

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

Process development for the extraction of nickel and cobalt in a bioreactor

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

Ellen Cristine Giese
Supervisora, Química, D.Sc.

Resumo

Com o esgotamento contínuo de minérios de sulfeto de níquel de alto teor, faz-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para a recuperação deste metal a partir dos minérios lateríticos de baixo teor. O uso de microrganismos capazes de solubilizar metais a partir de minérios de baixo teor através da geração biológica de ácidos *in situ* é uma alternativa interessante e que já vem sendo empregada no bioprocessamento de metais a partir de depósitos sulfetados e na recuperação de rejeitos metálicos. Neste sentido, este projeto procura combinar a biotecnologia à hidrometalurgia extrativa, no desenvolvimento de um processo de biolixiviação como uma rota alternativa de extração de Ni e Co a partir de minério de níquel laterítico. Assim, com o desenvolvimento do presente projeto espera-se avaliar os parâmetros envolvidos na biossolubilização de lateritas com o uso de micro-organismos heterotróficos, bem como analisar a produção biológica dos ácidos orgânicos, de forma a obter um processo viável de biolixiviação de minerais estratégicos com o uso de biorreatores.

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

Abstract

With the continuous depletion of high-grade nickel sulphide ores, it is necessary to develop new technologies for recovery of this metal from low-grade laterite ores. The use of microorganisms capable of solubilizing metals from low-grade ores through *in situ* biological acid generation is an interesting alternative that has already been employed in the bioprocessing of metals from sulphide deposits and in the recovery of metallic tailings. In this sense, this project seeks to combine biotechnology with extractive hydrometallurgy, in the development of a bioleaching process as an alternative route of Ni and Co extraction from lateritic nickel ore. Thus, this project is dedicated to improving the extraction of Ni and Co from laterites, seeking the best use of mineral resources through technology that maximizes the recovery of products and by-products, minimizing the generation of waste and energy consumption. The following project intends to evaluate the parameters in laterites biosolubilization with the use of heterotrophic microorganisms, as well analyze organic acids production, in order to obtain a viable bioleaching process with the use of bioreactors.

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

1. Introdução

Tendo em vista, a crescente demanda por metais valiosos e minerais estratégicos a extração de metais a partir de depósitos de minérios de baixos teores (inferiores a 1%), bem como de resíduos sólidos derivados de atividades industriais e mineradoras, tem sido justificada uma vez que muitas reservas minerais estão se tornando progressivamente (GIESE, 2019a; SRICHANDAN et al., 2019). Nesse ínterim, com o avanço recente da indústria do aço e de eletroeletrônicos, a utilização de níquel e cobalto tem se destacado no mercado mundial, devido a maleabilidade e boa resistência à oxidação e à corrosão, intrínseca a esses metais (FONTE-BOA, 2018).

Apesar dos minerais sulfídicos apresentarem altos teores de níquel, seus depósitos representam apenas 20% de todas as reservas niquelíferas mundiais, sendo os 80% restantes constituídos por depósitos lateríticos (BEHERA & MULABA-BAFUBIANDI, 2015). Vale destacar que no território brasileiro há várias ocorrências de níquel e cobalto, sendo este último associado a depósitos de níquel e cobre (NASCIMENTO & SOARES, 2019). Contudo, a maior parte das reservas nacionais de níquel provém de minérios lateríticos e estas se concentram em sua maior parte no Estado de Goiás, seguido do Pará, Piauí, Bahia, Minas Gerais e São Paulo (SILVA, 2009; FONTE-BOA, 2018;).

No Brasil, somente no ano de 2018 foram beneficiados e comercializados 229 mil toneladas de níquel advindos dos Estados de Goiás e Pará (ANM, 2020), enquanto a produção de cobalto metálico foi paralisada no ano de 2016. Portanto, considerando-se a exaustão que assombra o futuro da mineração e a complexidade pertinente ao processamento de minerais lateríticos, é de suma importância o desenvolvimento de processos de extração que sejam economicamente viáveis e ambientalmente sustentáveis.

