



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Programa de Pós Graduação em Qualidade Ambiental
Instituto de Ciências Agrárias - ICIAG

Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluente – LAETE

Laiane Kalita de Santana

**INVESTIGAÇÃO DA ROTA BIOHIDROMETALÚRGICA
COM *Acidithiobacillus ferrooxidans/thiooxidans* PARA RECUPERAÇÃO DO
COBALTO DE BATERIAS DE ÍONS LÍTIO DESCARTADAS**

**UBERLÂNDIA – MG
2016**

Laiane Kalita de Santana

**INVESTIGAÇÃO DA ROTA BIOHIDROMETALÚRGICA
COM *Acidithiobacillus ferrooxidans/thiooxidans* PARA RECUPERAÇÃO DO
COBALTO DE BATERIAS DE ÍONS LÍTIO DESCARTADAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental, do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para obtenção do título de mestre em Qualidade Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral
Co-Orientadora: Prof^a. Dra. Sheila Cristina Canobre

UBERLÂNDIA – MG
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S232i
2016

Santana, Laiane Kalita de, 1989-
Investigação da rota biohidrometalúrgica com Acidithiobacillus ferrooxidans/thiooxidans para recuperação do cobalto de baterias de íons lítio descartadas / Laiane Kalita de Santana. - 2016.
148 f. : il.

Orientador: Fábio Augusto do Amaral.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental.
Inclui bibliografia.

1. Qualidade Ambiental - Teses. 2. Cobalto - Teses. 3. Lixiviação bacteriana - Teses. 4. Baterias de lítio - Teses. 5. Resíduos industriais - Lixiviação - Teses. I. Amaral, Fábio Augusto do. II. Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental. III. Título.

CDU: 574



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUALIDADE AMBIENTAL

Av. Amazonas, S/N, Campus Umuarama, Bloco 2E, sala 158, Campus Umuarama,
38.400-902 Uberlândia – MG

(34) 3225-8444, www.ppgmq.iciag.ufu.br - e-mail: ppgmq@iciag.ufu.br



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Uberlândia.

Defesa de Mestrado, 5/2016, PPGMQ

Data: 26 de fevereiro de 2016

Discente / Matrícula: 11412MQA007 – LAIANE KALITA DE SANTANA

Título do Trabalho: INVESTIGAÇÃO DA ROTA BIOHIDROMETALÚRGICA COM *Acidithiobacillus ferrooxidans/thiooxidans* PARA RECUPERAÇÃO DO COBALTO DE BATERIAS DE IONS LÍTIO DESCARTADAS.

Linha de pesquisa: PROCESSOS AMBIENTAIS

Às 8 horas do dia 26 de fevereiro do ano de 2016, no anfiteatro A do Bloco 5O, Campus Santa Mônica da Universidade Federal de Uberlândia, reuniu-se a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental, assim composta: Prof.^a Dr.^a Sueli Moura Bertolino (UFU); Prof.^a Dr.^a Carla Maria Nascimento Polo da Fonseca (IQX-Inove Qualyx Tecnologia e Desenvolvimento em Resinas Ltda); e Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral (orientador da candidata).

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu a Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos examinadores, que passaram a arguir a candidata. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o conceito final A.

Em face do resultado obtido, a Banca Examinadora considerou a candidata aprovada, sugerindo o novo título para o trabalho:

O trabalho foi mantido.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU, em especial do artigo 55 da resolução 12/2008 do Conselho de Pós-Graduação e Pesquisa da Universidade Federal de Uberlândia.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos às 11h30 horas. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof.^a Dr.^a Sueli Moura Bertolino

(Nota 98)

Prof.^a Dr.^a Carla Maria Nascimento Polo da Fonseca

(Nota 98)

Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral (Orientador)

(Nota 100)

AGRADECIMENTOS

Deus que sempre me guia e ilumina;

Meus pais Amélia Pereira Tiago e José Maria Santana que sempre me incentivaram a estudar e buscar o conhecimento, sempre com amor e compreensão;

Ao meu orientador Fábio Augusto do Amaral que sempre esteve comigo desde a iniciação científica e cujo apoio e entusiasmo nos permitiu a conclusão deste trabalho;

À Sheila Cristina Canobre e Adão de Siqueira Ferreira pela ajuda e incentivo constantes;

Aos meus irmãos Thiago e Leonardo pela amizade e apoio;

Aos meus tios Eleno José de Santana e Elenice Mariana Alves pela compreensão, incentivo e amizade;

À Natállyya, Maria Teresa, Wélique, Leonardo, Iury, Farlon, Michelle e Aline, cuja ajuda foi imprescindível para conclusão deste trabalho;

Aos amigos e familiares pelo amor e incentivo, sem os quais eu não teria chegado até aqui;

Aos colegas e amigos de trabalho, em especial à: Dubanéz Virginio de Oliveira, Marco Aurélio Luis Barcelos, Melissa Yurie Toguchi, Guilheme Sávio Mendonça e Maikow de Oliveira Ohara, pela compreensão e grande ajuda;

Também gostaria de agradecer aos colegas e amigos do mestrado que estiveram juntos comigo nesta etapa de minha vida dando apoio e incentivo tanto nas questões didáticas quanto nas pessoais;

Aos professores, técnicos e demais funcionários, cujo trabalho e dedicação permitiram a conclusão de mais esta etapa de minha vida.

Obrigada a todos!

RESUMO

A reciclagem de metais a partir de fontes secundárias pode ser vantajosa ao meio ambiente. Dentre os metais de interesse temos o cobalto, metal utilizado para diversas finalidades. Com relação às fontes secundárias de cobalto, as baterias de íons lítio podem ser consideradas, visto que contem um óxido de cobalto em sua composição (LiCoO_2). Dessa forma, o objetivo do trabalho foi utilizar as linhagens de *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans* para biolixiviar o LiCoO_2 retirado de baterias de íons lítio descartadas, com ênfase na recuperação do cobalto para síntese de novos materiais de interesse. O crescimento das linhagens foi realizado em meio T&K e a avaliação do crescimento foi realizada por observação dos meios, por crescimento em placa e por análise em microscópio. Em seguida o inóculo foi padronizado em 5×10^6 células mL^{-1} e utilizado nos ensaios de biolixiviação. Na biolixiviação foram investigadas: a natureza do microrganismo: linhagens separadas e consórcio de *A. ferrooxidans* e *A. thiooxidans*, tempo de biolixiviação (0 a 40 dias), proporção de inóculo (5 a 50% v/v), fonte de energia (ferro ou enxofre) e concentração de resíduo(1063 a 8500 mg L^{-1} de cobalto). A concentração de cobalto nos meios foi determinada por espectrometria de absorção atômica, e o pH do meio monitorado durante a biolixiviação. Os resultados indicam que a quantidade de cobalto biolixiviado aumenta com o tempo e com a concentração de ferro. A biolixiviação com *A. thiooxidans* não foi influenciada pela adição de enxofre. O uso das duas linhagens em conjunto não melhorou as taxas de biolixiviação. Entre as linhagens, *A. ferrooxidans* apresentou melhores resultados conseguindo biolixiviar quantidades de cobalto acima de 50% na maioria dos experimentos. *A. thiooxidans* apresentou taxas menores de biolixiviação, conseguindo um máximo de 50% após 24 dias de experimento. Após reprocessamento por biolixiviação, o cobalto em solução foi utilizado para síntese de novos materiais: como cátodo LiCoO_2 e como um adsorvente de pesticida hidróxido duplo lamelar (HDL Co-Al-Cl) pelos métodos Pechini e co-precipitação. O LiCoO_2 reprocessado apresentou uma única fase estequiométrica referente ao HT- LiCoO_2 similar ao da ficha JCPDS 44-0145, apresentando atividade eletroquímica quando testado como material de cátodo. O hidróxido duplo lamelar Co-Al-Cl foi testado como adsorventes de pesticida sendo possível adsorver cerca de 100% do pesticida. A biolixiviação foi eficiente para recuperação do cobalto presente em baterias de íons lítio e os microrganismos apresentaram elevada tolerância ao resíduo, sendo capaz de biolixiviar mesmo em contato com maiores concentrações de LiCoO_2 . O meio de biolixiviação do cobalto não prejudicou as etapas de síntese e os materiais obtidos apresentaram estrutura e atividade semelhantes aos materiais sintetizados a partir de reagentes contendo o cobalto.

Palavras-chave: Qualidade Ambiental, Cobalto, Lixiviação Bacteriana, Resíduos Industriais, Lixiviação.

ABSTRACT

The recycling of metals from secondary sources can be advantageous. Among the metals of interest, we have cobalt, a metal used for various purposes. As regards the secondary sources of cobalt, the lithium-ion batteries can be considered, since they contain cobalt oxide in their composition (LiCoO_2). This way, the objective of this work was to use the microorganism strains (*Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*) to bioleach the LiCoO_2 extracted from discarded lithium ion batteries with emphasis on the recovery of cobalt for synthesis of new materials of interest. The lineage growth occurred in T&K medium and the growth investigation was made by observing the media, by platelet growth and microscope analysis. Then, the inoculum was standardized on 5×10^6 cells mL^{-1} and used in bioleaching tests. The bioleaching was investigated: the microorganism nature: separate strains and *A. ferrooxidans* and *A. thiooxidans* consortium, bioleaching time (0 to 40 days), inoculum proportion (5 to 50% v/v), energy source (iron and sulfur) and residue concentration (1063 to 8500 mg L^{-1} of cobalt). The cobalt concentration in the media was found by atomic absorption spectrometry and the medium pH was monitored during the bioleaching. The results show that the amount of bioleached cobalt increases with time and the iron concentration. The bioleaching with *A. thiooxidans* was not influenced by the addition of sulfur. The use of the two lineages together did not improve the bioleaching rates. Among the lineages, the *A. thiooxidans* presented better results and was able to bioleach cobalt amounts above 50% in most of the experiments. *A. thiooxidans* presented lower bioleaching rates, with a maximum of 50% after 24 days of experiment. After reprocessing by bioleaching, the cobalt in *solution* was used for synthesis of new materials: such as LiCoO_2 cathode and as adsorbent pesticide double lamellar hydroxide (HDL Co-Al-Cl) by the Pechini and co-precipitation methods. The reprocessed LiCoO_2 presented a unique stoichiometric phase relative to the HT- LiCoO_2 structure similar to the JCPDS 44-0145, presenting electrochemical activity when tested as a cathode material. The double lamellar hydroxide Co-Al-Cl was tested as pesticide adsorbent, being possible to adsorb around 100% of the pesticide. The bioleaching was efficient in the recovery of cobalt present in lithium-ion batteries and microorganisms presented high tolerance to the residue, being able to bioleach even at higher LiCoO_2 concentrations. The cobalt bioleaching medium did not impair the synthesis phases and the obtained materials presented structure and activity similar to the sintered materials from the reagents containing cobalt.

Key words: Environmental Quality , Cobalt, Leaching Bacterial , Industrial Waste , Leaching

.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Número de desastres naturais no Brasil entre 1900 e 2009.....	16
Figura 2 - Produção de lixo eletrônico nos países emergentes sul-americanos.....	17
Figura 3 - Consumo de baterias de íons lítio em eletrônicos e mercado de carros elétricos (HEV).....	19
Figura 4 - Esquema de funcionamento de uma bateria de íons lítio.....	20
Figura 5 - Fração em massa dos componentes de baterias íons lítio.....	22
Figura 6 - Impacto dos componentes da bateria sobre seu preço final.....	22
Figura 7 - Oscilações no preço do cobalto entre 2010 e 2015.....	25
Figura 8 - Fotos ilustrativas das etapas de abertura e separação dos constituintes das baterias de celulares descartadas: (a) materiais utilizados, (b) abertura das baterias, (c) separação dos materiais internos (ânodo, separador com eletrólito e cátodo) e (d) coletor de corrente de alumínio com o material catódico.....	49
Figura 9 - Etapas do processo de separação e caracterização dos constituintes das baterias de celular descartadas.....	50
Figura 10 - (a) separação do material catódico do coletor de corrente e (b) material catódico contendo $\text{LiCoO}_2 + \text{carbon black} + \text{PVDF}$	51
Figura 11 - Etapa de adaptação das células microbianas ao resíduo de LiCoO_2	55
Figura 12 - Esquema da diluição seriada do inóculo e do plaqueamento.....	57
Figura 13 - Reações químicas do método Pechini.....	61
Figura 14 - Representação da célula eletroquímica utilizada nos testes eletroquímicos.....	63
Figura 15 - Esquema da síntese de HDL em pH constante.....	66
Figura 16 - Fases de crescimento bacteriano.....	69
Figura 17 - <i>A. ferrooxidans</i> (a) antes e (b) após 3 dias de incubação para crescimento em meio 9K; <i>A. thiooxidans</i> (c) antes e (d) após 7 dias de incubação para crescimento em meio 9K. Cultivos incubados à 30 °C e 130 rpm.....	72
Figura 18 - <i>A. ferrooxidans</i> em meio T&K (a) antes e (b) após três dias de incubação para crescimento. <i>A. thiooxidans</i> em meio T&K (c) antes e (d) após sete dias de incubação para crescimento. Cultivos incubados à 30 °C e 130 rpm.....	73
Figura 19 - <i>A. thiooxidans</i> em meio L&K (a) antes e (b) após 7 dias de incubação para crescimento.....	74

Figura 20 - <i>A. ferrooxidans</i> em meio T&K agarose (a) antes e (b) após 15 dias de incubação para crescimento; <i>A. thiooxidans</i> em meio T&K agarose (c) antes e (d) após 15 dias de incubação para crescimento. Cultivos incubados à 30 °C, pH = 1,8.....	76
Figura 21 - <i>A. thiooxidans</i> em meio L&K sólido (a) antes e (b) após 15 dias de incubação para crescimento. Cultivos incubados à 30 °C.....	77
Figura 22 - Células observadas em microscópio óptico com aumento de 1000X e óleo deimersão de: (a) <i>A. ferrooxidans</i> e (b) <i>A. thiooxidans</i>	79
Figura 23 - Variação do pH e das concentrações de (a) cobalto e (b) ferro durante os 40 dias de biolixiviação com linhagem pura de <i>A. ferrooxidans</i> ; variação do pH e das concentrações de cobalto durante os 40 dias de biolixiviação com linhagem de (c) <i>A. thiooxidans</i> e (d) consórcio bacteriano. Experimentos incubados à 30 °C, 130 rpm, pH inicial de 1,8; FeSO ₄ à 167 g L ⁻¹ e S ⁰ à 1 g L ⁻¹	83
Figura 24 - Influência da proporção de inóculo sobre a biolixiviação de cobalto por (a) <i>A. ferrooxidans</i> ; (b) <i>A. thiooxidans</i> e (c) pelo consórcio bacteriano. Experimentos incubados à 30 °C, 130 rpm, Co ²⁺ = 1063 mg L ⁻¹ , pH = 1,8, FeSO ₄ à 167 g L ⁻¹ e S ⁰ à 1 g L ⁻¹ por 15 dias.....	86
Figura 25 - (a) Influência da concentração de ferro sobre a biolixiviação de cobalto por <i>A. ferrooxidans</i> (b) Influência da concentração de enxofre sobre a biolixiviação de cobalto por <i>A. thiooxidans</i> e (c) Influência da presença de ferro e enxofre sobre a biolixiviação de cobalto pelo consórcio bacteriano. Experimentos incubados à 30 °C, 130 rpm, Co ²⁺ = 1063 mg L ⁻¹ , pH = 1,8 por 15 dias e proporção de inóculo 10% (v/v).....	89
Figura 26 - (a) Influência da concentração de resíduo sobre a biolixiviação de cobalto por: (a) <i>A. ferrooxidans</i> ; (c) <i>A. thiooxidans</i> e (e) consórcio bacteriano. Porcentagem de cobalto biolixiviado em função da concentração de cobalto adicionado ao meio de (b) <i>A. ferrooxidans</i> ; (d) <i>A. thiooxidans</i> e (f) consórcio bacteriano. Experimentos realizados em 15 dias. Experimentos incubados à 30 °C, 130 rpm, pH inicial de 1,8; FeSO ₄ à 167 g L ⁻¹ e S ⁰ à 1 g L ⁻¹ por 15 dias.....	91
Figura 27 - Fotos das etapas de recuperação do LiCoO ₂ pelas duas metodologias de síntese propostas: co-precipitação em pH variável (esquerda) e Pechini (direita).....	95
Figura 28 - Difratogramas de raios X de materiais catódicos extraídos de bateria nova (linha preta), descartada (linha vermelha) e Ficha JCPDS #44-0145.....	96
Figura 29 - Difratogramas de raios X das amostras obtidas após calcinação (750 °C por 30 horas) a partir de soluções biolixiviadas, pelos métodos de: (a) co-precipitação e (b) Pechini.....	97

Figura 30 - Voltamogramas cíclicos, realizados em EC/DMC LiClO ₄ 1 mol L ⁻¹ a $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$, dos cátodos preparados a partir das amostras obtidas por Pechini a partir da solução biolixiviada contendo cobalto.....	101
Figura 31 - Voltamogramas cíclicos, realizados em meio aquoso (a, b, c, d) e meio não aquoso (e, f, g, h) a $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$, dos cátodos montados como supercapacitor do tipo 1, preparados a partir das amostras obtidas a partir da bateria nova (primeira linha) ou por Pechini a partir da solução biolixiviada contendo cobalto (demais linhas). 1:1,2 (falta de lítio); 1:1 (proporção estequiométrica; 1,2:1 (excesso de lítio)).....	103
Figura 32 - Curvas de carga e descarga típicos (25º ciclo) dos dispositivos do TIPO 1 em Na ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ (meio aquoso) ou EC/DMC contendo LiClO ₄ 1 mol L ⁻¹ (meio não aquoso) no intervalo de -0,2 a 0,8 V. $j = 0,05 \text{ mA cm}^{-2}$	105
Figura 33 - Valores de capacidade específica de descarga dos materiais em função do número de ciclos realizados em: (a) Na ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ e (b) EC/DMC contendo 1 mol L ⁻¹ de LiClO ₄	106
Figura 34 - Precipitado obtido após a etapa de co-precipitação (a), precursor do HDL após filtragem (b).....	110
Figura 35 - Difratogramas de raios X dos HDLs sintetizados por co-precipitação em pH 10 com LiOH: (a) sem tratamento hidrotérmico e (b) com tratamento hidrotérmico.....	111
Figura 36 - Termogramas dos HDLs obtidos a partir do material catódico da bateria de íons lítio.....	113
Figura 37 - Micrografias de MEV do HDL Co-Al-Cl obtido por: (a) co-precipitação (HDL referência); (b) a partir da solução biolixiviada com sal de alumínio, com ampliação de 40000X.....	115
Figura 38 - Gráfico de pH final versus pH inicial para determinação do pH _{PCZ}	115
Figura 39 - Curva de calibração do 2,4 D.....	117
Figura 40 - Gráficos da isoterma de adsorção do 2,4-D pelo HDL Co-Al-Cl seguindo o modelo de (a) Freundlich e (b) Langmuir.....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características dos principais materiais de cátodo utilizados.....	23
Tabela 2 - Minérios biolixiviados e os principais microrganismos envolvidos	30
Tabela 3 - Microrganismos usados em biolixiviação.....	35
Tabela 4 - Fatores físico-químicos que afetam a biolixiviação.....	37
Tabela 5 - Fatores microbiológicos que afetam a biolixiviação.....	38
Tabela 6 - Fatores ligados ao resíduo à ser biolixiviado.....	39
Tabela 7 - Fatores ligados ao processo de lixiviação.....	40
Tabela 8 - Quantidade e tipos de baterias recolhidas no projeto.....	48
Tabela 9 - Massas de resíduo adicionadas e concentrações de cobalto correspondentes.....	56
Tabela 10 - Características dos meios bacterianos após etapa de crescimento.....	71
Tabela 11 - Agentes lixiviantes mais utilizados para cada material.....	81
Tabela 12 - Valores de parâmetros de célula unitária calculados para as amostras calcinadas à 750 °C por 30 horas a partir das soluções biolixiadas e de referência.....	98
Tabela 13 - Capacitâncias específicas de carga e descarga e suas respectivas eficiências coulômbicas para o 50º ciclo dos dispositivos constituídos pelos materiais reprocessados e extraído da bateria nova.....	107
Tabela 14 - Valores do espaçamento basal dos HDLs sintetizados em pH constante após tratamento hidrotérmico.....	112
Tabela 15 - Perdas de massa com suas possíveis atribuições referentes às faixas de temperaturas. Dados retirados das curvas termogravimétricas.....	114
Tabela 16 - Matriz de experimentos do planejamento fatorial fracionário (23) para o estudo da % adsorção do herbicida 2,4D em HDL de bateria.....	117

LISTA DE ABREVIATURAS

2,4-D - Herbicida 2,4-diclorofenoxyacético

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral do Rio de Janeiro

DMC - Dimetil carbonato

DRX - Difratometria de Raios X

EC - Etileno carbonato

EPS - Exopolissacarídeo

HDL - Hidróxidos Duplos Lamelares

IBRAM - Instituto Brasileiro de Mineração

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LAETE - Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

PCZ - Ponto de carga zero

pH_{PCZ} - pH do ponto de carga zero

Pnuma - Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

PVDF - Fluoreto de polivinilideno

rpm - Rotações por minuto

VC - Voltametria cíclica

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	15
1.1.	Sociedade, economia e meio ambiente.....	15
1.2.	Materiais usados como fonte secundária de metais	18
1.3.	Baterias de íons lítio: Estrutura, funcionamento e problemática	19
1.4.	Importância econômica e tecnológica da recuperação do cobalto.....	24
1.5.	Legislação brasileira e o descarte de baterias de íons lítio	26
1.6.	Métodos de reprocessamento de materiais de baterias.....	27
1.6.1.	Breve histórico da Biolixiviação	29
1.6.2.	Microrganismos utilizados no processo de biolixiviação	32
1.6.2.1.	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	33
1.6.2.2.	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	33
1.6.2.3.	<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	34
1.6.2.4.	<i>Sulfolobus</i> sp.....	34
1.6.2.5.	Consórcio microbiano	35
1.7.	Fatores que influenciam a biolixiviação	36
1.8.	Mecanismos de biolixiviação.....	42
1.8.1.	<i>Mecanismo direto</i>	42
1.8.2.	<i>Mecanismo Indireto</i>	43
1.9.	Biolixiviação em escala industrial	44
2.	OBJETIVOS.....	46
2.1.	Objetivo geral.....	46
2.2.	Objetivos específicos.....	46
3.	MATERIAL E MÉTODOS.....	47
3.1.	Extração do LiCoO₂ (resíduo à ser biolixiviado).....	47
3.1.1.	<i>Coleta das baterias de íons lítio</i>	47
3.1.2.	<i>Abertura das baterias descartadas de íons lítio e separação do material catódico</i>	48
3.1.3.	<i>Caracterização do material catódico descartado</i>	50
3.2.	Biolixiviação bacteriana por <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> e <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	51
3.2.1.	<i>Preparação dos meios de cultivo das linhagens</i>	51
3.2.1.1.	<i>Meio 9K</i>	52
3.2.1.2.	<i>Meio T&K</i>	52

3.2.1.3.	<i>Meio L&K (modificação do meio T&K).....</i>	53
3.2.1.4.	<i>Meio T&K-agarose (meio sólido).....</i>	53
3.2.2.	<i>Preparação dos inóculos.....</i>	54
3.2.2.1.	<i>Adaptação dos microrganismos ao LiCoO₂</i>	55
3.2.2.2.	<i>Padronização do inóculo.....</i>	56
3.2.3.	<i>Caracterização morfológica bacteriana</i>	57
3.2.4.	<i>Biolixiviação do resíduo LiCoO₂.....</i>	57
3.2.4.1.	<i>Investigação do tempo de biolixiviação</i>	58
3.2.4.2.	<i>Investigação da concentração de inóculo</i>	58
3.2.4.3.	<i>Investigação da fonte de energia</i>	59
3.2.4.4.	<i>Investigação da concentração de resíduo (LiCoO₂)</i>	60
3.3.	<i>Reutilização do cobalto biolixiviado</i>	60
3.3.1.	<i>Síntese de novos materiais.....</i>	60
3.3.1.1.	<i>Síntese de LiCoO₂ por Pechini a partir do cobalto biolixiviado.....</i>	61
3.3.1.2.	<i>Calcinação dos géis obtidos</i>	62
3.3.1.3.	<i>Síntese de LiCoO₂ por co-precipitação em pH variável a partir do cobalto biolixiviado</i>	62
3.3.1.3.1.	<i>Calcinação dos precipitados</i>	62
3.3.1.4.	<i>Caracterização eletroquímica dos materiais reprocessados</i>	62
3.3.1.5.	<i>Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica do material como cátodo.....</i>	63
3.3.1.6.	<i>Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica do material como supercapacitor</i>	64
3.3.1.7.	<i>Montagem e caracterização do dispositivo eletroquímico.....</i>	64
3.3.2.	<i>Síntese de HDL Co-Al-Cl por co-precipitação em pH constante a partir do cobalto biolixiviado</i>	65
3.3.2.1.	<i>Síntese do HDL Co-Al-Cl de referência por co-precipitação em pH constante.....</i>	65
3.3.2.2.	<i>Síntese do HDL Co-Al-Cl a partir do cobalto biolixiviado</i>	65
3.3.2.3.	<i>Caracterização estrutural dos materiais reprocessados por DRX (LiCoO₂ e HDL Co-Al-Cl)</i>	66
3.3.2.4.	<i>Caracterização térmica do HDL Co-Al-Cl por Análise Termogravimétrica TGA/DTA</i>	67

