

Desenvolvimento de um processo de extração de níquel e cobalto em biorreator

Development of a nickel and cobalt extraction process in bioreactor

Ana Carolina de Oliveira Santana
Bolsista PCI-DC, Biotecnologista, M.Sc.

Ellen Cristine Giese
Supervisora, Química, D.Sc.

Resumo

O aumento da demanda por níquel (Ni) e cobalto (Co), impulsionado pelo crescimento do mercado de eletroeletrônicos, tem estimulado a indústria mineral a busca constante por tecnologias viáveis de extração, principalmente a partir de depósitos anteriormente considerados marginais. À vista disso, o presente projeto encara o desafio de desenvolver um processo de extração de Ni e Co mediado por microrganismos heterotróficos, a partir de minério laterítico, como rota alternativa aos processos hidrometalúrgicos convencionais. Em geral, a biolixiviação fundamenta-se na atividade metabólica dos microrganismos, que em resposta aos fatores ambientais, promovem a biossolubilização metálica através da geração biológica de ácidos *in situ*. Assim, ao desenvolver um processo de extração mediado por fungos filamentosos, se faz necessário avaliar os parâmetros físico-químicos e nutricionais que regem a biolixiviação. Portanto, o objetivo deste trabalho é realizar ensaios de biolixiviação, a fim de selecionar a condição físico-química e nutricional ideal para o crescimento fúngico, de forma a obter um processo viável de extração de minerais estratégicos com o uso de biorreatores.

Palavras chave: Biolixiviação; lateritas; microrganismos; fungos, ácidos orgânicos.

Abstract

The increased demand for nickel and cobalt, driven by the growth of the electronics market, has stimulated the mineral industry to constantly search for viable extraction technologies, especially from deposits previously considered marginal. Therefore the present project faces the challenge of developing a Ni and Co extraction process mediated by heterotrophic microorganisms, from lateritic ore, as an alternative route to conventional hydrometallurgical processes. In general, bioleaching is based on metabolic activity of microorganisms which in response to environmental factors promote metal biosolubilization through the biological acids generation *in situ*. When developing an extraction process mediated by filamentous fungi, it is necessary to evaluate the physicochemical and nutritional parameters that govern bioleaching. Therefore, the main objective of this study is to perform bioleaching tests to select the optimal physicochemical and nutritional conditions for fungal growth, to obtain a viable extraction process of strategic minerals using bioreactors.

Key words: Bioleaching; laterites; microorganisms; fungi; organic acids.

1. Introdução

O Brasil possui grande potencial mineral graças a sua extensão territorial e a grande diversidade de depósitos minerais e geológicos existentes. Todavia, no tocante a ocorrência de níquel e cobalto em solo brasileiro destaca-se que a maior parte de suas reservas provém de minérios lateríticos. Por conseguinte, se faz necessário o desenvolvimento de processos que demandem menores custos de investimentos operacionais, a fim de que a extração de Ni e Co de minérios de baixos teores seja economicamente atraente e ambientalmente viável (GIESE, 2019; NASCIMENTO e SOARES, 2019).

Portanto, uma alternativa que já vem sendo empregada na recuperação de metais a partir de minérios de baixo teor é o processamento biotecnológico de minérios, baseado no uso de microrganismos e seus metabólitos, processo denominado biolixiviação. Esta técnica é um método biohidrometalúrgico de dissolução metálica que ocorre pela ação de microrganismos capazes de produzir agentes oxidantes que interagem com a superfície mineral (SANTOS *et al.*, 2016; GIESE, 2019).

Nesse cenário, a utilização de fungos filamentosos na extração de metais a partir de minerais não-sulfetados tem sido intensificada devido a sua capacidade em produzir diversos metabólitos que interagem e degradam compostos químicos, como os ácidos orgânicos, bem como a sua habilidade de tolerar ambientes que seriam considerados inóspitos a outros organismos. Isto posto, vale ressaltar que o processo de biolixiviação também pode ser definido como o resultado direto de fenômenos de mobilização metálica gerado por respostas morfofisiológicas dos microrganismos frente a variações físico-químicas ambientais (GADD, 2007).

Assim, uma vez que as espécies fúngicas produzem e excretam ácidos orgânicos em resposta as variações ambientais, a desprotonação de tais compostos atua na conversão das espécies metálicas insolúveis, que estão retidas em na estrutura cristalina ou adsorvidas na superfície mineral, em formas solúveis a partir de processos químicos conhecidos como acidólise e complexação (BAHALOO-HOREH; MOUSAVI e BANIASADI, 2018).

