.

Venkatachalam, S. ***Hydrometallurgy***, 1st ed. Nava Delhi: Norosa Publishing house.1998. 318pp.



## Capítulo 6

### **A qualitative study of galvanic interactions during the bioleaching of mixed nickel sulphides\* .**

#### **Abstract**

The present research investigates galvanic interactions between pentlandite and pyrrhotite during bioleaching of a complex nickel sulphide. Batch experiments were performed with both nickel ore and concentrate in the presence of a mesophile iron- and sulphur-oxidizing bacteria. The bioleaching residues were examined by SEM-EDS and it has been observed that mineralogical associations account for galvanic interactions between both minerals. As a result pyrrhotite, which has a lower open circuit potential, was galvanically oxidized while pentlandite was protected. Iron in the bioleaching system was rapidly precipitated before complete pentlandite dissolution suggesting that the direct mechanism is important during the bioleaching of such mixed sulphides. Bio-heap operations seem to be the best option for the industrial bioleaching of this ore due to the slow pentlandite dissolution.

Key words: Galvanic interaction, bioleaching, nickel mixed sulphide

---

L. R. G. Santos<sup>1</sup>; A. F. Barbosa<sup>1</sup>; A. D. Souza<sup>2</sup>; V. A. Leão<sup>1</sup>

1 - Universidade Federal de Ouro Preto, Department of Metallurgical and Materials Engineering. Núcleo de Valorização de Materiais Minerais, Praça Tiradentes, 20, Centro, Ouro Preto, MG, 35400-000, Brazil. email: [versiane@demet.em.ufop.br](mailto:versiane@demet.em.ufop.br)

2 - Votorantim Metais - Technologies Development Centre, BR 040, Km 274 - Três Marias, MG, 39205-000, Brazil. email: [adelson@vmetais.com.br](mailto:adelson@vmetais.com.br)

**Manuscrito a ser submetido para publicação no periódico internacional**

## 6.1. Introduction

Nickel is an important commodity in the metallurgical industry especially due to its use in the production of stainless steel. The metal can currently be produced by either pyrometallurgical as well as hydrometallurgical processes although it is considered that new projects will be based only in aqueous processing namely (i) the high-pressure acid leach (HPAL) treatment of laterite ores and (ii) the oxidative leaching of sulphide ores. Furthermore as high-grade nickel concentrates are becoming rare the development of new hydrometallurgical processes are becoming compelling specially to treat low-grade or complex nickel ores. According to Palmer and Johnson (2005) “Four hydrometallurgical technologies share a similar stage of development: Activox, BioNIC<sup>TM</sup>, Intec Nickel Process (INP), and Cominco Engineering Services Ltd. (CESL) nickel process”. The later two are high pressure processes whereas Activox is a fine milling technology and Bionic is based on the bioleaching of nickel sulphide.

The Bionic<sup>TM</sup> process uses mesophile microorganism (*Acithiobacillus sp.*, *Leptospirillum sp*) to treat nickel sulphide concentrates and ores. It is considered economically competitive with conventional processes (Miller et al., 1997) even though the high residence time required to bioleach nickel sulphides (as high as 240 hours) may pose a serious drawback to the implementation of large-scale tank operations. The technology could be nevertheless applied for heap leaching. Regarding heap operations ore bioleaching is likely to be the preferred choice compared to concentrate leaching. Additionally many nickel ores have a very complex mineralogy where different sulphide minerals are in close contact i. e. mineralogical associations are predominant in the ore therefore galvanic interactions are usually present during dissolution of these kinds of ores.

Mixed sulphides can be characterised by the fine intergrowth of grains of one or more sulphides (Gómez et al., 1999). Consequently these ores show, as characteristic, the presence of many galvanic interactions. These interactions have been studied for several leaching and bioleaching systems (Berry et al., 1978; Cruz et al., 2005; Mehta and Murr, 1983; Silva et al., 2003) and it has been shown that galvanic interactions can substantially increase both leaching rate of and metal recovery from different minerals (Cruz et al., 2005) or sometimes appear as a principal mechanism of sulphide dissolution (Berry et al., 1978). Galvanic

interactions will also affect the bioleaching behaviour of mixed sulphides and the design and operation of bacterial leaching plants (Shi et al., 2004).

In this work the bioleaching of a complex nickel ore and concentrate containing pentlandite and pyrrhotite is studied focusing the galvanic interactions established during bioleaching with iron- and sulphur-oxidizing bacteria. It has been found that although elemental sulphur is oxidized by the bacteria galvanic interactions plays a major role in the bioleaching process delaying pentlandite dissolution.

## 6.2. Materials and methods

### 6.2.1. Ore and concentrate samples

A complex sulphide concentrate sample, kindly provided by Mineração Serra da Fortaleza (Grupo Votorantim, Brazil) was studied. The sample had a particle size of 80% minus 47 $\mu$ m and was used as received. Specific surface area of the solid particles was determined as 2.13m<sup>2</sup>/g by nitrogen absorption (BET isotherm) in a NOVA 1000 device. The chemical analysis of the concentrate is shown in Table 6.1.

Table 6.1. Chemical composition of the concentrate sample

Ni (%)	Fe (%)	Co (%)	Cu (%)	S (%)	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)
5.9	28.1	0.4	0.1	21.2	2.13

X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analyses of the concentrate revealed pentlandite, pyrrhotite, and chalcopyrite as the main sulphide phases. Moreover, magnetite and silicates were also observed. The main minerals, pentlandite and pyrrhotite, were not completely liberated exhibiting very fine and intimately associated grains. Based on the chemical analysis, it was estimated some 40% pyrrhotite, 17% pentlandite and 0.3% chalcopyrite in the concentrate.

