

## RESÍDUOS SÓLIDOS

### BIOLIXIVIAÇÃO BACTERIANA POR *Acidithiobacillus thiooxidans* DE $\text{LiCoO}_2$ PRESENTE NAS BATERIAS DE ÍONS LÍTIO

**Natália Ferreira Pires** –nattyferreira@hotmail.com  
Universidade Federal de Uberlândia

**Maria Teresa Ribeiro** –teresamaria\_@hotmail.com  
Universidade Federal de Uberlândia

**Laiane Kalita de Santana** - lksantana2011@yahoo.com.br  
Universidade Federal de Uberlândia

**Rosane de Souza Oliveira**– rosanesouza.oliveira@gmail.com  
Universidade Federal de Uberlândia

**Adão de Siqueira Ferreira** - adaoferreira@iciag.ufu.br  
Universidade Federal de Uberlândia

**Sheila Cristina Canobre** - scanobre@iqfu.ufu.br  
Universidade Federal de Uberlândia

**Fábio Augusto do Amaral** – fabioamaral@yahoo.com.br  
Universidade Federal de Uberlândia

**Resumo:** Novas tecnologias são constantemente inseridas no mercado, gerando o aumento no consumo de aparelhos eletrônicos portáteis e de suas fontes de energia. Muito tem sido investido para o aprimoramento das baterias que alimentam esses dispositivos, destacando-se as de íons-lítio, porém devido a descarte incorreto e tratamento inadequado dos materiais componentes, que incluem o cobalto, um metal tóxico, as baterias de íons-lítio representam um problema ambiental. Este trabalho teve como propósito a biolixiviação do cobaltato de lítio ( $\text{LiCoO}_2$ ) com o uso do micro-organismo *Acidithiobacillus thiooxidans* com ênfase na recuperação do cobalto. A bactéria foi cultivada em meio T&K. No decorrer do processo biohidrometalúrgico o tempo de biolixiviação e a concentração da fonte de energia ( $\text{S}^0$ ) foram investigados. A concentração de cobalto foi determinada por espectrometria de absorção atômica. Os resultados obtidos indicaram que a *A. thiooxidans* se adaptou em 18 dias, apresentando taxa máxima biolixiviativa 6 dias após a adaptação. A variação das concentrações da fonte de energia, não forneceu diferenças significativas.

**Palavras-chave:** *Acidithiobacillus thiooxidans*, Biolixiviação, Cobalto,  $\text{LiCoO}_2$ .

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Novas tecnologias são constantemente inseridas no mercado, gerando o aumento no consumo de aparelhos eletrônicos portáteis. Esse aumento foi acompanhado pelo maior consumo de suas fontes de energia (ELEMENT ENERGY, 2012).

Muito tem sido investido para o aprimoramento das baterias que alimentam esses dispositivos. Apesar da variedade dos tipos de baterias no mercado, grande parte são de íons-lítio (ELEMENT ENERGY, 2012).

As baterias de íons-lítio, no entanto, representam um grave problema ambiental, que se deve principalmente ao descarte incorreto e a falta de um tratamento adequado dos resíduos dos materiais componentes das mesmas (REIDLER & GÜNTHER, 2002). Estas baterias têm em sua composição metais como cobre, alumínio e cobalto, bem como solventes orgânicos igualmente tóxicos (LINDEN, 1995). Estas substâncias descartadas de forma inadequada podem contaminar o solo, a água, atingindo animais e plantas, podendo atingir inclusive a saúde de pessoas em contato com estes resíduos (ALVES & DELLA ROSA, 2003).

