

Avaliação dos parâmetros físico-químicos e nutricionais na biolixiviação de minério laterítico do centro-oeste do Brasil

Assessment of physicochemical and nutritional parameters on the bioleaching of lateritic ore from Brazilian Midwest

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

Claudia Cunha
Supervisora, Eng. Química, D. Sc.

Resumo

O presente trabalho avaliou os parâmetros tempo de experimento (x1), relação líquido-sólido (x2), concentração de glicose (x3) e pH (x4) na biolixiviação de Ni e Co de uma amostra de minério de Ni-laterita do centro-oeste brasileiro, mediada pelo fungo *Penicillium simplicissimum*. Ensaios delineados por um planejamento fatorial completo de dois níveis (2⁴) revelaram que as melhores condições de extração de Ni ocorreram em 10 dias de experimento, razão L/S = 1,0 % m/v, concentração de glicose de 20 g.L⁻¹ e pH 7, obtendo-se taxas de extração de 4,93%. Já as condições ótimas de extração de Co foram em 20 dias de experimento, razão L/S = 1,0 % m/v, concentração de glicose de 20 g.L⁻¹ e pH 7, obtendo-se taxas de extração de 52,01%. A partir dos resultados obtidos, foi possível verificar que as variáveis relação líquido-sólido e concentração de glicose tiveram boa influência na extração de Ni e que os parâmetros tempo de experimento, relação líquido-sólido e pH tiveram uma forte influência na extração de Co.

Palavras-chave: biolixiviação; níquel laterita; níquel, cobalto; fungos.

Abstract

The present work evaluated the parameters experiment time (x1), liquid-solid ratio (x2), glucose concentration (x3) and pH (x4) in the bioleaching of Ni and Co from a sample of Ni-laterite ore from the center western Brazil, mediated by the fungus *Penicillium simplicissimum*. Experiments designed by a complete two-level factorial design (2⁴) revealed that the optimal conditions for Ni extraction occurred at 10 days, a liquid-to-solid ratio of 1.0% w/v, a glucose concentration of 20 g.L⁻¹, and pH 7, resulting in extraction rates of 4.93%. The optimal conditions for Co extraction were at 20 days, a liquid-to-solid ratio of 1.0% w/v, a glucose concentration of 20 g.L⁻¹, and pH 7, obtaining extraction rates for Co of 52.01%. Based on the results obtained, it was possible to verify that the variables liquid-to-solid ratio and glucose concentration had a significant influence on Ni extraction, while the parameters experiment time, liquid-to-solid ratio, and pH had a strong influence on Co extraction.

Keywords: bioleaching; nickel laterite; nickel, cobalt; fungi.

1. Introdução

Os fungos são microrganismos dotados de estratégias bioquímicas que regulam a especiação, a toxicidade e a mobilidade dos metais no meio ambiente, e por isto, são conhecidos por desempenharem um papel importante na solubilização de metais e no intemperismo de minerais, através da excreção de ácidos orgânicos, sideróforos, enzimas extracelulares e metabólitos diversos. Assim, a biolixiviação mediada por fungos tem tido um papel relevante na recuperação de metais de resíduos sólidos e materiais eletrônicos, de solos e minérios de baixo teor (SCHIPPERS et al., 2013; BEHERA; MULABA-BAFUBIANDI, 2015; YANG et al., 2019).

No que diz respeito aos processos biolixiviativos, vários parâmetros físico-químicos e biológicos afetam a sua eficácia, pois a solubilização de metais só é alcançada de forma efetiva quando os sistemas de lixiviação proporcionam condições ótimas de crescimento microbiano. Tais condições incluem o ajuste das fontes nutricionais como carbono, nitrogênio e fósforo e suprimento de oxigênio; o ajuste dos fatores físico-químicos como pH, temperatura de lixiviação, estados físicos e químicos do mineral, relação líquido/sólido; o ajuste dos fatores biológicos tais como o período de pré-cultura e inóculo utilizado; resistência dos microrganismos aos íons metálicos e o período de biolixiviação (AMIRI et al., 2011, 2012).