3.3.2.5.	<i>Caracterização morfológica do HDL Co-Al-Cl por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)</i>	67
3.3.2.6.	<i>Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)</i>	67
3.3.2.7.	<i>Testes de Adsorção do herbicida 2,4-diclorofenoxyacético (2,4-D).....</i>	68
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1.	Crescimento e propagação dos microrganismos	68
4.2.	Adaptação aos meios de cultivo investigados	70
4.3.	Avaliação da pureza dos cultivos	75
4.3.1.	<i>Características das colônias crescidas em placa</i>	75
4.3.2.	<i>Características das células bacterianas cultivadas</i>	78
4.3.3.	<i>Concentração de células no inóculo</i>	80
4.4.	Biolixiviação	80
4.4.1.	<i>Investigação do tempo de biolixiviação</i>	82
4.4.2.	<i>Investigação da concentração de inóculo</i>	85
4.4.3.	<i>Investigação da fonte de energia</i>	88
4.4.4.	<i>Investigação da concentração de resíduo LiCoO₂.....</i>	90
4.4.5.	<i>Conclusões parciais sobre o processo de biolixiviação</i>	93
4.5.	Síntese de novos materiais a partir da solução biolixiviada contendo cobalto.....	93
4.5.1.	<i>Caracterização estrutural por DRX</i>	96
4.5.2.	<i>Caracterização eletroquímica do LiCoO₂ por voltametria cíclica</i>	99
4.5.2.1.	<i>Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica do material como supercapacitor do TIPO 1</i>	102
4.5.2.2.	<i>Caracterização eletroquímica por testes de carga/descarga do material como supercapacitor do TIPO 1</i>	104
4.5.3.	<i>Conclusões parciais sobre a síntese e caracterização de LiCoO₂.....</i>	108
4.6.	Síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDL).....	109
4.6.2.	<i>Obtenção dos HDLs de Co-Al-Cl por co-precipitação</i>	109
4.6.3.	<i>Caracterização estrutural por difratometria de Raios X (DRX)</i>	110
4.6.4.	<i>Caracterização térmica por Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	113
4.6.5.	<i>Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>	114
4.6.6.	<i>Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}).....</i>	115
4.6.7.	<i>Adsorção do herbicida 2,4-diclorofenoxyacético (2,4-D)</i>	116

4.6.8.	<i>Conclusões parciais para a síntese de HDL</i>	119
5.	CONCLUSÕES FINAIS	120
	REFERÊNCIAS	121

1. INTRODUÇÃO

1.1. Sociedade, economia e meio ambiente

“O homem é parte da natureza e sua guerra contra a natureza é inevitavelmente uma guerra contra si mesmo... Temos pela frente um desafio como nunca a humanidade teve, de provar nossa maturidade e nosso domínio, não da natureza, mas de nós mesmos” (RACHEL CARSON, 2010).

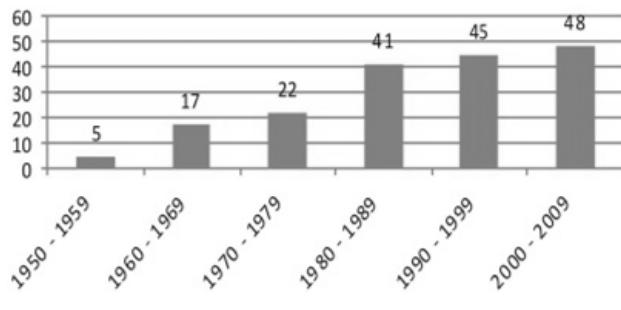
Desde os seus primórdios a sociedade tem modificado a natureza para sua subsistência. A criação de ferramentas, fogo e o desenvolvimento de técnicas de caça foram extremamente importantes para a sobrevivência de nossa espécie, visto que não dispomos de força ou velocidade para competir com os predadores. Assim, a inteligência humana não só permitiu nossa sobrevivência, mas também o desenvolvimento de invenções nunca antes vistas e a tecnologia como conhecemos (GOMES, 2002).

Os meios de transporte e comunicação, bem como os métodos de exploração dos recursos naturais foram bastante aprimorados ao longo dos séculos. Apesar de essenciais para a vida moderna, tais metodologias são bastante agressivas para o meio ambiente, sendo responsáveis pela devastação acelerada que observamos.

Atualmente a criação e o aprimoramento de novas tecnologias são motivados não só pela necessidade de sobreviver, mas também para atender a um mercado cada dia mais competitivo (PEREIRA, 2008; PORTILHO, 2005). Todas as decisões têm sido tomadas para maximizar os lucros e fomentar o mercado capitalista em detrimento do bem estar social e ambiental, e são estas decisões que tem ameaçado a nossa sobrevivência (LIMA, 2010).

Desastres ambientais, fenômenos sísmicos, o aumento da temperatura, mudanças climáticas e escassez de matérias primas (NAE, 2005) são algumas das consequências destas decisões econômicas (MARENGO, 2007; CLIMATE CHANGE..., 2007), que estão cada vez mais frequentes como indicado na Figura 1. A qualidade da água e do ar está cada vez pior fazendo com que doenças como o câncer tornem-se menos raras (CONFALONIEIRE; MARINHO, 2007). O homem modificou seu ambiente para favorecer sua sobrevivência e agora são suas ações que ameaçam a vida na terra.

Figura 1 - Número de desastres naturais no Brasil entre 1900 e 2009



Fonte: EM-DAT (2009).

Contudo, a situação ambiental observada também reflete sobre a economia. A seca prolongada já causou prejuízos imensos ao agronegócio (SECA..., 2015; FERNANDA, 2015). O clima adverso também tem prejudicado a vida e a produtividade nas grandes cidades com as ilhas de calor, chuva ácida e as situações que alternam entre racionamentos e inundações, que prejudicam a produtividade industrial (PRODUÇÃO..., 2015). A atividade agrícola intensa culmina também com a diminuição da fertilidade natural dos solos obrigando os produtores a investirem mais em adubos, defensivos agrícolas e técnicas de manejo (OLIVEIRA et al., 2007). Pode-se observar que a relação entre a devastação ambiental e a economia é cíclica, pois a devastação é causada pela demanda econômica e as consequências da devastação obrigam a economia a se aprimorar o que, por sua vez, aumenta a degradação ambiental.

Tendo em vista a finitude da maioria dos recursos naturais utilizados e a necessidade de reduzir a quantidade de resíduos gerados, muitas ideias foram propostas. Insumos, antes produzidos a partir de derivados do petróleo estão sendo obtidos de fontes renováveis (RINAUDO; REGUANT, 2000; SCOTT, 2001), combustíveis tiveram sua composição alterada (PANTAROTO et al., 2007) e, em meio à explosão consumista do século XXI, muitas pessoas diminuíram o descarte de aparelhos passíveis de serem reutilizados. Baggio e Mancia afirmam sobre o “consumismo consciente”:

Prolongando-se o ciclo de vida dos bens produzidos, reduz-se, consequentemente, a quantidade de matéria-prima e também a sobrecarga de lixo que é jogada nos ecossistemas. Menor, portanto, a quantidade de resíduos pós-uso e a produção de produtos substitutos gerados.

Além de diminuir o consumo e prolongar o tempo de uso dos bens, muitas metodologias de reciclagem foram desenvolvidas com o intuito de transformar materiais

descartados em produtos novos, cuja produção gera renda e reduz o desgaste ambiental como afirma Caneloi:

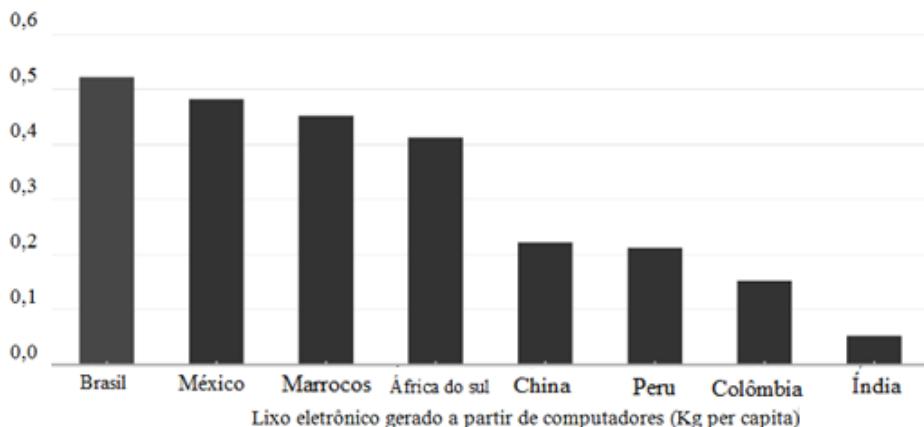
A reciclagem implica na redução da utilização de matérias-primas, dos aterros sanitários; implica na geração de emprego, uma vez que existem pessoas que trabalham na coleta e na transformação desses resíduos e na diminuição da poluição [...] e a expansão do mercado de reciclagem depende basicamente da relação de custos entre a matéria-prima virgem e a matéria-prima secundária, proveniente da sucata.

No Brasil, a reciclagem do alumínio, papel, vidro e garrafas PET cresce a cada dia. Além desses materiais, é possível observar um aumento na reciclagem de insumos metálicos, além do alumínio, como ocorre com o ferro, o cobre e o estanho (VEIT et al., 2006; MARTINS, 2007). Nesse contexto, é preciso definir o termo “fonte secundária de metais” que consiste em materiais descartados (sucata), geralmente aparelhos eletrônicos, cuja produção tem sido acelerada ao longo dos últimos anos ao passo que o local mais apropriado para descarte continua incerto (SCARAMEL et al., 2011). Tendo em vista os problemas relacionados à geração e disposição final do chamado “lixo eletrônico”, surge a demanda pela reciclagem de metais presentes nesse tipo de resíduo. Na Figura 2 é possível observar a produção de resíduos eletrônicos no Brasil e nos demais países emergentes.

Figura 2 - Produção de lixo eletrônico nos países emergentes sul-americanos

Lixo eletrônico entre emergentes

Lixo eletrônico gerado a partir de computadores descartados, em Kg per capita. Fonte: Pnuma, 2010.



Fonte: Adaptado de Pnuma.

Segundo informações do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (Pnuma), o Brasil é um dos países que mais produz lixo eletrônico no mundo (DE OLIVEIRA

et al.; 2012) (Fig. 2). Este problema, no entanto, pode representar uma oportunidade para o país desenvolver tecnologias de recuperação de metais de baixa concentração, mas de elevada importância.

1.2. Materiais usados como fonte secundária de metais

Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas com o intuito de aprimorar os métodos de reprocessamento de metais em sucata. Tais materiais são comumente divididos em materiais ferrosos e não ferrosos, onde o primeiro é constituído basicamente por ferro e o segundo não possui ferro em sua estrutura (CUBBERLY, 1981; COM, 1996).

O aço é um dos materiais ferrosos mais reciclados no mundo, mas o ferro também pode ser reciclado a partir de automóveis, eletrodomésticos, trilhos de trem, navios e outras máquinas obsoletas (MEDINA, 2006). A sucata não ferrosa é representada pelos circuitos de dispositivos eletrônicos, embalagens de refrigerantes, baterias e peças de avião (MEDINA, 2003). Metais não ferrosos não se degradam ou perdem suas propriedades químicas ou físicas no processo de reciclagem, resultando na capacidade de ser reciclado um número infinito de vezes (MEDINA, 2003), e apesar de compor uma pequena porcentagem da quantidade total de material reciclado, representa mais da metade dos ganhos da indústria de reciclagem, visto que recupera metais de elevado valor comercial (MEDINA, 2003; INFOMET..., 2015; GOLDBERG, 2005).

Elementos químicos raros, de difícil extração e, consequentemente, onerosos, podem ser encontrados e obtidos a partir do lixo eletrônico. Dentre estes, é importante citar o índio, metal indispensável à produção das telas *touchscreen*, cuja raridade prevê seu esgotamento nos próximos seis ou dez anos (BUCHERT et al., 2009). Além disso, países como a Alemanha, onde existem poucas reservas minerais, incentivam bastante a reciclagem desses materiais com o intuito de reduzir a dependência com outros países (COMO..., 2014; GUIDE..., 2005).

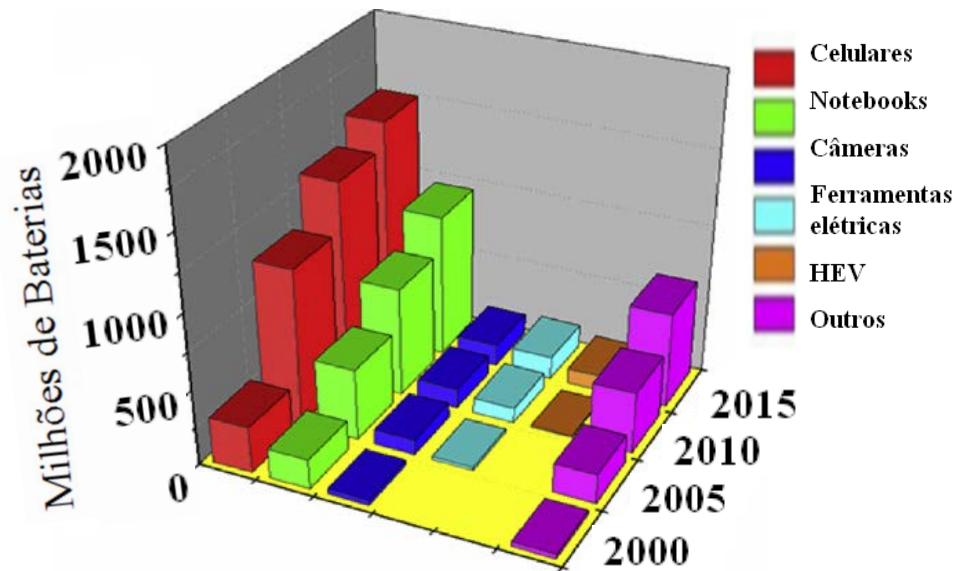
Atualmente é possível observar um crescente interesse na reciclagem de materiais presentes em baterias, tanto pelo apelo ambiental em acondicionar melhor esses resíduos, quanto pela necessidade de reduzir custos associados à matéria prima (ABREU et al., 2014). Além disso, o consumo intenso das baterias de íons lítio, nos mais diversos aparelhos, aumenta ainda mais a demanda por tecnologias de reciclagem de seus materiais, pois apesar de ser menos raro do que o índio, o cobalto (usado na produção dessas baterias) também é bastante oneroso em virtude de sua dificuldade de extração (SARANGI et al., 1999).

1.3. Baterias de íons lítio: Estrutura, funcionamento e problemática

Apesar de existirem muitos tipos de baterias no mercado, grande parte das baterias recarregáveis comercializadas no mundo é do tipo íons lítio (COST..., 2012). Isso se deve principalmente à utilização de diferentes materiais catódicos neste tipo de bateria e suas variações de ligas metálicas (LiCoO_2 , LiNiMnCoO_2 , LiNiCoAlO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4) (FERGUS, 2010) para alimentação de notebooks, celulares e, atualmente, automóveis elétricos (INCENTIVO..., 2005; ROsolem et al., 2012; PARK, 2010).

As baterias de íons lítio foram introduzidas no mercado pela *Sony Energetic Incorporation* no início da década de 1990 (PESQUERO et al., 2008) e desde então seu consumo tem aumentado bastante (Fig. 3).

Figura 3 - Consumo de baterias de íons lítio em eletrônicos e mercado de carros elétricos (HEV).

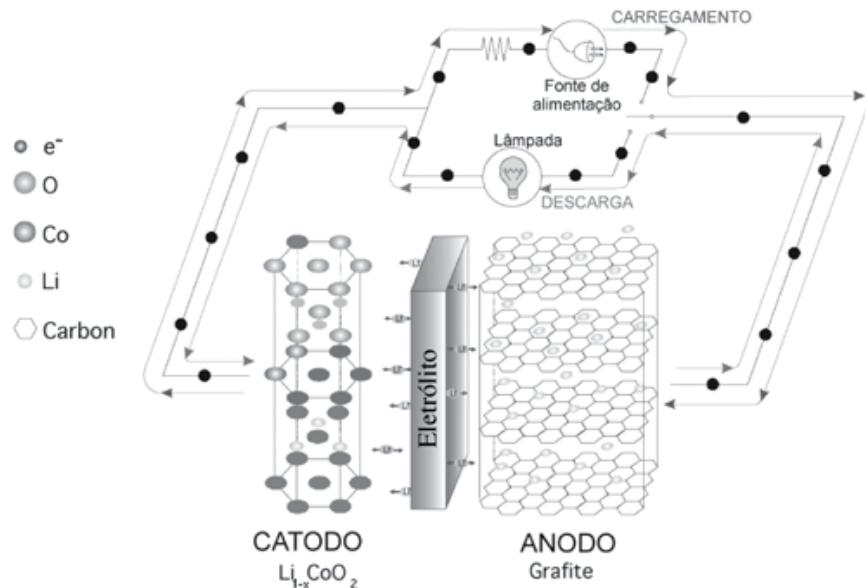


Fonte: Scrosati e Garche (2010). Tradução.

As baterias de íons lítio são baterias secundárias com elevados tempo de vida útil e capacidade de armazenamento de carga (WILL, 1996; COMPTON; SANDERS, 1996; YAMAKI; TOBISHIMA, 1999; INABA; OGUMI, 2001). Nessas baterias, o ânodo é formado por grafite litiado (LiC_6) e o cátodo, normalmente formado por cobaltato de lítio (LiCoO_2) (BUSNARDO et al., 2007; CALGARO et al., 2012; NAZRI; PISTOIA, 2009),

sendo que ambos materiais possuem vacâncias em seu interior que permitem a intercalação/desintercalação de íons lítio durante os processos de carga e descarga, chamados por isto de compostos de intercalação. Como ilustrado na Figura 4, durante os processos de carga e descarga da bateria, apenas íons lítio participam dos processos de intercalação e desintercalação no interior das estruturas dos materiais catódicos e anódicos, gerando a corrente elétrica, processo conhecido como “*rocking chair*” (IDOTA et al., 1997). Dessa forma, não ocorre deposição de lítio metálico na superfície do material anódico durante o processo de carregamento da bateria, como ocorria nas baterias de lítio metálico (WHITTINGHAM, 2004), aumentando assim o tempo de utilização destas baterias.

Figura 4 - Esquema de funcionamento de uma bateria de íons lítio.



Fonte: Pesquero et al..

Na Figura 4 ainda é possível observar que durante o processo de carga os íons de lítio presentes nas vacâncias do LiCoO_2 são deslocados para o ânodo de grafite litiado (LiC_6). Apesar das baterias de íons lítio apresentarem grandes avanços com relação à suas predecessoras, elas ainda são prejudiciais ao meio ambiente. Isso se deve principalmente ao descarte incorreto e a falta de um tratamento adequado dos materiais presentes nessas baterias (REIDLER; GÜNTHER, 2002).

As baterias de íons lítio são constituídas por metais como cobre, alumínio e cobalto, bem como solventes orgânicos igualmente tóxicos (LINDEN, 1995). Estas substâncias descartadas, juntamente com os produtos eletrônicos e suas baterias, 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).

Volesky (2001) afirma que o cobalto é um dos metais que mais representam risco ambiental ficando atrás apenas de metais pesados como cádmio, chumbo, mercúrio e cromo. A grande maioria das pessoas ingere aproximadamente 11 µg de cobalto em sua alimentação diária, contando com a ingestão de vitamina B12, cuja necessidade diária é de 6 µg. Quantidades muito acima destas podem configurar quadros de intoxicação por cobalto causando prejuízos renais, cardíacos, endócrinos e até mesmo câncer (HHS, 2004).

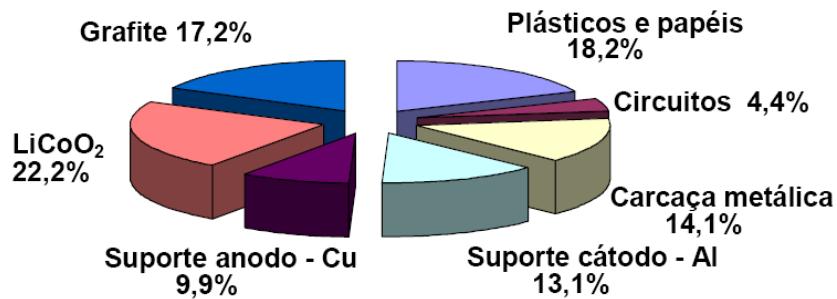
O grau de toxicidade do cobalto pode variar de acordo com a forma de contato (dérmica, oral ou respiratória), com o composto formado por cobalto, com a concentração e o tempo de exposição (SCIENTIFIC, 2009; EPA, 2000). Para pessoas não expostas à fontes de contaminação de cobalto os valores normais podem variar entre 0,18 e 0,96 µL⁻¹ (urina) e 0,01-0,91µL⁻¹ no sangue (MINÓIA et al., 1990).

Tendo em vista sua toxicidade, seria necessário o desenvolvimento de uma legislação mais eficiente capaz de controlar o descarte destes dispositivos evitando a contaminação do meio ambiente. Contudo, a legislação brasileira não é muito clara quanto ao descarte e armazenamento das baterias de íons lítio, sendo que as leis existentes estão mais relacionadas ao descarte de baterias contendo metais pesados tais como chumbo, cádmio e mercúrio.

Além da problemática ambiental, a produção das baterias de íons lítio possui um alto custo (LAIN, 2001), relacionado principalmente ao material de cátodo (Fig. 4). O cobalto é um metal oneroso (LUPI et al., 2005; COBALT..., 2014) em virtude da inexistência do minério puro de cobalto (DAMASCENO, 2006) e, embora seja um dos mais abundantes elementos da crosta, ele pode ser obtido somente como subproduto das jazidas de cobre e níquel (O PERFIL..., 2012; FONSECA et al., 2012 apud LIMA; NEVES, 2012). Desta forma, o cobalto é parte de um grupo restrito de metais considerados como estratégicos para a economia de um país devido às suas limitações críticas de formas de reserva e extração.

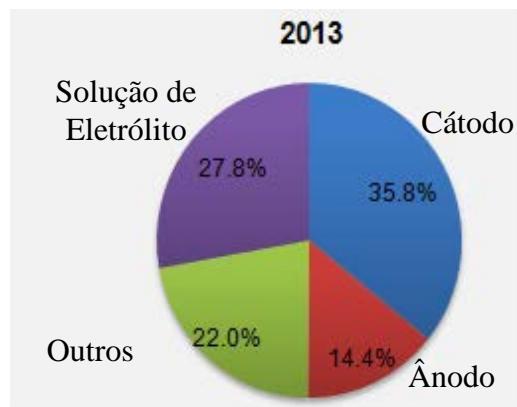
Na Figura 5 são apresentadas a fração em massa dos componentes de uma bateria de íons lítio.

Figura 5 - Fração em massa dos componentes de baterias íons lítio.



Observa-se na Figura 5 que mais de 20% da massa da bateria de íons lítio é formada por LiCoO₂, o que reflete drasticamente sobre o seu preço final de produção, como indicado na Figura 6.

Figura 6 - Impacto dos componentes da bateria sobre seu preço final.



Fonte: Adaptado de Primary Interviews, Transparece Market Research.

Observa-se que quase 40% do preço final da bateria está associado ao material de cátodo (Fig. 6).