Uma alternativa para o tratamento e reciclagem desses resíduos é o processo de biolixiviação (BRIERLEY & BRIERLEY, 2001), que pode ser definido como um processo natural de dissolução de sulfetos resultante da ação de um grupo de bactérias (VAISBICH et al., 1979). Contudo, só recentemente tem-se desenvolvido pesquisas para a utilização dessas técnicas para recuperar materiais de cátodo de baterias íons lítio. As principais vantagens da biolixiviação são a baixa necessidade de energia e de reagentes, inclusive alguns reagentes são recuperados ao final do processo, além disso, o custo é relativamente baixo e os resíduos originados são mais fáceis de tratar (LUPI et al., 2005).

Geralmente os microrganismos envolvidos nos processos naturais de biolixiviação nas minas possuem características bem definidas, são classificados como quimioautotróficos, pois podem obter energia a partir da oxidação de compostos inorgânicos tais como os sulfetos (quimiotróficos) (ALMEIDA, 2005; SILVAS, 2010), e utilizar o CO<sub>2</sub> como única fonte de carbono para biossíntese de seus componentes celulares (autotróficos) (CHANG et al., 2000; NAGPAL et al., 2000).

Um dos primeiros microrganismos isolados e estudados para tal fim foi *Acidithiobacillus ferrooxidans*, capaz de promover a solubilização do cobre presente em minérios (JOHNSON, 2001). Por muitos anos este microrganismo foi tido como a principal espécie envolvida na solubilização de minérios, contudo hoje já se sabe que outras espécies também desempenham papel fundamental. Entre estas pode-se destacar *Acidithiobacillus thiooxidans* (ROHWERDER et al., 2003).

Na tentativa de eliminar metais presentes em lodos de esgoto doméstico França et al. (2004) também empregaram o processo de biolixiviação utilizando *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans* para eliminação de cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco. Os resultados demonstraram que a utilização de microrganismos nos reatores de tratamento de água aumentou a remoção de metais de maneira geral, sendo este aumento superior a 100% para a remoção de cádmio, um excelente resultado, visto que o cádmio é um metal pesado com potencial para biomagnificação.

A espécie *A. thiooxidans* é muito importante nos sistemas de biolixiviação por ser capaz de oxidar enxofre elementar (S<sup>0</sup>) originando ácido sulfúrico, que contribui na manutenção do sistema reacional na faixa ácida de interesse (JENSEN & WEBB, 1995). O

crescimento em  $S^0$  é favorecido pela excreção de metabólitos que atuam como agentes tensoativos, os quais facilitam a oxidação do enxofre elementar (BEEBE & UMBREIT, 1971).

Outro importante fator relacionado à eficiência biolixiviativa por bactérias do gênero *Acidithiobacillus*, é a capacidade de produzir exopolissacarídeos (polissacarídeo extracelular - EPS). Este carboidrato interage com o material eletrostaticamente (SAND et al., 2001), fornecendo uma interface onde o microrganismo lança suas enzimas e realiza a oxidação do material. Neste caso não há um contato direto do microrganismo com o material e, portanto, o mecanismo é de contato indireto (HUGUES et al., 2008). Apesar da ausência de contato direto, a dissolução é bastante eficiente, visto que o EPS fornece um ambiente ideal para o funcionamento das enzimas e a biooxidação.

Desta forma o presente trabalho teve como objetivo geral utilizar a rota biohidrometalúrgica bacteriana para biolixiviar o  $LiCoO_2$  de baterias de íons-lítio utilizando a bactéria *Acidithiobacillus thiooxidans*.

## 2. METODOLOGIA

Neste trabalho foram utilizadas baterias de celulares descartadas que foram coletadas em diferentes locais da Universidade Federal de Uberlândia - *Campus Santa Mônica* e na Empresa MULTCELL. O resíduo ( $LiCoO_2$ ) foi raspado da fita de alumínio que compõe a bateria de íons lítio em questão. Para a lixiviação biológica do cobalto oriundo do material catódico das baterias, foi utilizada a linhagem de *Acidithiobacillus thiooxidans*, cedida pela Dra. Denise Bevilaqua do Departamento de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara –SP.

