



LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS DE NÍQUEL LATERÍTICOS EMPREGANDO ÁCIDOS ORGÂNICOS

Samuel Cursino Faria¹

Marisa Nascimento²

Flávio de Almeida Lemos³

Matheus Moreira Santana⁴

Judith Liliana Solórzano Lemos⁵

Tecnologia Ambiental

Organic acids are easier to manipulate, biodegradable, they do not emit harmful gases into the atmosphere and they are less corrosive than inorganic acids. For the said reasons, they are called green leachates. Citric acid showed to be the most appropriate organic acid for leaching nickel and cobalt from saprolitic ores, having the advantage of being more selective for iron and magnesium when compared to sulfuric acid, which often is the leaching agent used in industry. This study aims to identify citric acid producing strains from filamentous fungi for subsequent acid production in submerged medium and to verify the recovery of Ni and Co contained in lateritic ores. Preliminary experiments to select the filamentous fungi with the highest potential for citric acid production were carried out using Foster medium, with three *Aspergillus* strains being selected. Simultaneously atmospheric leaching tests were carried out using an incubator shaker, citric and lactic acids. The best recovery results of nickel and cobalt of 81.59% and 84.54%, respectively, were obtained using saprolitic ore and citric acid. Due to the fact that nickel is associated with goethite in the limonite ore, its recovery was only 27.03%, since under the employed conditions it was not possible to break the crystalline network of goethite.

Palavras-chave: Minérios lateríticos, Lixiviação, Ácido cítrico, Fungos filamentosos.

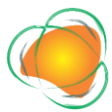
¹Graduando em Bacharel em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, samuel_cursino@hotmail.com

²Dr^a. Pesquisadora Titular III, Coord. de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA Centro de Tecnologia Mineral - CETEM/MCTI, mnascimento@cetem.gov.br

³Dr. Bolsista PCI, Coord. de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA Centro de Tecnologia Mineral - CETEM/MCTI, flemos@cetem.gov.br

⁴Graduando em Ciências Biológicas, Universidade Estadual do Rio de Janeiro – Campus Zona Oeste, DEPPIO, mtheusm20@gmail.com

⁵Prof^a. Dr^a. Universidade Estadual do Rio de Janeiro – Campus Zona Oeste, DEPPIO, judith.lemos@uerj.br



INTRODUÇÃO

A procura por rotas alternativas de lixiviação de minérios exauridos tem conduzido ao uso de rotas não convencionais para extração de metais. A biohidrometalurgia ou lixiviação bacteriana é um processo biotecnológico bastante conhecido. O emprego de bactérias capazes de solubilizar metais, mediante a oxidação de sulfetos metálicos, é um assunto que vem sendo utilizado por vários países para a extração de cobre, urânio e ouro, em escala industrial (OLIVEIRA et al., 2010). Porém, há de se buscar por rotas que sejam mais seletivas em determinadas circunstâncias, como é o caso dos minérios lateríticos que apresentam ferro em teor elevado. É sabido que os ácidos orgânicos como o cítrico, oxálico e glucônico produzidos por *Aspergillus niger*, são também capazes de remover metais que se encontram na forma de silicatos e óxidos (HOSSEINI, et al., 2020). Porém, a literatura envolvendo a extração com ácidos orgânicos é escassa em comparação com a da biolixiviação bacteriana. E mais estudos sobre esse assunto merecem mais atenção de parte da comunidade científica.

O ácido cítrico, produzido maioritariamente por fermentação, e especialmente por *A. niger*, é o segundo maior produto obtido por essa rota, ficando atrás apenas do etanol (FRANCIELO et al., 2008; ALVES et al., 2020). A obtenção de ácido cítrico por via fermentativa possibilitou o seu uso em escala industrial pela diminuição dos custos de produção. Atualmente o referido ácido vem sendo empregado principalmente na indústria alimentícia como conservante, acidulante, flavorizante e antioxidante; e na indústria farmacêutica como tamponante, quelante e sequestrante (DHILLON et al., 2011). Por outro lado, o seu emprego não se restringe às indústrias supracitadas, a mineração também tem interesse nos ácidos orgânicos para remoção de metais pesados como urânio, vanádio, zinco, níquel e cobalto, entre outros (ELOMAA et al, 2019; QIU et al, 2021).