Na tentativa de reduzir a utilização do referido metal e, consequentemente, o preço da produção destas baterias, muitos pesquisadores conseguiram desenvolver materiais alternativos para substituir a presença de cobalto nos cátodos das baterias de íons lítio (HYKAWY, 2011; VANDEPUTTE, 2012; KOKALJ et al., 2007). Na Tabela 1 é apresentada a relação entre alguns dos materiais de cátodo mais utilizados.

Tabela 1 - Características dos principais materiais de cátodo utilizados.

Material de cátodo	Massa molar (g mol ⁻¹)	Densidade (g mL ⁻¹)	Faixa de reversibilidade (Δx)	Capacidade gravimétrica (mA h g ⁻¹)	Capacidade volumétrica (mA h mL ⁻¹)
Li _x CoO ₂	97,9	5,16	0,5	137	706
Li _x Mn ₂ O ₄	180,8	4,28	1,0	148	634
Li _x NiO ₂	97,6	4,78	0,7	192	919
LiFePO ₄	157,8	3,6	1,0	170	226
Li _{1-x} TiS ₂	112,0	3,27	1,0	239	682
Li _{1-x} MoS ₂	160,1	5,06	0,8	134	678
Li _{1-x} V ₂ O ₅	181,9	3,36	1,0	147	495
Li _{1-x} V ₆ O ₁₃	513,6	3,91	3,6	188	734
Li _{1-x} MnO ₂	86,9	5,03	0,5	154	775
Li _{1-x} NbSe ₃	329,8	8,70	3,0	244	2121

Fonte: Adaptado de Kwong-Yu e Chi-Ying (2014).

Dentre os materiais catódicos listados na Tabela 1, verifica-se que o LiCoO₂ está listado entre os materiais de menores capacidades mássicas, devido sua baixa massa molecular (na comparação com os demais), tornando a bateria que o utiliza não tão leve. No entanto, sua elevada capacidade de ciclagem ainda o torna o de maior utilização nas baterias de íons lítio atuais, mesmo sendo o cobalto um metal com elevado preço.

Os metais presentes nestes materiais catódicos alternativos, apesar de serem ecologicamente mais inócuos, quimicamente estáveis e resolverem em parte o problema relacionado ao valor do cobalto, ainda apresentam desvantagens quando comparadas ao LiCoO₂. Dentre estas, é possível citar a dificuldade de síntese do LiNiO₂, o que torna sua obtenção mais cara; bem como o efeito Jahn-Teller que ocorre nos espinélios de manganês e lítio (LiMn₂O₄), reduzindo sua capacidade de carga e, consequentemente, seu tempo de vida útil. Dessa forma, o LiCoO₂ ainda é o material de cátodo mais viável e, portanto, mais utilizado (VARELA et al., 2002).

1.4. Importância econômica e tecnológica da recuperação do cobalto

A importância do cobalto tem aumentado nas últimas décadas, visto que é um metal amplamente utilizado na indústria. Sua utilização ocorre não apenas na indústria de pilhas e baterias, mas também nas indústrias de tintas (pigmento para obter a cor azul) e cerâmicas (pigmento que permite obter a cor branca) (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997). Além disso, pode ser usado na indústria química, como catalisador de reações orgânicas (hidroformilação e hidrogenação de alquenos), na produção de ligas de aço magnéticas de alta magnetização como a Alnico (acrônimo para a sua composição principal, que contém Al, Ni e Co, além do ferro) (STUART et al., 2002), em radioterapia utiliza-se a radiação ionizante (raios γ) emitida pelo cobalto-60 (CARDOSO, 2010).

Além da utilização industrial, o cobalto é essencial para os seres vivos, pois participa da formação da vitamina B12 (ANADU et al., 1990), da síntese de aminoácidos e da formação de eritrócitos (BASU; DICKERSON, 1996; HEBERT, 1988). Assim, o cobalto também é importante para a produção industrial dos nutrientes e estruturas citados. A produção industrial de vitaminas ocorre por fermentação utilizando bactérias e fungos que dependem do cobalto adicionado ao meio para fermentar a matéria prima (AQUARONE, 2001 *apud* LIMA et al., 2001).

Devido ao consumo elevado e à dificuldade na obtenção do metal, o preço do cobalto tem aumentado ao longo dos anos (LAIN, 2001; LUPI et al., 2005). O consumo de cobalto no Brasil em 2010 foi de 61.002.700 toneladas e apesar de ser um país autossuficiente em cobalto, extraído como subproduto do níquel e do cobre nas jazidas de Niquelândia-GO (Votorantim), Americano do Brasil-GO (Prometálica) e Fortaleza de Minas-MG (Votorantim); o Brasil gastou cerca de 15 milhões de dólares em 2011 com a importação de produtos manufaturados de cobalto, cujo preço obteve uma ligeira redução em 2012 e segue variando (HISTORICAL..., 2015).

Na Figura 7 pode-se evidenciar a variação do preço da tonelada de cobalto nos últimos cinco anos, com ênfase na tendência atual de aumento nos preços.

Figura 7 - Oscilações no preço do cobalto entre 2010 e 2015.



Fonte: Adaptado de Infomine.com

O maior produtor mundial de cobalto é a República Democrática do Congo, responsável por 40,8% (FONSECA et al. *apud* LIMA; NEVES, 2012) da produção mundial. Contudo, o minério bruto extraído é enviado à China ou aos EUA para beneficiamento (FONSECA et al. *apud* LIMA; NEVES, 2012), e estes países, maiores consumidores de cobalto, acabam absorvendo grande parte do minério já beneficiado. Visto que o cobalto é um metal estratégico e que quase metade de toda produção mundial depende de países politicamente instáveis, o departamento nacional de produção mineral (DNPM) ressalta a importância da criação de novas “minas” para extração de cobalto:

[...] Este fato tem preocupado os analistas do setor, já que se trata de um mineral estratégico com demanda cada vez maior, produzido por um país instável politicamente e refinado por outro que recentemente levantou barreiras de exportação a outro mineral estratégico, as terras raras. Assim, para se minimizar os riscos de oferta futura, é necessário o desenvolvimento de novas minas, no entanto, essa política esbarra no fato do cobalto ser um subproduto do níquel e do cobre, ou seja, ele encontra-se sujeito aos mercados desses dois minerais [...] (FONSECA et al. *apud* LIMA; NEVES, 2012).

No entanto o aumento na produção de cobalto depende das jazidas de níquel e cobre, como comentado anteriormente, e por isso acredita-se que a “extração” do metal a partir de

fontes secundárias seja uma alternativa plausível para reduzir os gastos com a importação do cobalto e de seus subprodutos, reduzindo a dependência externa a este metal, cuja demanda tende a aumentar cada vez mais. E, para isso, o desenvolvimento e aprimoramento de técnicas de reciclagem eficientes, baratas e ambientalmente inócuas torna-se um fator determinante.

1.5. Legislação brasileira e o descarte de baterias de íons lítio

Atualmente no Brasil o descarte de pilhas e baterias, é regulamentado pela política nacional de resíduos sólidos (PNRS) instituída pela Lei 12.305 de 2010. Esta política estabelece que fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes são os principais responsáveis pela destinação correta destes dispositivos eletroquímicos (BRASIL, 2010).

Contudo, a resolução do CONAMA nº 257, de 30 de junho 1999 foi a primeira lei no país que definiu o conceito de baterias e delegou a responsabilidade do descarte correto destas baterias tanto ao consumidor, quanto aos comerciantes e produtores (RESOLUÇÃO CONAMA Nº 257, 1999). Apesar de esta resolução ser, até então, inédita na América Latina, não contemplava todos os tipos de baterias e dispositivos de armazenamento eletroquímico. No mesmo ano foi publicada uma resolução complementar, de nº 293/99, incluindo a pilha miniatura e botão, no artigo 6º da Resolução nº 257/99.

No entanto para as pilhas e baterias com baixa concentração de metais pesados (como é o caso das baterias de íons lítio) foi definido que seu descarte poderia ser realizado juntamente com resíduos domiciliares (Art. 13º, CONAMA 257/99), o que não considerou os problemas relacionados à quantidade de dispositivos descartados.

Posteriormente, foi publicada a resolução nº 401, de 4 de novembro de 2008 determinando os limites máximos de metais pesados¹ (chumbo, cádmio...) que podem estar presentes nestas baterias (RESOLUÇÃO CONAMA Nº 401, 2008). Contudo, para muitas baterias, como a de íons lítio e a NiMH (níquel hidreto metálico), a legislação ainda encontra-se bastante defasada (REIDLER; GÜNTHER, 2002).

Da mesma forma que as resoluções criadas regulamentam as condições de uso e descarte, bem como as penalidades cabíveis para os infratores; também incentivam a reciclagem, o que se acredita ser uma alternativa plausível para reduzir os impactos ambientais gerados (ESPINOSA; TENÓRIO, 2005) não apenas pelas baterias mais tóxicas

¹ Metais altamente reativos e bioacumuláveis, quimicamente definidos como um grupo de elementos situados entre o cobre e o chumbo na tabela periódica, com massa atômica entre 63,546 e 200,590, com densidade superior a 4,0 g cm⁻³.

estipuladas em lei, mas também pelas baterias de íons lítio cuja velocidade de consumo e descarte a tornam igualmente prejudicial ao meio ambiente.

1.6. Métodos de reprocessamento de materiais de baterias

Dentre os inúmeros procedimentos de reciclagem desenvolvidos para recuperação de materiais componentes de baterias podem ser citados:

- SUMITOMO – Processo totalmente pirometalúrgico que possui custo bastante elevado, mas pode ser utilizado na reciclagem de todos os tipos de pilhas, exceto as do tipo Ni-Cd (FRENAY et al., 1994).
- RECYTEC – Combina etapas de pirometalurgia e hidrometalurgia. Pode ser utilizado na reciclagem de todos os tipos de pilhas, exceto baterias de Ni-Cd (JORDI, 1995).
- ATECH- Processo basicamente mineralúrgico com custo inferior aos processos anteriores, que pode ser utilizado na reciclagem de todas as pilhas (FRENAY; FERON, 1990).
- SNAM-SAVAM- Processo pirometalúrgico para recuperação de pilhas do tipo Ni-Cd (SCHWEERS et al., 1992).
- SAB-NIFE- Assim como o SNAM-SAVAM, é um processo predominantemente pirometalúrgico para reciclagem de pilhas do tipo Ni-Cd (ANULF, 1990).
- INMETCO- Processo desenvolvido para recuperar poeiras metálicas provenientes de fornos elétricos, mas também pode ser utilizado para recuperar resíduos metálicos proveniente de outros processos, inclusive pilhas Ni-Cd (HANEWALD et al., 1992).
- WAEZL- Este processo pirometalúrgico permite recuperar metais provenientes de poeiras, através de fornos rotativos, possibilitando a recuperação de Zinco, chumbo e cádmio (BORJA, 1997).

No Brasil a reciclagem de baterias é realizada por meio da utilização conjunta de técnicas de hidrometalurgia e pirometalurgia. Inicialmente os dispositivos são separados e processados por meio de moagem mecânica gerando pós finos. As fases orgânicas e metálicas presentes nos materiais são separadas por processos magnéticos. Em seguida a fase metálica é submetida à diversas metodologias de reprocessamento, sendo que cada metal exige uma metodologia específica (COSTA, 2010).

Visto que todos os métodos citados baseiam-se, em maior ou menor grau, em técnicas de pirometalurgia e hidrometalurgia, torna-se necessário descrever suas vantagens e desvantagens. Indubitavelmente, as principais vantagens dos métodos tradicionais são a sua

eficiência e rapidez (MINERAÇÃO..., 1989). Contudo, tais prerrogativas estão associadas a muitas desvantagens ambientais, sociais e, muitas vezes, econômicas.

Entre as principais desvantagens da pirometalurgia pode-se destacar a formação de dioxinas e furanos, perdas de metais por volatilização de cloretos, aumento da quantidade de escória nos fornos que leva a perda de metais nobres e de base, além disso, a recuperação de metais como Al, Zn é praticamente impossível (SUM, 1991; SPOEL, 1990). Já a hidrometalurgia utiliza grande quantidade de reagentes, os quais são pouco seletivos e reagem lentamente para extrair o metal de interesse, gerando efluentes ambientalmente indesejados (VEIT, 2012). Apesar disso, a hidrometalurgia reúne técnicas mais inócuas e baratas se comparadas à pirometalurgia (VEIT, 2001; VEIT, 2010) e é neste contexto que surge a chamada biohidrometalurgia, que reúne as vantagens de sua predecessora, mas consegue minimizar suas desvantagens (BRIERLEY; BRIERLEY, 2001), devido ao uso da lixiviação biológica, ou simplesmente biolixiviação.

A biolixiviação consiste em promover a solubilização de metais pela utilização de microrganismos específicos que utilizam substratos inorgânicos como fonte de energia (BIOLIXIVIACIÓN..., 2005). A biolixiviação representa apenas uma das aplicações dentro da biohidrometalurgia e seu estudo tem sido aprofundado desde a década de 1950 devido às vantagens de implementação e processamento, consistindo em um processo muito mais limpo do que os processos hidrometalúrgicos utilizados convencionalmente (WATLING, 2006; PRADHAM et al., 2008) visto que:

- Menos poluente, pois gera resíduos menos tóxicos (RAWLINGS, 1997);
- Baixo requerimento de energia e espaço (BRIERLEY; BRIERLEY, 1999);
- Bastante eficiente na recuperação de minérios de baixo teor (BOSECKER, 1997);
- Economia de insumos usados no processo (WATLING, 2006);
- Baixo custo de implementação e manutenção;
- Reduzida necessidade de mão de obra especializada na operação (WATLING, 2006);

Apesar destas vantagens, o tempo e o rendimento da biolixiviação ainda prejudicam a utilização do processo, motivos pelos quais a biolixiviação ainda representa um campo obscuro, se comparado a outras tecnologias, com potencial para investigações científicas e desenvolvimento de métodos.

1.6.1. Breve histórico da Biolixiviação

Antes da segunda metade do século XX, a solubilização de metais nas minas era considerada um processo unicamente físico-químico (NEEDHAM; GWEI-DJEN, 1974). A partir da década de 1950, quando as pesquisas com microrganismos já estavam amplamente difundidas, muitos cientistas buscaram a explicação para este fenômeno encontrando a resposta no ambiente microscópico (DOBELL, 1960).

Apesar de ter sido mais bem elucidada com o advento das ciências microbiológicas, acredita-se que a biolixiviação seja um dos processos biotecnológicos mais antigos, cujos indícios de utilização datam de dois mil anos atrás (HOLMES, 1999; EHRLICH, 2001; BOSECKER, 1997).

A biolixiviação é definida por Vaisbich e colaboradores (1979) como um processo natural de dissolução de sulfetos resultante da ação de um grupo de bactérias. De maneira semelhante, Hoque e Philip (2011) definem a biolixiviação como a interação entre metais e micróbios com o objetivo específico de converter sulfetos metálicos insolúveis em compostos solúveis.

Contudo, também é possível solubilizar metais utilizando metabólitos ácidos produzidos por fungos. Esta forma de biolixiviação, por sua vez, não se baseia na oxidação microbiana do metal, mas na utilização de seus ácidos para dissolvê-lo diretamente (DÍAZ; GÓMEZ, 2013). Este processo origina outra definição para o termo que é citado por Anjum e outros (2009) como um processo baseado na habilidade de microrganismos para transformar compostos sólidos em elementos solúveis e extraíveis, que podem ser recuperados.

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) e *Leptospirillum ferrooxidans* (RAWLINGS et al., 1999), espécies que também podem ser encontradas no lixiviado ácido de minas.

Atualmente muitos países, sobretudo Chile, Peru, Austrália, China, Espanha e EUA (FRANCISCO JUNIOR et al., 2007), utilizam a biolixiviação como forma de reduzir as perdas durante a extração de minérios, como o cobre principalmente (BARRETT et al., 1993). Isso ocorre, pois muitos metais podem ser encontrados naturalmente na forma de sulfetos sendo espontaneamente utilizados por microrganismos como fonte de energia (LAVALLE et

al., 2005; NORRIS, 1990). Cerca de 80% de todo o cobre encontrado nas jazidas está na forma de sulfetos (SCHLESINGER et al., 2011). O ouro também pode ser encontrado na natureza sob a forma de sulfeto (BIONDI et al., 2001), assim como o estanho, a prata e o ferro que são os principais metais biolixiviados industrialmente (KARAVAIAKO et al., 2000). Na Tabela 2 são apresentados alguns dos principais metais recuperados por biolixiviação e os microrganismos envolvidos.

Tabela 2 - Minérios biolixiviados e os principais microrganismos envolvidos.

Minério	Metal	Microrganismo	Referência
Calcopirita (CuFeS_2)		<i>A. ferrooxidans</i>	
Covelita (CuS)	Cobre	<i>A. thiooxidans</i>	Baldi et al., 1992
Bornita (Cu_5FeS_4)		<i>L. ferrooxidans</i>	
Uraninita (UO_2)	Urânio	<i>A. thiooxidans</i>	Muñoz et al., 1995
Molibdenita (MoS_2)	Molibdênio	<i>A. ferrooxidans</i>	Francisco Junior et al., 2007
Esfarelita (ZnS)	Zinco	<i>A. ferrooxidans</i>	Viera et al., 2007
		<i>A. thiooxidans</i>	
Pirrotita (FeNiS)		<i>A. ferrooxidans</i>	Doshi; Mishira, 2007
Nicolita (NiAs)	Níquel	<i>A. thiooxidans</i>	
Pentlandita (FeNi_9S_8)		<i>L. ferrooxidans</i>	
Pirita (FeS_2)	Ouro	<i>A. ferrooxidans</i>	Olson et al., 2003
Arsenopirita (FeAsS)		<i>L. ferrooxidans</i>	
Esmaltita (CoAs_2)	Cobalto	<i>A. ferrooxidans</i>	Viera et al., 2007
		<i>A. thiooxidans</i>	
Galena (PbS)	Chumbo	<i>A. ferrooxidans</i>	Mejía et al., 2012

Contudo, como comentado anteriormente, todos estes metais podem ser obtidos da reciclagem de materiais secundários. Nesse contexto, Gerbase et al. (2012) destacaram a importância da química no reaproveitamento dos materiais presentes em dispositivos

eletrônicos descartados, evidenciando os benefícios econômicos e ecológicos da biolixiviação neste processo.

Atualmente, muitas pesquisas foram desenvolvidas com a finalidade de aplicar a biolixiviação para recuperar ou eliminar metais presentes em fontes secundárias. Yamane e colaboradores (2013) estudaram a recuperação de cobre a partir do tratamento microbiológico de placas de circuito interno presentes em computadores descartados. Os resultados demonstraram que foi possível recuperar 56% do cobre presente nas placas, apontando a biolixiviação como um processo alternativo à reciclagem química destes materiais.

De maneira semelhante, Francisco Junior e outros (2007) utilizaram *A. ferrooxidans* para dissolução de uma amostra complexa constituída por molibdenita, pirita e pirrotita. Os resultados obtidos demonstraram que a pirita e a pirrotita podem ser completamente oxidadas pelo microrganismo, contudo com a molibdenita demonstrando maior recalcitrância, visto que não foi completamente consumida. Tais resultados evidenciam que os sulfetos apresentam muitas diferenças quanto à solubilização, o que torna necessário o estudo individualizado de cada metal para determinação das condições de dissolução microbiana.

Na tentativa de eliminar metais presentes em lodos de esgoto doméstico França e outros (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.

Mishra et al. (2008) observaram a influência das concentrações iniciais de ferro e do pH sobre a eficiência da biolixiviação do LiCoO₂ retirado de baterias de íons lítio. O intuito foi recuperar o cobalto e o lítio presente no resíduo. Altas concentrações de ferro prejudicaram a biolixiviação por precipitar os metais do resíduo. Os autores também observaram que as altas concentrações de resíduo prejudicaram a biolixiviação por interferir na ação das células sob o resíduo.

Zeng e seus colaboradores (2012) utilizaram cobre como catalizador na biolixiviação de cobalto a partir de baterias de íons lítio. A biolixiviação foi realizada com *A. ferrooxidans*. A presença de cobre melhorou bastante a porcentagem de extração do cobalto conseguindo extrair quase 100% do metal em 6 dias, enquanto que nos experimentos realizados sem a presença de íons cobre a extração foi inferior à 50% mesmo após 10 dias.

Xin et al. (2016) investigaram o uso da biolixiviação para recuperar cobalto e outros metais de interesse econômico a partir de diferentes baterias de íons lítio utilizadas em veículos elétricos. As melhores porcentagens de extração foram obtidas para o cobalto e para o níquel com 96% e 97% de extração, respectivamente. Os autores observaram que o contato direto entre células e material é necessário para dissolução do cobalto.

Liu e colaboradores (2015) observaram que a adição de carbono ativado pode melhorar a extração de cobalto durante biolixiviação de minérios. A porcentagem de dissolução do cobalto na carrolita aumentou de 70 para 90% com a adição do carbono ativado. Efeitos semelhantes também foram observados com a adição dos surfactantes Tween-20 e Tween-80. De maneira geral, o tempo de biolixiviação diminuiu em 30% enquanto a taxa de biolixiviação aumentou em mais de 20%.

Bas et al. (2013) investigaram a dissolução biológica do cobre presente em circuitos de televisão. Uma cultura mista de bactérias mosofílicas foi utilizada no processo. Mais de 80% do cobre foi extraído com a adição de 8 g L^{-1} de íons Fe^{2+} , enquanto que o meio não suplementado conseguiu extrair menos que 20%. O aumento da concentração de inóculo de 10% para 50% aumentou a porcentagem de biolixiviação de 15% para 67%. A utilização de pírita como fonte de ferro e enxofre forneceu uma porcentagem de extração de 83%.

Ilyas et al. (2007) conseguiram recuperar 81% de Ni, 89% de Cu, 79% de Al e 83% de Zn, utilizando *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* para biolixiviar placas de circuito eletrônico. Além do microrganismo identificado foram utilizados outras linhagens isoladas evidenciando a importância de se utilizar microrganismos adaptados e tolerantes aos metais.

Também é possível observar o aumento na utilização da biolixiviação fúngica que, apesar de ocorrer em menor escala se comparado à oxidação bacteriana, tem apresentado bons resultados na solubilização de metais como zinco, cobre ou mesmo o cobalto. Uma das vantagens de sua utilização é a produção de ácidos durante o crescimento de fungos como *Aspergillus niger* ou *Penicillium notatum*, o que favorece a dissolução não apenas de sulfetos, mas de óxidos e sais metálicos (HOSSEINI et al., 2007; YANG et al., 2013).

1.6.2. Microrganismos utilizados no processo de biolixiviação

Geralmente os microrganismos envolvidos nos processos naturais de biolixiviação nas minas possuem características bem definidas. Crescem preferencialmente em ambientes ácidos (acidófilos) (OTTOBONI; SATO, 2000), podendo inclusive crescer em pH próximo de zero.

Estes microrganismos 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 CO₂ como única fonte de carbono para biossíntese de seus componentes celulares (autotróficos) (CHANG et al., 2000; NAGPAL et al., 2000).

Quanto à temperatura de crescimento, podem ser mesófilos (15-40 °C); termófilos moderados (40-55 °C) ou termófilos extremos (>55 °C) (PEREIRA et al., 2007). Apesar de estas serem as temperaturas ótimas para a maioria dos organismos lixiviantes, muitos autores encontraram atividade em temperaturas inferiores, contudo em taxas mais lentas (AHONEN; TUOVINEN, 1992; FERRONI et al., 1986; LANGDAHL; INGVORSEN, 1997).

1.6.2.1. Acidithiobacillus ferrooxidans

A. ferrooxidans é um bastonete com dimensões médias de 0,5 a 0,6 µm de diâmetro por 1,0 a 2,0 µm de comprimento, ocorrendo sozinho ou em pares, raramente em cadeias pequenas (RAWLINGS; JOHNSON, 2007; MOUSAVI et al., 2006).

O microrganismo é classificado como Gram-negativo e não possui capacidade de esporular. As células são móveis por meio de flagelo polar, e se reproduz por divisão binária (EHRLICH; NEWMAN, 2008).

A partir da oxidação de íons ferrosos e da redução de compostos do enxofre, este microrganismo adquire energia para fixar CO₂ atmosférico e desempenhar outras funções metabólicas (PRADHAN et al., 2008). A temperatura ótima de crescimento de *A. ferrooxidans* varia entre 30 °C e 35 °C (mesófila) e sua faixa de pH ótimo está entre 1,8 e 2,5 (MERUANE; VARGAS, 2003; DONATI; SAND, 2006).