### 6.2.2. Microorganisms and nutrient solution

The microorganisms were isolated from a Brazilian zinc sulphide mine and previous biooxidation studies have shown that the bacteria are capable to oxidize ferrous iron and sulphur (Daman *et al.*, 2002; Pina *et al.*, 2005). Prior the bioleaching experiment, the bacteria were adapted to the concentrate for at least 12 weeks. The microorganisms were cultured in 250mL shake flasks using an orbital incubator with a stirring speed of  $200\text{min}^{-1}$  at a constant temperature ( $34^{\circ}\text{C}$ ). A sterilised medium was used for bacteria growth, composed of 0.2g/L  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; 0.4g/L  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and 0.1g/L de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (*Synth*). Samples of concentrate were used as energy source. The cultures were prepared by inoculating bacteria previously cultivated at 5% (w/v) pulp density (pentlandite concentrate).

### 6.2.3. Bioleaching experiments

Salt nutrient solution (50mL) adjusted to the required pH was transferred to 250mL erlenmeyers and the amount required of Fe(II) was added as a solution containing 50g/L Fe(II) (as  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ); Then 5g of the concentrate (corresponding to 5% (w/v) pulp density) was added. The flasks were then inoculated with a 10mL aliquot of the selected culture containing at least  $10^8$  bact/mL and distilled water was added to reach a final slurry volume of 100mL. An orbital shaker placed in a temperature-controlled room ( $34^{\circ}\text{C}$ ) provided mixing. Each flask was sampled by removing a 2-mL aliquot of the leach solution, which was then used for elemental analysis (Ni and Fe) by atomic absorption spectrometry (AAS). The pH was adjusted by using 1mol/L sulphuric acid or 6mol/L sodium hydroxide. Evaporation losses were compensated by the addition of distilled water. Sterile controls were also run in the presence of a thymol solution as bactericide.

It was also assessed the bioleaching of large pieces (20x10mm) of mixed sulphide (from the same ore deposit that produced the concentrate) with its mineralogy as close as possible to that of concentrate studied. Prior to bioleaching experiments, the samples were polished and soaked in 3mol/L hydrochloric acid solution and rinsed with distilled water to remove any oxidation product formed by natural oxidation of the sample. pH (*Hanna HI931400*) was controlled and redox potential (*Digimed*) (vs an Ag/AgCl electrode) was recorded.

#### 6.2.4. Elemental analysis

Concentrate samples were dissolved by treating 0.25g in 20mL aqua regia (HNO<sub>3</sub>:HCl 1:3). The resulting solutions were then filtered and diluted to 1000mL with distilled water prior to analysis. Aqueous metal concentrations (Ni, Co, Cu and total iron) were determined by AAS using a *Perkim Elmer Aanalist 100* device. Sulphur in the concentrate was analysed by direct combustion with infrared detection using *CS244-LECCO* equipment.

#### 6.2.5. Scanning Electron Microscopy

The morphological features of ore, concentrate and leach residues as well as reactions products formed during bioleaching were studied by SEM-EDS. The particles investigated were filtrated and observed as powder or mounted in epoxy resin and then polished to a flat, mirrored surface. Afterwards, samples were carbon coated and then examined with a JEOL JSM 501 SEM microscope. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis was used for elemental analysis.

### 6.3. Results and discussion

One of the difficulties of the present work was to obtain pure samples of pentlandite to decouple the interactions phenomena. Pyrrhotite is a major iron sulphide mineral in nature and it is easy to access, but pentlandite always occurs as fine intergrowth with either pyrrhotite or chalcopyrite. This problem has made it impossible to study the behaviour of each sulphide separately. This is corroborated by the very few number of works that focused on pentlandite bioleaching (Mason and Rice, 2002; Zhang and Fang, 2005) and galvanic interactions regarding this mineral (Berry et al., 1978; Mehta and Murr, 1983).

In the present work, the bioleaching experiments were performed at 34°C, batchwise, in the presence of Fe(II) and 5% solids. Nickel extraction from the concentrate as a function of time is presented in figure 6.1.

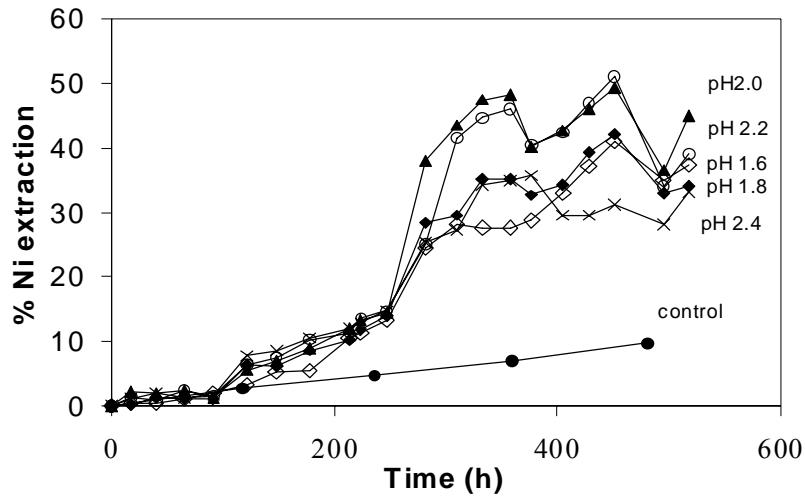


Figure 6.1. Effect of pH on nickel extraction by a mesophile iron-oxidizing culture (5% wt/vol, [Fe(II)]= 2.5g/L and 34°C).

It can be notice an increase in nickel extraction up to 400 hours. Moreover Figure 6.2(a) shows ferrous iron concentration in bioleaching system. It increases up to 250h when iron starts to precipitate. This is easily seen in figure 6.2(b) that shows total iron concentration in the system.