Logo, tendo em vista a maximização da recuperação de metais em uma operação industrial, por exemplo, a otimização do processo é de suma importância, ainda mais em processos biolixiviativos com inúmeros fatores influentes. Desse modo, a triagem inicial dos fatores mais relevantes do processo antes da otimização se faz necessária a fim de reduzir o número de ensaios experimentais e, portanto, o custo atrelado (AMIRI et al., 2011; YANG et al., 2019).

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

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

2.2 Objetivos Específicos

Avaliar as variáveis tempo de experimento, relação líquido-sólido, concentração de glicose e pH, em ensaios exploratórios de extração de Ni e Co.

Analisar quantitativamente as espécies metálicas biossolubilizadas em solução por Espectrometria de Absorção Atômica.

3. Material e Métodos

3.1 Minério

O presente estudo 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). A Tabela 1 apresenta a composição elementar simplificada do minério de laterita limonita de Barro Alto, determinada por fluorescência de raios-X

Tabela 1. Composição elementar simplificada da laterita limonita Barro Alto.

Composição química	Al ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	NiO	SiO ₂
Teor Amostra (% mm) (cabeça analisada)	4,33	0,08	1,45	38	12,35	0,65	1,73	28,5

3.2 Microrganismo heterotrófico

Para a realização dos ensaios de biolixiviação foi utilizado o fungo filamentosso *Penicillium simplicissimum*, identificado como cepa 50, pertencente ao Banco de Microrganismos do Laboratório de Bioprocessos aplicados à Mineração (LABAM) – Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI). Este fungo foi gentilmente cedido pelo Instituto Federal de Geociências e Recursos Naturais (BGR), Hannover, Alemanha. Esta cepa fúngica é cultivada 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 (17 g.L⁻¹)], e mantida em câmara-fria, a aproximadamente 4°C.

3.3 Experimentos de biolixiviação fúngica

Planejamento fatorial

As condições de biolixiviação de Ni e Co, a partir da amostra de minério laterítico, foram estudadas utilizando-se um planejamento fatorial completo tipo 2^K, contendo quatro variáveis e dois níveis, totalizando 16 ensaios. Assim, a fim de selecionar as variáveis significativas para a extração biológica de Ni (Y₁ = % Ni extraído, m/v) e Co (Y₂ = % Co extraído, m/v), as variáveis independentes estudadas foram x₁ = tempo de experimento (10 e 20 dias); x₂ = relação líquido-sólido (1 e 5 m/v %), x₃ = concentração de glicose (5 e 20 g.L⁻¹) e x₄ = pH (4 e 7). A matriz expandida do planejamento fatorial empregado está apresentada na Tabela 2. Vale ressaltar, que a faixa de valores dos fatores estudados foi determinada baseada na revisão da literatura.

Tabela 2. Matriz expandida do planejamento experimental $2^4= 16$ ensaios.

Ensaio	X1	X2	X3	X4
	Tempo de experimento	Relação L/S	[Glicose]	pH
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)

Tabela 2. Matriz expandida do planejamento experimental $2^4= 16$ ensaios. (cont.)

Ensaio	X1	X2	X3	X4
	Tempo de experimento	Relação L/S	[Glicose]	pH
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)

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

O delineamento experimental e as análises estatísticas de variância (ANOVA) e de regressão múltipla foram realizados utilizando o software STATISTICA versão 12 (StatSoft Inc., 2001).

Ensaio de biolixiviação em frascos agitados

Os ensaios de biolixiviação executados no presente estudo consistem na inoculação do microrganismo estudado em um meio de cultivo adequado a seu crescimento, enriquecido com uma concentração conhecida do minério de níquel laterítico, definida pelo planejamento fatorial. Para isto, todos os ensaios foram conduzidos em frascos *Erlenmeyers* com capacidade de 500 mL, contendo 300 mL de meio de cultivo Czapek Dox modificado [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], sendo a concentração de glicose (X3) de cada ensaio estipulada pelo delineamento experimental. Da mesma forma, o pH (X4) do meio de cultivo foi ajustado de acordo com o planejamento fatorial, visto que o mesmo é uma das variáveis estudadas. Antes da inoculação do fungo, foram adicionados 3g (nível -1) ou 15 g (nível +1) de minério de Ni- laterita aos frascos contendo o meio de cultivo com o pH ajustado, sendo em seguida, autoclavados a 121°C por 15 min.