Deve-se notar que apesar da eficácia inerente aos processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos utilizados na extração, separação e recuperação de bens metálicos, tais operações estão atreladas a altos custos de produção, grande dispêndio de água e energia, bem como a geração de grandes volumes de resíduos tóxicos, tais como emissões de dióxido de enxofre (SO₂) e rejeitos químicos (SANTOS et al., 2016). Além disso, o baixo teor de níquel associado aos minérios lateríticos, bem como sua mineralogia complexa, não justificam o uso de operações tradicionais em favor de sua extração. Nessa conjuntura, o processamento mineral a partir de uma abordagem biotecnológica surge como uma alternativa economicamente viável e biologicamente segura, frente aos métodos físico-químicos tradicionalmente empregados na Hidrometalurgia (BEHERA & MULABA-BAFUBIANDI, 2015; GIESE, 2019b; KUMAR & YAASHIKAA, 2020).

Os microrganismos são capazes de interagir com seu habitat influenciando diretamente a especiação de metais, de modo a regular sua toxicidade e sua mobilidade biogeoquímica (GADD, 2010). Assim, os processos biohidrometalúrgicos se baseiam na atividade metabólica dos seres diminutos e nas suas propriedades oxidativas e solubilizantes para a obtenção de metais solúveis e extraíveis em fase aquosa (ANJUM et al., 2009; GIESE; MAGALHÃES & EGLER, 2016; GIESE; XAVIER & LINS, 2018). Nos últimos anos, vários projetos visando a extração de cobre, cobalto e níquel de minérios de sulfeto de baixo teor vêm sendo descritas

(CANCHO et al., 2007; GENTINA & ACEVEDO, 2013, 2016; NGULUBE, 2016; CRUZ et al., 2017), no entanto, poucos projetos têm sido apresentados abordando a recuperação desses metais valiosos a partir de minérios lateríticos.

Nesse contexto, os fungos filamentosos e seus subprodutos vem se destacado como bons agentes biolixivantes na extração de metais a partir de minerais não-sulfetados, e isto se deve à facilidade de cultivo e boa adaptação a altas concentrações de metais (GADD, 2007). Desse modo, a extração de níquel e cobalto de minerais lateríticos geralmente é assistida por microrganismos heterotróficos, sob condições aeróbicas e na presença de uma fonte de carbono necessária ao crescimento e suprimento energético (SKULA; BEHERA & PRADHAN, 2014; BEHERA & MULABA-BAFUBIANDI, 2015). Ao utilizarem carbono orgânico como fonte de energia, os fungos produzem e excretam metabólitos orgânicos e inorgânicos que interagem com a matriz mineral possibilitando a solubilização de metais (MANAHAN, 2013; WATLING, 2016; BAHALOO-HOREH; MOUSAVI & BANIASADI, 2018).

À medida que os fungos produzem e excretam seus metabólitos, estes interagem com a matriz mineral de acordo com quatro mecanismos bioquímicos distintos: acidólise, complexólise, redoxólise e bioacumulação (BURGSTALLER & SCHINNER, 1993). Os dois primeiros mecanismos são os mais expressivos, e estes ocorrem principalmente pela ação de ácidos orgânicos. A acidólise e a complexólise ocorrem através de mecanismos síncronos de complexação metálica e ataque ácido, sendo estes provenientes da dissociação dos ácidos orgânicos em meio aquoso (AMIRI et al., 2012; SUKLA; BEHERA & PRADHAN, 2014, BAHALOO-HOREH; MOUSAVI & BANIASADI, 2018).

Na acidólise, os ácidos carboxílicos lixiviam os metais a partir da reação dos prótons (H^+) com átomos de oxigênio que recobrem a superfície mineral, enquanto na complexólise a porção carboxílica deprotonada ($RCOO^-$) atua como agente quelante na formação de compostos de coordenação estáveis (BAHALOO-HOREH; MOUSAVI & BANIASADI, 2018). Ambos ocorrem principalmente pela excreção dos seguintes ácidos orgânicos: acético, cítrico, fumárico, glucônico oxálico, láctico, málico, succínico e tartárico (GADD, 1999; ANJUM et al., 2010; CHAERUN et al., 2017; FARAJI et al., 2018). Na Tabela 1 estão representadas as reações entre os principais ácidos orgânicos e íons metálicos.

Tabela 1. Reação entre os ácidos orgânicos e os íons metálicos (M^{n+}).