Rejeitos industriais podem ser empregados para produzir ácido cítrico, dentre eles o soro de leite e melão de cana. O soro de queijo, um dos grandes poluentes da indústria de laticínios, rico em lactose, tem como destino a nutrição de suínos, pouco aproveitamento na alimentação humana, e boa parte tem como destinação os corpos d'água, onde gera alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO) o que causa sérios

Realização



problemas ambientais (SERPA, PRIAMO, REGINATTO, 2009). De outra forma, o melaço que é um rejeito da indústria açucareira e é utilizado nas usinas alcooleiras para produção de etanol, também pode ser empregado para produção de levedura de panificação, produção de rações e antibióticos (SILVA, 2008), em vez de ter como destino algum corpo d'água. Dessa forma, evita-se as possíveis contaminações dos corpos hídricos, que conduziriam ao desequilíbrio do ecossistema aquático. Portanto, o objetivo do presente estudo foi investigar estirpes fúngicas produtoras de ácido cítrico e quantificar a eficiência deste ácido na recuperação de Ni e Co de minérios lateríticos.

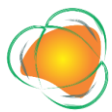
METODOLOGIA

Na realização desta pesquisa foram empregadas 6 estirpes de fungos filamentosos, as quais foram cedidas pela Fundação Oswaldo Cruz/FIOCRUZ, e são as seguintes: *Aspergillus niger* (IOC 4003, IOC 4616 e IOC 4470), *Pellicinium purpurogenum* (IOC 3918) e *Penicillium corylophilum* (IOC 4288 e IOC 4297). Primeiramente, essas cepas foram cultivadas em tubos de ensaio, contendo o meio de cultura Sabouraud.

O emprego do indicador de verde de bromocresol, componente do meio Foster (1949 *apud* ALVES et al., 2020 p. 2), utilizado para a avaliação comparativa dos fungos com maior potencial de produção de ácido, mostrou a mudança de coloração da área que circundava as colônias crescidas nas placas de Petri, em função das suas propriedades físico-químicas. Isso permitiu identificar qualitativamente a produção de ácido pelos fungos estudados, mudando a coloração do meio de verde para amarelo. O meio Foster (1949 *apud* ALVES et al., 2020 p. 2) foi inicialmente ajustado em valor de pH de 4,5. As placas de Petri foram monitoradas ao longo de uma semana, por meio da medição do diâmetro tanto das colônias quanto do diâmetro amarelo ao seu redor. O experimento foi feito em triplicata.

Os fungos foram inoculados no centro das placas de Petri mediante alça de inoculação de plástico, estéril. As placas contendo os fungos foram incubadas em estufa, a 30 °C, cujo crescimento foi observado ao longo de 7 dias. O tamanho dos diâmetros do ácido e o da colônia foram medidos do centro da placa para a extremidade com o auxílio

Realização



de um transferidor.

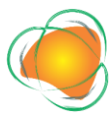
Enquanto não se obtém quantidades significativas de ácidos orgânicos provenientes das estirpes de fungos filamentosos estudados, foram realizados testes preliminares de lixiviação empregando ácidos orgânicos comerciais. Estes ensaios foram realizados em um agitador incubador da marca Ika modelo 4000 i, provido de controle eletrônico de temperatura e velocidade. As amostras de minério e soluções ácidas foram adicionadas em *erlenmeyers* de 250 mL e concluído o tempo de lixiviação, as suspensões foram filtradas à vácuo, sendo as tortas posteriormente lavadas com água destilada, visando remover o máximo de licor. As concentrações de Ni, Co, Fe e Mg das lixívia e das águas de lavagem foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica.

