

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA RAZÃO SÓLIDO LÍQUIDO INICIAL NO PROCESSO DE BIOHIDROMETALURGIA UTILIZANDO FUNGO

Luis Henrique dos Reis Menêzes¹

Vicelma Luiz Cardoso²

Miriam Maria de Resende³

Juliana de Souza Ferreira⁴

Química Ambiental

RESUMO

A crescente aposta do mercado automobilístico em carros elétricos prevê um aumento exponencial nos próximos anos na utilização de baterias de íons de lítio (LIBs) devido as suas inúmeras características, como: alta densidade energética, longo ciclo de vida, ausência de efeito de memória, segurança e capacidade de serem produzidas em tamanhos reduzidos. O alto preço dos metais utilizados na fabricação das LIBs (Lítio e Cobalto) e a dificuldade de extração das fontes naturais resultou em uma busca por fontes secundárias, como a recuperação desses metais pesados a partir de baterias usadas, que pode proporcionar até concentrações maiores do que aquelas encontradas na natureza. Neste trabalho, avaliou-se as condições iniciais de razão sólido/líquido (RSL) (10 a 50 g/L) para a recuperação de Co e Li de baterias de íons de lítio por biolixiviação utilizando o fungo *Penicillium oxalicum* em uma concentração inicial de 10^7 esporos/mL e empregando o permeado de soro de leite em pó como fonte de carbono durante um período de 4 dias. A partir dos resultados escolheu-se a concentração de 40 g/L de amostra para realização de ensaios de biolixiviação a longo prazo.

Palavras-chave: *Penicillium oxalicum*; Baterias de Íons de Lítio; Cobalto; Lítio.

INTRODUÇÃO

O uso das baterias de íons de lítio (LIBs) aumentou rapidamente desde sua inserção no mercado e, atualmente, são amplamente usadas como fontes de energia em telefones celulares, computadores pessoais, câmeras de vídeo e outros aparelhos modernos (RA; HAN, 2006). Além do uso das LIBs nesses dispositivos eletrônicos, a utilização por carros elétricos é um futuro cada vez mais próximo, uma vez que, juntamente com o aumento dos preços do petróleo e a necessidade de lidar com as mudanças climáticas, surgiu uma corrida global para eletrificar o transporte (TOLLEFSON, 2008).

¹Aluno do curso de doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, hrmluis@gmail.com.

²Prof. Dr^a. da Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica, Faculdade de Engenharia Química, vicelma@ufu.br.

³Prof. Dr^a. da Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica, Faculdade de Engenharia Química, mresende@ufu.br.

⁴Prof. Dr^a. da Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica, Faculdade de Engenharia Química, julianasdf@ufu.br.

Entretanto, a produção das baterias de íons lítio possui um alto relacionado principalmente ao material do cátodo, visto que há dificuldade de obtenção do lítio e do cobalto. O cobalto é uma preocupação séria para a indústria de baterias de íons de lítio e já está qualificado como escasso. Nesse contexto, as dificuldades de oferta e a crescente demanda, faz com que o preço possa subir consideravelmente. Além disso, é imprescindível o tratamento das baterias descartadas para se evitar a contaminação do meio ambiente pelos metais que as constituem custo (WINSLOW; LAUX; TOWNSEND, 2018, GRATZ et al., 2014).

Uma alternativa é a aplicação de técnicas de recuperação de metais a partir de baterias usadas, como a biolixiviação (biohidrometalurgia) que promove a lixiviação por ação de microrganismos e apresenta vantagens de implementação e processamento, consistindo um método limpo. Contudo, demanda um tempo maior de processo e rendimento menores, limitando sua utilização em larga escala (WATLING, 2006; JHA et al., 2013)

Com a necessidade de aperfeiçoamento desta técnica, com intuito de aumentar a eficiência de recuperação dos metais contidos nessas baterias que são de alto valor comercial, o objetivo desse trabalho foi avaliar a influência da razão sólido líquido (RSL) dos eletrodos das LIBs como condição inicial na biolixiviação pelo fungo *Penicillium oxalicum* empregando permeado de soro de leite como fonte de carbono.