De maneira geral, foram investigados o tempo de biolixiviação (até 40 dias) e a concentração da fonte de energia ( $S^0$ ). A espécie foi cultivada em meio T&K (Tuovinen&Kelly, 1973), composto por 2 soluções distintas, misturadas no momento do uso.

Os experimentos foram realizados em Erlenmeyers de 125 ml contendo 60mL de meio T&K. Os frascos foram incubados à 30 °C sob agitação constante (130 rpm) (Shaker Orbital, KS 4000IC Control IK). A cada três dias uma alíquota foi retirada, sendo o pH do meio determinado (Digimed, DM-22) e a concentração de cobalto medida por espectrometria de absorção atômica (Perkin Elmer, AAnalyst 200). Todos os ensaios foram realizados em triplicata e mantendo um ensaio controle.

A **solução A** era composta por sais necessários ao **desenvolvimento bacteriano**, enquanto que a **solução B** era composta pelos elementos usados como **fonte de energia**.

### Solução A (nutrientes)

Reagentes	Concentração / g L <sup>-1</sup>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,5
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,5

### Solução B (fonte de energia)

Reagente para crescimento	Concentração / g L <sup>-1</sup>
S <sup>0</sup> (enxofre elementar)	1,0

## 2.1. Tempo de biolixiviação

A lixiviação foi realizada em frascos (Erlenmeyers) com capacidade volumétrica de 125 mL. Foram adicionados 60 mL de meio T&K em cada frasco e utilizado inóculo à 10% (v/v) em relação ao meio. Em cada vidro foram adicionados 1063 mg L<sup>-1</sup> de LiCoO<sub>2</sub>.

Todos os frascos foram incubados à 30 °C sob agitação constante (130 rpm) (Shaker Orbital, KS 4000IC Control IK) por período máximo de 40 dias. A cada três dias uma alíquota de cada ensaio foi retirada, sendo o pH do meio determinado (Digimed, DM-22) e a concentração de cobalto medida por espectrometria de absorção atômica (Perkin Elmer, AAnalyst 200). Todos os ensaios foram realizados em triplicata e mantendo um ensaio controle.

## 2.2. Fonte de energia

A cada frasco de 125 mL foi somado 60 mL de meio T&K, 10% (v/v) de inóculo e 25000 mg L<sup>-1</sup> de resíduo LiCoO<sub>2</sub>.

Para *A. thiooxidans* foi investigada a concentração de enxofre elementar (S<sup>0</sup>) em meio T&K, sendo 0 mg L<sup>-1</sup>, 250 mg L<sup>-1</sup>, 500 mg L<sup>-1</sup>, 750 mg L<sup>-1</sup> e 1000 mg L<sup>-1</sup> as concentrações investigadas, sendo a de 1000 mg L<sup>-1</sup> original.

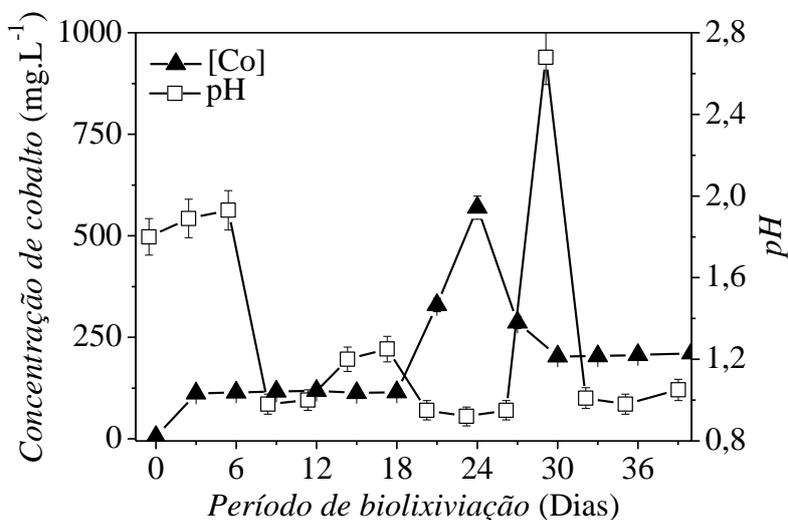
Todos os frascos foram incubados à 30 °C sob agitação constante (130 rpm) (Shaker Orbital, KS 4000IC Control IK) por 15 dias. Durante este período tanto o pH quanto a concentração de cobalto foram monitorados como já foi descrito. Todos os ensaios foram realizados em triplicata e mantendo um ensaio controle.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Tempo de biolixiviação