As composições dos minérios lateríticos de níquel, empregados no presente estudo, foram determinadas por fluorescência de raios X. Enquanto a quantificação de fases minerais foi realizada pelo método de Rietveld, que se baseia na simulação de um espectro digital de DRX, a partir dos dados cristaloquímicos da totalidade das fases cristalinas contidas na amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No que tange ao estudo biológico, empregando fungos filamentosos, pode se dizer que após 7 dias de incubação as placas foram analisadas em função do crescimento radial das colônias, bem como do diâmetro amarelo formado no seu entorno, por causa da presença do indicador ácido-base, verde de bromocresol. Nesta avaliação, as estirpes do gênero *Aspergillus* (IOC 4616, IOC 4003 e IOC 4470) (Figura 1) apresentaram ótimo crescimento radial, no qual houve apenas a formação de uma colônia central. O diâmetro do ácido teve um crescimento expressivo indicando a eficiência dessas cepas na produção de ácido orgânico, o qual teve sua presença indicada por meio da mudança de cor do meio Foster, de verde para amarelo. Comparativamente, as estirpes do gênero *Penicillium* (Figura 2) foram menos expressivas do que os *Aspergillus* no que diz respeito à produção de ácido. E pretende-se no futuro empregar rejeitos industriais para produzir o ácido cítrico. Na pesquisa de Alves et al., (2020) quatro fungos do gênero *Aspergillus*, três da

Realização



espécie *niger* e um da espécie *foetidus* tiveram destaque quanto à produção de ácido. Dentre os *Penicillium*, o da espécie *citrinum* foi o que apresentou o maior potencial. Podemos observar que em ambas as pesquisas os resultados foram parecidos, tendo os *Aspergillus* a posição de destaque.



Figura 1. *Aspergillus niger* IOC 4616, IOC 4003 e IOC 4470, respectivamente, cultivados em meio Foster.

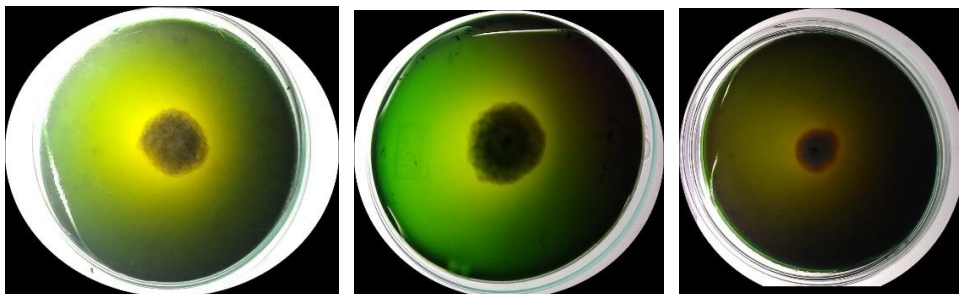


Figura 2. *Penicillium corylophilum* IOC 4297, *P. corylophilum* IOC 4288 e *Pelicillium purpurogenum* IOC 3918, respectivamente, cultivados em meio Foster.

Por razões ambientais, pode ser encontrado na literatura um número significativo de estudos empregando ácidos orgânicos, incluindo os ácidos cítrico, láctico, acético e oxálico na lixiviação de níquel e cobalto de minérios saprolíticos. Dentre esses ácidos orgânicos, o ácido cítrico foi o que apresentou melhor rendimento (ASTUTI et al., 2015).

Na Tabela 1 podem ser vistas as composições dos dois minérios lateríticos utilizados nos ensaios de lixiviação atmosférica. Os minérios encontrados na zona

Realização



saprolítica apresentam concentrações mais expressivas de níquel com teores de até 3,0%, magnésio em torno de 24% e sílica próximo de 35%, enquanto na zona limonítica, o cobalto e níquel estão associados a massas rochosas de óxidos de manganês e ferro com teores na ordem de 0,10% de Co e 1,2% de Ni.