Ácido orgânico	Reação
Cítrico	$C_6H_8O_7 \rightarrow C_6H_7O_7^- + H^+$
	$n[C_6H_7O_7^-] + M^{n+} \rightarrow M[C_6H_7O_7]_n$
Glucônico	$C_6H_{12}O_7 \rightarrow C_6H_{11}O_7^- + H^+$
	$n[C_6H_{11}O_7^-] + M^{n+} \rightarrow M[C_6H_{11}O_7]_n$
Oxálico	$C_2H_2O_4 \rightarrow C_2HO_4^- + H^+$
	$n[C_2HO_4^-] + M^{n+} \rightarrow M[C_2HO_4]_n$
Málico	$C_4H_6O_5 \rightarrow C_4H_5O_5^- + H^+$
	$n[C_4H_5O_5^-] + M^{n+} \rightarrow M[C_4H_5O_5]_n$

Fungos filamentosos, como os gêneros *Aspergillus* sp. e *Penicillium* sp. têm sido amplamente estudados devido sua eficácia em produzir e excretar ácidos orgânicos e agentes quelantes que interagem com a superfície mineral (BAHALOO-HOREH; MOUSAVI & BANIASADI, 2018). Assim, diversos estudos têm sido realizados a fim de analisar o tipo e a concentração de ácidos orgânicos que são secretados por fungos na presença de metais (DENG, et al., 2013; XIA et al., 2018; NASAB et al., 2020). Chaerun et al. (2017), ao analisarem a biolixiviação indireta de minérios de níquel lateríticos usando ácidos orgânicos produzidos por *Aspergillus niger*, detectaram maiores produções de ácido succínico, seguido por ácido oxálico e acético. Todavia, Faraji et al. (2018) ao analisarem a biolixiviação fúngica de placas de circuito impresso residuais, concluíram com o auxílio da análise de cromatografia líquida de alta eficiência, que os ácidos cítrico, oxálico, málico e glucônico foram os ácidos orgânicos mais abundantes produzidos por *Aspergillus niger* em experimentos de 21 dias.

Diante da informação supracitada, constata-se que a análise qualitativa e quantitativa dos ácidos orgânicos secretados por fungos na presença de metais é de suma importância para o delineamento tecnológico dos processos de biolixiviação. Portanto, é essencial pesquisas que investiguem a eficácia dos diferentes agentes lixiviantes excretados por fungos filamentos na presença de metais.

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 bio-hidrometalúrgico em escala semi-piloto para a bioextração de níquel e cobalto.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar os aspectos fisiológicos e bioquímicos dos processos de biolixiviação;
- Ajustar 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 em solução por Espectrometria de Absorção Atômica.

3. Material e Métodos

3.1 Minério

Este projeto utilizará um minério de níquel laterítico proveniente de um depósito brasileiro situado no Estado de Goiás. Após etapas de britagem, moagem e homogeneização, serão feitas a classificação granulométrica e a caracterização química da amostra.

3.2 Manutenção dos Microrganismos

O presente projeto irá utilizar o fungo filamentososo *Penicillium simplicissimum* em seus ensaios de biolixiviação. Seis cepas foram gentilmente cedidas pelo Instituto Federal de Geociências e Recursos Naturais, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, Alemanha.

As mesmas foram reativadas e cultivadas em placas de Petri contendo meio de cultivo Agar Batata Dextrose [infusão de batata (200 g/L), glicose (20 g/L) e ágar (17g/L)], conforme Figura 1 e incubadas por 5 dias à 28°C. Posteriormente as placas foram armazenadas em câmara fria a aproximadamente 4°C.

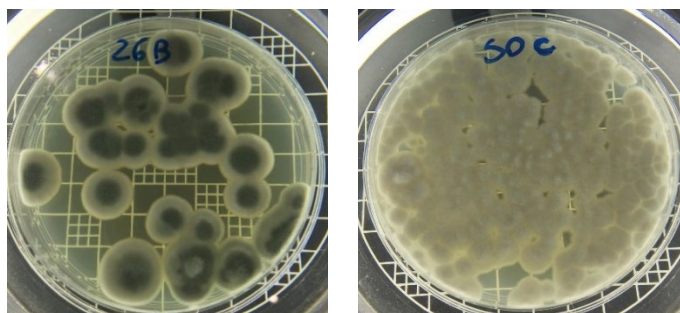


Figura 1. Cepas de *Penicillium simplicissimum*

3.3 Ensaios de biolixiviação

Os ensaios de biolixiviação serão conduzidos preliminarmente em bancada, utilizando-se frascos de Erlenmeyer na presença de solução ácida contendo nutrientes para o crescimento microbiano. A relação minério/solução, concentração de nutrientes e o tempo de cada ensaio serão variáveis a serem estudadas. Os experimentos em batelada serão avaliados estatisticamente e os parâmetros físico-químicos e nutricionais pertinentes a cada grupo de ensaio serão avaliados e otimizados utilizando-se delineamento estatístico.