Após a inoculação, os frascos foram mantidos sob agitação constante (150 rpm) em uma incubadora com agitação orbital e temperatura controlada de 28°C, pelo período de tempo (X1) de 10 ou 20 dias, de acordo o nível estipulado pelo delineamento experimental para cada ensaio. 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. Portanto, após 10 ou 20 dias de incubação dos ensaios, a cultura fúngica de cada frasco foi centrifugada e filtrada. Desse modo, o licor obtido pela etapa anterior foi analisado quantitativamente para a determinação da concentração final dos valores metálicos (Ni, Co e Fe) solubilizados em solução, através de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS).

4. Resultados e Discussão

No presente trabalho, foi realizada uma triagem inicial dos parâmetros operacionais estatisticamente significativos através de um planejamento fatorial 2^4 (fatorial completo), totalizando 16 experimentos, a fim de se determinar os fatores que mais contribuem para a eficiência da extração biológica de metais, e que serão estudados em futuros experimentos, visando a posterior otimização do processo. Assim, para a avaliação do efeito dos parâmetros *tempo de experimento*, *relação líquido-sólido*, *concentração inicial de glicose* e *pH*, na biossolubilização de níquel e cobalto a partir de um minério de níquel laterita pelo fungo *Penicillium simplicissimum*, todos os experimentos foram realizados em duplicata e as médias das porcentagens de extração de Ni ($Y1 = Ni\%$, m/v) e Co ($Y2 = Co\%$, m/v) foram tomadas como resposta. Na Tabela 3 são apresentados os resultados da concentração ($mg.L^{-1}$) de Ni, Co e Fe extraídos no licor de biolixiviação dos 16 ensaios realizados, bem como a eficiência de extração (% m/v) de cada um.

Tabela 3. Resultados da concentração ($mg.L^{-1}$) de Ni e Co solubilizados e a eficiência de extração (%) nos ensaios de biolixiviação de Ni- laterita.

Ensaio	Massa amostra (g)	Concentração dos Elementos Extraídos no Licor (mg/L)			% Extração		
		Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe
1	3	2,35	2,71	4,19	1,73	46,14	0,16
2	3	3,08	2,80	1,64	2,27	47,58	0,06
3	15	3,10	2,80	2,45	0,46	9,53	0,02
4	15	3,33	2,84	1,87	0,49	9,67	0,01
5	3	3,59	2,58	2,16	2,64	43,84	0,08
6	3	5,55	2,92	3,60	4,08	49,71	0,14
7	15	2,99	2,24	1,65	0,44	7,61	0,01
8	15	3,85	2,85	1,77	0,57	9,70	0,01
9	3	3,12	2,80	2,35	2,30	47,67	0,09
10	3	4,20	2,94	1,94	3,09	50,05	0,07
11	15	0,69	2,67	2,06	0,10	9,07	0,02
12	15	3,09	2,79	1,84	0,45	9,50	0,01
13	3	6,71	2,80	3,50	4,93	47,67	0,13
14	3	6,17	3,06	2,05	4,54	52,01	0,08
15	15	2,75	2,36	1,63	0,40	8,04	0,01
16	15	6,29	2,99	2,14	0,93	10,18	0,02

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3, de modo geral, o ensaio 13 foi o que apresentou maior porcentagem de extração de Ni (4,93%), enquanto que o ensaio 14 foi o que apresentou a maior porcentagem de extração de Co (52,01%). No geral, os resultados expressos na Tabela 3 indicam que o processo de biolixiviação de níquel e cobalto a partir de um minério de níquel laterita pelo fungo *Penicillium simplicissimum* foi seletivo para a extração de cobalto, enquanto obteve-se baixa extração de Ni e Fe em todos os ensaios. Ademais, também se observa que há uma grande variação nos valores de recuperação tanto de Ni (0,40 a 4,93 % m/v), como Co (7,61 a 52,01% m/v), nos 16 ensaios. Assim, tendo em vista a grande variação nos valores de extração, bem como as baixas recuperações de Ni, é de suma importância estudos de modelagem e otimização dos principais fatores que afetam a biossolubilização de metais a fim de que haja uma melhoria na eficiência do processo de forma a atingir maiores rendimentos e menos variações.