Na Figura 1 são apresentados os valores de pH durante os 40 dias de biolixiviação e os resultados da biolixiviação do cobalto por *A. thiooxidans*. O gráfico revela a ocorrência de uma fase *lag* (de biolixiviação) de 18 dias, seguida de uma fase de biolixiviação intensa até o 30º dia, atingindo o máximo em 24 dias. A quantidade máxima de cobalto biolixiviado

representa cerca de 50% do cobalto adicionado. Após o 30º dia observa-se uma redução na concentração de cobalto no meio.

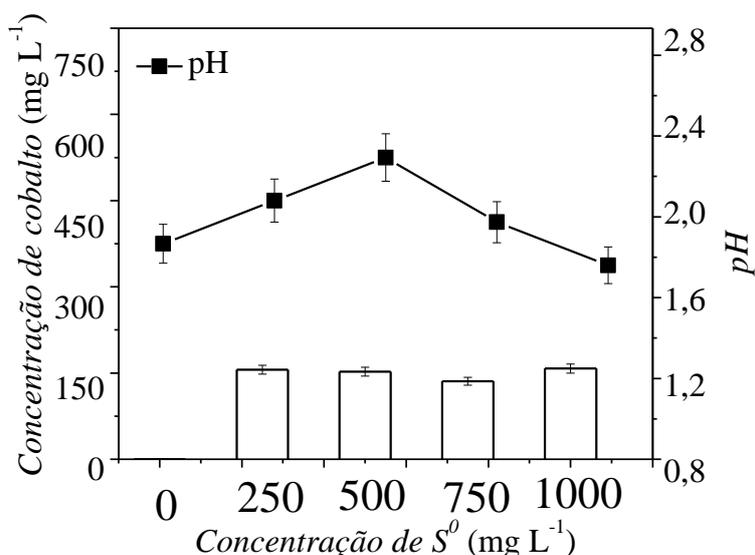


**Figura 1:** Variação do pH e das concentrações de cobalto durante os 40 dias de biolixiviação com linhagem de *A. thiooxidans*.

### 3.2. Fonte de energia

A finalidade deste experimento foi buscar uma concentração de enxofre que mostrasse melhor resultado na biolixiviação do cobalto.

Observou-se que *A. thiooxidans* (Figura 2) não conseguiu biolixiviar o cobalto na ausência do enxofre, indicando a sua dependência com o  $S^0$ , no entanto, não é possível dizer qual seria a melhor concentração de enxofre no meio, já que essa parece não influenciar significativamente na biolixiviação.



**Figura 2:** Influência da concentração de enxofre sobre a biolixiviação de cobalto por *A. thiooxidans*.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com os resultados obtidos observou-se que a adaptação de *A. thiooxidans* ocorreu em 18 dias, apresentando taxa máxima de biolixiviação em aproximadamente 24 dias (6 dias após término da fase lag), não houve diferença significativa entre as concentrações de enxofre utilizadas como fonte de energia.

O microrganismo apresentou tolerância ao resíduo, demonstrando que a *A.thiooxidans* pode ser utilizada na recuperação do cobalto do resíduo de baterias de íons-lítio.