Serão aferidos a produção de ácidos orgânicos produzidos através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). E a determinação da concentração final dos valores metálicos em solução será realizada utilizando espectrometria de absorção atômica (AA).

A partir dos ensaios em bancada, um modelo de processo bio-hidrometalúrgico adequado para a extração de Ni e Co será avaliado em escala semi-piloto em colunas.

3.4 Desenvolvimento e validação de metodologia cromatográfica

A fim de analisar qualitativamente e quantitativamente os ácidos orgânicos produzidos biologicamente *in situ*, pelo fungo *Penicillium simplicissimum*, estão sendo desenvolvidos e validados métodos analíticos de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Serão avaliados os seguintes ácidos orgânicos: Acético, cítrico, glucônico, fumárico, ascórbico, oxálico, málico, succínico e tartárico.

A determinação dos ácidos orgânicos será realizada com o uso de Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE) –modelo Agilent 1260 Infinity II. E a separação dos analitos será realizada utilizando-se uma coluna de fase reversa -C18.

4. Conclusão

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 bioprocesso viável de biolixiviação de níquel e cobalto. Portanto, a análise qualitativa e quantitativa dos agentes lixiviantes produzidos pelos microrganismos fúngicos é primordial ao aperfeiçoamento da extração de níquel e cobalto de lateritas, bem como a recuperação dos produtos e subprodutos minerais.

5. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida; ao CETEM pela oportunidade; à D.Sc. Ellen Giese pela supervisão e constante auxílio na realização do trabalho; aos amigos de trabalhos sempre solícitos.

6. Referências Bibliográficas

ACEVEDO, F.; GENTINA, J. C. Application of bioleaching to copper mining in Chile. **Electronic Journal of Biotechnology**. v. 13, n. 3. Disponível em: <<http://www.ejbiotechnology.info/index.php/ejbiotechnology/article/view/v16n3-12>>. Acesso em: Jan. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). **Anuário mineral brasileiro: Principais Substâncias Metálicas**. Brasília: ANM, 2020. p.35. Ano Base 2018. Disponível em: < https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/AMB2019_anobase2018_FINAL.pdf>. Acesso em: 16 out. 2020.

AMIRI, F.; MOUSAVIC, S. M.; YAGHMAEIA, S.; BARATI, M. Bioleaching kinetics of a spent refinery catalyst using *Aspergillus niger* at optimal conditions. **Biochemical Engineering Journal**. v. 67, p. 208-217, 2012.

ANJUM, F. et al. Bioleaching of copper, cobalt and zinc from black shale by *Penicillium notatum*. **African Journal of Biotechnology**. v. 8 n.19, p. 5038-5045, 2009.

ANJUM, F.; BHATTI, H. N.; ASGHER, M.; SHAHID, M. Leaching of metal ions from black shale by organic acids produced by *Aspergillus niger*. **Applied Clay Science**. v. 47, n. 3-4, p. 356-361, 2010.

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.

BEHERA, K. S.; MULABA-BAFUBIANDI, A. F. Advances in microbial leaching processes for nickel extraction from lateritic minerals - A review. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 8, p. 1447-1454, 2015.

BURGSTALLER, W.; SCHINNER, F. Leaching of metals with fungi. **J Biotechnol**. v. 27, p.91-116, 1993.

CANCHO, L.; BLÁZQUEZ, M. L.; BALLESTER, A.; GONZÁLEZ, F.; MUÑOZ, J. A. Bioleaching of a chalcopyrite concentrate with moderate thermophilic microorganisms in a continuous reactor system. **Hydrometallurgy**. v. 87, n. 3-4, p. 100-111, 2007.

CHAERUN, S. K.; SULISTYO, R. S.; MINWAL, W. P.; MUBAROK, M. Z. Indirect bioleaching of low-grade nickel limonite and saprolite ores using fungal metabolic organic acids generated by *Aspergillus niger*. **Hydrometallurgy**, v. 174, p. 29-37, 2017.