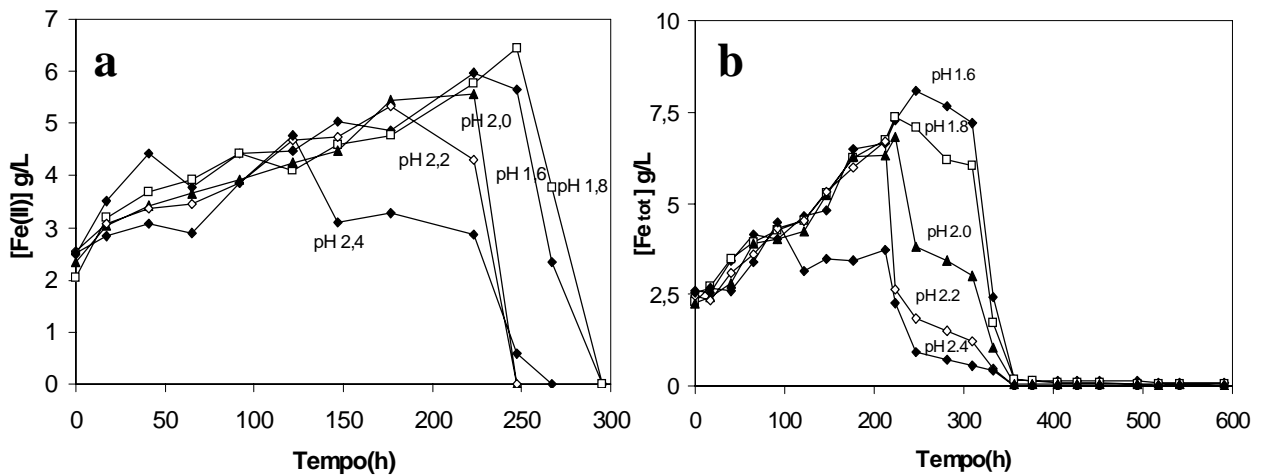


Figure 6.2. Effect of pH on ferrous iron (a) and total iron (b) concentrations during bioleaching of nickel concentrate extraction by a mesophile iron-oxidizing culture (5% wt/vol, [Fe(II)]= 2.5g/L 34°C).

It can be noticed that after 350 hours almost all iron in solution is removed (as jarosite) (Santos *et al.*, 2006). These results enable to infer the preferential pyrrhotite dissolution in the beginning of the experiment since iron concentration increases before significant nickel dissolution occurs. Based on iron and nickel dissolution, Figure 6.3 shows the dissolution of each sulphide (pentlandite/pyrrhotite) from the concentrate.

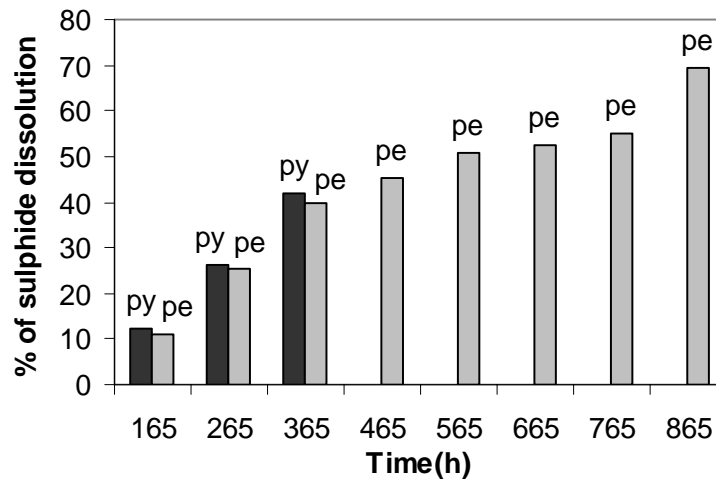
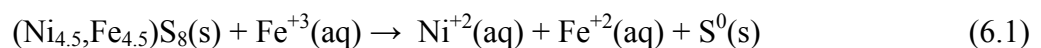


Figure 6.3: Dissolution of pentlandite and pyrrhotite for different bioleaching times. py: pyrrhotite, pe: pentlandite. Conditions: 2.5g/L Fe(II) added, pH 1.8, 34°C

These figures were produced from the increase in the aqueous concentrations of both nickel and iron. Pyrrhotite dissolution was determined through iron concentration in solution disregarding the contribution of iron dissolved from pentlandite. This was carried out using the reaction proposed by Miller (1997) (equation 01). It should be also noticed that pyrrhotite dissolution could not be determined for leaching times higher than 370 hours because of iron precipitation (as jarosite).



Although Figure 6.3 shows similar leaching behaviour for both minerals, it must be stressed that pyrrhotite accounts for around 40% of the concentrate and when the mass of the minerals is considered, it can be realized that pyrrhotite dissolves more rapidly. After 350 hours iron is almost completely precipitated (figure 6.2(b)) which suggests that the direct mechanisms is important during pentlandite dissolution since a high iron concentration is not required in the final stage of concentrate leaching (especially at pH 1.6 and 1.8).

The preferential attack of pyrrhotite surfaces in the beginning of the leaching experiment can be seen in figure 6.4, which presents the bioleaching of a massive ore (which produced the concentrate) sample after 200 hours bioleaching.

