

AVALIAÇÃO DO EFEITO DE DIFERENTES SOLUÇÕES SALINAS NA BIOLIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS LATERÍTICOS

EVALUATION OF EFFECT OF DIFFERENT SALINE SOLUTIONS IN THE BIOLEACHING OF LATERITIC ORES

Christofer de Azevedo Ramos

Aluno de Graduação em C. Biológicas - Biotecnologia e Produção
8º período, Universidade Estadual do Rio de Janeiro - UERJ
Período PIBITI/CETEM: setembro de 2020 a agosto de 2022
nicodias14@gmail.com

Ellen Cristine Giese

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

Ana Carolina de Oliveira Santana

Coorientadora, Biotecnologista, M.Sc.
asantana@cetem.gov.br

RESUMO

O uso de microrganismos heterotróficos na biolixiviação de metais de depósitos de baixos teores e de rejeitos sólidos é uma alternativa viável e promissora que vem se destacando nos últimos anos, devido a capacidade desses organismos gerarem ácidos orgânicos *in situ*. Entretanto, para se desenvolverem no meio biolixiviativo, os fungos necessitam de um aporte nutricional que envolva a captação de substâncias e nutrientes essenciais, tais como fósforo, potássio, cálcio, ferro e nitrogênio. Assim, à medida que esses organismos captam e consomem os nutrientes necessários, estes produzem e secretam ácidos orgânicos que induzem uma série de transformações químicas no substrato o qual estão inseridos. Em vista disso, o presente trabalho se propôs avaliar seis diferentes fontes de nitrogênio (nitrato de sódio, extrato de levedura, sulfato de amônio, peptona, cloreto de amônio e uréia), a fim de selecionar qual o meio nutricional mais adequado para o crescimento do fungo filamentoso *Penicillium simplicissimum*, de forma a otimizar a extração de níquel (Ni) e cobalto (Co) de minério laterítico de níquel. Para cada ensaio de biolixiviação foi utilizado um tipo de solução salina contendo uma fonte de nitrogênio, sendo analisadas as porcentagens de extração de Ni e Co.

Palavras-chave: Biolixiviação, lateritas, níquel, cobalto.

ABSTRACT

The use of heterotrophic microorganisms in the bioleaching of metals from low-grade deposits and solid wastes is a viable and promising alternative that has stood out in recent years, due to the ability of these organisms to generate organic acids *in situ*. However, to develop in the bioleaching environment, fungi need a nutritional support that involves the uptake of essential substances and nutrients, such as phosphorus, potassium, calcium, iron and nitrogen. Thus, as these organisms capture and consume the necessary nutrients, they produce and secrete organic acids that induce a series of chemical transformations in the substrate they are inserted. In view of this, the present work proposed to evaluate six different sources of nitrogen (sodium nitrate, yeast extract, ammonium sulfate, peptone, ammonium chloride and urea), in order to select the most suitable nutritional medium for the growth of the filamentous fungus *Penicillium simplicissimum*, in order to optimize the extraction of nickel (Ni) and cobalt (Co) from lateritic nickel ore. For each bioleaching test, a type of saline solution containing a source of nitrogen was used, being analyzed the extraction percentages of Ni and Co.

Keywords: Bioleaching; laterites, nickel, cobalto.

1. INTRODUÇÃO

Os fungos filamentosos são microrganismos catalisadores que conseguem influenciar a geoquímica das rochas e seus minerais, graças a sua versatilidade bioquímica e a produção frequente de metabólitos ácidos e exopolímeros que alteraram o estado físico e químico da estrutura da superfície mineral a qual o fungo está aderido, de forma a alterarem a mobilidade de substâncias nutrientes como fósforo, enxofre, sódio, potássio, cálcio, manganês e ferro, necessários ao seu crescimento e desenvolvimento (GADD, 2007; 2017).

Portanto, tendo em vista que os fungos são dotados de estratégias bioquímicas que possibilitam a colonização de diferentes substratos, como solo, rocha e até mesmo plantas, os processos biolixiviativos se baseiam na capacidade catalisadora desses em transformar óxidos metálicos insolúveis, que estão presentes em minérios e rejeitos sólidos, em elementos solúveis e extraíveis BEHERA; MULABA-BAFUBIANDI, 2015).

Nesse contexto, muito embora a biolixiviação heterotrófica apresente vantagens econômicas no tratamento de minérios de baixos teores e minérios refratários, os microrganismos envolvidos nesses processos demandam um meio de cultivo que forneça um aporte nutricional adequado ao seu desenvolvimento, como uma fonte de carbono orgânico, bem como nutrientes tais como nitrogênio, enxofre, ferro, potássio, entre outros (WATLING, 2015).

Tendo isso em vista e sabendo-se que a composição nutricional do meio de cultivo influencia diretamente o crescimento fúngico e a sua interação com o minério, o presente trabalho propõe-se avaliar qual solução salina de nitrogênio, dentre seis, melhor estimula o desenvolvimento do fungo filamentoso *Penicillium simplicissimum*, de forma a promover melhores valores de extração de Ni e Co de lateritas brasileiras.