Tabela 1. Composições dos minérios empregados nos ensaios determinadas por fluorescência de raio-X

Tipo de Minério	Teores (%)						
	NiO	CoO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
Saprolítico	3,10	0,06	27,80	41,90	0,38	4,74	0,30
Limonítico	1,06	0,34	75,30	6,80	16,2	7,20	1,94

Na Tabela 2 são apresentadas as quantificações das fases minerais dos dois minérios lateríticos estudados empregando o método de Rietveld. A maior parte do níquel no minério saprolítico está intimamente associada a minerais contendo magnésio e sílica, tais como a clorita e a serpentina, ambos filossilicatos. Enquanto no minério limonítico o níquel está associado a goethita, indicando que a efetiva liberação do níquel requer a dissolução da fase goethita por solubilização do ferro, antes da dissolução do níquel (SITI et al., 2017).

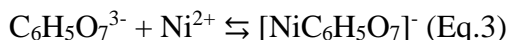
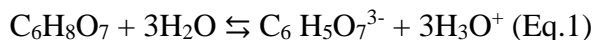
Tabela 2. Quantificações das fases minerais dos minérios lateríticos

Fases	Min. Limonítico (%)	Min. Saprolítico (%)
Espinelios	10,30	11,63
Goetita	35,36	11,14
Hematita	42,55	7,65
Serpentina	2,16	11,93
Quartzo	3,60	18,06
Talco	3,61	0,00
Litioforita	2,42	0,00
Clorita	0,00	34,12
Esmectita	0,00	5,47

Realização



A reação do Ni com ácido cítrico ocorre em três etapas. Inicialmente o ácido carboxílico sofre ionizações gerando H_3O^+ que ataca a rede cristalina do mineral liberando o íon Ni^{2+} para solução, que posteriormente é complexado com o citrato, como descrito nas equações abaixo (PETRUS et al., 2018).



A Figura 3 apresenta as recuperações de Ni, Co, Fe e Mg obtidas em testes de lixiviação do minério saprolítico em diferentes concentrações de ácido cítrico. A maior recuperação de Ni e Co, 81,59% e 84,54%, respectivamente, foi quando a concentração de ácido cítrico empregada foi de 2,47 M. As recuperações de Ni e Co não aumentaram proporcionalmente com o incremento da concentração de ácido cítrico. Isso pode ser atribuído ao fato da elevação da concentração de citrato não aumentar proporcionalmente à de H_3O^+ , como pode ser visto na Tabela 3. Ou seja, se por um lado a destruição da rede cristalina foi favorecida, a concentração de citrato disponível para a complexação dos íons Ni^{2+} não sofre alterações significativas.

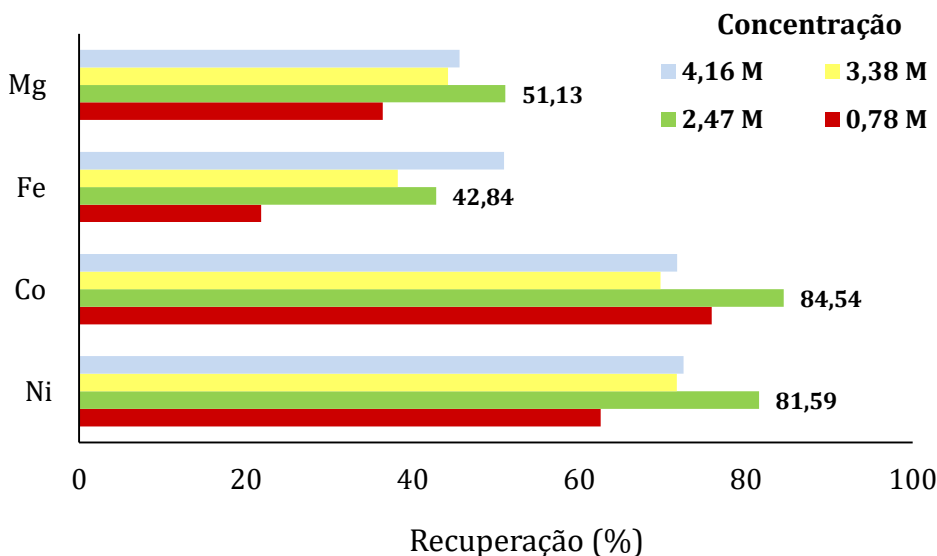


Figura 3. Recuperações de Ni, Co, Fe e Mg em lixiviações atmosféricas em diferentes concentrações de ácido cítrico empregando minério saprolítico. Tempo de lixiviação de 96 horas, temperatura 80°C, teor de sólidos 20%, rotação 350 rpm.