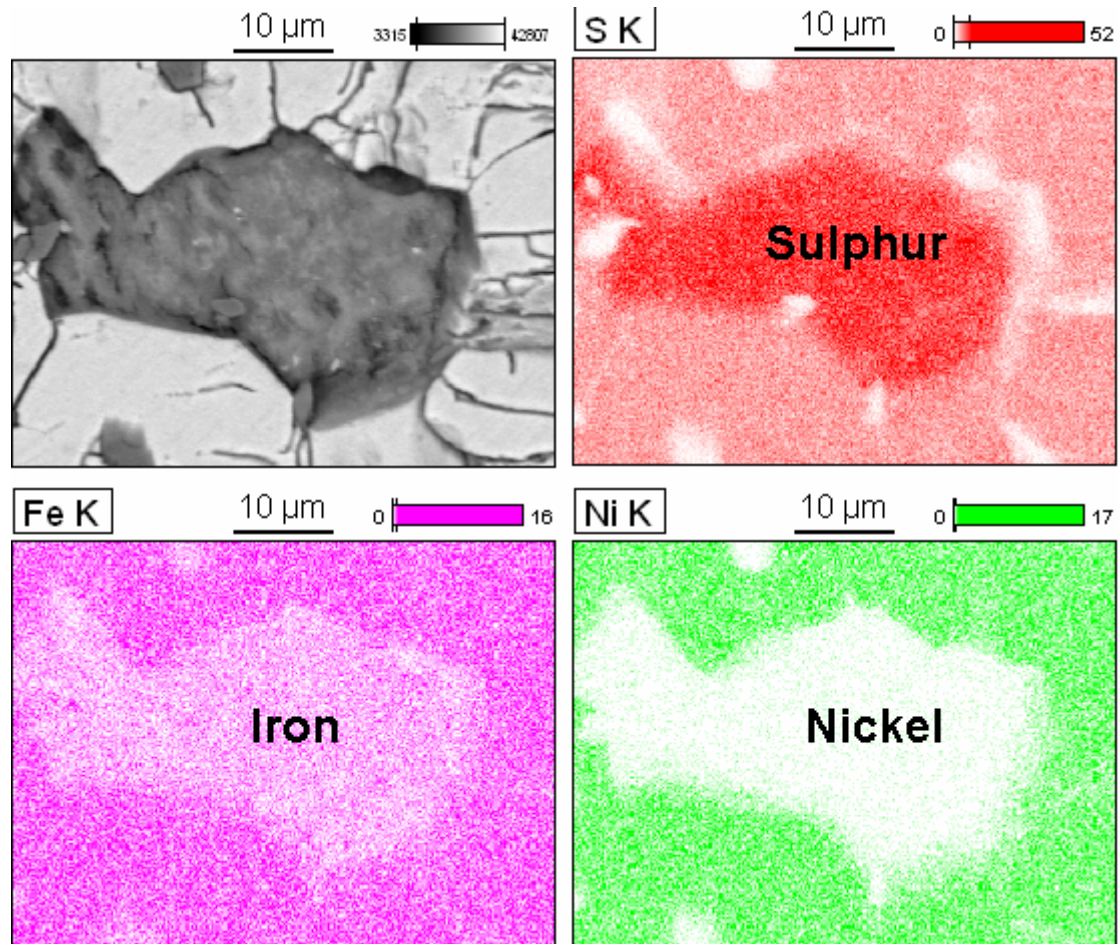


Figure 6.4. Images of a massive nickel sulphide ore after 200 hours leaching showing the association between pentlandite and pyrrhotite. (a) SEM image and X-ray energy dispersive spectra element distribution of (b) sulphur, (c) iron, (d) nickel of the sample surface. No Fe(II) added, pH 1.8, 34°C.

The association between pentlandite and pyrrhotite is presented in Figure 6.4(a). Figures 6.4(b) to 6.4(d) display X-ray energy dispersive spectra of sulphur (figure 6.4(b)), iron (6.4(c)) and nickel (6.4(d)) for the same region depicted in figure 6.4(a). This sample was bioleached in the absence of externally added Fe(II) following the procedure applied to the concentrate. Experiments with iron (II) addition produced substantial jarosite precipitation on the sample surface (especially on pyrrhotite regions) that made the surface analysis difficult. As



expected, iron and sulphur predominate throughout the sample while nickel is shown in the regions where pentlandite is the main phase. The regions with the lowest iron content are associated with the dissolution of pyrrhotite while the strongest sulphur concentration is characterized as elemental sulphur, a reaction product of pyrrhotite dissolution ( Thomas and Jones, 1998; Kuklinskii et al., 2001; Sand et al., 2001;). Figure 6.4 clearly shows no pentlandite attack, as neither sulphur nor corrosion pits are observed, which suggests it is not been leached while pyrrhotite is dissolving i.e. pentlandite is passivated.

The fast pyrrhotite dissolution can be rationalized considering the presence of galvanic interaction between both minerals. Sulphide dissolution processes have always an electrochemical nature due to the semi-conducting properties of these minerals. Consequently during the leaching of mixed sulphides galvanic interactions may occur due to the electrical contact among sulphides phases of different rest potentials. Therefore the mineral with the lower rest potential will dissolve anodically, preferentially to that with higher rest potential (which is cathodically protected). In acid solutions pentlandite rest potential (550mV vs. Ag/AgCl) is higher than that of pyrrhotite (450mV vs. Ag/AgCl) (Mason and Rice, 2002). As a result, for those ores containing only pyrrhotite and pentlandite, pyrrhotite is sacrificed and pentlandite is protected (Lu et al., 2000). i.e. the latter is galvanically protected specially in the initial steps of bioleaching as shown in figure 6.4.

Data presented in figure 6.3 were plotted (figure 6.5) in terms of selectivity of dissolution (equation 6.2) following the approach applied by Silva et al. (2003) so that the galvanic interactions would be clearer. Selectivity for nickel was determined as follows:

$$Selectivity\ for\ Nickel = \frac{Nickel \cdot extracted \cdot (mol)}{Nickel \cdot extracted(mol) + (Iron \cdot py \cdot (mol) - Iron \cdot pe \cdot (mol))} \quad (6.2)$$

where py means pyrrhotite and pe, pentlandite.