Embora, grande parte das pesquisas divulgadas na literatura sobre biolixiviação fúngica tenham sido direcionadas à recuperação de níquel, os resultados aqui apresentados mostraram que este tipo de biolixiviação pode ser um método mais eficaz para lixiviar Co de minérios lateríticos, do que os sistemas procarióticos convencionais. Tais resultados estão em concordância com o trabalho de Yang e colaboradores (2019), que obtiveram uma recuperação média de Co para três minérios de laterita de 65,9% e de 30,9% de recuperação de Ni.

Além disso, a baixa extração de Ni verificada no presente estudo pode possivelmente estar atrelada ao tipo de ácido orgânico excretado pelo fungo durante o processo de biolixiviação do minério laterítico. Amiri e colaboradores (2012), ao investigarem a cinética de biolixiviação de Mo, Ni e Al de um catalisador de hidrocrackeamento gasto, mediado pelo fungo *Aspergillus niger*, obtiveram uma extração relativamente baixa de Ni comparada a trabalhos realizados anteriormente pelo mesmo grupo. Os autores atribuem essa baixa extração a provável precipitação do Ni na presença do ácido oxálico, que é produzido e exsudado pelo fungo *A. niger*. O níquel lixiviado ao interagir com o ácido oxálico em solução forma o oxalato de níquel, que possui baixa solubilidade relatada. Outros autores também relataram menores extrações de Ni quando na presença de ácido oxálico. Portanto, é imprescindível a investigação dos ácidos orgânicos que são produzidos durante a biolixiviação visto que esses metabólitos são os atores principais nos processos biolixiviativos.

Por meio da análise de regressão múltipla dos dados experimentais, uma equação polinomial de primeira ordem foi obtida tanto para a extração de Ni (**Y1**, Eq. 1), como Co (**Y2**, Eq. 2):

$$Y1 = 1,838 - 2,717x_2 + 0,956x_3 - 0,747x_2x_3 \quad (1)$$

$$Y2 = 28,624 - 2,355x_1 - 38,921x_2 + 1,300x_4 - 1,155x_1x_2 + 1,257x_1x_3 - 1,232x_2x_4 \quad (2)$$

Os termos lineares das variáveis x_1 e x_4 e as interações entre x_1x_2 , x_1x_3 , x_1x_4 , x_2x_4 e x_3x_4 foram descartados como não significativos, conforme demonstrado na análise de variância (ANOVA) para a resposta **Y1** (% extração de Ni, Eq. 1). No caso da resposta **Y2** (% extração de Co), a variável x_3 e as interações entre x_1x_4 , x_2x_3 e x_3x_4 também foram descartadas por não serem significativas. Portanto, apesar da variação nos valores de extração de ambos os metais, a análise estatística revelou (Figura 1) que as variáveis mais importantes para

a lixiviação de Ni foram a Relação líquido-sólido (x2) e a concentração de glicose (x3). Enquanto para a lixiviação de Co, apenas a variável Concentração de glicose (x3) foi não-significativa ($p > 0,05$).