#### 5. AGRADECIMENTOS



#### 6. REFERÊNCIAS E CITAÇÕES

ALMEIDA, S. K. Detecção de bactérias redutoras de sulfato em efluente e sedimento de mina de urânio. 2005. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear CDTN. Belo Horizonte: Comissão Nacional de Energia Nuclear, 2005.

ALVES, A. N. L.; DELLA ROSA, H. V. Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, São Paulo, v. 39, n. 2, p. 129-139, abr./jun. 2003.

BEEBE, J. L.; UMBREIT, W. W. Extracellular lipid of Thiobacillusthiooxidans. Journal of bacteriology, v. 108, p. 612-614, oct. 1971.

BRIERLEY, J.A.; BRIERLEY, C. L. Present and future commercial applications of biohydrometallurgy. Hydrometallurgy, v. 59, p. 233-239, 2001.

CHANG, I. S.; SHIN, P. K.; KIM, B. H. Biological treatment of acid mine drainage under sulphate-reducing conditions with solid waste materials as substrate. Water Research, v. 34, n. 4, p. 1269-1277, feb. 2000. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00268-7.

ELEMENT ENERGY. **Cost and performance of EV batteries: final report for The Committee on Climate Change.** Cambridge, 2012.

FRANÇA, R. G.; DE FIGUEIREDO, R. F.; FILHO, B. C. Remoção de Metais de Lodo de Esgoto por Biolixiviação. *Engenharia Civil, Campinas*, v. 19, p. 31-40, 2004.

HUGUES, P. et al. Continuous bioleaching of a pyrite concentrate in stirred reactors: Population. *Hydrometallurgy*, v. 94, n. 1, p. 34-41, oct. 2008. DOI: 10.1016/j.hydromet.2008.05.045.

JENSEN, A. B.; WEBB, C. Ferrous Sulphate Oxidation Using *Thiobacillus ferrooxidans*: a Review. *Process Biochemistry*, v. 30, n. 3, p. 225-236, dec. 1995. DOI: 10.1016/0032-9592(95)85003-1.

JOHNSON, D. B. Importance of microbial ecology in the development of new mineral technologies. *Hydrometallurgy, Bangor*, v. 59, n. 2, p.147-157, feb. 2001. DOI: 10.1016/S0304-386X(00)00183-3.

LINDEN, D. **Handbook of batteries and fuel cells**.2. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1995.

LUPI, C.; PASQUALI, M.; DELL'ERA, A. Nickel and cobalt recycling from lithium-ion batteries by electrochemical processes. *Waste Management, Roma*, v. 25, n. 2, p. 215-220, feb. 2005. DOI: 10.1016/j.wasman.2004.12.012.

NAGPAL, S. et al. Ethanol utilization by sulfate-reducing bacteria: an experimental and modeling study. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 70, n. 5, p. 533-543, dec. 2000. PMID: 11042550.

REIDLER, N. M. V. L.; GÜNTHER, W. M. R. Impactos sanitários e ambientais devido aos resíduos gerados por pilhas e baterias usadas. In: **XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental**. México, 2002.

ROHWERDER, T. et al. Bioleaching review part A: Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 63, n. 3, p. 239-248, oct. 2003. PMID: 14566432.

SAND, W. et al. Biochemistry of bacterial leaching-direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 159-175, 2001.

SILVAS, F. P. C. Biotecnologia aplicada ao tratamento de Drenagem Ácida de Mina. 2010. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

TUOVINEN, O. H.; KELLY, D. P. Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable number and comparison  $14\text{CO}_2$  –



fixation and iron oxidation as measures of growth. *Archives of Microbiology*, v. 1, p. 205-210, 1979.

VAISBICH, S.; PINTO, M. L. M.; BORZANI, W. Lixiviação Bacteriana de Rejeito de Minério de Cobre de Camaquã pela Ação de Bactéria Isolada do Próprio Rejeito. *Revista Brasileira de Tecnologia*, v. 10, p. 289, 1979.