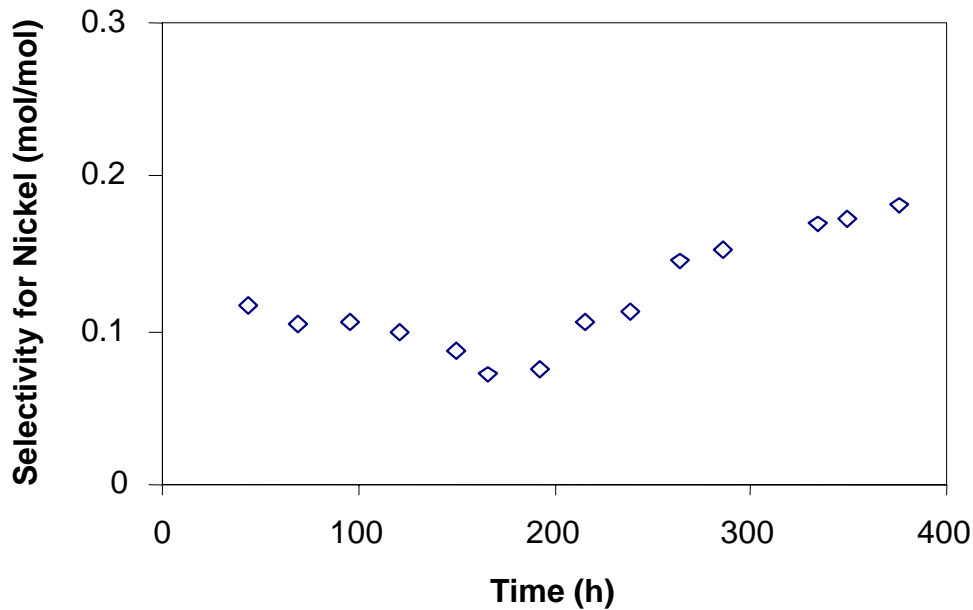


Figure 6.5. Selectivity for nickel during the ferric sulphate leaching of mixed entlandite/pyrrhotite concentrate sample.

It can be noticed from Figure 6.5 that the selectivity for nickel parameter was initially low, and increased for values above 200 hours. This fact suggest that galvanic interactions are present, since the change in the behaviour of the selectivity for nickel curve would not change if the minerals were not in galvanic contact. 200 hours seems to be the limit where the dissolution of pyrrhotite in galvanic contact with pentlandite would stop to protect the later. Unfortunately, the selectivity for nickel curve did not provide meaningful results after 300 hours due to the massive iron precipitation in the bioleaching system.

While pyrrhotite grains are being leached any pentlandite in electrical contact with them would be galvanically protected. Thus, pyrrhotite oxidation will preferentially provide electrons for the reduction of the oxidant i. e. any reduction reaction occurring on the surface of pentlandite would consume electrons produced by pyrrhotite dissolution instead of pentlandite. Therefore it is not expected any attack on pentlandite surfaces while galvanic interactions are important in the bioleaching system. This was already seen for the ore (figure 6.4) and can also be noticed by SEM-EDS analysis of the leaching residue of the concentrate (figure 6.6). These residues were produced from experiments stopped at different times (3 or 5 weeks) and performed at the same experimental conditions of figure 1, but in the presence 5.0g/L Fe(II).

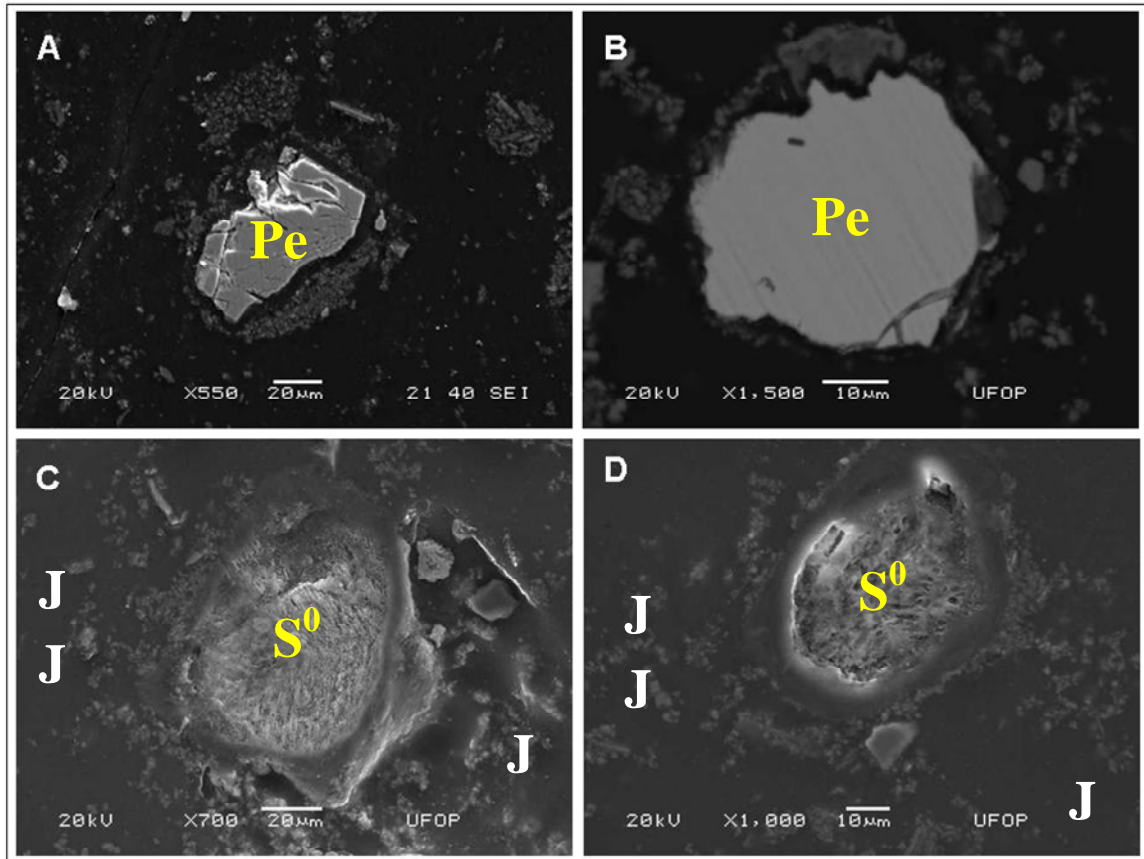


Figure 6.6. SEM images of the residues produced during concentrate bioleaching with mesophiles. (a) pentlandite particle after 3 weeks bioleaching; (b) pentlandite particle after 5 weeks bioleaching; (c) and (d), particles covered with elemental sulphur and jarosite layer (after 5 weeks bioleaching). Experimental conditions 5.0g/L Fe(II) added, pH 1.8, 34oC. Pe: pentlandite, J: jarosite, S<sup>0</sup>: elemental sulphur.