Além disso, este microrganismo possui uma considerável tolerância à elevadas concentrações de íons metálicos (LEDUC et al., 1997), o que é muito útil para os processos de biolixiviação onde estas concentrações aumentam gradativamente no decorrer da reação (NOVO et al., 2000).

1.6.2.2. Acidithiobacillus thiooxidans

Apesar de ser morfológicamente semelhante à *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans* não é capaz de obter energia a partir da oxidação de íon ferroso (OHMURA et al., 1993). Por outro lado, *A. thiooxidans* é capaz de produzir e tolerar concentrações maiores de ácido sulfúrico

(LIU et al.; 2004) sendo capaz de crescer em ambientes com elevada acidez. Segundo Donati e Sand (2006) *A. thiooxidans* pode crescer na faixa de pH entre 0,5 e 5,5, com pH ótimo compreendido na faixa de 2,0 à 3,0 (XIANG et al., 2010). Assim como *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans* é mesófila com temperatura ótima próxima de 30 °C.

A espécie *A. thiooxidans* é comumente utilizada na oxidação da covelita (CuS), da galena (PbS) e da esfalerita (ZnS) (POGLIANI; DONATI, 2000), mas não é capaz de oxidar a pirita (FeS₂) (SAND, 2001). A espécie *A. thiooxidans* é muito importante nos sistemas de biolixiviação por ser capaz de oxidar enxofre elementar (S⁰) originando ácido sulfúrico, que contribui na manutenção do sistema reacional na faixa ácida de interesse (JENSEN; WEBB, 1995). O crescimento em S⁰ é favorecido pela excreção de metabólitos que atuam como agentes tensoativos, os quais facilitam a oxidação do enxofre elementar (BEEBE; UMBREIT, 1971).

1.6.2.3. *Leptospirillum ferrooxidans*

L. ferrooxidans possui formato diferenciado das outras espécies comentadas, podendo ter a forma de um espirilo ou vibrião. Sua movimentação se dá por meio de um único flagelo polar. Suas células possuem dimensões variáveis entre 0,2 e 0,4 µm x 0,9 a 1,1 µm. Sua reprodução ocorre por divisão binária (SAND et al., 1992).

Pode crescer em pH entre 1,5 e 3,0, sendo a faixa limite de pH de 1,3 e 4,0. A temperatura ótima encontra-se na faixa de 32 a 35 °C (HOLT; KRIEG, 1994), contudo esta bactéria é considerada termo tolerante, pois é capaz de suportar temperaturas de até 45 °C. Alguns autores a consideram termófila moderada devido à esta característica (JOHNSON; 2001).

L. ferrooxidans é capaz de oxidar íons ferrosos, porém possui maior afinidade com a espécie iônica Fe²⁺ (ROHWEDER et al., 2003; RAWLINGS, 2005). Além disso, *L. ferrooxidans* apresenta características que fazem com que possa ser utilizado em lixiviação de minerais sob maior temperatura que *A. ferrooxidans*, baixo pH e alta relação Fe³⁺/Fe²⁺ (RAWLINGS, 1999; NORRIS, 1990; RAWLINGS, 2007).

1.6.2.4. *Sulfolobus* sp.

As bactérias do gênero *Sulfolobus* estão entre os principais microrganismos termofílicos utilizados em experimentos de biolixiviação, sendo que sua temperatura ótima de

crescimento e lixiviação ocorre entre 65°C e 85°C. Suas células são relativamente esféricas com diâmetro de 0,8 a 2 µm (ROSSI, 1990; HUBER et al.; 1991).

As bactérias deste gênero são aeróbias e podem oxidar H₂S ou o S⁰ para obtenção de H₂SO₄, processo importante para manutenção do pH entre 1 e 5. Também são capazes de oxidar o Fe²⁺ à Fe³⁺, sendo por isso utilizado na recuperação de ferro. Apesar de serem microrganismos quimiolitolotróficos, podem crescer como quimiorganotróficos.

Embora tenha grande eficiência na recuperação de cobre, quando comparado a microrganismos mesofílicos, podem apresentar maior sensibilidade à variação das condições ambientais e à concentração de metal (DUARTE et al., 1993).

Na Tabela 3 são apresentados mais alguns dos microrganismos usados em biolixiviação e suas características.

Tabela 3 - Microrganismos usados em biolixiviação.

Microrganismo	pH	Temperatura	Referências
	ótimo	ótima (°C)	
<i>Acidianus brierleyi</i>	1,5-3	45-75	Muñoz et al. (1995)
<i>Ferroplasma acidiphilum</i>	1,7	15-45	Golyshina et al. (2000)
<i>Sulfolobus acidocaldarius</i>	2-3	55-85	Amaro et al. (1992)
<i>Enterobacter agglomerans</i>	5,4-6	22	Baglin et al. (1992)
<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	0,5	50	Johnson (1998)
<i>Leptothrix discophora</i>	5.8-7.8	5-40	Edwards et al. (1999)
<i>Metallogenium sp.</i>	4,1	-	Rossi (1990)
<i>Aspergillus niger</i>	-	30	Dave et al. (1981)
<i>Penicillium notatum</i>	-	26	Karavaiko et al. (1980)

Fonte: Adaptado de Brandl et al. (2001).

1.6.2.5. Consórcio microbiano

Apesar da maioria das investigações utilizarem linhagens microbianas puras, recentemente tem se observado as vantagens de se utilizar os chamados *consórcios microbianos*, que utilizam mais de uma espécie de microrganismo para realizar a biolixiviação, simultaneamente (QIU et al., 2005). Muitos estudos relatam a existência de importantes interações simbióticas entre os microrganismos acidófilos, o que pode justificar

sua maior eficiência na biolixiviação de materiais, quando presentes em culturas mistas (PRADHAN et al., 2008; PLUMB et al., 2008; MUTCH et al.; 2010).

Dessa forma as reações perpetradas por uma espécie podem favorecer o desenvolvimento de outras, tornando o processo mais rápido, o que é bastante interessante para a recuperação de metais. Neste processo geralmente são usadas espécies que crescem em faixas de pH e temperatura semelhantes (KONISHI et al., 1998; JOSA, 1988). Porém, o uso de microrganismos mesófilos e termófilos, conjuntamente, pode acelerar o processo de dissolução metálica (SAMPSON et al., 2005; XIANG et al., 2010).

1.7. Fatores que influenciam a biolixiviação

Visto que a biolixiviação é um processo biológico, vários fatores podem influenciar em menor ou maior grau a eficiência das reações desencadeadas pelos microrganismos. Nas Tabelas 4, 5, 6 e 7 são apresentados os principais fatores que devem ser controlados para maximizar a recuperação de metais durante o processo biolixiviativo.

Tabela 4 - Fatores físico-químicos que afetam a biolixiviação.

Fatores	Parâmetros	Influência
Físico-Químicos		
	pH	Geralmente a dissolução de óxidos é favorecida por valores baixos de pH.
	Temperatura	Depende do microrganismo utilizado, contudo seu aumento, geralmente, favorece a biolixiviação.
	Potencial Redox	Determinado pela concentração de Fe^{3+} e Fe^{2+} (MERUANI; VARGAS, 2003)
	Potencial de água	Afeta a atividade microbiana.
	Quantidade e disponibilidade de oxigênio	Afeta a atividade microbiana e as reações de oxido-redução.
	Concentração de CO₂	Fonte de carbono dos microrganismos (quimioautotróficos).
	Disponibilidade de nutrientes	Afeta o crescimento e a atividade dos microrganismos.
	Concentração de Fe (III)	Afeta a atividade de microrganismos que oxidam ferro para obter energia.
	Pressão	Afeta o desenvolvimento microbiano.
	Tensão superficial	Afeta o desenvolvimento microbiano.
	Presença de inibidores	A presença de substâncias tóxicas pode matar os microrganismos ou reduzir sua atividade.

Tabela 5 - Fatores microbiológicos que afetam a biolixiviação.

Fatores	Parâmetros	Influência
Microbiológicos		
	Diversidade microbiana	Pode favorecer a biolixiviação caso seja estabelecida uma relação de protocooperação.
	Concentração celular	O aumento da concentração celular pode melhorar a eficiência da biolixiviação até certo ponto, pois em concentrações muito grandes pode haver competição por nutrientes e O ₂ .
	Atividade microbiana	O uso de inóculos adaptados ao metal e que se encontram na fase de crescimento exponencial aumenta a atividade microbiana e, consequentemente a velocidade da biolixiviação.
	Distribuição das células no meio de biolixiviação	Meios líquidos como tanques ou frascos agitados favorecem a dispersão das células no meio.
	Tolerância ao metal	Microrganismos podem apresentar naturalmente diferentes graus de tolerância a cada metal, contudo etapas de adaptação podem favorecer a multiplicação de microrganismos tolerantes.
	Capacidade de adaptação do microrganismo	Células microbianas tem a capacidade de se adaptar às concentrações elevadas de metais.

Tabela 6 - Fatores ligados ao resíduo à ser biolixiviado.

Fatores	Parâmetros	Influência
Resíduo a ser biolixiviado		
Tipo de mineral		Óxidos, sulfetos
Composição do mineral		A presença de materiais refratários dificulta o processo.
Distribuição no meio		O uso de frascos agitados também favorece a distribuição do material no meio.
Tamanho de partículas		Quanto menores as partículas maior a superfície de contato com o microrganismo e melhor a biolixiviação.
Área superficial		Suficiente para aderência dos microrganismos
Porosidade		A presença de poros facilita o ataque ao material
Hidrofobicidade		A insolubilidade em água pode prejudicar o contato dos microrganismos com o material.
Interações galvânicas		Depende da composição do material: a presença de 2 sulfetos irá originar uma célula galvânica onde o sulfeto mais ativo sofrerá corrosão (será biolixiviado) e o outro permanecerá em solução, pode ser prejudicial se o metal de interesse estiver no sulfeto menos ativo (CRUZ et al., 2005).
Formação de minerais secundários		Formação de novos minérios pode reduzir a eficiência biolixiviativa (HIROYOSHI et al., 1999). Alguns compostos precipitam e tornam o material inacessível aos microrganismos.

Tabela 7 - Fatores ligados ao processo de lixiviação.

Fatores Processo de lixiviação	Parâmetros	Influência
	Tipo de lixiviação	Pilhas, colunas, frascos agitados...
	Velocidade de agitação	A velocidade de agitação interfere diretamente na disponibilidade de oxigênio, contudo velocidades muito altas podem prejudicar a formação do biofilme.
	Geometria da pilha	Na biolixiviação em pilhas é a geometria da pilha que influencia a disponibilidade de nutrientes, oxigênio e água.
	Relação entre volume de meio e material a ser lixiviado	Altas concentrações do material no meio podem inibir o crescimento microbiano, afetando a disponibilidade de O ₂ e CO ₂ , a obtenção de nutrientes, luz, além de ultrapassar a concentração letal para o microrganismo.

Cada microrganismo possui um pH e uma temperatura de crescimento. Pequenos aumentos de pH podem causar a morte do inóculo e inviabilizar a biolixiviação. A biolixiviação dos óxidos consome H⁺ e é a produção de H₂SO₄ pela bactéria que mantém ácido o pH do meio. Assim, se grande parte dos microrganismos morrerem, o pH do meio aumenta muito e a biolixiviação cessa.

O pH do meio também é importante para o metabolismo microbiano. Segundo Madigan et al. (2004) *A. ferrooxidans* possui enzimas específicas (ATPases) capazes de transportar os prótons do meio para o citoplasma. Uma vez dentro da célula os prótons são consumidos na redução do O₂ que participa da cadeia respiratória como acceptor final de elétrons com formação de água e energia.

Quanto à temperatura de biolixiviação, ocorre preferencialmente em temperaturas superiores à 30 °C, contudo o processo pode ser encontrado sob temperaturas menores, embora em taxas reduzidas (AHONEN; TUOVINEN, 1992). Ballester et al. (1989) constataram que a temperatura de 35 °C é a melhor para atividade de *A. ferrooxidans* sobre minério de zinco.

Dentre as variáveis físico-químicas também é importante constatar a inexistência de inibidores no meio de crescimento. Neste contexto, Bacelar-Nicolau e Johnson (1999)

concluíram que a presença de compostos orgânicos afeta negativamente a atividade de *A. ferrooxidans* sobre a pirita. Da mesma forma, arsênico pode inibir o crescimento de *Sulfolobus acidocaldarius* sobre a pirita e a atividade de *A. ferrooxidans* sobre a arsenopirita (HALLBERG et al., 1996). Em contrapartida, alguns compostos podem melhorar a biolixiviação como ocorre com o ferro que é oxidado mais facilmente por *A. ferrooxidans* na presença de minérios de cobre ou níquel (LEDUC et al., 1997).

Além das condições físico-químicas, também é importante o controle das condições microbiológicas. O uso de uma concentração específica de inóculo favorece a biolixiviação, contudo grandes quantidades de inóculo pode gerar competição por nutrientes (PRADHAN et al., 2008). Para garantir melhor atividade das células presentes no inóculo deve-se realizar uma etapa de adaptação da cepa, através do repique sucessivo em soluções com concentrações crescentes do material. As células tolerantes vão sobreviver e se multiplicar gerando um inóculo mais tolerante e eficiente frente ao material.

Outro importante fator relacionado à eficiência biolixiviativa é a produção de exopolímeros. As bactérias do gênero *Acidithiobacillus* produzem esses polímeros e grande parte de sua eficiência baseia-se na produção e excreção destes compostos que formam uma interface entre o microrganismo e o material (ESCOBAR et al., 1997).

Com relação às características do material, talvez a mais importante seja o tamanho das partículas que quanto menores maior sua área superficial específica, melhor sua distribuição no meio e mais acessível aos microrganismos, tornando a biolixiviação mais eficiente (OLIVEIRA et al., 2010). Ballester et al. (1989) observaram a importância do tamanho de partículas no processo de dissolução, visto que partículas menores favoreceram a dissolução do minério de zinco. Contudo, o processo biolixiviativo precisa ser alterado de acordo com o tipo de material, com a presença de óxidos, sulfetos e outros compostos e a concentração do material no meio não pode prejudicar as características físico-químicas que afetam a atividade microbiana. Ballester et al. (1989) também constataram que a dissolução de zinco é favorecida em menores concentrações de minério. Curutchet et al. (1990) puderam concluir em seus estudos que concentrações de minério iguais ou superiores à 80 g L⁻¹ inibem a oxidação da covelita por *A. ferrooxidans*.

Visto que o processo de biolixiviação escolhido também afeta a eficiência deve-se controlar bem, de acordo com o tipo de processo, os fatores que garantem a homogeneidade tanto do material quanto dos microrganismos no meio. A perfeita homogeneização facilita o acesso dos microrganismos ao material e, consequentemente, melhora sua dissolução. A grande maioria dos estudos utiliza tanques agitados, por este ser, na maioria das vezes, o

método mais fácil de controlar a distribuição dos componentes e garantir o contato dos microrganismos com os nutrientes, gases e o próprio material (VALDÍVIA, 2003; BEVILAQUA, 2002).

Tendo em vista a grande quantidade de fatores que afetam a biolixiviação, torna-se difícil conseguir alterar apenas uma variável por vez, visto que elas encontram-se interligadas. Ao variar-se o volume de inóculo, por exemplo, normalmente afeta-se a disponibilidade de gases e nutrientes. Desse modo, é de grande importância definir métodos otimizados a partir da variação das condições e assim garantir que a biolixiviação ocorra nas condições mais eficientes possíveis.

1.8. Mecanismos de biolixiviação

Geralmente, os microrganismos desempenham papel importante na mobilidade dos metais no solo, através da oxidação, redução, acumulação e biolixiviação (ALEXANDER, 1961; SCHULZ et al., 2013). Ao longo dos anos vários estudos foram desenvolvidos com o intuito de elucidar os possíveis mecanismos envolvidos na biolixiviação de metais. Alguns autores resumem os processos envolvidos, em apenas 2 grandes mecanismos de ação microbiana: direto e indireto. Contudo outros autores sugerem subdividir estes mecanismos com base na forma de contato do microrganismo com o substrato a ser lixiviado (CRUNDWELL, 2003).

1.8.1. Mecanismo direto

O mecanismo direto de biolixiviação envolve a ação direta da bactéria sobre o material, pela produção de enzimas capazes de oxidar, geralmente sulfetos, liberando o metal de interesse na solução (TRIBUTSCH, 2001; BOON et al., 1998). Na Equação 1 está representado o mecanismo direto de biolixiviação:



Pode-se observar que a enzima produzida pela bactéria atua, em meio ácido (H^+), diretamente sobre o material (MS), sem a presença de espécies químicas intermediárias, oxidando o material e liberando o metal oxidado (M^{2+}) com produção de água (SILVERMAN; EHRLICH, 1964).

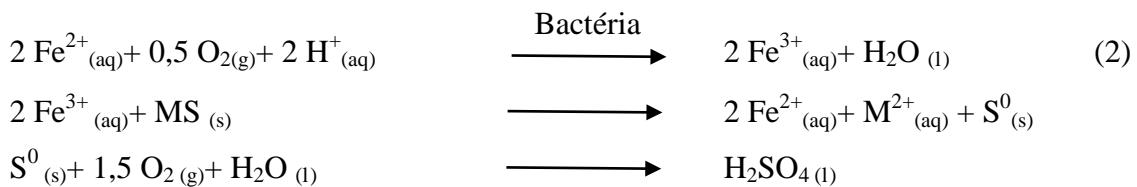
Além de explicar o mecanismo de ação é muito importante elucidar a forma de interação entre a bactéria e o material a ser biolixiviado, visto que esta interação está diretamente ligada à eficiência do processo biolixiviativo. Dessa forma, muitos autores subdividem o mecanismo direto em mecanismo de contato direto e mecanismo de contato indireto (HANSFORD; VARGAS, 2001; CRUNDWELL, 2003).

O mecanismo de contato direto relaciona-se aos processos onde a bactéria se liga diretamente à superfície do material geralmente por interações apolares, como a interação entre bactérias e enxofre que ocorre por forças de *Van der Waals*. Esta adesão direta é possível porque tanto o enxofre quanto a superfície celular bacteriana possuem características hidrofóbicas permitindo esta interação. Neste mecanismo a taxa de dissolução estará relacionada à quantidade de bactérias aderidas à superfície do material, visto que concentrações celulares mais significativas permitem a dissolução de maiores quantidades de metal (HARNEIT et al., 2006).

Por outro lado, alguns gêneros de bactérias biolixiviantes, como *Acidithiobacillus*, são capazes 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.

1.8.2. Mecanismo Indireto

Neste caso, não são enzimas que oxidam o material, mas espécies químicas oxidadas. O íon férrico (Fe^{3+}) é o principal agente oxidante capaz de atuar na dissolução de metais como indicado na Equação 2:



Como pode ser observado na Equação (2), ao oxidar o íon ferroso (Fe^{2+}) para obtenção de energia, o microrganismo aumenta a concentração de Fe^{3+} no meio. A presença deste

agente oxidante vai aumentar a taxa de lixiviação de sulfetos e outros materiais passíveis de serem oxidados, restabelecendo o íon Fe^{2+} (que pode ser utilizado novamente pelo microrganismo) com liberação de metal livre (M^{2+}) e enxofre (S^0). Este último, também pode ser oxidado por ação microbiana produzindo ácido sulfúrico, essencial para manutenção do pH ácido do meio (McGORAN et al., 1969).

A eficiência da biolixiviação neste caso depende da concentração de células viáveis no meio e da presença de Fe^{2+} como fonte de energia. Observa-se que o mecanismo indireto é cíclico, visto que o agente oxidante (Fe^{3+}) é regenerado por necessidade do metabolismo microbiano que precisa oxidar o Fe^{2+} para obter energia, e o Fe^{2+} , por sua vez, é regenerado pela oxidação do resíduo originando mais fonte de energia para os microrganismos. Além destes também é possível citar um mecanismo baseado na reação direta do ácido sulfúrico com o material. Grande parte dos microrganismos biolixiviantes não é capaz de lixiviar diretamente materiais como óxidos e silicatos. Além disso, muitos destes materiais também não são oxidados pelo Fe^{3+} e, dessa forma a dissolução está mais relacionada à acidez do meio, onde os mecanismos envolvidos são químicos (JACKSON, 1986).

1.9. Biolixiviação em escala industrial

Desde a década de 1950 quando os pesquisadores começaram a se interessar pela lixiviação “natural” ocorrida nas minas, muita coisa mudou. O processo de biolixiviação tem gerado patentes e métodos comercializáveis utilizados em todo o mundo. O primeiro método de biolixiviação em pilha foi conseguido em 1958 por Zimmerley et al. descrevendo o ciclo de biolixiviação de minérios contendo cobre, zinco, cobre-molibdênio, cromo e titânio. A patente foi atribuída à empresa *Kennecott Copper*. A recuperação de cobre, descrita na patente, era baseada em método de cimentação com sucata de ferro.

Contudo, com o passar dos anos o método de biolixiviação em pilhas foi aprimorado para garantir a segurança do processo (impermeabilização do solo), melhor aeração no interior das pilhas e os tradicionais métodos de cimentação foram substituídos por técnicas de extração com solvente e eletrólise (EHRLICH, 2001).

Quanto à biolixiviação em reatores, muito foi realizado a fim de se obter um método viável para extração de minérios. A empresa *Kennecott Copper* mais uma vez foi responsável pela patente do método que utiliza reatores e biolixiviação em meio líquido. O reator inicialmente desenvolvido para recuperação de cobre tem atualmente variações comerciais

específicas para melhorar a extração de cobalto, níquel e zinco, entre outros metais (BRIGGS; MILLARD, 1997; DEW; MILLER, 1997).

Nas últimas décadas várias metodologias industriais baseadas no uso de reatores foram desenvolvidas e hoje são utilizadas no mundo todo. Dentre estes podem ser destacados os processos:

- ✓ GEOCOT® desenvolvido para biolixiviação de sulfetos de zinco (HARVEY et al., 2002);
- ✓ BIOX® desenvolvido pela Gencor para recuperação de ouro em minérios refratários (BHAKTA; ARTHUR, 2002; CARMO et al., 2001);
- ✓ BIOCOP® desenvolvido pela BHP Billiton para biooxidação de minérios de cobre (DREISINGER, 2004);
- ✓ BioNIC® também desenvolvido pela BHP Billiton, mas para extração de níquel (PALMER; JOHNSON, 2005)

Também é possível encontrar na literatura métodos de biolixiviação de cobalto. Devido à complexidade do minério de cobalto, composto por níquel, ferro, zinco e cobre, os métodos de obtenção utilizando tanque agitado e microrganismos mesófilos tornam-se igualmente difíceis. Contudo, segundo Brierley e Brierley (2001) o método consegue recuperar mais de 90% do cobalto presente no minério. Atualmente um método desenvolvido pela BRGM tem sido aplicado pela mina de Kasesena Uganda.

Estes métodos ainda são bastante utilizados por todo o mundo, contudo também é possível observar o aprimoramento de muitos destes métodos comerciais patenteados. A biolixiviação em pilhas com sistema de aeração eficiente é utilizada para recuperação de zinco, cobre e urânio. A aeração é facilitada por controle de partículas, pelo uso de sopradores ou dutos de ar distribuídos pela pilha.

No Brasil o método BIOX® tem sido utilizado em minas do Quadrilátero ferrífero – MG, visto que grande parte dos minérios de ouro presentes nestas regiões são refratários. Em 2005, a Mineração Caraíba, em associação com o Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM), firmou parceria com a companhia norte-americana Geobiotics e o Centro de Tecnologia Mineral do Rio de Janeiro (CETEM) com o intuito de substituir o processo pirometalúrgico pelo método biológico de extração (INDÚSTRIA..., 2007). Sendo um dos principais pilares da economia brasileira, a mineração ainda precisa evoluir bastante, agregar tecnologias mais limpas e métodos para evitar o desperdício e tratar os resíduos gerados.

Apesar dos avanços do setor de biolixiviação ainda há muito a ser aprimorado. Ehrlich (2001) discorre que a principal demanda está no desenvolvimento de métodos de

biolixiviação e beneficiamento de carbonatos, silicatos e “óxidos”. Nesse contexto, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas, utilizando ácidos e substâncias complexantes liberadas pelos próprios microrganismos, para solubilizar materiais destes compostos.