Tabela 3. Concentrações estimadas de H_3O^+ , $C_6H_5O_7^-$ e pH, a partir das quantidades de ácido cítrico empregadas nos testes de lixiviação

$C_6H_8O_7$ (M)	H_3O^+ ($10^{-2}M$)	$C_6H_5O_7^{-3}$ ($10^{-5}M$)	pH
0,78	2,42	1,59	1,62
2,47	4,27	1,83	1,37
3,38	4,99	1,91	1,30
4,16	5,53	1,96	1,26

Na Figura 4 são apresentados resultados de testes de lixiviações de minério saprolítico empregando ácidos cítricos e láctico. Como esperado, as recuperações tanto de Ni como de Co foram superiores, quando empregado o ácido cítrico, em todos os tempos de lixiviação estudados. Contudo, o ácido láctico apresentou seletividades para ferro e magnésio superiores quando comparado com o ácido cítrico, empregadas as mesmas condições operacionais.

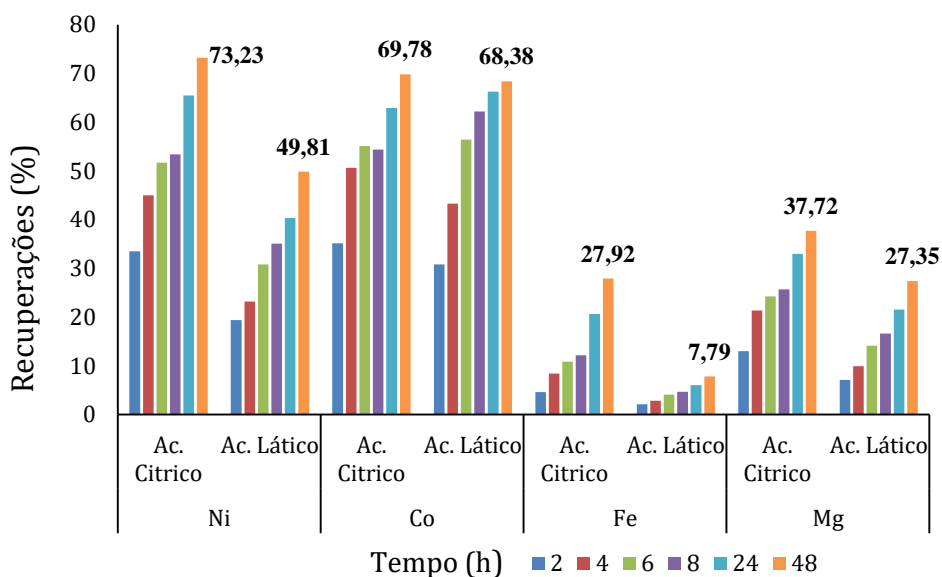


Figura 4. Recuperações de Ni, Co, Fe e Mg em lixiviações atmosféricas em diferentes tempos, empregando minério saprolítico e ácidos cítrico (1,7 M) e láctico (1,9 M). Temperatura 80°C, teor de sólidos 20%, rotação 350 rpm.



A comparação da eficiência de recuperação de níquel e cobalto nos diversos trabalhos encontrados na literatura é uma tarefa complexa em virtude das características minerais distintas de cada amostra e das condições operacionais empregadas. Contudo, os resultados obtidos no presente estudo são compatíveis aos apresentados por Astuti et al., (2023) que conseguiu lixiviar cerca de 90% do Ni de um minério laterítico, empregando solução 1,0 M de ácido à 80 °C, densidade de polpa de 100 g/L, por um período de 5 h.