It can be observed that pentlandite particles (figures 6.6(a) and 6.6(b)) appear without any signal of sulphur (a product of its dissolution) whereas elemental sulphur and jarosite (figures 6.6(c) and 6.6(d)) can be supposedly seen on pyrrhotite surface (Santos et al., 2006) as already observed for the massive ore sample (Figure 6.4).

In the later stages of leaching and for those grains that are not galvanically protected pentlandite dissolution would be present. Figures 6.7(a) and 6.7(b) show SEM-EDS images of two pentlandite grains after 3 weeks bioleaching.

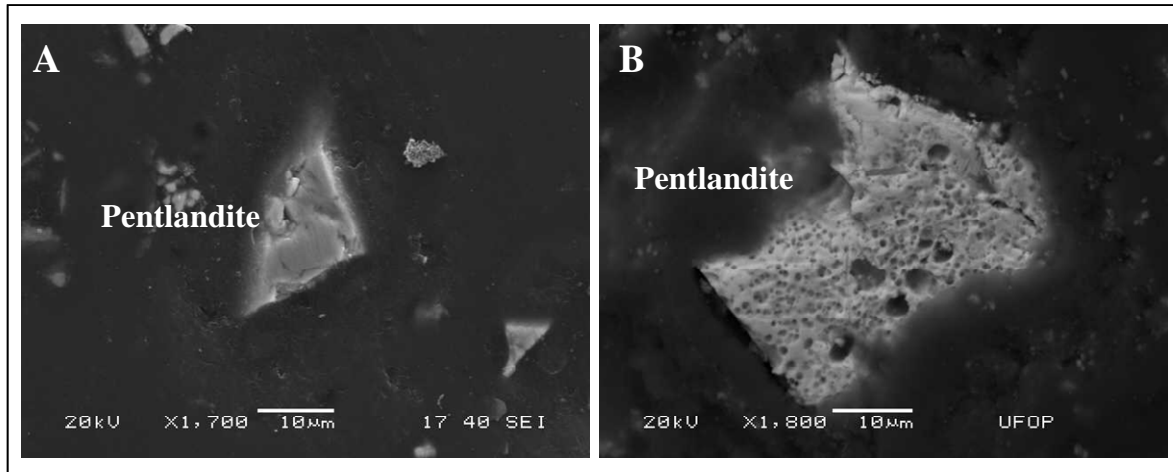


Figure 6.7. SEM images of bioleaching residues produced after 3 weeks. Conditions: 5.0g/L Fe(II) added, pH 1.8, 34°C.

Figure 6.7(a) shows a less reacted particle compared to heavily attacked grain, which shows various corrosion pits (figure 6.7(b)). As already discussed, these different morphologies suggest the action of galvanic interactions in the case of figure 6.7(a). Conversely the attack (corrosion pits) observed throughout figure 6.7(b) indicates that a pyrrhotite grain, unlike that shown in figure 6.7(a), does not galvanically protect this particle. Therefore any dissolution would be observed throughout all particle surfaces as it is actually seen.

During pyrrhotite dissolution iron is dissolved and provides enough substrate for bacterial growth (Rodríguez et al., 2001). Moreover, as elemental sulphur is also produced during pyrrhotite dissolution (figure 4) it could act as a barrier for the diffusion of oxidation products from the mineral surface (Schippers *et al.*, 1996). Therefore another important role of the mesophile bacteria would be sulphide removal enabling the diffusion of oxidation products from pyrrhotite surface and increasing galvanic conversion, as a result. This would especially occur after pyrrhotite consumption and the dropping in the ferrous iron concentration, which would compel the bacteria to oxidize elemental sulphur by the direct mechanism (Berry *et al.*, 1978; Mehta and Murr, 1983). It is proposed that due to of galvanic interactions, the bacteria would act removing elemental sulphur from anodic sites, therefore catalysing the oxidation of the sulphide with the lower open circuit potential. This phenomenon would be observed in any mixed sulphide system as long as elemental sulphur is a product of sulphide oxidation such as those where pyrrhotite is present. Although figure 6 shows elemental sulphur in the leaching residue it must pointed out that it seems to be a minor species since it X-ray

diffraction did not indicate elemental sulphur in the leaching residue (Santos et al., 2006). Furthermore as pentlandite oxidation also produces elemental sulphur the mesophile bacteria studied in the present work would act oxidizing the latter produced during pentlandite dissolution in those conditions where galvanic interactions are not important so that a clean particle would be observed as depicted in figure 6.7(b). These results are consistent with the studies of Zhang and Fang (2005).

An overview of the galvanic interaction between pentlandite and pyrrhotite are schematically presented in figure 6.8.

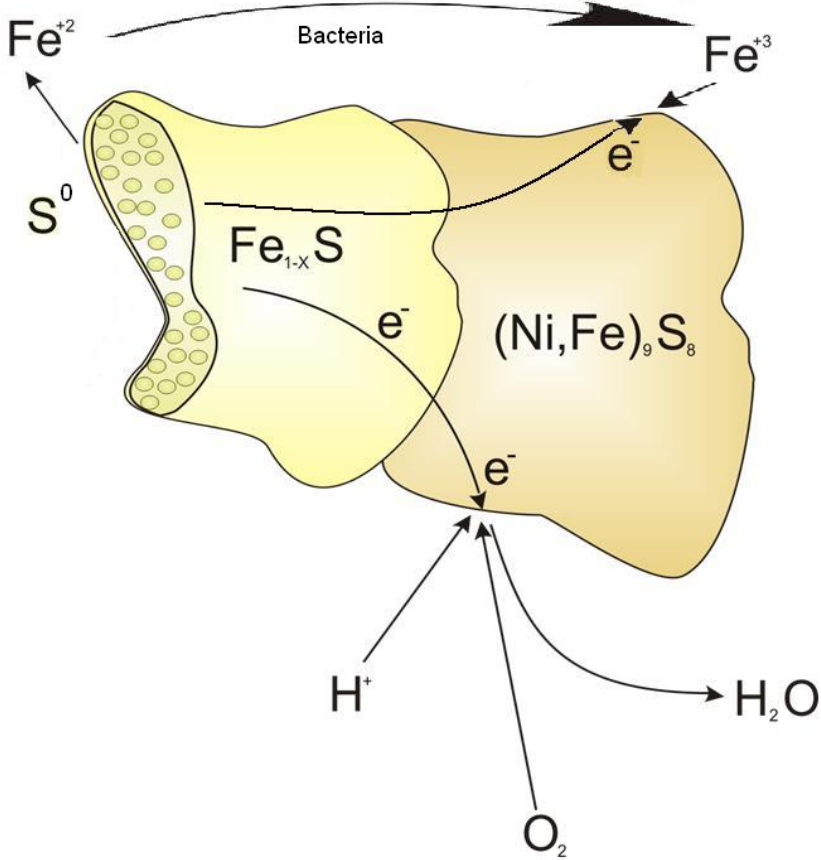
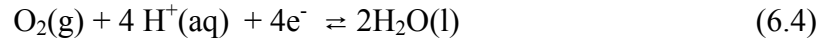