METODOLOGIA

As baterias foram desmontadas manualmente em capela de exaustão, com o auxílio de alicates e equipamentos de segurança individual (DORELLA; MANSUR, 2007), sendo que os principais componentes são o plástico externo, carcaça metálica, plástico interno, lâmina de alumínio (suporte do ânodo), lâmina de cobre (suporte do cátodo, que contém óxidos de Li e Co) e lâmina de copolímero. A amostra utilizada nos ensaios foi obtida a partir da cominuição em um moinho de martelos (Astecma, modelo MDM 20/20) da folha de alumínio e cobre juntas.

O fungo *Penicillium oxalicum*, empregado como agente da biolixiviação, foi cultivado em placas de Petri contendo meio sintético seletivo sólido utilizado por Pikovskaya (1948), por um período de 4 a 7 dias a $27 \pm 3^\circ\text{C}$ para observação do desenvolvimento da cultura. O fungo foi então raspado da superfície do meio usando solução salina (9 g/L de NaCl) e espátula esterilizadas. O número de esporos foi contado em microscópio utilizando

câmara de Neubauer e então diluída com água deionizada até à concentração desejada de suspensão igual a 10^7 esporos/mL (SANTHIYA; TING, 2005; AMIRI et al., 2012)

Para a biolixiviação, foram empregados erlenmeyers de 250 mL, utilizando um volume de 100 mL, composto pelo meio contendo 0,1 g/L de $MgSO_4$, 0,5g/L de $(NH_4)_2SO_4$, 0,0001 g/L de $FeSO_4$, 0,001 g/L de $MnSO_4$, 0,5g/L de extrato de levedura, e 100 g/L de lactose proveniente do permeado do soro do leite em pó determinada em ensaios anteriores, e 1 mL do inóculo preparado com o microrganismo para fermentação líquida e avaliou-se a adaptação do inóculo em diferentes RSL (m/v) utilizando a amostra contendo ambos os eletrodos: 10; 30; 40; e 50 g/L da LIB. Fez-se o monitoramento do consumo de lactose pelo método de espectrofotometria de DNS, da concentração celular por gravimetria (massa de sólidos voláteis (SV) por volume) e da concentração de lítio e cobalto recuperados por Espectrometria de Absorção Atômica no final de 4 dias.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 encontra-se o resultado da variação do consumo de lactose e da concentração final de células em função da densidade de polpa inicial durante os 4 dias de biolixiviação.

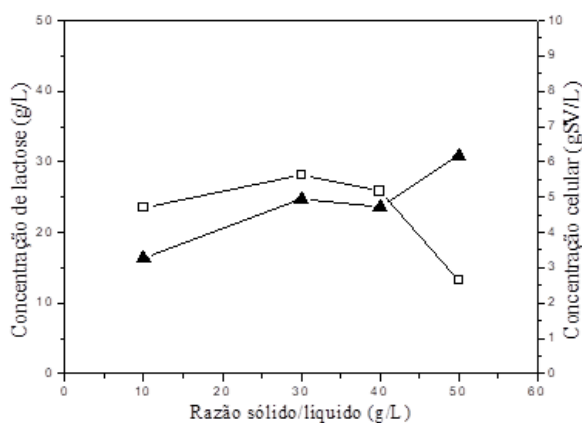


Figura 1 - Variação do consumo de ▲ lactose e do □ crescimento celular nas diferentes razões S/L após 4 dias de biolixiviação.

Pode-se observar na Figura 1, utilizando a lactose como fonte de carbono, que a concentração celular ao final dos 4 dias atingiu valores entre 5 e 6 g_{sv}/L para RSL entre 10 g/L e 40 g/L. Com relação ao consumo de substrato, para razão RSL de 10 g/L, 85 % da lactose foi consumida, e ao se elevar a concentração de sólidos (eletrodos de LIB), este

consumo reduziu até 80% para 30 e 40 g/L de bateria. Para densidade de polpa de 50 g/L, houve um decaimento tanto no crescimento celular (2,5 g_{sv}/L), quanto no consumo de lactose (70 %), provocado pela toxicidade do meio, que inibiu o desenvolvimento do fungo.

Também foi observado que, à medida que se aumentou a razão sólido/líquido o pH do lixiviante também aumentou após os 4 dias de ensaio, havendo uma variação de 5,5 do pH inicial, até 6,8 para a menor RSL e 8,3 no valor de 50 g/L. Esse aumento é justificado pelo consumo do ácido contido no meio para biossolubilização dos metais.