Nos gráficos da Figura 5 podem ser vistas as recuperações de Ni, Co, Fe e Mg de minério limonítico cujas composição e quantificação das fases minerais podem ser vistas nas Tabelas 1 e 2.

Em virtude do Ni estar associado a goetita, a baixa recuperação deste metal pode ser atribuída ao fato de que nas condições empregadas, o ácido cítrico não foi capaz de atacar a rede cristalina da goetita, não liberando os íons de Ni^{2+} para solução. Essa análise é corroborada com as baixas recuperações de ferro, quando comparadas as obtidas com o minério saprolítico. De acordo Tzeferis e Agatzini-Leonardou (1994) este resultado pode ser melhorado com o emprego de uma mistura $H_2SO_4/C_6H_8O_7$ de forma que o H_2SO_4 propicia a manutenção do valor de pH baixo, favorecendo a destruição da rede cristalina do minério limonítico com a liberação de Ni^{2+} , e a posterior formação de complexos organometálicos pela presença de íons $C_6H_5O_7^{3-}$.

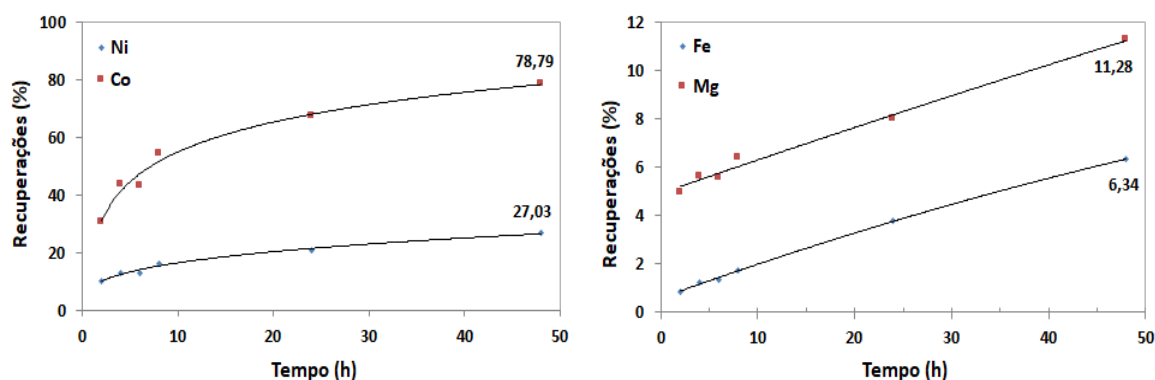


Figura 5. Recuperações de Ni, Co, Fe e Mg em lixiviações atmosféricas em diferentes tempos, empregando minério limonítico, solução 2,5 M de ácido cítrico à 80°C, teor de sólidos 20% e rotação 350 rpm.

Realização



CONCLUSÕES

Pode-se concluir que os fungos do gênero *Aspergillus* mostraram maior potencial para produção de ácidos orgânicos, vista a maior mudança de cor, de verde para amarelo, no meio em que foram cultivados, o que vem a corroborar a hegemonia desse fungo filamentosos na produção de ácido cítrico em escala industrial.

Os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação, indicaram ser possível recuperar 81,59% do níquel e 84,54% do cobalto contido no minério saprolítico estudado.

A baixa recuperação de níquel, 27,03%, quando empregado o minério laterítico se deviu ao fato que nas condições empregadas, não foi possível romper a rede cristalina da goetita.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela concessão de bolsas e à FAPERJ pelo fomento.

REFERÊNCIAS

ALVES, M.C.; BATISTA, G.A.; GUEDES, D.L.; SOUZA, S.M.C.; BATISTA, L.R.; PIMENTA, C.J. Seleção de fungos produtores de ácido cítrico utilizando o meio Foster e Davis. In: **1º Simpósio sobre Inovação em Engenharia e Ciência de Alimentos – INECA2020**, 20 a 22 de outubro de 2020 – Canal INECA2020 – UESB/UFLA/UFVJM.