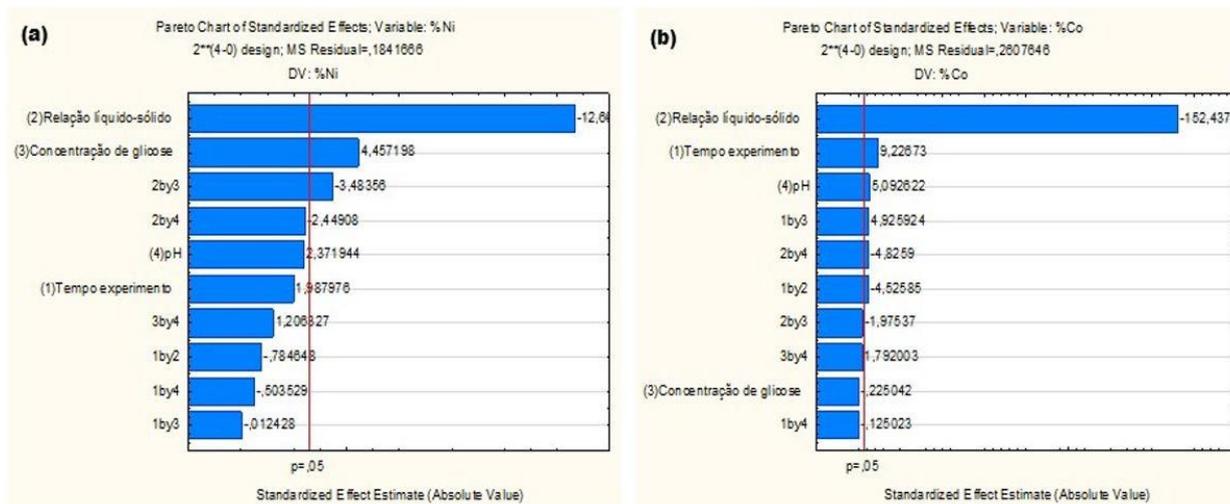


Figura 1. Diagrama de Pareto para os efeitos de variáveis como função da % de Ni (a) e Co (b) extraídos.

De acordo com os valores obtidos de R^2 , tanto para Y1 (0,97677), como para Y2 (0,99979), pode-se observar que a variação de 97% da resposta Y1 e 99% da resposta Y2 podem ser explicadas pelo modelo, ou seja, pelos fatores experimentais e suas interações. O erro padrão baixo de ambas as respostas indica a boa reprodutibilidade dos dados experimentais.

A biolixiviação é um processo dinâmico que sofre a influência de diferentes fatores físicos, químicos e biológicos. Por conseguinte, antes da otimização do processo, é crucial a triagem inicial dos parâmetros e a sua avaliação para a determinação de quais fatores são os ideais para o crescimento do fungo, quais induzem maior produção e excreção de metabólitos ácidos em cultura, de forma a terem maiores porcentagens de extração dos bens metálicos de interesse.

5. Conclusão

O estudo dos processos biolixiatiivos baseados em modelos estatísticos é uma ferramenta útil na avaliação dos efeitos dos parâmetros físico-químicos e nutricionais nas respostas esperadas. No presente trabalho foi possível observar estatisticamente que os efeitos das variáveis relação líquido-sólido e concentração de glicose foram significativas para a extração de Ni e que as variáveis tempo de experimento, relação líquido-sólido e pH foram significativas para a extração de Co de uma amostra de minério laterítico do centro-oeste do Brasil. De acordo com dados experimentais aqui apresentados, os rendimentos máximos de extração de Ni (4,93%) foram obtidos após 10 dias de experimento, a uma razão L/S = 1,0% m/v, contendo 20 g.L⁻¹ de glicose e pH 7. No entanto, a maior extração de Co (52,01%) ocorreu nos ensaios com duração de 20 dias, a uma razão L/S = 1,0% m/v, contendo 20 g.L⁻¹ de glicose e pH.

6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida; ao CETEM pela oportunidade; à D.Sc. Ellen Giese (In memorian), à D.Sc. Claudia Cunha e à D.Sc. Marisa Nascimento pela supervisão; 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

AMIRI, F., YAGHMAEI, S., MOUSAVI, S.M., SHEIBANI, S. Recovery of metals from spent refinery hydrocracking catalyst using adapted *Aspergillus niger*. **Hydrometallurgy**, v. 109, n. (1-2), p. 65-71, 2011. doi: 10.1016/j.seppur.2011.06.012.

AMIRI, F., MOUSAVI, S.M., YAGHMAEI, 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. doi: 10.1016/j.bej.2012.06.011.

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.

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. SCHIPPERS, A., HEDRICH, S., VASTERS, J., DROBE, M., SAND, W., WILLSCHER, S. 2013. Biomining: Metal Recovery from Ores with Microorganisms. **Adv Biochem Eng Biotechnol**, v. 123, p. 1-47. doi: 10.1007/10_2013_216.

YANG, Y., FERRIER, J., CSETENYI, L., GADD, G.M. Direct and Indirect Bioleaching of Cobalt from Low Grade Laterite and Pyritic Ores by *Aspergillus niger*. **Geomicrobiology Journal**. v.36, p.940-940. doi: 10.1080/01490451.2019.1654045.