A Figura 2 ilustra a influência da razão S/L sobre a biossolubilização de Li e Co sob as mesmas condições de processo.

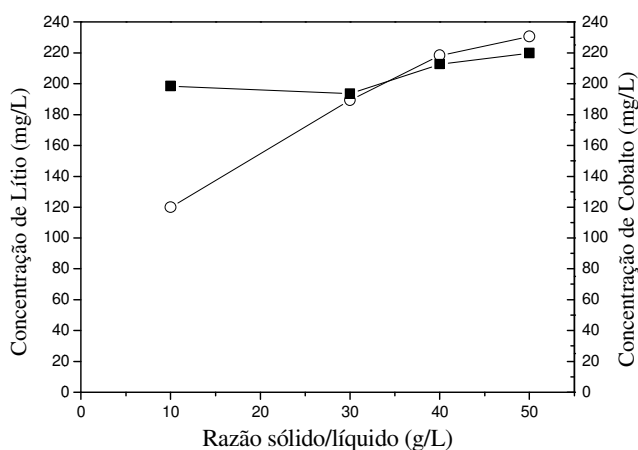


Figura 2 - Variação da concentração de metais dissolvidos ■ lítio e ○ cobalto em função das diferentes razões sólido/líquido após três dias de biolixiviação.

Com relação à concentração de metais lixiviados, a quantidade de lítio foi de 200 mg/L para 10 e 30 g/L de bateria e aumentou ligeiramente para 220 mg/L para uma RSL de 40 g/L. Para recuperação do cobalto, a concentração lixiviada aumentou de 120 mg/L para 230 mg/L à medida que a razão S/L aumentou de 10 g/L para 40 g/L. A partir desses resultados (Figura 1 e 2) escolheu-se a concentração de 40 g/L de amostra para realização de ensaios de biolixiviação a longo prazo, visto que esta condição combinou adequado desenvolvimento do fungo com maior teor de metais recuperados.

CONCLUSÕES

O trabalho demonstrou que o *Penicillium oxalicum* apresenta potencial para ser empregado em processos de biolixiviação de Li e Co presentes nos eletrodos das baterias de

íons de Li. A partir das análises dos resultados, na razão sólido/líquido acima de 40 g/L houve decréscimo no consumo de lactose proveniente do soro do leite em pó, interferindo na adaptação do fungo. Assim, como o objetivo principal é a obtenção máxima de ambos os metais, os resultados indicam que o processo de biolixiviação pode ser testado em um intervalo de tempo maior para RSL de 40 g/L.

REFERÊNCIAS

- 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.
- DORELLA, G.; MANSUR, M. B. A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 1, p. 210–215, 2007.
- GRATZ, E.; SA, Q.; APELIAN, D.; WANG, Y. A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 262, p. 255–262, 2014.
- JHA, M. K.; KUMARI, A.; JHA, A. K.; V. KUMAR; J. HAIT; B.D. PANDEY. Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone. **Waste Management**, v. 33, n. 9, p. 1890–1897, 2013.
- PIKOVSKAYA, R. I. Mobilization of phosphorus in soil connection with the vital activity of some microbial species. **Microbiology**, v. 17, p. 362-370, 1984.
- RA, D.; HAN, K.-S. Used lithium ion rechargeable battery recycling using Etoile-Rebatt technology. **Journal of Power Sources**, v. 163, n. 1, p. 284–288, 2006.
- SANTHIYA, D.; TING, Y.-P. Bioleaching of spent refinery processing catalyst using *Aspergillus niger* with high-yield oxalic acid. **Journal of Biotechnology**, v. 116, n. 2, p. 171–184, 2005.
- TOLLEFSON, J. Car industry: Charging up the future. **Nature**, v. 456, n. 7221, p. 436–440, 2008.
- WATLING, H. R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides — A review. **Hydrometallurgy**, v. 84, n. 1–2, p. 81–108, 2006.
- WINSLOW, K. M.; LAUX, S. J.; TOWNSEND, T. G. A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 129, p. 263–277, 2018.

AGRADECIMENTOS/APOIO FINANCEIRO

Os autores agradecem a UFU, FAPEMIG, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.