2. OBJETIVOS

Avaliar diferentes soluções salinas de nitrogênio a serem utilizadas como meios de cultivo de *P. simplicissimum* de forma a otimizar a capacidade de bioextração de níquel e cobalto a partir de uma amostra de minério laterítico de níquel.

3. METODOLOGIA

Amostra mineral e microrganismo

Para a realização dos ensaios propostos no presente trabalho, foram utilizadas amostras de minério de níquel laterítico proveniente da região centro-oeste do Brasil. Após as etapas de britagem, moagem e homogeneização, foram feitas a classificação granulométrica e a caracterização química da amostra (MOUTINHO e NEUMANN, 2020). O microrganismo utilizado foi uma cepa do fungo filamentoso *Penicillium simplicissimum* pertencente ao banco de microrganismos do LABAM (CETEM). As cepas fúngicas são mantidas em placas de Petri contendo meio de cultivo Ágar Batata Dextrose (BDA) em câmara fria a 4°C.

Ensaio de biolixiviação em frascos agitados

Os ensaios de biolixiviação assistidos pelo fungo *P. simplicissimum* geralmente são conduzidos em meio de cultivo Czapek, cuja fonte de nitrogênio principal é o nitrato de sódio (NaNO₃). O presente estudo de biolixiviação foi realizado no intuito de testar e avaliar seis diferentes soluções salinas de nitrogênio na composição do meio. Logo, para cada tipo de fonte de nitrogênio foi feito um ensaio de biolixiviação. Estes foram identificados de 1 a 6 como se segue na Tabela 1.

Tabela 1: Soluções salinas de nitrogênio utilizadas em cada ensaio.

Ensaio	Reagentes
1	Nitrato de sódio (NaNO ₃)
2	Extrato de levedura
3	Sulfato de amônio ((NH ₄) ₂ SO ₄)
4	Peptona
5	Cloreto de amônio (NH ₄ Cl)
6	Ureia

Desse modo, após revisão prévia da literatura, os seis ensaios de biolixiviação foram conduzidos em escala de bancada, em frascos *Erlenmeyers* de 500 mL de capacidade, contendo 200 mL de meio de cultura preparado somente com KH₂PO₄ (0,5 g.L⁻¹), MgSO₄.7H₂O (0,5 g.L⁻¹) e glicose (10 g.L⁻¹) e a respectiva solução salina (1 g.L⁻¹); relação minério/solução a 1% (m/v); em pH 7. Todos os 6 ensaios foram feitos em duplicatas e comparados com um ensaio controle sem adição de inóculo (controle abiótico) para assegurar o controle de qualidade do experimento.

Os cultivos foram mantidos sob agitação constante a 150 rpm e 30 °C durante 14 dias. Ao longo do experimento foram retiradas duas alíquotas de 50 ml de cada ensaio, uma no sétimo dia e outra ao final. Essas alíquotas foram submetidas a centrifugação a 4000 rpm durante 15 minutos, sendo o sobrenadante filtrado a vácuo e utilizado para as determinações analíticas. A determinação da concentração final dos valores metálicos solubilizados em solução foi realizada através de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da concentração (mg.L⁻¹) dos metais solubilizados nos seis ensaios encontram-se sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1: Resultado dos metais solubilizados (Ni e Co) nos seis ensaios, expressos em mg.L⁻¹

Ensaio	Ni		Co	
	7º dia	14º dia	7º dia	14º dia
1 - Nitrato de sódio	4,80	6,75	0,00	0,14
2 - Extrato de levedura	22,75	13,30	5,83	2,70
3 - Sulfato de amônio	22,40	11,95	5,15	2,20
4 - Peptona	11,35	6,65	1,35	0,38
5 - Cloreto de amônio	23,55	22,85	5,05	5,75
6 - Ureia	0,22	4,35	0,00	0,56

Observando os resultados apresentados na Tabela 1, observa-se que os ensaios 1 (nitrato de sódio) e 6 (uréia) apresentaram as menores concentrações de Ni e Co solubilizados no meio. Enquanto os ensaios 5 (Cloreto de amônio), 2 (Extrato de levedura) e 3 (Sulfato de amônio) apresentaram as maiores concentrações de solubilização de Ni e Co já nos primeiros 7 dias de ensaio. O ensaio 4 (peptona) apresentou valores intermediários entre os demais ensaios.

Já a porcentagem da extração de Ni e Co induzida pelo *P. simplicissimum* em cada ensaio está ilustrada na Figura 1.