No caso específico dos óxidos, resíduo tratado no presente trabalho, alguns estudos tem relatado processos anaeróbios onde o microrganismo é capaz de promover a redução do óxido tornando o metal solúvel. Os resultados demonstram que esta técnica é bastante promissora e poderia ser utilizada em escala industrial quando melhor elucidada e aprimorada (EHRLICH In:MISRA, 1991).

Atualmente, além de pesquisas relacionadas à biolixiviação de minérios, muito tem sido realizado para recuperar metais a partir de fontes secundárias (sucata), e é neste contexto que a presente pesquisa foi desenvolvida, no intuito de unir as vantagens do método biológico de extração com os benefícios ambientais relacionados à reciclagem de metais para recuperar um metal de grande valor (cobalto) e ampla aplicação.

2. OBJETIVOS

Com base no exposto, este trabalho teve como objetivo principal e secundários os que seguem.

2.1. Objetivo geral

Investigação da rota biohidrometalúrgica bacteriana pelo uso das linhagens de *Acidithiobacillus ferrooxidans/thiooxidans* para reprocessar o material catódico LiCoO₂ de baterias de íons lítio descartadas com consequente recuperação do cobalto biolixiviado por meio do método Pechini ou co-precipitação obtendo-se novos materiais de interesse econômico.

2.2. Objetivos específicos

- Estabelecer condições ideais para o cultivo das linhagens *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans*, separadas ou em consórcio bacteriano;
- Promover a adaptação e o crescimento destes microrganismos na presença do "resíduo" LiCoO₂;
- Estabelecer as condições ideais de biolixiviação do LiCoO₂, entre as quais: tempo de biolixiviação; concentração de LiCoO₂ (verificação da tolerância ao resíduo);

concentração de inóculo; concentração da fonte de energia e emprego das linhagens *A. ferrooxidans* e *A. thiooxidans* puras ou como consórcio bacteriano;

- Quantificar o cobalto biolixiviado por espectrometria de absorção atômica;
- Sintetizar novos materiais (LiCoO_2 e hidróxido duplo lamelar- HDLCo-Al-Cl) por coprecipitação ou Pechini a partir do cobalto biolixiviado;
- Caracterizar estruturalmente por DRX e eletroquimicamente por voltametria cíclica (LiCoO_2), e testes de adsorção (HDL), os novos materiais sintetizados a partir do cobalto biolixiviado.

3. MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia do presente trabalho pode ser dividida em três partes principais:

Sobre o processo de biolixiviação:

1. Crescimento e adaptação microbiana;
2. Biolixiviação com linhagens de *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans* ou consórcio bacteriano;

Sobre o reprocessamento:

3. Síntese de novos materiais a partir do cobalto biolixiviado.

3.1. Extração do LiCoO_2 (resíduo à ser biolixiviado)

3.1.1. Coleta das baterias de íons lítio

As baterias de celulares descartadas foram coletadas em diferentes locais da Universidade Federal de Uberlândia - *Campus* Santa Mônica e na Empresa MULTCELL, sendo encaminhadas para o Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes (LAETE). A coleta foi realizada por outros alunos do grupo que participaram do projeto PROEX 9770 relacionado à conscientização de alunos e funcionários que frequentam o *Campus* da universidade quanto ao descarte inapropriado de pilhas e baterias. Este projeto foi desenvolvido entre os meses de fevereiro e dezembro de 2013. Estas baterias coletadas foram divididas de acordo com a sua composição química, sendo aqui utilizadas apenas as de íons lítio. Os dados do recolhimento de baterias podem ser observados na Tabela 8.

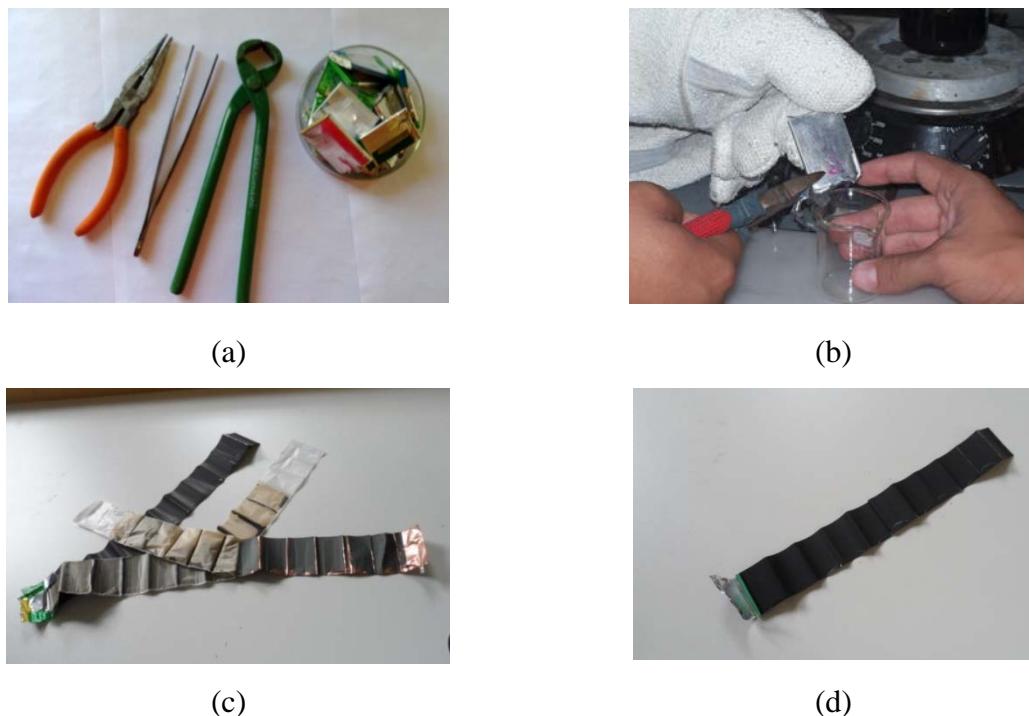
Tabela 8 - Quantidade e tipos de baterias recolhidas no projeto.

	<i>Campus Santa Mônica</i>	Empresa MULTCELL
Baterias de íons lítio	98	352
Baterias de outras composições	2	18

3.1.2. Abertura das baterias descartadas de íons lítio e separação do material catódico

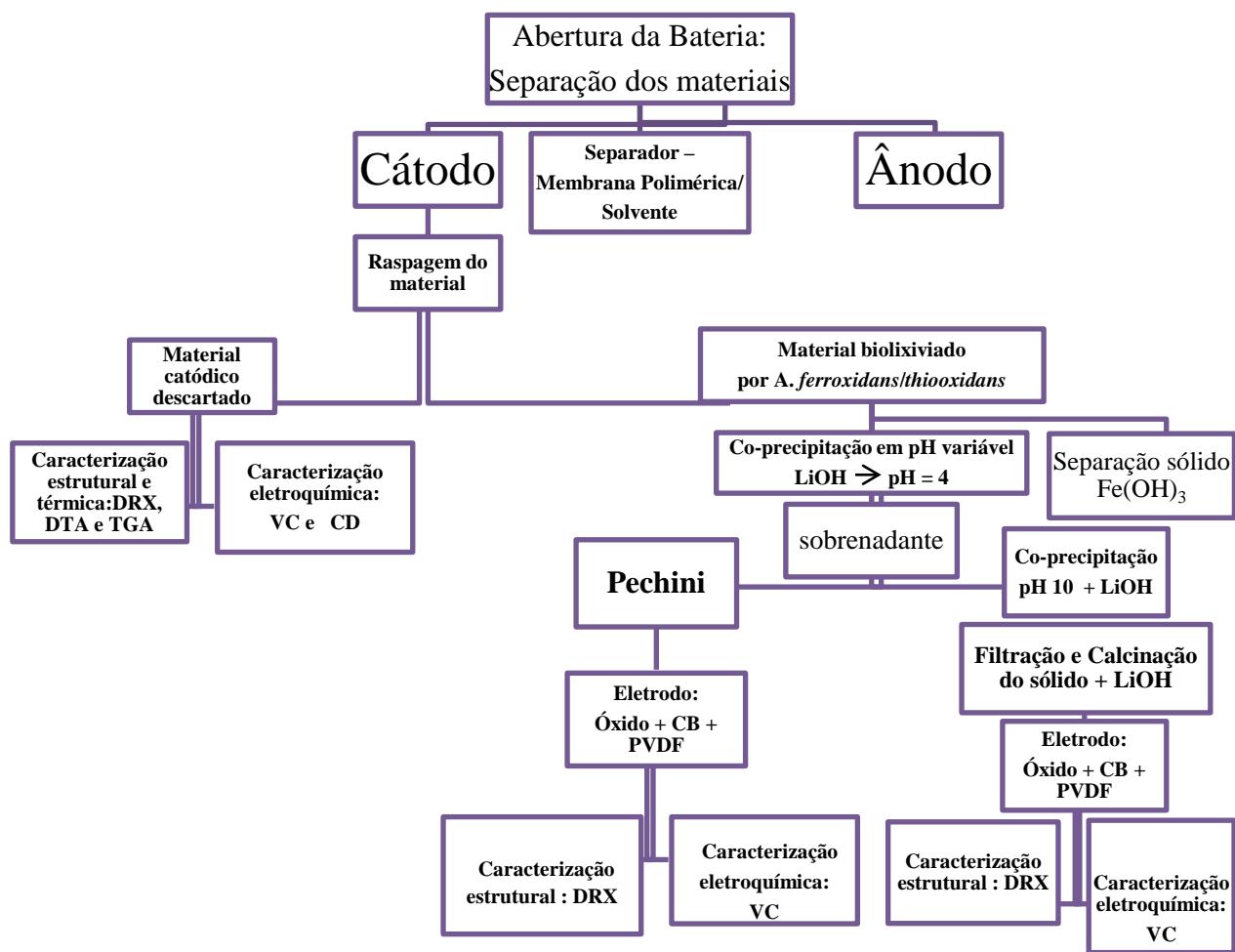
Inicialmente as baterias de íons lítio foram descarregadas até corrente próxima de zero, visando evitar problemas como aquecimento e possibilidade de queima ou explosão. As Figuras 8 (a) à (d) apresentam fotos da abertura e separação dos componentes das baterias de celulares descartadas. As baterias foram abertas manualmente com o auxílio de alicates de corte e pressão, com posterior separação dos constituintes da bateria: material catódico (LiCoO_2), separador (membrana polimérica intumescida com eletrólito) e anódico (LiC_6). A carcaça e os componentes eletrônicos foram dispensados.

Figura 8 - Fotos ilustrativas das etapas de abertura e separação dos constituintes das baterias de celulares descartadas: (a) materiais utilizados, (b) abertura das baterias, (c) separação dos materiais internos (ânodo, separador com eletrólito e cátodo) e (d) coletor de corrente de alumínio com o material catódico.



O material de interesse, LiCoO_2 , aparece na foto da Figura 8 (d) sobre o coletor de corrente de alumínio. A composição do material catódico da bateria é: LiCoO_2 (óxido, 85% de material ativo) + *carbon black* (CB, 10% de condutor eletrônico) + PVDF (5% de binder ou aglutinante). As etapas de separação e caracterização dos materiais constituintes da bateria, bem como a etapa de recuperação de LiCoO_2 , seguem apresentadas no Fluxograma da Figura 9.

Figura 9 - Etapas do processo de separação e caracterização dos constituintes das baterias de celular descartadas.

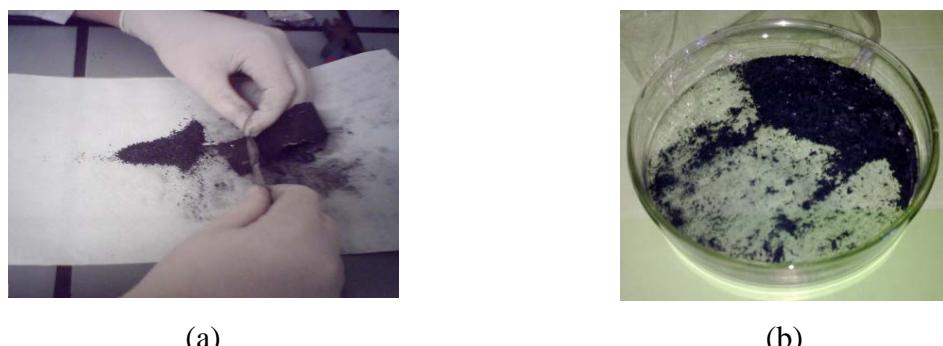


3.1.3. Caracterização do material catódico descartado

O material catódico foi separado do coletor de corrente por raspagem manual (Fig. 10). A partir do material raspado da bateria descartada, a caracterização estrutural por DRX e eletroquímica por voltametria cíclica do material raspado foram realizadas.

As caracterizações do material catódico aparecerão no texto juntamente com as do material reprocessado, para comparação.

Figura 10 - (a) separação do material catódico do coletor de corrente e (b) material catódico contendo $\text{LiCoO}_2 + \text{carbon black} + \text{PVDF}$.



3.2. Biolixiviação bacteriana por *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans*

Para a biolixiviação do cobalto oriundo do material catódico das baterias de íons lítio, foram utilizadas as linhagens de *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans*, cultivadas por metodologia adaptada do trabalho de Mishra (2008). As linhagens utilizadas foram cedidas pela Dra. Denise Bevilaqua do departamento de química da Universidade Estadual Paulista, Araraquara-SP.

3.2.1. Preparação dos meios de cultivo das linhagens

Para a etapa de crescimento bacteriano foram testados diferentes meios de cultivo. Existem na literatura vários meios usados para crescimento de microrganismos biooxidantes e apesar de suas constituições majoritárias serem similares, apresentam algumas variações tais como a inclusão ou exclusão de reagentes, diferentes concentrações de sais e pH (GARCIA JUNIOR, 1989; GARCIA JUNIOR; URENHA, 2001). Após estabelecer o meio em que havia melhor adaptação e crescimento pelo microrganismo, este foi utilizado nos demais ensaios.

3.2.1.1. Meio 9K

Para crescimento dos microrganismos das linhagens de *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans* e posterior biolixiviação do resíduo LiCoO₂, foi testado inicialmente o meio 9K (SILVERMAN; LUNDGREN, 1959), formado por 2 soluções que devem ser misturadas apenas no momento de uso. A **solução A** era composta por sais necessários ao crescimento de microrganismos quimiorganotróficos (SAMPSON et al., 2005):

(NH ₄) ₂ SO ₄	4,28 g L ⁻¹
K ₂ HPO ₄	0,71 g L ⁻¹
MgSO ₄ .7H ₂ O.....	0,71 g L ⁻¹
KCl.....	0,14 g L ⁻¹
Ca(NO ₃) ₂	0,014 g L ⁻¹

A **solução B** era composta por reagentes utilizados como **frente de energia** para os microrganismos. Para *A. ferrooxidans* foi utilizado FeSO₄.7H₂O à 147,4 g L⁻¹ e para *A. thiooxidans* foi utilizado enxofre elementar à 1,0 g L⁻¹. O pH dos meios foi ajustado em 2,8 com adição de H₂SO₄ concentrado.

Para cultivo dos microrganismos foi utilizado uma concentração de inóculo de 10% (v/v) incubados à 30 °C e velocidade constante de 130 rpm.

3.2.1.2. Meio T&K

O meio T&K foi publicado por Tuovinen e Kelly (1973). Entre suas vantagens está o pH muito baixo que diminui a precipitação de ferro e facilita as análises. O meio é formado por 2 soluções distintas que são misturadas no momento do uso. A **solução A** era composta por sais necessários ao desenvolvimento bacteriano:

(NH ₄) ₂ SO ₄	0,5 g L ⁻¹
K ₂ HPO ₄	0,5 g L ⁻¹
MgSO ₄ .7H ₂ O.....	0,5 g L ⁻¹

Enquanto que a **solução B** era composta pelos mesmos reagentes usados como **frente de energia** para as bactérias. Para *A. ferrooxidans* foi preparada uma solução de FeSO₄.7H₂O

à 167 g L⁻¹, enquanto que para *A. thiooxidans* foi preparada uma solução de enxofre elementar à 1,0 g L⁻¹.

Para cultivo dos microrganismos foi utilizado uma concentração de inóculo de 10% (v/v) incubados à 30 °C e velocidade constante de 130 rpm.

3.2.1.3. Meio L&K (modificação do meio T&K)

O meio L&K foi obtido variando-se a composição do meio T&K, testando outros compostos que podem estimular o desenvolvimento de *A. thiooxidans* como nos meios utilizados por Anunziato (2014) e Pereira et al. (2013) para crescimento do mesmo microrganismo.

(NH ₄) ₂ SO ₄	0,8 g L ⁻¹
KH ₂ PO ₄	0,5 g L ⁻¹
MgSO ₄ 7H ₂ O.....	0,8 g L ⁻¹
CaCl ₂ .2H ₂ O.....	0,5 g L ⁻¹
FeCl ₃ .6H ₂ O.....	0,5 g L ⁻¹
Citrato férrico de amônia.....	0,5 g L ⁻¹

Foram utilizadas concentrações maiores para os sais sulfatados, visto que o meio L&K não utiliza enxofre elementar como **fonte de energia**, com o intuito de obter um meio com fonte de enxofre solúvel. O pH foi ajustado entre 2,0 e 2,5 (faixa de pH ótimo de *A. thiooxidans*). Este meio foi testado apenas para *A. thiooxidans*.

3.2.1.4. Meio T&K-agarose (meio sólido)

O meio T&K-agarose foi utilizado para caracterização das colônias microbianas e para a etapa de **padronização do inóculo**. Uma solução de agarose à 0,5% foi acrescentada ao meio T&K, devido aos bons resultados com o uso de agarose em vez de ágar (GARCIA JUNIOR; URENHA, 2001). O meio foi produzido com a seguinte concentração:

(NH ₄) ₂ SO ₄	1,0 g L ⁻¹
K ₂ HPO ₄	0,1 g L ⁻¹
MgSO ₄ .7H ₂ O.....	1,0 g L ⁻¹

Para cultivo de *A. ferrooxidans* foi adicionado $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 334 g L^{-1} . Para cultivo de *A. thiooxidans* em meio T&K sólido foi adicionado S^0 à $1,0 \text{ g L}^{-1}$.

Para cultivo de *A. thiooxidans* também foi testado o meio L&K sólido produzido da mesma forma que o meio T&K agarose (com o dobro da concentração de sais, exceto para o K_2HPO_4 - $0,1 \text{ g L}^{-1}$). Para solidificar o meio L&K também foi adicionado 0,5% de agarose.

3.2.2. Preparação dos inóculos

Após estabelecer os melhores meios de cultivo para cada linhagem, as células foram cultivadas para produção dos inóculos utilizados nos experimentos de biolixiviação.

Inicialmente as linhagens foram incubadas e repicadas com o intuito de estimular a multiplicação das células e obter células com boa atividade. Os cultivos foram incubados em incubadora orbital sob agitação e temperatura constantes (130 rpm e 30°C). A linhagem de *A. ferrooxidans* foi incubado por 3 dias em meio T&K, segundo resultados dos ensaios anteriores, ou até que fossem observadas as características descritas. A linhagem de *A. thiooxidans* foi incubada durante 7 dias no meio T&K.

Segundo Mascarin (1999) o crescimento de *A. ferrooxidans* pode ser confirmado por três características do meio:

1. A cor foi alterada de amarelo/verde para vermelho tijolo;
2. A solução tornou-se turva;
3. O pH do meio diminuiu.

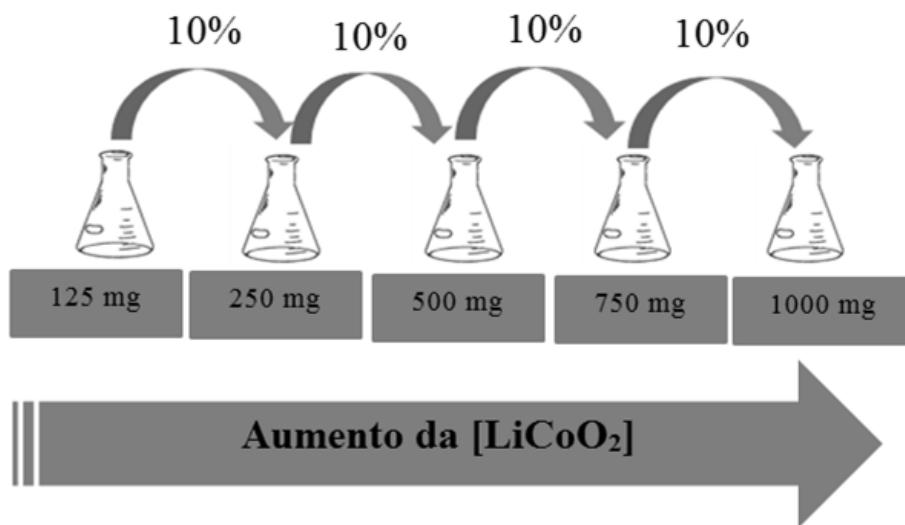
Com relação ao crescimento de *A. thiooxidans* em meio T&K as evidências são mais sutis, sendo a diminuição do pH do meio o principal indicio de crescimento. Por outro lado, no meio L&K também ocorre a mudança de cor do meio límpido para um amarelo mais escuro contendo pontos escuros devido à oxidação de enxofre.

As células foram **repicadas** na fase exponencial (verificada pelas características supracitadas e por observação em microscópio) para garantir rápida multiplicação (diminuição da fase *lag*) e após verificado novamente seu crescimento, foram submetidas às etapas de **adaptação na presença do LiCoO₂**.

3.2.2.1. Adaptação dos microrganismos ao LiCoO₂

A tolerância de *A. ferrooxidans* e *A. thiooxidans* ao LiCoO₂ foi estimulada, com a adição de concentrações crescentes do resíduo (Fig. 11). Inicialmente, os microrganismos foram inoculados em meios contendo 125 mg de LiCoO₂ adicionado nos erlenmeyers com 60 mL de meio T&K, o que equivale a 1063 mg L⁻¹ de cobalto. Após 3 e 7 dias de crescimento de *A. ferrooxidans* e *A. thiooxidans*, respectivamente, as células crescidas nessa concentração de resíduo (1063 mg L⁻¹), foram repicados para meios contendo 250 mg do resíduo (2125 mg L⁻¹ de cobalto). Estas etapas de repicagens foram repetidas até atingir o meio contendo 1000 mg de LiCoO₂ (8500 mg L⁻¹ de cobalto) como elucida a Figura 11.

Figura 11 - Etapa de adaptação das células microbianas ao resíduo de LiCoO₂.



Como indicado na Figura 11 foi usado um volume de inóculo 10% (v/v). O crescimento foi monitorado por avaliação do pH, da cor e por observação em microscópio óptico (1000X com óleo de imersão). Na Tabela 9 são detalhadas as quantidades de LiCoO₂ utilizadas e as concentrações de cobalto correspondentes.

Tabela 9 - Massas de resíduo adicionadas e concentrações de cobalto correspondentes.

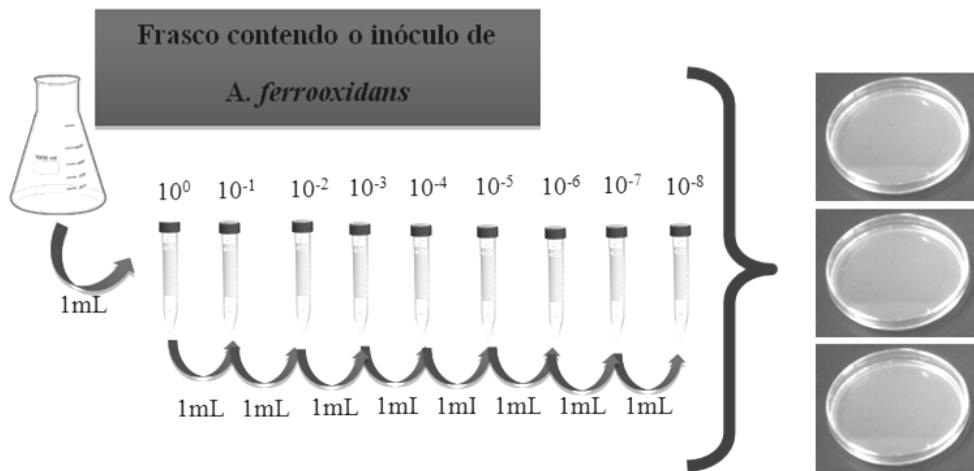
Massa de resíduo adicionada à 60 mL de meio de crescimento (mg)	Massa aproximada de cobalto em 60 mL de meio de crescimento (mg)	Concentração máxima de cobalto em cada meio (mg L ⁻¹)
125	64	1063
250	127,5	2125
500	255	4250
750	382,5	6375
1000	510	8500

As células crescidas, de ambos os microrganismos, no meio contendo 1000 mg de LiCoO₂ (meio contendo a maior concentração de cobalto) foram repicadas em um meio limpo (**na ausência** do LiCoO₂). Após crescimento destas na ausência do resíduo, a concentração de células no meio foi determinada para utilização como **inóculo** nos experimentos.