De acordo com as informações anteriores, destaca-se que o estudo da natureza fisiológica e bioquímica dos processos biohidrometalúrgicos é de suma importância para o delineamento tecnológico dos parâmetros envolvidos na biossolubilização de Ni e Co de minérios lateríticos. Por conseguinte, o presente projeto propõe-se avaliar como os parâmetros físico-químicos e nutricionais do meio influenciam a eficiência da extração de valores metálicos, conduzidos por fungos filamentosos e seus metabólitos, de forma a obter um bioprocessos viável em biorreatores.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Avaliar o potencial de microrganismos heterotróficos na biossolubilização de lateritas visando a determinação de parâmetros necessários para o desenvolvimento de um processo biohidrometalúrgico em escala semi-piloto para a bioextração de níquel e cobalto.

2.2. Objetivos específicos

- Ajustar os parâmetros físico-químicos e nutricionais necessários ao crescimento e desenvolvimento microbiano;
- Analisar qualitativamente e quantitativamente a produção biológica de ácidos orgânicos através da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE);
- Analisar quantitativamente as espécies metálicas solubilizadas em solução por Espectrometria de Absorção Atômica.

3. Material e Métodos

3.1. Minério

Este projeto utiliza minério de níquel laterítico proveniente da Mina de Barro Alto, localizada no município de Goianésia, GO. Após as etapas de britagem, moagem e homogeneização, foram feitas a classificação granulométrica e a caracterização química da amostra (MOUTINHO e NEUMANN, 2020).

3.2. Microrganismos Heterotróficos

O projeto dispõe de quatro cepas do fungo filamentosso *Penicillium simplicissimum*, identificadas como 25, 26, 50 e 61. Estas foram gentilmente cedidas pelo Instituto Federal de Geociências e Recursos Naturais (BGR), Hannover, Alemanha. As cepas fúngicas são mantidas e cultivadas em placas de Petri contendo meio de cultivo Agar Batata Dextrose [infusão de batata (200 g.L⁻¹), glicose (20 g.L⁻¹) e ágar (17g.L⁻¹)], incubadas por 5 dias à 28°C. Posteriormente, os meios de cultivos são armazenados em câmara fria a aproximadamente 4°C.

3.3. Ensaios de biolixiviação em frascos agitados

Ajuste dos parâmetros físico-químicos e nutricionais

Após a realização de testes preliminares para a seleção da cepa que melhor se adequa a solubilização de metais provenientes de minério laterítico de níquel, estão sendo realizados ensaios biolixiatiivos em frascos agitados, a fim de selecionar a condição físico-química e nutricional ideal que induza a máxima eficiência de extração de Ni e Co, através da produção e excreção de metabólitos fúngicos lixivantes, como os ácidos orgânicos.

A avaliação dos resultados preliminares obtidos da extração de níquel (Ni), silício (Si), cobalto (Co), alumínio (Al), ferro (Fe), magnésio (Mg) e cromo (Cr), após 5, 7 e 14 dias de ensaio das quatro cepas (23, 25, 50 e 61) do fungo filamentosso *Penicillium simplicissimum*, demonstrou que a cepa 50 se destacou em relação as demais na solubilização destes metais (NASCIMENTO; SANTANA e GIESE, 2021).

Portanto, uma vez selecionada a cepa fúngica a ser utilizada, foram delineados os ensaios de biolixiviação utilizando-se um planejamento experimental fatorial completo tipo 2^K, contendo quatro variáveis e dois níveis.

Assim, estão sendo realizados 16 ensaios e mais 4 ensaios no ponto central, totalizando 20 ensaios.

As variáveis estudadas e seus respectivos níveis são:

- x_1 = tempo de experimento (10 e 20 dias);
- x_2 = relação minério/solução (1 e 5 m/v %);
- x_3 = concentração de glicose (5 e 20 g.L⁻¹);
- x_4 = pH (4 e 7).

A Matriz expandida do planejamento experimental empregado está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Matriz expandida do planejamento experimental 2⁴= 16 ensaios.