Figure 6.8. Schematic representation of the galvanic interaction of pentlandite and pyrrhotite.

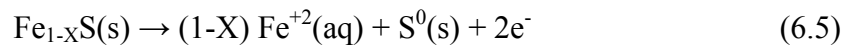
While galvanically protected by pyrrhotite, pentlandite acts only as a site for reduction of Fe(III) or O<sub>2</sub>. Iron (III) reduction on pentlandite surface can be expressed as follows:



Alternatively oxygen could also be reduced, specially in the beginning of the experiment when Fe(III) concentration is low:



Meanwhile pyrrhotite acts as anodic site. Anodic dissolution of pyrrhotite can be expressed as follows:



Summarizing when pentlandite is in galvanic contact with pyrrhotite the former would remain protected because it would act only as a cathodic site and as pyrrhotite would be oxidized, elemental sulphur would no be expected in pentlandite surfaces. Conversely, some isolated pentlandite particles were not protected, thus elemental sulphur and pits of corrosion would appear (Zhang and Fang, 2005). In both situations, any elemental sulphur could continually be removed since the mesophilic bacteria studied in the present work is able to oxidize the latter. Furthermore, as pentlandite usually occurs associated with either pyrrhotite or chalcopyrite (Kelebek and Tukul, 1999; Maurice and Hawk, 1999) galvanic interactions would be expected during pentlandite dissolution. These galvanic interactions would always retard pentlandite dissolution due to its larger open circuit potential compared to pyrrhotite and chalcopyrite. As a result pentlandite ores would be better leached by heap leaching i. e. in hydrometallurgical operations where residence times are not of concern. Moreover, as elemental sulphur is an oxidation product of bioleaching, the system should contain sulphur-oxidizing bacteria, which would leach elemental sulphur. A successful bioleaching process to treat nickel sulphides should therefore consider galvanic interactions amongst the different sulphide present in the ore since it plays a key role during sulphide dissolution.

## 6.4. Conclusions

This work has shown that galvanic interaction is likely to be present during pentlandite bioleaching due to the complex nature of its ores and concentrates. While pyrrhotite dissolution occurs pentlandite is galvanically protected due to its higher open circuit potential.

Furthermore pyrrhotite leaching in the beginning of the experiment provides ferrous iron as a substrate for bacterial growth. Therefore external Fe(II) addition is not required for bioleaching of such mixed sulphides. Pyrrhotite oxidation also produces elemental sulphur, which is biologically oxidized by the bacteria after iron precipitation. The removal of elemental sulphur speeds up pyrrhotite dissolution, as the barrier for the transport of oxidation product is no longer present. Sulphur oxidizing bacteria are therefore required for the successful bioleaching of nickel sulphides.

## 6.5. Acknowledgements

The financial support for this work from “FINACIADORA DE ESTUDOS E PROJETOS – FINEP” and “Instituto do Milênio Água e Mineração” and Votorantim Metais is gratefully appreciated. The “Conselho Nacional de Pesquisas - CNPq scholarship to L. R. G. Santos is also acknowledged.

## 6.6. References

- Boon, M. (2001). *Theoretical and experimental methods in the modeling of bio-oxidation kinetics of sulphide minerals*. Delft. Technische Universiteit Delft. PhD Thesis. 442 pp.
- Daman, D., Leão, V. A., Silva, C. A. e Gomes, F. J. *Biolixiviação de esfalerita brasileira por Acidithiobacillus sp.* In: *XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*. Baltar, C. A. M., Oliveira, J. C. S. e Barbosa, J. P. (eds.), 2002. Recife, Brazil. *Anais*. 2002, v. 02, pp.76-82. In Portuguese.
- Fower, T. A e Crundwell, F. K. Leaching of zinc sulphide by *Thiobacillus ferrooxidans*: Bacterial oxidation of the sulphur product layer increases the rates of zinc sulphide dissolution at high concentrations of ferrous iron. *Applied and environmental microbiology*, v. 65,n. 12, p. 5285-5292, 1999.
- Garcia Jr., O. (1991). *Lixiviação de Metais por bactérias*, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).
- Gómez, E., Blázquez, M. L. e Ballester, A. Bioleaching of a spanish complex sulphide ore bulk concentrate. *Minerals Engineering*, v. 12, p. 93-106, 1999.