3.2.2.2. Padronização do inóculo

Com o objetivo utilizar o **inóculo** sempre com a mesma quantidade de bactéria, os cultivos de *A. ferrooxidans* foram padronizados por contagem em placa usando meio T&K agarose. Os meios foram produzidos segundo metodologia de Oliveira (2014). O **inóculo** da linhagem de *A. ferrooxidans* foi diluído de forma seriada oito vezes em solução salina (NaCl 0,85%) como indicado na Figura 12. Para isto, 100 µL de cada diluição foram semeados em meio T&K agarose (e L&K sólido para *A. thiooxidans*). Para cada diluição foram feitas três placas de cultivo e outras três placas sem adição de meio bacteriano (**controle**).

Figura 12 - Esquema da diluição seriada do inóculo e do plaqueamento.



As placas foram incubadas em estufa à 30 °C por 15 dias. Após este período, foram retiradas da estufa para **contagem das colônias**, sendo determinada pela média entre o número de colônias da última diluição que foi observada a formação de colônias bacterianas.

Devido à dificuldade de cultivo de células bacterianas em meio sólido a concentração de células bacterianas no inóculo também foi determinada por meio de contagem em câmara de Neubauer.

3.2.3. Caracterização morfológica bacteriana

Com o intuito de acompanhar o desenvolvimento das linhagens bacterianas as características das células microbianas foram observadas em microscópio óptico.

As células observadas em microscópio óptico foram coradas com azul de metileno (ANUNZIATO, 2008) e observadas em microscópio (BEL Photonics Bio2 LED) com aumento de 1000X em óleo de imersão.

Além da microscopia, a morfologia das colônias formadas em meio sólido e as características dos meios de crescimento foram observadas.

Esta etapa foi importante para definir a pureza dos meios, o crescimento e a existência de atividade microbiana.

3.2.4. Biolixiviação do resíduo LiCoO₂

Durante a etapa de biolixiviação foram investigados os seguintes fatores:

- ✓ Tempo de biolixiviação (até 40 dias);
- ✓ Concentração de **inóculo** (de 5% a 50% v/v);
- ✓ Concentração da **fonte de energia** (Fe^{2+} e enxofre elementar);
- ✓ Concentração de **resíduo LiCoO}_2** (de 1063 à 8500 mg L⁻¹ de cobalto)

3.2.4.1. Investigaçāo do tempo de biolixiviação

A etapa de lixiviação microbiana foi realizada em frascos (Erlenmeyers) com capacidade volumétrica de 250 mL. Para as linhagens isoladas e para o consórcio microbiano, aproximadamente 120 mL de meio T&K foram adicionados em cada frasco, sendo utilizado inóculo à 10% (v/v) em relação ao meio T&K (OLIVEIRA, 2014). Em cada tubo foram adicionadas 125 mg de LiCoO₂.

Frascos não inoculados com microrganismos (meio T&K + **resíduo LiCoO}_2**) e frascos na ausência de LiCoO₂ (meio T&K + **inóculo**) também foram preparados para serem utilizados como **meios de controles**.

Todos os frascos foram incubados à 30 °C sob agitação constante (130 rpm) (ShakerOrbital, 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.

3.2.4.2. Investigaçāo da concentraçāo de inóculo

Nesta etapa, frascos de 125 mL foram utilizados, 60 mL de meio T&K foram adicionados à cada frasco, sendo também adicionado 125 mg de LiCoO₂ aos meios de biolixiviação (1063 mg L⁻¹ de cobalto). A relação original entre meio e inóculo (10% v/v de inóculo em relação ao volume de meio) foi investigada de 5% até 50% com o intuito de observar sua influência sobre a biolixiviação para ambos os microrganismos. Assim, foram investigadas as proporções de inóculo em relação ao meio de cultivo utilizado:

- ✓ 5% (v/v);
- ✓ 10% (v/v);
- ✓ 25% (v/v);
- ✓ 50% (v/v);

Os frascos de **controle** também foram preparados para serem utilizados. Todos os frascos foram incubados à 30 °C sob agitação constante (130 rpm) (ShakerOrbital, KS 4000IC Control IK) por 15 dias (tempo suficiente para adaptação das células inoculadas e biolixiviação do resíduo adicionado). Durante o período tanto o pH quanto a concentração de cobalto foram monitorados como descrito anteriormente. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

3.2.4.3. Investigaçāo da fonte de energia

A fim de investigar a influência da concentração da fonte de energia adicionada ao meio T&K para crescimento dos microrganismos, foram preparados frascos de 125 mL com 60 mL de meio T&K.

Para *A. ferrooxidans* foram investigadas quatro concentrações de FeSO₄ no meio T&K, além da concentração do meio original (167000 mg L⁻¹), utilizada como padrão comparativo para os resultados das variantes:

- ✓ 0 mg L⁻¹
- ✓ 25000 mg L⁻¹;
- ✓ 50000 mg L⁻¹;
- ✓ 100000 mg L⁻¹;
- ✓ 167000 mg L⁻¹;

Para *A. thiooxidans* foi investigada a concentração de enxofre elementar em meio T&K, sendo investigadas as concentrações:

- ✓ 0 mg L⁻¹;
- ✓ 250 mg L⁻¹;
- ✓ 500 mg L⁻¹;
- ✓ 750 mg L⁻¹;
- ✓ 1000 mg L⁻¹;

A concentração de **inóculo** utilizada foi de 10% (v/v) e a concentração de **resíduo LiCoO₂** foi de 2083 mg L⁻¹ (125 mg para 60 mL), para todos os ensaios com variação da concentração de inóculo. Também foram incubados ensaios controle contendo apenas LiCoO₂ ou inóculo (em meio T&K).

Todos os frascos foram incubados à 30 °C sob agitação constante (130 rpm) (ShakerOrbital, KS 4000IC Control IK) por 15 dias. Durante o período tanto o pH quanto a

concentração de cobalto foram monitorados como descrito anteriormente. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

3.2.4.4. Investigaçāo da concentraçāo de resíduo (LiCoO_2)

Para determinar a concentração máxima de LiCoO_2 em que a biolixiviação poderia ocorrer eficientemente, foram preparados meios com concentrações crescentes de cobalto (máximo de 8500 mg L⁻¹ de cobalto). As seguintes concentrações de cobalto foram investigadas para *A. ferrooxidans* e *A. thiooxidans*:

- ✓ 1063 mg L⁻¹;
- ✓ 2125 mg L⁻¹;
- ✓ 4250 mg L⁻¹;
- ✓ 6375 mg L⁻¹;
- ✓ 8500 mg L⁻¹.

A concentração de inóculo utilizada foi de 10% (v/v) e a concentração das fontes de energia foi mantida como descrito na literatura. Também foram incubados ensaios controle contendo apenas LiCoO_2 ou inóculo (em meio T&K).

Todos os frascos foram incubados à 30 °C sob agitação constante (130 rpm) (ShakerOrbital, KS 4000IC Control IK) por 15 dias. Durante este período tanto o pH quanto a concentração de cobalto foram monitorados como descritos anteriormente. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

3.3. Reutilizaçāo do cobalto biolixiviado

O Cobalto biolixiviado foi reutilizado para síntese de novos materiais:

- ✓ LiCoO_2 como supercapacitor;
- ✓ Hidróxido duplo lamelar /HDL Co-Al-Cl como adsorvente.

3.3.1. Síntese de novos materiais

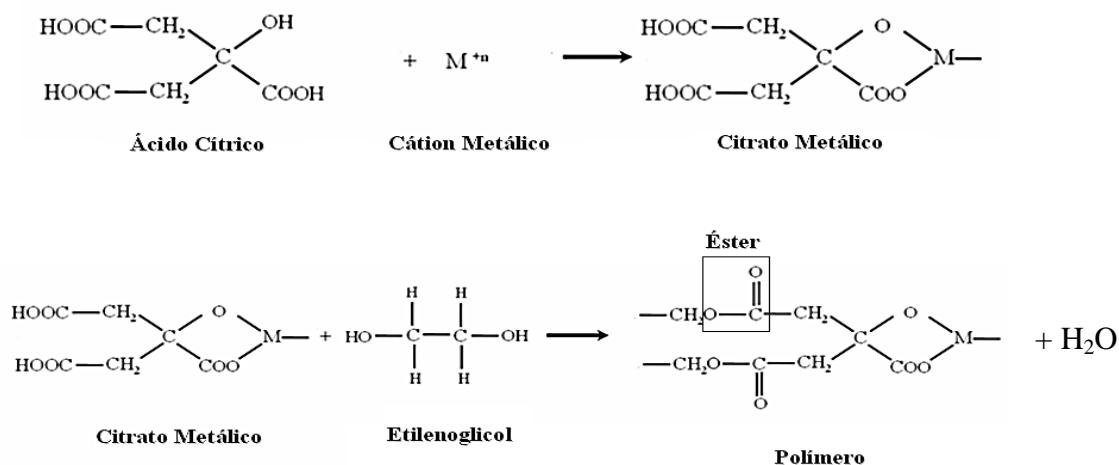
Para a síntese de LiCoO_2 duas metodologias foram utilizadas para recuperar o cobalto das soluções biolixiviadas: Síntese Pechinie co-precipitação em pH variável.

3.3.1.1. Síntese de LiCoO_2 por Pechini a partir do cobalto biolixiviado

As soluções biolixiviadas contendo cobalto foram tratadas pelo método Pechini. Inicialmente o pH das soluções biolixiviadas foi ajustado para 4 para precipitação de Fe(OH)_3 e separação de ferro e cobalto.

Após separação do precipitado de Fe(OH)_3 , ao sobrenadante já em pH ajustado foram adicionados ácido cítrico e acetato de lítio (ALDRICH, P.A.). O ácido cítrico tem a função de complexar os metais em solução formando um quelato (sal ou íon complexo no qual os ligantes se coordenam com o íon ou átomo central através de duas ou mais ligações covalentes). Posteriormente, o pH da solução foi elevado a 7 com a adição de NH_4OH 2,0 mol L⁻¹, segundo trabalhos prévios (AMARAL et al., 2015). Ao final, etilenoglicol foi adicionado à solução resultante (proporção 1:4 em relação ao ácido cítrico), que reage com os quelatos contendo cobalto e lítio, originando um poliálcool por reação de esterificação (Fig. 13).

Figura 13 - Reações químicas do método Pechini.



Fonte: OLIVEIRA, 2013

O polímero obtido (Fig.13) foi aquecido à 140 °C até a formação de um gel (precursor polimérico). A proporção entre ácido cítrico e etilenoglicol utilizada foi de 1:4 e 1:1 entre o ácido cítrico e os metais.

3.3.1.2. Calcinação dos géis obtidos

Os precursores poliméricos obtidos foram calcinados em forno mufla à 750 °C por 30 horas, segundo metodologia otimizada pelo próprio grupo (AMARAL et al., 2015). A temperatura foi elevada gradativamente, sendo inicialmente elevada à 250 °C para eliminação da água, depois à 550 °C para eliminação de compostos orgânicos voláteis e finalmente a amostra foi mantida por 30 horas à 750 °C para cristalização da mesma. Os sólidos obtidos foram macerados controlando o tamanho das partículas até 325 mesh (< 45 µm).

3.3.1.3. Síntese de LiCoO₂ por co-precipitação em pH variável a partir do cobalto biolixiviado

A solução biolixiviada contendo cobalto, obtida após extração do Fe(OH)₃, foi titulada com uma solução LiOH 1 mol L⁻¹ até pH 10 para precipitação do óxihidróxido de cobalto, sendo o titulante composto pela solução biolixiviada e o titulado, a solução de LiOH. Após a titulação até pH 10, o precipitado verde obtido foi filtrado à vácuo e lavado diversas vezes com água destilada. Éter metílico também foi utilizado na lavagem, facilitando a secagem do material. O precipitado permaneceu em um dessecador com sílica gel durante alguns dias para a secagem.

3.3.1.3.1. Calcinação dos precipitados

Os precipitados obtidos em pH 10 foram calcinados em forno mufla à 750 °C por 30 horas.

3.3.1.4. Caracterização eletroquímica dos materiais reprocessados

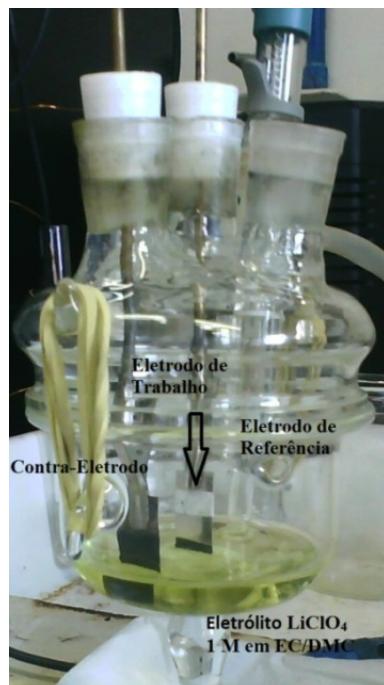
Para avaliação eletroquímica dos cátodos preparados a partir de diferentes amostras recuperadas, os eletrodos foram confeccionados com:

- ✓ 85% (m/m) de **LiCoO₂** (como material ativo);
- ✓ 10% de *Carbon Black* (CB) ou negro de acetileno VULCAN XC 72-GP 2800 (Cabot USA) (como condutor eletrônico);
- ✓ 5% de Fluoreto de Polivinilideno (PVDF) (ALDRICH, P.A.) (como binder);

Estes materiais de eletrodo foram dispersos em ciclopentanona (ALDRICH, P.A.) e mantidos sob aquecimento em chapa aquecedora até a obtenção de uma pasta viscosa e homogênea. Esta pasta foi aplicada sobre substrato de platina (lâminas de 10 mm x 3 mm x 0,4 mm) com auxílio de um pincel.

A célula eletroquímica utilizada foi confeccionada em vidro com três compartimentos separados, sendo um central para o eletrodo de trabalho, e os dois laterais para os eletrodos de referência e contra-eletrodo. Na Figura 14 é mostrada uma fotografia da célula eletroquímica.

Figura 14 - Representação da célula eletroquímica utilizada nos testes eletroquímicos.



Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um potencioscômetro/galvanostato Autolab 302 N, interfaciado à um microcomputador para aquisição e registro dos dados. Para o controle do equipamento foi utilizado o software GPES, versão 4.9.

3.3.1.5. Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica do material como cátodo

Os eletrodos preparados foram utilizados como eletrodo de trabalho, grafite litiado de uma bateria de celular desmontada (LiC_6) como contra-eletrodo (ALDRICH, 99,9%), um eletrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat. em KCl})}$ como eletrodo de referência, LiClO_4 1 mol L^{-1} (ALDRICH,

99%), dissolvido em uma mistura 2:1 (v/v) de carbonato de etileno (EC) (ALDRICH, 98%) e carbonato de dimetileno (DMC) (ALDRICH, 99%), como eletrólito. Para a caracterização eletroquímica dos materiais reprocessados realizaram-se 2 ciclos voltamétricos, nos intervalos de -0,2 a 0,8 V vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(aq)}$; com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} , pela técnica de voltametria cíclica.

3.3.1.6. Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica do material como supercapacitor

Para a caracterização eletroquímica dos eletrodos feitos a partir dos materiais sintetizados a partir do cobalto biolixiviado realizaram-se 50 ciclos voltamétricos, nos intervalos de -0,2 a 0,8 V vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(aq)}$; a velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} nos meios de $\text{Na}_2\text{SO}_4 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (meio aquoso) e de EC/DMC contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 (meio não aquoso), pela técnica de voltametria cíclica.

3.3.1.7. Montagem e caracterização do dispositivo eletroquímico

Inicialmente, os eletrodos foram ciclados vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(aq)}$ em um intervalo de potencial de -0,2 a 0,8 V vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(aq)}$ para selecionar aqueles que possuíam cargas semelhantes para a montagem do referido dispositivo, simulando um capacitor Tipo 1. A montagem do dispositivo consistiu na utilização dos materiais em estudo como eletrodo de trabalho e contra eletrodo/eletrodo de referência.

Em seguida, o dispositivo foi testado por voltametria cíclica (5 ciclos) nos meios: aquoso e não aquoso citados no item anterior, em diversas velocidades de varreduras (10 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1} , 200 mV s^{-1} e 500 mV s^{-1}) para o estudo de parâmetros como: densidade de corrente e consequentemente de cargas totais, e qual seria o perfil predominante (capacitivo ou faradaico). Posteriormente realizaram-se os testes de carga e descarga pelo método de cronopotenciometria/galvanostática no intervalo de -0,2 a 0,8 V (as densidades de correntes aplicadas para os materiais foram de $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$) nos diferentes meios. Após a realização dos testes de carga e descarga, esses dispositivos foram caracterizados novamente por voltametria cíclica no intervalo de -0,2 a 0,8 V após 5 ciclos voltamétricos. Compararam-se as cargas dos materiais obtidas antes e após a realização dos testes de carga e descarga.

3.3.2. Síntese de HDL Co-Al-Cl por co-precipitação em pH constante a partir do cobalto biolixiviado

3.3.2.1. Síntese do HDL Co-Al-Cl de referência por co-precipitação em pH constante

Dentre as diversas pesquisas realizadas com diferentes métodos de síntese de HDLs, os resultados mostraram que o método de co-precipitação a pH variável apresentam inúmeras vantagens como: maior homogeneidade, melhor pureza de fase e melhor cristalinidade sobre outros métodos. Tendo em vista este resultado escolhemos o método de síntese de co-precipitação.

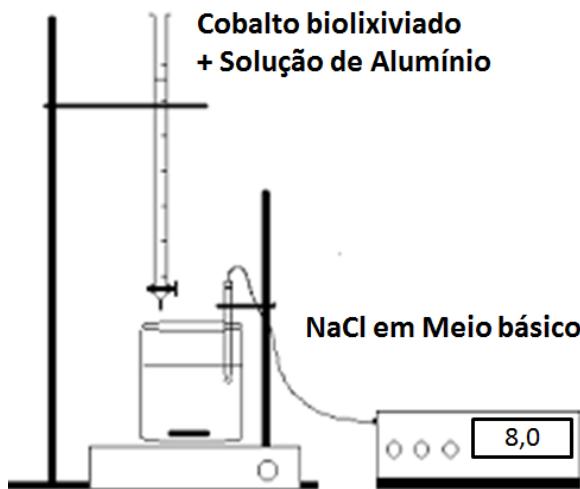
Duas soluções aquosas foram preparadas: a **solução (A)** contendo $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nas concentrações de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente, e uma **solução (B)** de NaOH e NaCl em concentrações de $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

A **solução A** foi adicionada lentamente à **solução B**, com agitação constante e temperatura mantida sempre abaixo de 35°C . A suspensão obtida foi lavada com água deionizada até obter-se pH igual a 7 e posteriormente, a solução de precipitação, foi submetida a um **tratamento hidrotérmico (TH)** por um período de 18 h em torno de 70°C . Após o tratamento hidrotérmico, a suspensão foi filtrada e o sólido lavado com água deionizada, até o pH ficar próximo de 7, e posteriormente lavado com água, álcool e acetona. Após lavagem o material foi seco à vácuo a temperatura ambiente.

3.3.2.2. Síntese do HDL Co-Al-Cl a partir do cobalto biolixiviado

Sendo os HDLs produzidos a partir de cloretos de cobalto e alumínio, foi necessário adicionar cloreto de alumínio às soluções biolixiviadas. Em trabalhos prévios realizados pelo grupo observou-se que a proporção apropriada de cobalto e alumínio era de 2:1 em unidades molares. A razão M^{2+}/M^{3+} dos cátions é um fator muito importante para a síntese do HDL. A densidade de carga tem influência direta na quantidade de ânions intercalados, uma vez que a intercalação depende da interação de ânions com as cargas da lamela (LÓPEZ-SALINAS et al., 1996). Assim, conhecendo-se a concentração de cobalto biolixiviada e respeitando-se esta relação estequiométrica, adicionou-se a solução de cloreto de alumínio. Na Figura 15 é apresentado um resumo esquemático das etapas de produção do HDL em pH constante.

Figura 15 - Esquema da síntese de HDL em pH constante.



Primeiramente, 50 mL da solução biolixiviada foi utilizada como **titulante**, obtida após extração do Fe(OH)_3 , acrescida de uma solução de cloreto de alumínio. Em seguida, 50 mL de uma mistura de NaOH e NaCl em concentrações de $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada (Fig. 15).

A precipitação do HDL foi realizada por titulação, sendo o **titulante** composto pela mistura da solução biolixiviada com solução de cloreto de alumínio e o **titulado** a solução de cloreto de sódio básica. Durante a precipitação o pH foi controlado em 8 com hidróxido de sódio e auxílio de um pHmetro.

Após a síntese, o precipitado foi filtrado à vácuo e lavado diversas vezes com água destilada (pH 8,0). Éter metílico também foi utilizado na lavagem, facilitando a secagem do material. O precipitado permaneceu em um dessecador com sílica gel durante alguns dias para a secagem.

3.3.2.3. Caracterização estrutural dos materiais reprocessados por DRX (LiCoO_2 e HDL Co-Al-Cl)

As amostras foram caracterizadas por difratometria de Raios-X em um equipamento de Raios-X XRD-6000 (Shimadzu). As medidas foram realizadas à 2θ por minuto rotacionando a amostra entre os ângulos 10° até 80° . O programa *Unit CellWin* foi utilizado para cálculo de parâmetro de célula unitária, sendo que o ajuste dos picos dos difratogramas,

sinais fortes detectados pelo aparelho já que estão no plano θ e obedecem a Lei de Bragg ($2.d \cdot \sin\theta = \lambda$), foi previamente coletado no software *Peak Fit* utilizando uma função *Pseudo-Voight*, uma combinação das funções *Lorentz* e *Gauss* que são as duas melhores funções matemáticas que se aproximam de um pico representativo de um difratograma.

3.3.2.4. Caracterização térmica do HDL Co-Al-Cl por Análise Termogravimétrica TGA/DTA

As caracterizações térmicas por termogravimétrica e análise diferencial (TGA/ DTA) foram realizadas para avaliar a perda de massa e os eventos energéticos (endo/exotérmicos) dos HDL Co-Al-Cl. As caracterizações térmicas foram realizadas num equipamento DTG-60H Shimadzu Simultaneous DTA-TG apparatus. A rotina de aquecimento se deu da temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) até 1000 °C, à taxa de 10 °C min⁻¹ utilizando-se atmosfera de N₂.

3.3.2.5. Caracterização morfológica do HDL Co-Al-Cl por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

As caracterizações das superfícies dos óxidos (morfologia e distribuição de tamanho de partículas) foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se um microscópio Hitachi, modelo 3000, ampliando-se as imagens em 1000, 3000 e 5000 vezes.

3.3.2.6. Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

O PCZ foi determinado para o HDL [Co-Al-Cl], com o intuito de se verificar a partir de qual pH a superfície do adsorvente muda de predominantemente positiva para negativa. A metodologia empregada neste estudo para a determinação do PCZ é descrita por Regalbuto e Robles (2004).

O procedimento para a análise do pH_{PCZ} consistiu na adição de 20 mg do material adsorvente em 20 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹, sob 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12). Posteriormente, após 24 horas de equilíbrio à 25 °C, as soluções contendo o material adsorvente foram filtradas e o pH final da solução foi anotado. O pH_{PCZ} corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial. As soluções com pH em faixa ácida foram obtidas a partir

de diluições seriadas de HCl, 0,1 mol L⁻¹ e aquelas em meio básico a partir de diluições seriadas de NaOH, 0,1 mol L⁻¹.