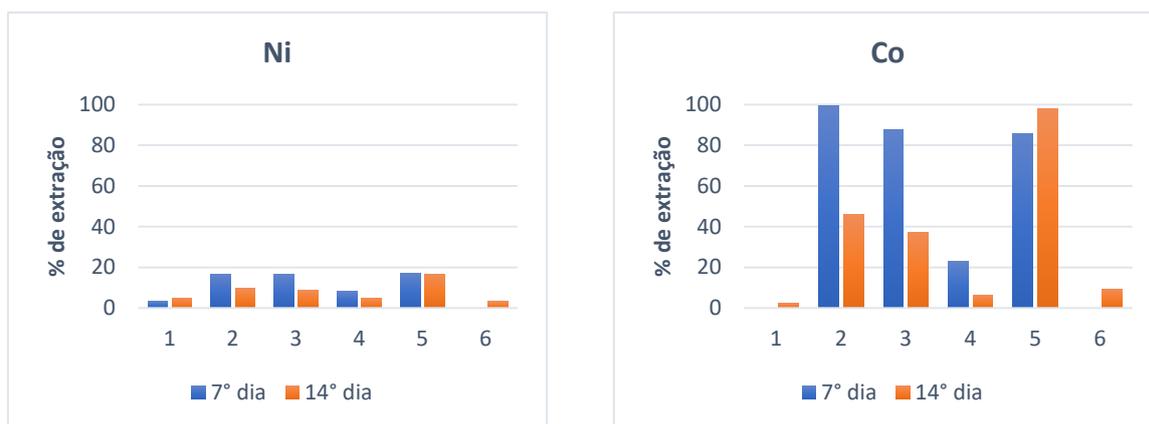


Figura 1: Porcentagem de extração de Ni e Co, no 7º e 14º dia de experimento. Ensaio 1 - Nitrato de sódio; 2 - Extrato de levedura; 3 - Sulfato de amônio; 4 - Peptona; 5 - Cloreto de amônio; 6 - Uréia.

Analisando os resultados sob outra abordagem (Figura 1), também se observa que no sétimo dia de experimento, os ensaios 2, 3 e 5 foram aqueles que obtiveram maiores porcentagens de extração de Ni, 16,74%, 16,48% e 17,32%, respectivamente. Assim como apresentaram as maiores porcentagens de extração de Co, 2 - 99,33%, 3 - 87,68%, 5 - 85,98%.

Entretanto, ao analisar os resultados expressos tanto em mg.L^{-1} como em porcentagem, é possível observar que já ao final do experimento (14º dia) houve um decréscimo nos valores de extração tanto de níquel quanto de cobalto, mesmo nos ensaios em que a porcentagem de extração não atingiu 100%. Normalmente, espera-se que com o passar dos dias haja uma maior extração dos metais, à medida que há maior interação das substâncias ácidas que o fungo produz com o minério laterítico. Porém, esse padrão de decréscimo é relatado na literatura, onde diversos autores (BEHERA & MULABA-BAFUBIANDI, 2015; CHAERUN et al., 2017), discorrem sobre a capacidade da biomassa fúngica agir como um meio adsorvente de metais, como um mecanismo de defesa do próprio fungo. Assim, diante desses resultados, destaca-se que é de suma importância investigar qual o tempo mínimo necessário para uma extração eficiente dos metais de interesse, sem que esses sejam adsorvidos.

De modo geral, os meios de cultivo preparados com extrato de levedura, sulfato de amônio e cloreto de amônio se mostraram como ótimas opções para comporem as soluções salinas empregadas nos processos de biolixiviação. Vale ressaltar que este estudo ainda se encontra em andamento, e portanto, as próximas etapas consistem na análise de pH, no crescimento fúngico e consumo de glicose, bem como dos ácidos orgânicos que estão sendo produzidos no meio biolixiviativo. Além disso, futuramente serão avaliadas diferentes fontes de carbono, a fim de se avaliar os melhores parâmetros nutricionais para a biolixiviação mediada pelo fungo filamentosos *Penicillium simplicissimum*.

5. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos, conclui-se que as melhores fontes de nitrogênio para a biolixiviação de minério laterítico de níquel mediado por *Penicillium simplicissimum*, a fim de extrair cobalto e níquel, são: extrato de levedura, sulfato de amônio e cloreto de amônio. Além disso, observou-se que a maior parte dos ensaios obteve os melhores resultados com apenas sete dias de experimento. Assim, a avaliação da composição nutricional e a variável tempo são parâmetros imprescindíveis para a otimização dos processos de biolixiviação.

6. AGRADECIMENTOS

À FAPERJ e ao MCTI pelo apoio financeiro. Agradeço ao CETEM pela oportunidade e infraestrutura laboratorial; à Dra. Ellen Cristine Giese e Ana Carolina de Oliveira Santana pela orientação e conhecimentos transmitidos; ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e a todos que me ajudaram a realizar esse trabalho.

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.

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.

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.

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.

GADD, G. M. Fungi, Rocks, and Minerals. *Elements*. 2017. v. 13, n.3, p.171-176. doi: 10.2113/gselements.13.3.171.

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.

WATLING, H. R. Review of Biohydrometallurgical Metals Extraction from Polymetallic Mineral Resources *Minerals*, v. 5, n. 1, p. 1-60, 2015.