- Lacey, D. T. e Lawson, F. Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. ***Biotechnology and Bioengineering***, v. 12, p. 29-50, 1970.
- Mason, L. J. e Rise, N. M. The adaptation of *Thiobacillus ferrooxidans* for the treatment of nickel-iron sulphide concentrates. ***Minerals Engineering***, v. 12, p. 795-808, 2002.
- McIntosh, J. M. e Groat, L. A. (1997). *Biological-mineralogical interactions*. Mineralogical association of Canada, Short course series. Ottawa.
- Miller, D. M., Dew, D. W., Norton, A. E., Cole, P. M. e Benetis, G. *The BioNIC process: description of the process and presentation of pilot plant results*. In: *Nickel –Cobalt 97 Hydrometallurgy and Refining of Nickel and Cobalt*. Cooper, W. C. e Mihaylov, I. (eds), 1997. ***Anais***. CIM. 1997, v. I, pp. 97-110.
- Rodríguez, Y., Ballester, A., Blásquez, M. L., Gozález, F. e Muñoz, J. A. *Basic studies on biololeaching of chalcopyrite sphalerite and pyrite*. In: *International Biohydrometallurgy Symposium*. Cimininelli, V. S. T. e Garcia Jr., O. (eds.), 2001. Ouro Preto, Brazil. ***Anais.***, Elsevier. 2001, v. A, pp. 125-138.
- Sand, W., Gehrke, T., Gorg Jozsa, P. e Schippers, A. (Bio)chemistry of bacterial leaching – direct vs. indirect bioleaching. ***Hydrometallurgy***, v. 59, n. 02-03, p. 159-175, 2001
- Santos, L. R. G., Barbosa, A. F., Souza, A. D. Leão, V. A. Bioleaching of a complex nickel-iron sulphide concentrate by mesophile bacteria. ***Minerals Engineering***, v., 2006.
- Schippers, A. e Sand, W. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur. ***Applies and Environmental Microbiology***, v. 65, n. 1, 319-321, 1999.
- Witne, J. Y. e Phillips, C. V. Bioleaching of Ok Tedi copper concentrate in oxygen- and carbon dioxide- enriched air. ***Minerals engineering***, v. 14,n. 1, p. 25-48, 2001.
- Zhang, G. J. e Fang, Z. H. The contribution of direct and indirect actions in bioleaching of pentlandite. ***Hydrometallurgy***, v. 80, p. 59-66, 2005.



## Capítulo 7: Considerações finais

Dentro do escopo deste trabalho pode-se concluir que:

A biolixiviação pode ser uma alternativa viável ao processamento de sulfetos complexos de ferro e níquel, uma vez que percentuais de extração de até 70% foram obtidos nos ensaios realizados.

O pH possui pequena influência nos percentuais de extração obtidos, sendo o valor ideal em torno de 2,0. Sua influência parece estar ligada principalmente ao controle da formação de jarosita que reduz a concentração de Fe(III) e a população bacteriana. Além disto, menores valores de pH levam a maior quantidade de ferro em solução sem, contudo produzir maior extração de níquel. Este fato corrobora a observação de que a adição inicial de Fe(II) no sistema não afetou a dissolução do níquel, dentro da faixa estudada. Isto se deve ao fato de a pirrotita se dissolver rapidamente, liberando Fe(II), necessário para o crescimento dos microrganismos.

Percentuais de sólidos de até 10% podem ser praticados, sem apresentarem diferenças significativas na extração de níquel. Os resultados sugerem que a presença de elevados teores de sólidos comprometem pouco a transferência gasosa, sendo a biolixiviação do sulfeto controlada pela disponibilidade de dióxido de carbono no sistema.

Interações galvânicas são observadas para este tipo de sulfeto complexo, sendo que estas interações agem retardando a dissolução da pentlandita. Durante o processo de dissolução deste sulfetos, quantidades significativas de enxofre são formadas na superfície da pirrotita devido, sobretudo a presença destas interações. Desta forma, a dissolução da pentlandita é retardada, pois é necessário que toda pirrotita associada à mesma seja dissolvida. A formação do enxofre elementar sobre a superfície da pirrotita diminui a velocidade de dissolução da mesma. Os microrganismos mesófilos foram capazes de dissolver o enxofre elementar catalizando a dissolução da pirrotita, o que torna este tipo de tecnologia atraente para o caso de

concentrados e minérios de baixo teor. A implicação prática deste fato é que bactérias capazes de oxidar enxofre elementar devem estar presentes durante a biolixiviação deste tipo de concentrado.

Pode-se assim resumir as implicações dos efeitos exibido pelas variáveis adição inicial de Fe(II) e pH, na prática industrial: para um projeto de biolixiviação de sulfetos complexos de níquel deve-se adotar valores de pH em torno de 2,0, sem a necessidade da adição inicial de Fe(II). Com isso, garante-se um pH ótimo em que é possível dissolver a pirrotita e abastecer o meio com Fe(II), e ao mesmo tempo controla-se a excessiva formação de jarosita, e por conseguinte a remoção de Fe(III) e microrganismos do sistema.

A aplicação industrial da biolixiviação de concentrados sulfetados complexos de níquel e ferro pode, a princípio, ser realizado em tanques ou pilhas. Todavia, o retardamento da dissolução da pentlandita devido à presença de interações galvânicas associado ao fato de a pentlandita se tratar de um sulfeto refratário, implica que elevados tempos de residência devem ser aplicados na biolixiviação em tanques. Esta observação corrobora o observado no processo bioNic<sup>TM</sup>, no qual tempos de residência superiores a 240 horas são empregados. Desta forma, sugere-se que a biolixiviação de concentrados sulfetados complexos de níquel e ferro pode na verdade ser empregada como uma etapa de pré-tratamento do concentrado, onde a pirrotita é dissolvida. Em seguida, o concentrado seria na lixiviado quimicamente. Outra possibilidade a ser considerada, a partir dos resultados deste trabalho é a biolixiviação em pilhas de concentrados complexos de baixo teor.

## Capítulo 8: Sugestão para trabalhos futuros

- ✓ Realizar ensaios eletroquímicos de dissolução anódica do minério em vários potenciais de corrosão para avaliar o comportamento galvânico da pirrotita e da pentlandita, visando desta forma comprovar proteção galvânica da pentlandita pela pirrotita
  
- ✓ Realizar ensaios de lixiviação química do concentrado antes e após 200 horas de biolixiviação, para verificar se há ganho cinético quando a pirrotita é removida.
  
- ✓ Comparar a cinética de dissolução do concentrado, utilizando culturas puras de microrganismos oxidantes de enxofre e de Fe(II), para confirmar o ganho cinético na dissolução do concentrado, pela presença de microrganismos oxidantes do enxofre.
  
- ✓ Estudar a biolixiviação do minério e do concentrado em coluna.