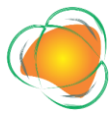
ASTUTI, W.; HIRAJIMA, T.; SASAKI, K.; OKIBE, N. Kinetics of nickel extraction from Indonesian saprolitic ore by citric acid leaching under atmospheric pressure. **Mining, Metallurgy & Exploration** v.32, p.176–185, 2015.

ASTUTI, W.; NURJAMAN, F.; MUFAKHIR, F. R.; SUMARDI S., AVISTA, D., WANTA, K. C.; PETRUS, H. T. B. M. A novel method: Nickel and cobalt extraction from citric acid leaching solution of nickel laterite ores using oxalate precipitation. **Minerals Engineering**. vol. 191, 2023.

CHAERUNA, S. K.; SULISTYOC, R. S.; MINWALA, 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.

DHILLON, G. S.; BRAR, S. K.; VERMA, M.; TYAGI, R. D. Recent Advances in Citric Acid Bio-production and Recovery. **Food Bioprocess Technol**, v. 4, p. 505–529, 2011.

Realização



ELOMAA, H.; SEISKO, S.; LEHTOLA, J.; LUNDSTRÖM, M. A study on selective leaching of heavy metals vs. iron from fly ash. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 21, p.1004–1013, 2019.

KURSUNOGLU, S.; KAYA, M. Dissolution behavior of Caldag lateritic nickel ore subjected to a sequential organic acid leaching method. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 22, n. 11, p. 1131- 1140, 2015.

MA, L.; NIE, Z.; XI, X.; HAN, X. Cobalt recovery from cobalt-bearing waste in sulphuric and citric acid systems. **Hydrometallurgy**, v. 136, p. 1–7, 2013.

NASABA, M. H.; NOAPARASTA, M.; ABDOLLAHIA, H.; AMOOZEGAR, M. A. Indirect bioleaching of Co and Ni from iron rich laterite ore, using metabolic carboxylic acids generated by *P. putida*, *P. korensis*, *P. bilaji* and *A. niger*. **Hydrometallurgy**, v. 193, p. 1-15, 2020.

OLIVEIRA, M.D.; SÉRVULO, E.F.C.; SOBRAL, L.G.S. & G.H.C. PEIXOTO. **Biolixiviação: utilização de micro-organismos na extração de metais**. 53: p. 1-38, 2010. (Série tecnologia Ambiental. CETEM/MCT).

QIU, L.; GAO, W.; WANG, Z.; LI, B.; SUN, W.; GAO, P.; SUN, X.; SONG, B.; ZHANG, Y.; KONG, T.; LIN, H. Citric acid and AMF inoculation combination–assisted phytoextraction of vanadium (V) by *Medicago sativa* in V mining contaminated soil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 67472–67486, 2021.

PETRUS, H. B. T. M.; WANTA, K. C.; SETIAWAN, H.; PERDANA, I.; ASTUTI, W. Effect of pulp density and particle size on indirect bioleaching of Pomalaa nickel laterite using metabolic citric acid. Mineral Processing and Technology International Conference 2017. IOP Conf. Series: **Materials Science and Engineering** 285, 2018.

SERPA, L.; PRIAMO, W.L.; REGINATTO, V. Destino ambientalmente correto a rejeitos de queijaria e análise de viabilidade econômica. In: **2nd International Workshop - Advances in Cleaner Production**. Key elements for a sustainable world: energy, water and climate change. 2009, São Paulo. Disponível em: <https://docplayer.com.br/10479602-Destino-ambientalmente-correto-a-rejeitos-de-queijaria-e-analise-de-viabilidade-economica.html>. Acesso em: 19 jul 2023.

SILVA, C.E.V. Produção enzimática de frutooligossacarídeos (FOS) por leveduras a partir de melão de cana-de-açúcar. 52 p. **Dissertação de mestrado (Ciência e Tecnologia de Alimentos)**. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba, 2008.

TZEFERIS, P.G. S.; AGATZINI-LEONARDOU, S. Leaching of nickel and iron from Greek non-sulphide nickeliferous ores by organic acids. **Hydrometallurgy**, v. 36, p. 345-360, 1994.

Realização