3.3.2.7. Testes de Adsorção do herbicida 2,4-diclorofenoxyacético (2,4-D)

O herbicida 2,4-diclorofenoxyacético (2,4-D) foi utilizado para os testes de adsorção em virtude dos resultados de pHpcz que definiram os HDLs sintetizados como melhores adsorventes de substâncias aniônicas. Béqueres contendo concentrações diferentes de herbicida em meio líquido foram preparados. Foram investigadas duas condições de pH (3 e 5), duas quantidades de HDL (100 e 150 mg) e duas concentrações de herbicida (0,05 e 0,075 mmol L⁻¹). Todos os experimentos foram incubados à temperatura ambiente por 30 minutos. Após este tempo a concentração de herbicida foi determinada por espectrofotometria.

A absorbância foi medida à 281 nm (CARDOSO, 2006; FEIGENBRUGEL et al., 2006), com o intuito de obter uma curva de calibração para determinar a concentração do herbicida nas amostras. As curvas foram obtidas em um aparelho Shimadzu UV – 1650DC (UV – Visible Spectrophotometer).

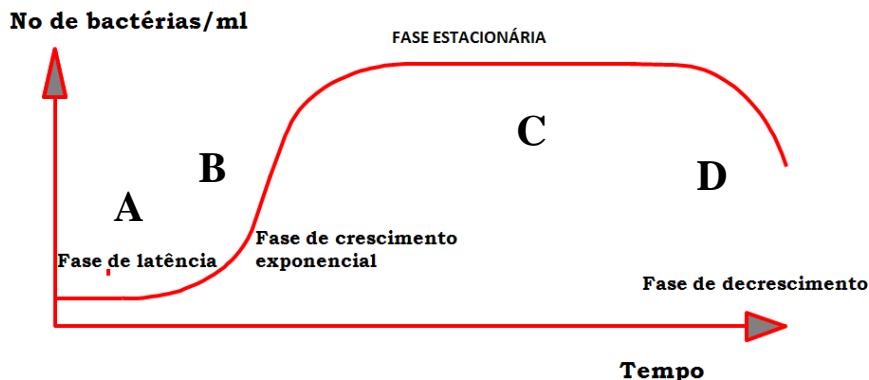
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Crescimento e propagação dos microrganismos

O crescimento microbiano pode ser identificado por diversas características visíveis quanto à coloração e turbidez dos meios (CETESB, 1991), bem como a formação de colônias bem definidas em placa. Para uma análise mais exata, as células podem ser observadas em microscópio (óptico ou eletrônico) permitindo confirmar e estimar o crescimento dos microrganismos no meio.

A turbidez dos meios líquidos de cultivo também permite estimar o crescimento celular por meio de medição em um espectrofotômetro de luz. Por meio desta técnica é possível identificar as diversas fases do crescimento bacteriano como indicado na Figura 16.

Figura 16 - Fases de crescimento bacteriano.



Fonte: Adaptado de: <http://microbiologia-basica-facimp.blogspot.com.br/2014/02/questoes-sobre-morfologia-bacteriana.html>

Na Figura 16, as letras A, B, C e D indicam, respectivamente, fase *lag* (adaptação), fase de crescimento exponencial, fase estacionária e fase de senescência ou morte do microrganismo. A fase *lag*, compreende o tempo inicial necessário para que a bactéria se adapte ao meio, sendo seu crescimento lento e pouco expressivo. Já na fase de crescimento exponencial, ocorre multiplicação intensa das células, pois o microrganismo já se encontra adaptado ao meio. Os **inóculos** devem ser utilizados nesta fase para garantir a eficiência da biolixiviação. Na fase estacionária os nutrientes do meio começam a diminuir e grande parte das células deixa de se multiplicar, onde a taxa de crescimento torna-se lenta, pois a mesma quantidade de células que são originadas morre. No ponto D a maioria das células do meio morre, o meio já não contém muitos nutrientes e a liberação de substâncias metabólicas bacterianas diminui a quantidade de oxigênio.

Além de nutrientes e O₂, o pH do meio também é determinante para a adaptação dos microrganismos biolixivantes. Valores de pH acima de 2,5 podem influenciar negativamente no crescimento das bactérias, aumentando o tempo para se alcançar a fase *lag*. Isso ocorre porque o consumo de prótons afeta os grupos ionizáveis das enzimas presentes nas células microbianas (GÓMEZ; CANTERO, 2005). Durante o crescimento inicial o pH pode aumentar devido à presença de carbonatos (DAS et al., 1995), sulfetos ou Fe²⁺ (BEVILAQUA et al., 2002), espécies químicas que consomem H⁺ ao serem oxidadas.

No caso de *A. ferrooxidans* e *A. thiooxidans*, a fase *lag* durante a biolixiviação varia de acordo com o minério e suas características. Mejía et al. (2011) observaram que a duração da fase *lag* para *A. ferrooxidans* biolixiviando calcopirita foi mais longa (6 dias) quando utilizaram partículas mais grossas e esse tempo diminuiu para 2 dias quando

utilizaram o material pulverizado. Também biolixivando calcopirita, Khalid e Malik (1988) observaram uma fase lag de 16 dias para *A. thiooxidans*. Após 14 dias os microrganismos lixiviaram 19% do cobre presente no minério e entraram na fase estacionária. França e Figueiredo (2001) observaram crescimento de *A. ferrooxidans* em 3 dias e para *A. thiooxidans* 9 dias em meio T&K.

4.2. Adaptação aos meios de cultivo investigados

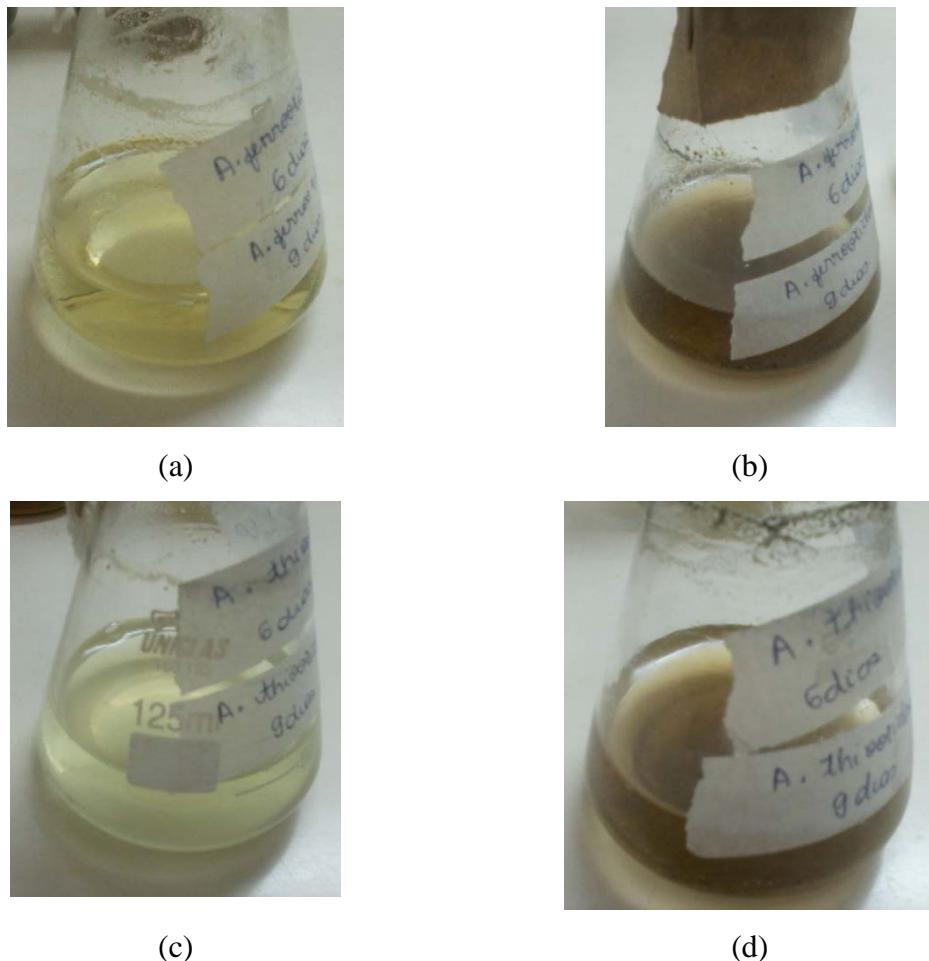
As características dos cultivos e meios bacterianos, observadas qualitativamente, antes e após crescimento são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Características dos meios bacterianos após etapa de crescimento.

Característica Avaliada	Meio	<i>A. ferrooxidans</i>		<i>A. thiooxidans</i>	
		Esperado	Observado	Esperado	Observado
Cor	9K	Vermelho tijolo	Amarelo	Escurecimento devido à oxidação do enxofre	Cinza
	T&K	Vermelho tijolo	Vermelho tijolo	-	-
pH	9K	Menor que 1,8	Acima de 2,0	Menor que 1,8	Entre 1,9 e 2,0
	T&K	Menor que 1,8	Menor que 1,8	Menor que 1,8	Menor que 1,8
Turbidez	L&K	-	-	Menor que 2,5	Próximo de 2,0
	Todos os meios	Turvação do meio	Turvação do meio	Turvação do meio	Turvação do meio
Tempo mínimo para atingir a fase de crescimento exponencial	9K	3 dias	3 dias	3-12 dias	7 dias
	T&K	3 dias	3 dias	3-12 dias	7 dias
Melhor meio para ser utilizado em biolixiviação	L&K	-	-	Menos que 7 dias	-
			T&K	T&K	

Nas Figuras 17 são apresentadas as imagens relativas aos meios de crescimento de *A. ferrooxidans* e *A. thiooxidans* em meio 9K.

Figura 17 - *A. ferrooxidans* (a) antes e (b) após 3 dias de incubação para crescimento em meio 9K; *A. thiooxidans* (c) antes e (d) após 7 dias de incubação para crescimento em meio 9K. Cultivos incubados a 30 °C e 130 rpm.



Pode-se observar na Figura 17 que o crescimento de *A. ferrooxidans* em meio 9K (Fig. 17 b) não foi característico, pois apesar da elevada concentração de Fe²⁺ no meio, este não ficou vermelho tijolo, coloração característica do Fe³⁺ resultante da oxidação bacteriana (GARCIA JUNIOR, 1989). Dessa forma, pode-se concluir que a linhagem utilizada não se adaptou bem à composição do meio 9K, o que pode ter afetado a sua reprodução, o que foi comprovado pela baixa concentração de células observadas em microscópio óptico ($2,0 \times 10^3$ células mL⁻¹).

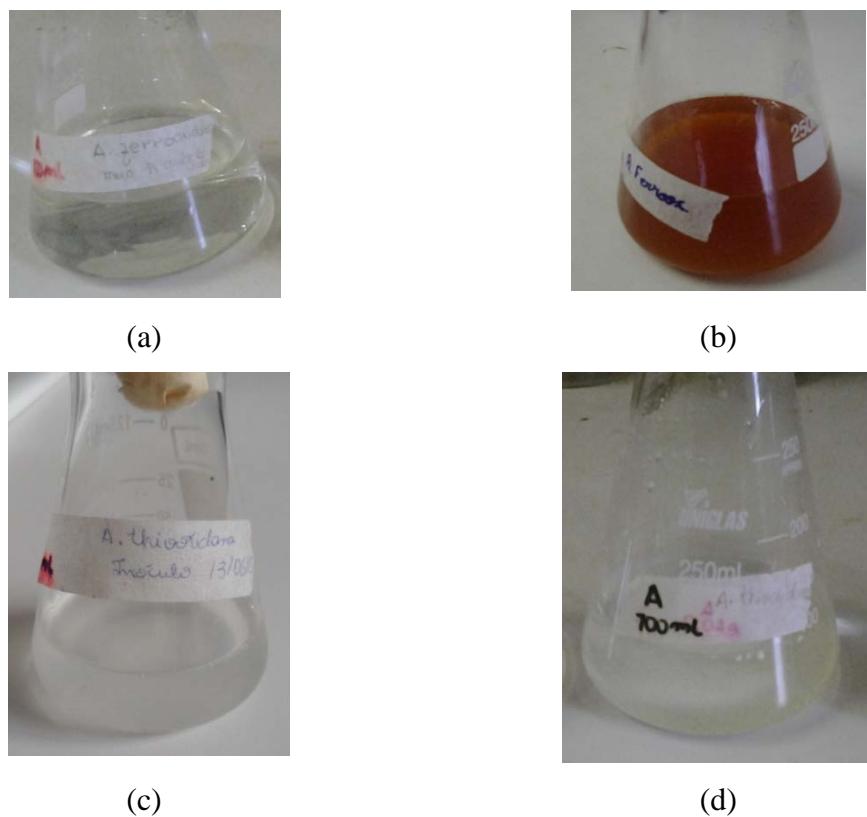
A. thiooxidans, diferente de *A. ferrooxidans*, obteve crescimento no meio 9K. A coloração do meio ficou amarronzada assim como descrito por Anunziato (2008), devido à oxidação do ferro e do enxofre adicionado ao meio (Fig. 17 d). Contudo, quando analisado ao

microscópio óptico, a quantidade de células foi inferior a 10^2 células mL^{-1} , indicando baixa adaptação mesmo após 30 dias de incubação.

Tendo em vista o baixo crescimento das linhagens no meio 9K, o cultivo de *A. thiooxidans* e *A. ferrooxidans* em meio T&K foi investigado (Fig. 18).

Pode-se observar na Figura 18 (b) que o crescimento de *A. ferrooxidans* em meio T&K é mais característico do que no meio 9K de acordo com as características enumeradas por Mascarim, 1999: meio ficou avermelhado, turvo e o pH abaixou evidenciando atividade microbiana.

Figura 18 - *A. ferrooxidans* em meio T&K (a) antes e (b) após três dias de incubação para crescimento. *A. thiooxidans* em meio T&K (c) antes e (d) após sete dias de incubação para crescimento. Cultivos incubados a 30 °C e 130 rpm.



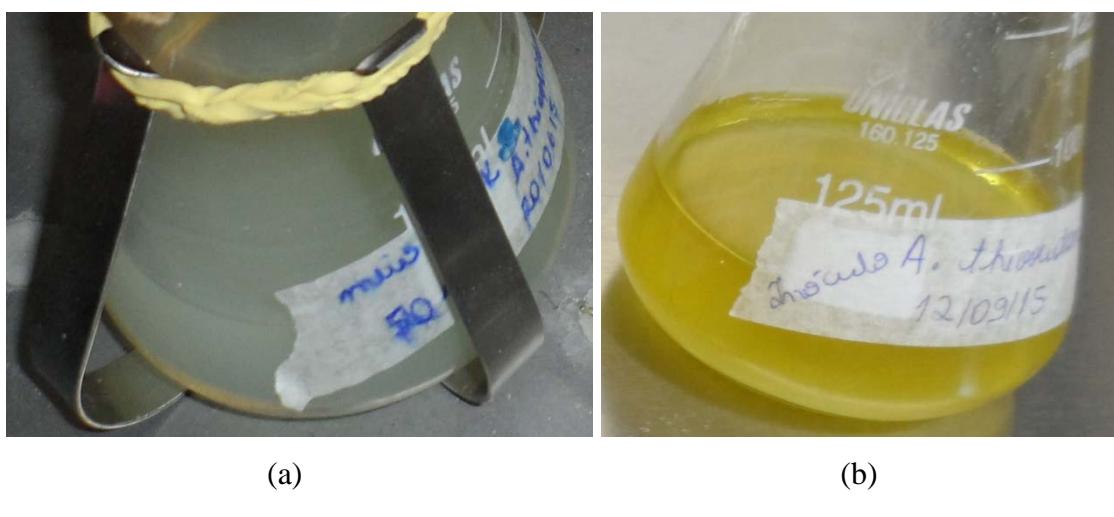
Garcia Junior (1989) afirma que o meio T&K não só favorece o crescimento de microrganismos acidófilos, mas também facilita a análise de metais no meio devido ao pH mais baixo (1,8) e à elevada concentração da fonte de energia (167 g L^{-1} de FeSO_4) que favorece o pleno desenvolvimento da linhagem microbiano e ao mesmo tempo inibi a formação de precipitados.

O crescimento de *A. ferrooxidans* em meio T&K foi bastante eficiente, como observado em microscópio indicando que os compostos e concentrações utilizadas favoreceram a multiplicação das células microbianas.

Devido à ausência de ferro, o meio T&K não mudou de cor durante o crescimento de *A. thiooxidans*, contudo a turvação do meio (Fig. 18 d) e a redução do pH (de 1,8 para 1,0) foram indícios do crescimento do microrganismo. Apesar de ser mais difícil constatar o crescimento de *A. thiooxidans* (se comparado à *A. ferrooxidans*), o aumento da concentração de células em meio foi acompanhado porcontagem em microscópio óptico e após 7 dias de incubação foi observada a fase exponencial.

Embora o crescimento de *A. thiooxidans* em meio T&K tenha sido satisfatório, o uso da fonte de energia (enxofre elementar-S⁰) foi bastante problemático. A insolubilidade do enxofre prejudicou algumas análises e a presença de grumos pode ter dificultado o acesso do microrganismo à fonte de energia como ocorreu em meio sólido. Por este motivo, algumas modificações na composição e concentração do meio T&K foram propostas no presente trabalho, com o intuito de reduzir as limitações associadas à utilização do enxofre elementar, o meio resultante destas alterações foi chamado de L&K (Fig. 19 a).

Figura 19 - *A. thiooxidans* em meio L&K (a) antes e (b) após 7 dias de incubação para crescimento.



O meio L&K foi produzido com adição de ferro e maiores quantidades de sais sulfatados em vez de enxofre elementar. Apesar das mudanças observadas na coloração do meio (Fig. 19 b), deveriam ter sido observados pontos escurecidos indicando a oxidação de enxofre por *A. thiooxidans*.

Dessa forma, observou-se que o microrganismo não foi capaz de se adaptar ao meio L&K, o que foi confirmado pela baixa concentração de células quando o meio foi observado em microscópio. A mudança observada na cor do meio L&K (Fig. 19 b) pode ser atribuída à oxidação natural do Fe²⁺ em meio ácido.

Pode-se observar que *A. thiooxidans* adaptou-se melhor aos meios 9K e T&K sendo que neste último a concentração de células foi maior e, portanto, foi o meio utilizado para os demais ensaios.

Os meios testados para crescimento das linhagens bacterianas, apesar de apresentarem composição e concentração semelhantes, resultaram em padrões de crescimento bastante distintos. Tais diferenças indicam que as linhagens utilizadas são extremamente sensíveis principalmente ao pH e à concentração das fontes de energia.

4.3. Avaliação da pureza dos cultivos

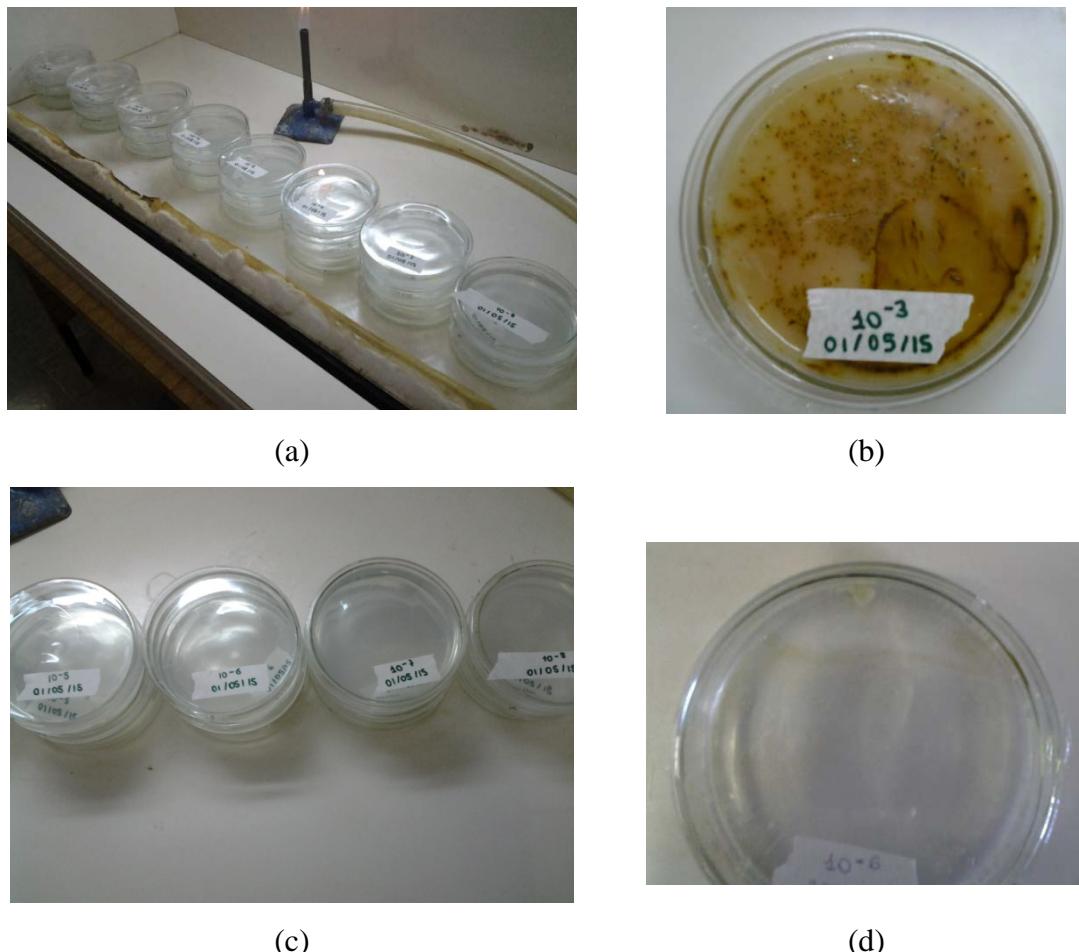
4.3.1. Características das colônias crescidas em placa

Sendo aeróbio e móvel, *A. ferrooxidans* necessita de um meio sólido com características específicas para conseguir se multiplicar (GARCIA JUNIOR; URENHA, 2001). Contudo, o crescimento de *A. ferrooxidans* em meio sólido apresenta algumas dificuldades sendo afetado por diversas condições do meio e do ambiente (GARCIA JUNIOR; URENHA, 2001). Isto ocorre devido à menor disponibilidade de O₂ e CO₂, à falta de mobilidade no meio dificultando o acesso aos nutrientes adicionados e também à menor atividade de água observada em meios sólidos. Além disso, a produção de meios sólidos a base de ágar inibi o crescimento de *A. ferrooxidans*, visto que este reagente é formado por açúcares solúveis e é adicionado em concentrações que prejudicam a sua atividade.

Dessa forma, para produção dos meios deve-se utilizar agarose, em vez de ágar, a uma concentração muito baixa permitindo assim obter um meio mais fluido e de elevada pureza, visto que a agarose é bastante pura (GARCIA JUNIOR; URENHA, 2001). Contudo, Garcia Junior (1989) observou que até mesmo marcas distintas de agarose podem afetar o crescimento destes microrganismos.

Na Figura 20 são apresentados os meios sólidos produzidos com o intuito de verificar a pureza dos cultivos, facilitando o isolamento e a propagação das linhagens de *A. ferrooxidans* e *A. thiooxidans*, além de permitir a padronização do número de células no inóculo por meio da contagem em placa.

Figura 20 - *A. ferrooxidans* em meio T&K agarose (a) antes e (b) após 15 dias de incubação para crescimento; *A. thiooxidans* em meio T&K agarose (c) antes e (d) após 15 dias de incubação para crescimento. Cultivos incubados a 30 °C, pH = 1,8.



Apesar do crescimento complexo, o microrganismo forma colônias bem definidas, como pode ser observado na Figura 20 (b), a coloração vermelha é resultante da oxidação do Fe²⁺ adicionado em excesso durante a produção do meio (Fig. 20 a). As colônias são pequenas e bastante escuras indicando a intensa atividade oxidativa nos pontos de crescimento. O meio de cultivo, antes levemente esverdeado (Fig. 20 a), torna-se amarelado devido à atividade microbiana (Fig. 20 b).