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
1	10 (-1)	1 (-1)	5 (-1)	4 (-1)
2	20 (1)	1 (-1)	5 (-1)	4 (-1)
3	10 (-1)	5 (1)	5 (-1)	4 (-1)
4	20 (1)	5 (1)	5 (-1)	4 (-1)
5	10 (-1)	1 (-1)	20 (1)	4 (-1)
6	20 (1)	1 (-1)	20 (1)	4 (-1)
7	10 (-1)	5 (1)	20 (1)	4 (-1)
8	20 (1)	5 (1)	20 (1)	4 (-1)
9	10 (-1)	1 (-1)	5 (-1)	7 (1)
10	20 (1)	1 (-1)	5 (-1)	7 (1)
11	10 (-1)	5 (1)	5 (-1)	7 (1)
12	20 (1)	5 (1)	5 (-1)	7 (1)
13	10 (-1)	1 (-1)	20 (1)	7 (1)
14	20 (1)	1 (-1)	20 (1)	7 (1)
15	10 (-1)	5 (1)	20 (1)	7 (1)
16	20 (1)	5 (1)	20 (1)	7 (1)
17 (C)	15 (0)	2,5 (0)	12,5 (0)	5,5 (0)
18 (C)	15 (0)	2,5 (0)	12,5 (0)	5,5 (0)
19 (C)	15 (0)	2,5 (0)	12,5 (0)	5,5 (0)
20 (C)	15 (0)	2,5 (0)	12,5 (0)	5,5 (0)

Nota: os valores entre parênteses indicam os níveis do planejamento experimental.

Todos os ensaios estão sendo conduzidos em frascos *Erlenmeyers* com capacidade de 250 mL, contendo 100 mL de meio Czapek (glicose (X₃); NaNO₃: 3g.L⁻¹; MgSO₄.7H₂O: 0,5g.L⁻¹; K₂HPO₄: 1,0g.L⁻¹; KCl: 0,5 g.L⁻¹; FeSO₄.7H₂O: 0,01g.L⁻¹). Os frascos contendo o minério de níquel laterítico e meio de cultivo foram incubados a 30 °C e mantidos sob agitação constante a 150 rpm. Ademais, todos os ensaios são feitos em duplicatas e comparados com um ensaio controle sem adição de inóculo (controle abiótico) para assegurar o controle de qualidade do experimento.

Para a realização das análises quantitativas, tanto dos metais lixiviados como dos ácidos orgânicos produzidos pelo fungo, são retiradas alíquotas de 50 ml ao final do experimento, que são centrifugadas e filtradas. Deste

modo, os ácidos orgânicos produzidos em cada ensaio serão analisados através da técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), e a determinação da concentração final dos valores metálicos solubilizados em solução é realizada através de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS). Por fim, os parâmetros físico-químicos e nutricionais pertinentes a cada grupo de ensaio serão avaliados estatisticamente e otimizados utilizando-se delineamento estatístico. Assim, a partir dos ensaios em bancada, um modelo de processo biohidrometalúrgico adequado para a extração de Ni e Co será avaliado em escala *semi-piloto* em colunas.

4. Resultados e Discussão

Até o presente momento, foram realizados os 20 ensaios referentes ao controle abiótico (sem adição de inóculo), enquanto os ensaios inoculados com o fungo *P. simplicissimum* encontram-se em andamento. O resultado da concentração dos metais solubilizados nos ensaios controle encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2. Resultado dos metais solubilizados nos ensaios sem adição de inóculo, expressos em mg.L⁻¹.

Sem inóculo	Ni	Co	Fe	Mg	Si
1	1,40	0,09	0,02	59,50	20,05
2	0,77	0,11	0,31	26,30	17,95
3	0,70	<LD	<LD	73,25	8,10
4	0,23	0,01	0,085	54,15	29,55
5	2,61	0,75	0,28	55,50	17,30
6	1,30	0,33	0,16	4,90	12,55
7	4,71	0,62	1,20	79,35	24,20
8	1,60	0,45	0,24	31,00	21,00
9	0,03	<LD	<LD	34,85	3,90
10	0,002	0,01	0,06	11,40	14,20
11	2,51	0,27	0,08	48,40	5,90
12	0,065	0,08	0,06	17,10	14,40
13	0,10	<LD	<LD	34,40	7,15
14	0,63	0,55	0,16	1,95	7,65
15	2,95	0,39	0,65	47,45	16,60
16	0,16	0,01	0,06	26,55	15,85
17	0,56	0,01	0,12	46,70	11,90
18	1,30	0,11	0,14	6,10	4,50
19	0,48	0,01	0,42	51,50	15,50
20	1,00	0,26	0,28	3,00	1,70

Vale ressaltar que a realização dos ensaios de controle abiótico tem a finalidade não só de avaliar a presença de contaminação em partes específicas do procedimento experimental, mas também de verificar a interferência dos parâmetros testados na resposta analítica (solubilização dos metais em questão). Logo, o resultado apresentado acima será correlacionado ao resultado dos ensaios inoculados que se encontram em andamento.