CRUZ, F. L. S.; MARTINS, F. L.; CARVALHO, F. C.; ALVARENGA, V.; LEÃO, V. A. Biolixiviação de sulfetos secundários de cobre por *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 14, n. 3, p. 257-263, 2017.

DENG, X. et al. Bioleaching mechanism of heavy metals in the mixture of contaminated soil and slag by using indigenous *Penicillium chrysogenum* strain F1. **Journal of Hazardous Materials**. v. 248-249, p. 107– 114, 2013.

FARAJI, F.; GOLMOHAMMADZADEH, R.; RASHCHI, F.; ALIMARDANI, N. Fungal bioleaching of WPCBs using *Aspergillus niger*: Observation, optimization and kinetics. **Journal of Environmental Management**. v. 217, p. 775-787, 2018.

FONTE-BOA, T. M. R. Níquel e cobalto. In: SOARES A.C.P. (Eds). **Projeto Recursos Minerais de Minas Gerais On Line**. 2017. Disponível em: < <http://recursomineralmg.codemge.com.br/wp-content/uploads/2018/10/NiquelCobalto.pdf>>. Acesso em: jun. 2020.

GADD, G. M. Fungal Production of Citric and Oxalic Acid: Importance in Metal Speciation, Physiology and Biogeochemical Processes. **Advances in Microbial Physiology**. v. 41, p. 47-92, 1999.

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

_____. Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. **Microbiology**. v. 156, n. 3, p. 609-643, 2010.

GENTINA, J. C.; ACEVEDO, F. Copper Bioleaching in Chile. **Minerals**. v. 6, n. 23, 2016.

GIESE, E. C.; MAGALHÃES, D. P.; EGLER, S. G. Biossorção de Elementos de Terras-Raras. **Série Tecnologia Ambiental**. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTIC), 2016, p. 75.

GIESE, E. C.; XAVIER, L. H. S. M. LINS, F. A. F. Biomineração Urbana: O futuro da reciclagem de resíduos eletroeletrônicos. **Revista Brasil Mineral**, n. 385, p. 36-39, 2018.

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, 2019a.

_____. A biohidrometalurgia e os minerais críticos. **Série Estudos e Documentos (99)**. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTIC), 2019b, p. 29.

KUMAR, P. S.; YAASHIKAA, P.R. Recent trends and challenges in bioleaching Technologies. In: RATHINAM, K. N.; SANI, R. K. (Eds). **Biovalorisation of Wastes to Renewable Chemicals and Biofuels**. Elsevier, p. 373-388, 2020.

MANAHAN, S. E. **Química ambiental**. 9.ed. Porto Alegre: Bookman, 2013. 912 p.

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.

NASAB, M. H. et al. Indirect bioleaching of Co and Ni from iron rich laterite ore, using metabolic carboxylic acids generated by *P. putida*, *P. koreensis*, *P. bilaji* and *A. niger*. **Hydrometallurgy**, v. 193, p. 1-15, 2020.

NGULUBE. R. Application of Biohydrometallurgy to Copper Mining in Zambia: Prospects and Opportunities. **International Journal of Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 1, n. 4, p. 19-25, 2016.

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.

SILVA, C. S. Níquel. In: Desempenho do Setor Mineral Goiás e Distrito Federal. Goiânia: Departamento Nacional de Produção Mineral. 6º Distrito/GO, 2009, p. 258-273. Disponível em: < https://sistemas.anm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?idbancoarquivoarquivo=3984>. Acesso em: jun. 2020.

SUKLA, L. B.; BEHERA, S. K.; PRADHAN, K. Microbial Recovery of Nickel from Lateritic (Oxidic) Nickel Ore: A Review. In: PARMAR, N.; SINGH, A. (Eds). **Geomicrobiology and Biogeochemistry**, p.137-151, 2014.

SRICHANDAN, H.; MOHAPATRAB, R. K.; PARHIB, P. K.; MISHRA, S. Bioleaching approach for extraction of metal values from secondary solid wastes: A critical review. **Hydrometallurgy**, v.189, p.105-122, 2019.

WATLING, H. Microbiological Advances in Biohydrometallurgy. **Minerals**, v.6, n. 2, p.49, 2016.

XIA, M. Bioleaching of low-grade waste printed circuit boards by mixed fungal culture and its community structure analysis. **Resources, Conservation & Recycling**, v.36, p.267-275, 2018.