De modo geral, em todos os sistemas ambientais, o estabelecimento microbiano é constantemente afetado por variações físico-químicas, tais como temperatura, intensidade luminosa, umidade, acidez, disponibilidade de oxigênio/dióxido de carbono e de nutrientes. Nesse ínterim, os fungos filamentosos são dotados de mecanismos fisiológicos que interagem com tais variações, permitindo a sua sobrevivência. Por isso, quando os fungos estão imersos em ambientes com alta carga mineral, como é o caso dos ensaios de biolixiviação, são capazes de induzirem respostas metabólicas de forma a influenciar a especiação, a mobilidade e a toxicidade das espécies

metálicas, por meio da produção e excreção de ácidos orgânicos. Ou seja, quando em contato com o minério e ao utilizarem glicose como fonte de energia, os fungos produzem e excretam metabólitos orgânicos que promovem a solubilização de metais através de mecanismos síncronos de complexação metálica e ataque ácido por meio de prótons (H⁺).

Assim, tendo em vista que os fatores físico-químicos e nutricionais do meio influenciam a produção de ácidos orgânicos, e que estes ocasionam a solubilização metálica, o presente projeto se propõe avaliar quais conjuntos de fatores são os ideais para a biolixiviação de minério laterítico de níquel, de modo a desenvolver um processo de extração de níquel e cobalto.

5. Conclusão

Graças a sua capacidade em ceder prótons (H⁺) e ânions carboxilatos, os ácidos orgânicos se destacam como excelentes agentes lixiviantes. Portanto, o presente trabalho ressalta a importância da produção fúngica de ácidos orgânicos utilizada em processos biolixiviativos frente aos métodos tradicionais hidrometalúrgicos, como uma abordagem industrial promissora para a obtenção de produtos metálicos a partir de depósitos de baixos teores. Assim, com o desenvolvimento do presente projeto espera-se avaliar os parâmetros envolvidos na biossolubilização de lateritas com o uso de microrganismos heterotróficos para a obtenção de um processo viável de biolixiviação de níquel e cobalto.

6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida; ao CETEM pela oportunidade; à D.Sc. Ellen Giese pela supervisão; ao D.Sc. Manuel Carneiro pela orientação nas análises cromatográficas; aos amigos de trabalho por todo o conhecimento compartilhado; e aos demais profissionais do Centro que auxiliam nas etapas de preparação e caracterização das amostras.

7. Referências Bibliográficas

BAHALOO-HOREH, N.; MOUSAVI, S.M.; BANIASAD, M. Use of adapted metal tolerant *Aspergillus niger* to enhance bioleaching efficiency of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries. **Journal of Cleaner Production**. v. 197, p. 1546-1557, 2018.

GADD, G.M. Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation. **Mycological Research**. v. 111, n. 1, p. 3-49, 2007.

GIESE, E.C. Inovações tecnológicas na biomineração de minérios lateríticos de níquel e cobalto. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 16, n. 4, p. 558-566, 2019.

MOUTINHO, V. F.; NEUMANN, R. Cobalto como subproduto de minérios de níquel lateríticos: mineralogia detalhada e caracterização tecnológica. In: **Jornada do Programa de Capacitação Interna do CETEM**, 9. Rio de Janeiro, Anais. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2020.

NASCIMENTO, M.; SOARES, P.S M. Cobalto no Brasil: metalurgia extrativa, ocorrências e projetos. **Série Estudos e Documentos (100)**. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2019, p.35.

NASCIMENTO, L. N.; SANTANA, A.C.O.; GIESE, E.C. Seleção de uma cepa de *Penicillium simplicissimum* para a biolixiviação de níquel e cobalto. In: **XXIX Jornada de Iniciação Científica e V Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação**. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI), 2021.

SANTOS, R. L.; NASCIMENTO, M.; RIZZO, A.C.; CUNHA, C.D. Metalurgia Extrativa. In: MELFI, A.J. et al. **Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios**. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 2016, p. 420