O período de 15 dias foi suficiente para observar o crescimento das células microbianas, não sendo observado nenhum crescimento adicional após este período. A morfologia observada nas colônias de *A. ferrooxidans* estão em concordância com o que foi descrito por Mishra et al. (1983) e Garcia Junior et al. (1992), cujos estudos tiveram grande

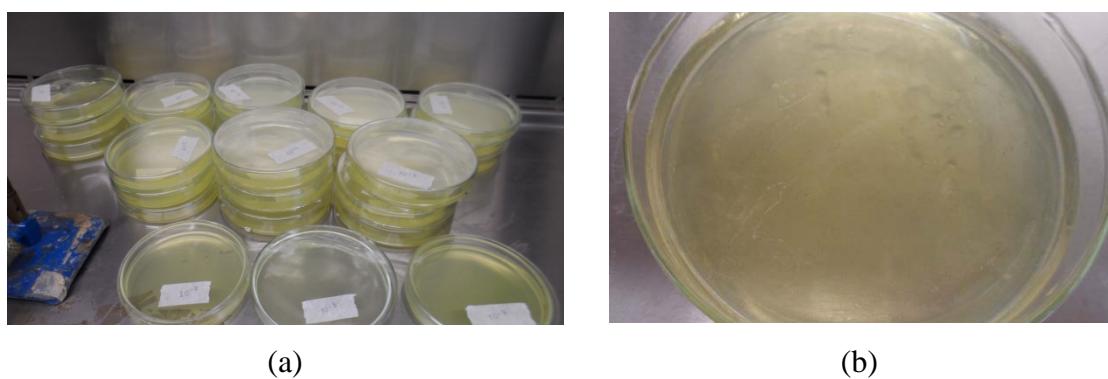
importância na investigação dos diferentes meios de cultivo do presente trabalho, permitindo definir as características das colônias de *A. ferrooxidans*.

Na Figura 20 (c) são apresentadas as placas de crescimento de *A. thiooxidans* no dia zero (antes do crescimento). O meio foi produzido da mesma forma que aquele utilizado para *A. ferrooxidans*, exceto pela ausência de fonte de ferro; o que deixou o meio mais límpido em vez de esverdeado.

Devido à insolubilidade do S⁰ também foi possível observar a formação de grumos no meio sólido (Fig. 20 c). Na Figura 20 (d) não foi possível constatar a formação de colônias bem definidas como aconteceu nas placas de *A. ferrooxidans*. Contudo, pode-se observar, após 15 dias, modificações nos grumos de enxofre indicando oxidação destes por microrganismos. Após observação no microscópio evidenciou-se o crescimento de *A. thiooxidans* próximo aos grumos de enxofre (Fig. 20 d).

O meio L&K sólido apresentou coloração amarelada característica do ferro em solução (Fig. 21 a), contudo após 15 dias de incubação não foi observada a formação de colônias bem definidas na placa.

Figura 21 - *A. thiooxidans* em meio L&K sólido (a) antes e (b) após 15 dias de incubação para crescimento. Cultivos incubados a 30 °C.



Mesmo após 30 dias de incubação não houve indícios de crescimento microbiano. A ausência de células bacterianas foi confirmada por microscopia.

O não crescimento de *A. thiooxidans* em meio sólido pode ser explicado pela consistência do meio, menos fluida o que pode ter dificultado a reprodução das células microbianas não permitindo a formação de colônias. As concentrações utilizadas dos sais precisam ser mais bem investigadas tanto para o meio sólido quanto para o meio líquido permitindo assim a sua utilização como meio específico para *A. thiooxidans*, pois, sendo o

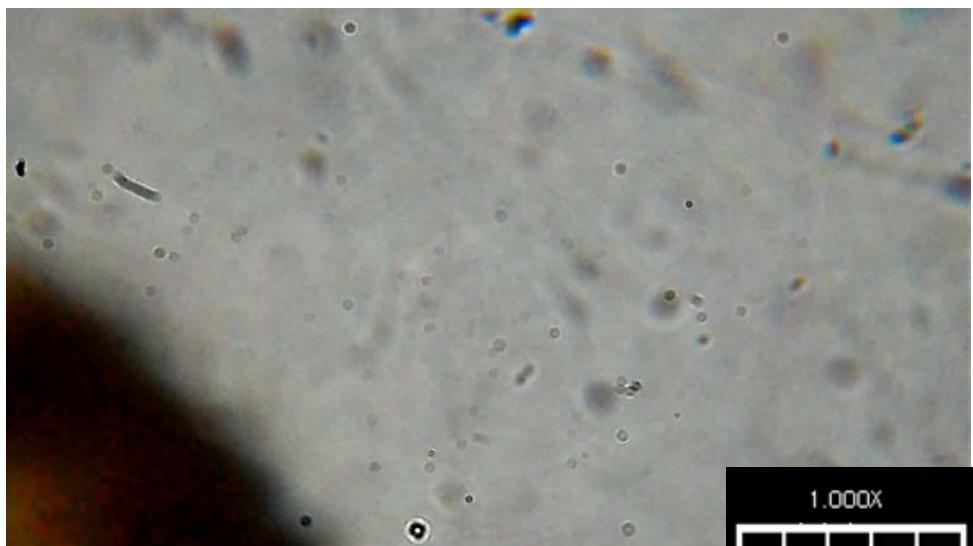
enxofre elementar insolúvel, talvez seja mais interessante suprir o microrganismo com outras fontes enxofre.

4.3.2. Características das células bacterianas cultivadas

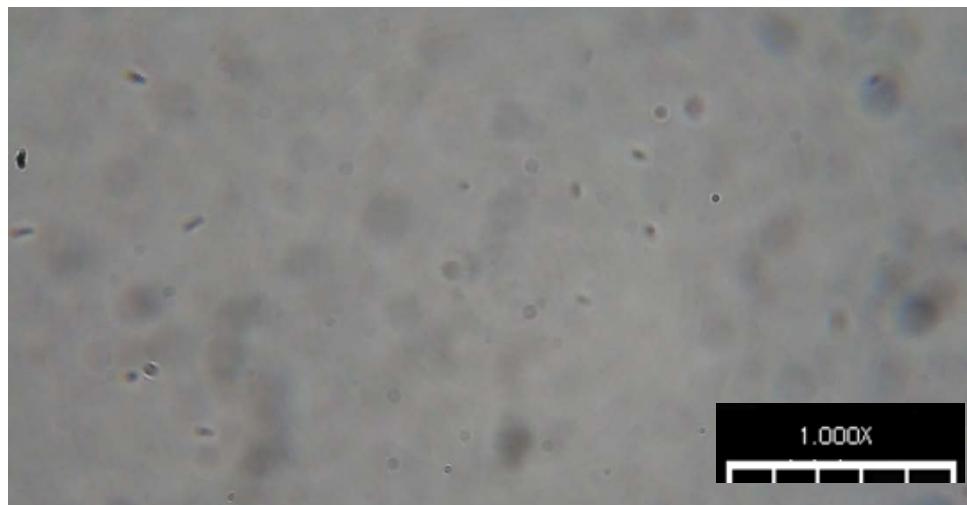
Devido ao seu tamanho e à composição particulada do meio de crescimento, torna-se bastante difícil diferenciar células e material suspenso quando estes são fixados em placa. Dessa forma foi necessário observar as amostras em seu meio de crescimento (líquido), sem fixar. Além disso, por serem móveis, as células são difíceis de observar, pois normalmente ficam abrigadas próximo a partículas em suspensão e “camufladas” entre nas camadas do líquido, sendo sua visualização possível mediante movimentação constante do micrótomo. Apesar disso, como pode ser observado na Figura 22, foi possível obter imagens de células isoladas facilitando assim sua observação.

Na Figura 22 é possível observar as células das linhagens de *A. ferrooxidans* (Fig. 22 a) e *A. thiooxidans* (Fig. 22 b) crescid as em meio T&K. As imagens foram obtidas com uma câmera digital (4.7 pixels, Samsung) a partir das amostras visualizadas em microscópio óptico com aumento de 1000X e óleo de imersão.

Figura 22 - Células observadas em microscópio óptico com aumento de 1000X e óleo de imersão de: (a) *A. ferrooxidans* e (b) *A. thiooxidans*.



(a)



(b)

Como indicado por Ehrlich e Newman (2008) as células de *A. ferrooxidans* têm o formato de bastonete, sendo muito pequenas ($\sim 2,0 \mu\text{m}$ de comprimento) e encontram-se separadas na maioria das vezes, sendo raramente encontradas aos pares. Pode-se observar na Figura 21 (b) que as células de *A. thiooxidans* são bastante semelhantes às de *A. ferrooxidans*; são pequenas, tem formato de bastão e não tendem a formar cadeias (BERGEY; HOLT, 1994).

As células de *A. ferrooxidans* são móveis por flagelo polar sendo complexa sua contagem em Câmara de *Neubauer*. Desse modo, apesar de seu crescimento e número ter sido estimado por microscopia o inóculo foi padronizado por contagem em placa.

4.3.3. Concentração de células no inóculo

Antes de iniciar os ensaios de biolixiviação foi necessário determinar a concentração de células de *A. ferrooxidans* no inóculo e padronizar estes inóculos. Por ser móvel, contar as células de *A. ferrooxidans* em câmara de *Neubauer* pode ser bastante trabalhoso e nem sempre resultar em um valor real da concentração das células. As placas preparadas com diluições seriadas a partir de um inóculo crescido por 3 dias indicaram concentrações celulares menores (2×10^4 células mL⁻¹) do que é indicado na literatura ($> 10^7$ células mL⁻¹) contudo, cultivos incubados à 5 dias apresentaram maiores concentrações celulares e foram utilizados nos ensaios (5×10^6 células mL⁻¹).

A partir de então, todos os inóculos utilizados foram padronizados para 5×10^6 células mL⁻¹, por diluição ou por processos de concentração celular por centrifugação e filtragem com micro membranas. Por observação em microscópio e por cultivo em placa a atividade dos inóculos utilizados foi confirmada.

4.4. Biolixiviação

O processo de biolixiviação é extremamente complexo envolvendo diversos fatores e condições. As concentrações utilizadas neste trabalho são baixas e, desse modo, torna-se necessário utilizar um método de detecção bastante preciso.

Por meio da espectrometria de absorção atômica (Do inglês AAS) pode-se determinar a concentração de metais em uma solução, mesmo que sejam apenas traços. A técnica baseia-se na capacidade que átomos livres em estado estável tem de absorver a luz a um certo comprimento de onda. Dessa forma, a especificidade do método está relacionada ao fato de dois átomos não conseguirem absorver energia no mesmo comprimento de onda.

O funcionamento básico do espectrofotômetro de absorção atômica utilizado pode ser resumido pelas seguintes etapas:

- ✓ O nebulizador aspira a amostra através de um capilar incidindo o aerossol na chama de acetileno e ar sintético formando uma nuvem de átomos no estado fundamental;

- ✓ Uma lâmpada de catodo oco fornece radiação específica para o átomo de interesse (240,73 nm no caso do cobalto);
- ✓ Os dados de absorção são captados pelo software e o resultado é emitido.

Devido às suas vantagens o método de espectrometria de absorção atômica foi utilizado para determinar a concentração de cobalto nos meios biolixiviados por *A. ferrooxidans* e *A. thiooxidans*.

Além do método de detecção do cobalto em solução é interessante observar que por ser um óxido o mecanismo de biolixiviação do LiCoO₂ está relacionado à concentração de ácido no meio, que neste caso é o H₂SO₄ no meio (Tabela 11). Portanto, a biolixiviação do LiCoO₂ desenvolvida neste trabalho pode ser considerada um processo químico estimulado pelo metabolismo biológico, capaz de manter o pH do meio baixo.

Tabela 11 - Agentes lixiviantes mais utilizados para cada material.

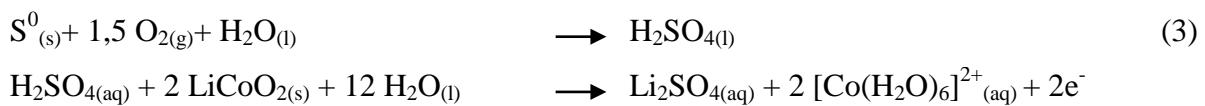
Mineral / Metal	Reagente
Óxidos	H ₂ SO ₄
Sulfatos	H ₂ O, H ₂ SO ₄
Sulfetos	Fe ₂ (SO ₄) ₃
Cu,Ni	NH ₃ , NH ₄ CO ₃
Al(OH) ₃	NaOH
Au, Ag	NaCN

Fonte: Adaptado de Jackson, 1986.

Conner (1990) indica a existência de cinco mecanismos principais de lixiviação química:

- 1º Solubilização;
- 2º Transporte do metal através do sólido por difusão molecular;
- 3º Transporte de metal através da camada lixiviada;
- 4º Transporte do metal através da camada de contorno entre o resíduo e o lixiviante;
- 5º Reações químicas que podem ocorrer entre o metal e o lixiviante.

Dentre estes, acredita-se que o 5º mecanismo explique melhor a dissolução do cobalto a partir do LiCoO₂. O H₂SO₄ reage com o óxido de cobalto originando um complexo entre o cobalto e água, além de formar Li₂SO₄, conforme equação 3:



Apesar de ser um processo químico, a lixiviação puramente química utiliza grandes quantidades de ácidos concentrados que ao reagirem com os materiais promovem a formação de complexos do metal.

A utilização de microrganismos diminui o uso destes insumos ácidos, reduzindo o preço de aplicação do método e, conhecendo os mecanismos envolvidos na formação do H_2SO_4 é possível estimular sua produção pelos microrganismos através de alterações nos fatores de biolixiviação. Tais alterações foram realizadas no presente trabalho e nos tópicos seguintes são apresentados os resultados.

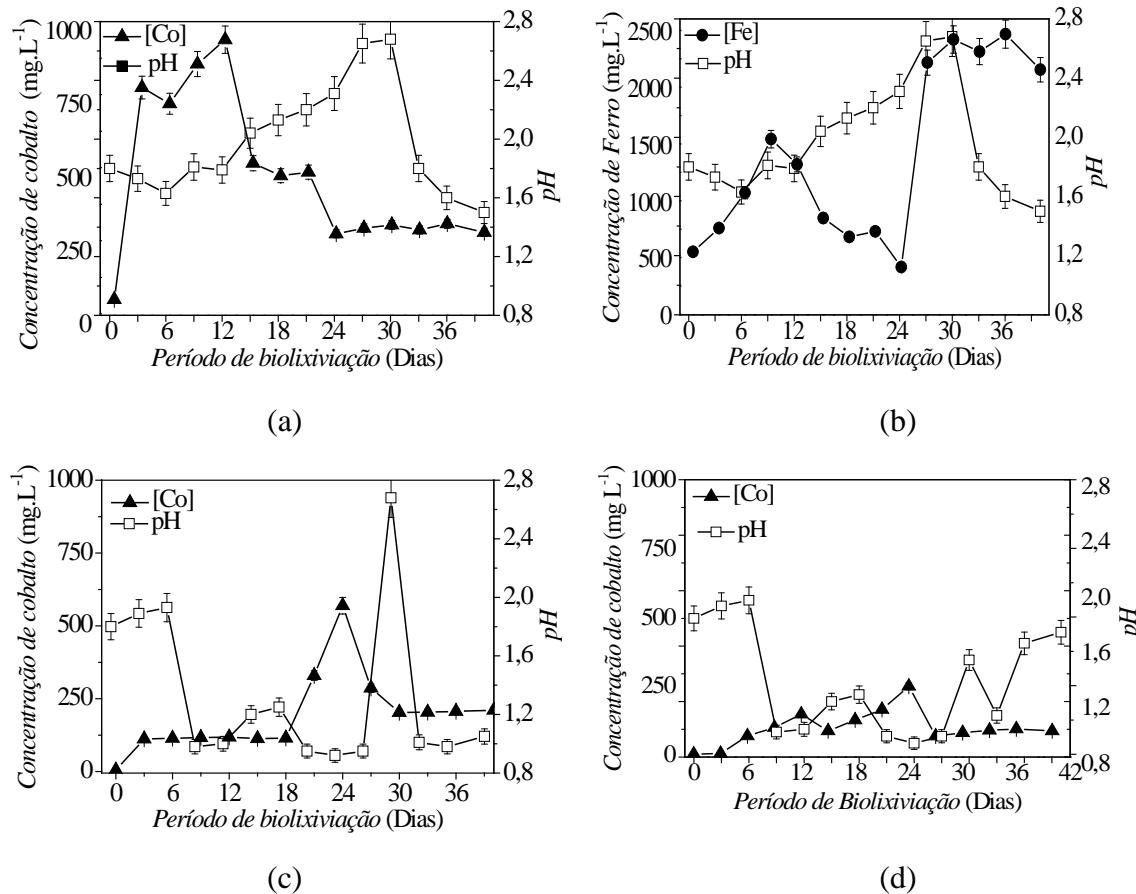
4.4.1. Investigaçāo do tempo de biolixiviaçāo

Na Figura 23 (a) e (b) são apresentados os resultados da biolixiviação do cobalto e do ferro por *A. ferrooxidans*. Em cada gráfico também são apresentados os valores de pH durante os 40 dias de biolixiviação.

Foi adicionado ao meio 2080 mg L⁻¹ de resíduo, sendo que destes apenas 60% eram cobalto. Dessa forma, a concentração máxima de cobalto que poderia ser encontrada no meio era de aproximadamente 1063 mg L⁻¹.

Observa-se que no início da biolixiviação a concentração de cobalto no meio aumenta rapidamente e o pH mantém-se abaixo de 2,0 (Fig. 23 a). A concentração de cobalto aumenta até o 12º dia de biolixiviação quando o pH começa a aumentar e, consequentemente a taxa de biolixiviação reduz até ficar constante. Até o dia 12 a linhagem microbiana conseguiu solubilizar aproximadamente 75% do cobalto adicionado.

Figura 23 - Variação do pH e das concentrações de (a) cobalto e (b) ferro durante os 40 dias de biolixiviação com linhagem pura de *A. ferrooxidans*; variação do pH e das concentrações de cobalto durante os 40 dias de biolixiviação com linhagem de (c) *A. thiooxidans* e (d) consórcio bacteriano. Experimentos incubados a 30 °C, 130 rpm, pH inicial de 1,8; FeSO_4 à 167 g L⁻¹ e S^0 à 1 g L⁻¹.



Após o 12º dia observou-se uma acentuada redução na concentração de cobalto no meio (Fig. 23 a) o que corresponde ao período onde a concentração de ferro também sofre um significativo decréscimo (Fig. 23 b). O aumento de pH observado no período pode ter causado a precipitação do Fe^{3+} e, visto que a concentração de ferro é muito superior à concentração de cobalto, este pode ter “arrastado” o cobalto causando a sua precipitação conjunta (FRANCISCO JUNIOR et al., 2007).

Na Figura 23 (c) são apresentados os resultados da biolixiviação de cobalto por *A. thiooxidans* durante 40 dias de incubação. O gráfico apresentado evidencia a ocorrência de uma fase de adaptação de 18 dias seguida de uma fase de biolixiviação intensa até o 24º dia. A quantidade máxima de cobalto foi atingida até o 24º dia de biolixiviação, representando

cerca de 50% do cobalto adicionado. Após o 24º dia observa-se uma redução na concentração de cobalto no meio semelhante ao que ocorreu durante a biolixiviação com *A. ferrooxidans* (Fig. 23 c). Durante este mesmo período é possível observar o aumento do pH indicando consumo de ácido (Fig. 23 c). Este aumento pode estar associado à morte ou limitação da atividade de *A. thiooxidans* em contato com grande concentração de cobalto no meio (~ 580 mg L⁻¹).

Além disso, a própria biolixiviação consome H⁺ do meio e, embora *A. thiooxidans* seja capaz de oxidar o S⁰ originando H₂SO₄, o microrganismo pode não ter conseguido suprir a demanda por ácido requerida pelo processo biolixiviativo. Isso pode estar associado à dificuldade encontrada pela linhagem de oxidar o enxofre devido à sua insolubilidade e consequente formação de grumos que, mesmo com agitação constante, foram formados no meio.

Apesar deste aumento, a variação do pH é menos brusca do que aquela observada para *A. ferrooxidans*. O pH mantém-se entre 0,8 e 2,0 atingindo valores mais baixos durante o período de biolixiviação.

Com relação à redução da concentração de cobalto, não havendo Fe³⁺ no meio outro mecanismo deve estar atuando para precipitar o cobalto presente no meio, visto que o cobalto só precipita em pH acima de 8,0.

Para resistir à presença de metais tóxicos ou em concentrações tóxicas *A. thiooxidans* é capaz de produzir exopolissacarídeos (EPS); cápsulas que, como comentado anteriormente, também funcionam como uma interface entre o biofilme e a superfície do material a ser biolixiviado (SAND et al., 2001). Além de retirar metais do meio através destes EPS o microrganismo também pode estar bioacumulando o metal em sua célula utilizando o mesmo mecanismo que permite a entrada de cátions divalentes essenciais em seu citoplasma.

Observa-se na Figura 23 (d) que, diferente do que era esperado, a utilização do consórcio bacteriano não resultou em um aumento nas concentrações de cobalto biolixiviado. Pode-se notar variações bastante bruscas nos valores de pH e concentração de cobalto sugerindo processos intensos de consumo e produção de ácido, provavelmente referentes à oxidação do enxofre (produção de H₂SO₄) e à oxidação do ferro e lixiviação do LiCoO₂ (consumo de H₂SO₄).

Novamente é possível observar o efeito da oscilação do pH sobre a precipitação do ferro e consequentemente sobre a redução das concentrações de cobalto no meio (Fig. 23 d). A elevada concentração de ferro pode prejudicar a biolixiviação do resíduo de interesse, pois, como comentado anteriormente, pode provocar a precipitação do cobalto biolixiviado e, ao

precipitar no fundo do frasco, pode ainda arrastar parte do LiCoO₂ não biolixiviado impedindo seu contato com o meio ácido e, consequentemente sua biolixiviação.

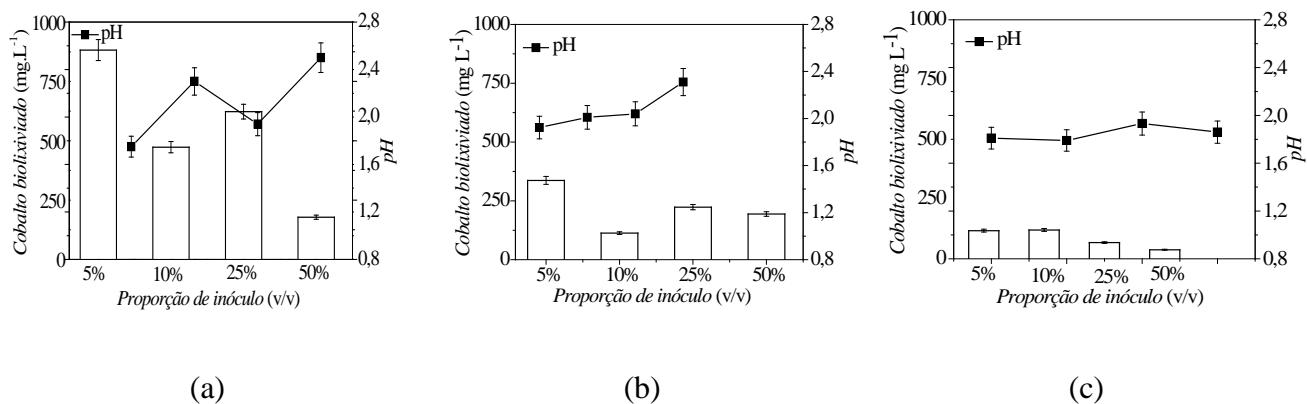
De fato vários trabalhos da literatura indicam que a utilização das duas espécies é capaz de aumentar a eficiência da biolixiviação de diversos minérios e materiais (QIU et al., 2005; PRADHAN et al., 2008; PLUMB et al., 2008; MUTCHE et al.; 2010; SAMPSON et al., 2005; XIANG et al., 2010). Contudo, os resultados encontrados sugerem que as espécies não se desenvolveram do mesmo modo. Por análise dos resultados das linhagens puras (Fig. 23 a, b e c) pode-se inferir que *A. thiooxidans* foi prejudicada pela presença de *A. ferrooxidans*, pois sua fase de adaptação é maior e a presença das elevadas concentrações de ferro pode ter prejudicado seu acesso ao enxofre elementar.

Esta hipótese foi confirmada pelo cultivo consórcio em meio T&K agarose indicando a predominância das colônias de *A. ferrooxidans* pequenas e intensamente vermelhas. Em contrapartida também não foi possível observar a formação de colônias de *A. thiooxidans* e a semelhança entre as células das duas linhagens torna difícil identificar se houve crescimento de *A. thiooxidans* próximo aos grumos de enxofre.

4.4.2. Investigação da concentração de inóculo

Com o intuito de observar a melhor quantidade de inóculo capaz de realizar a biolixiviação, foram investigadas menores e maiores proporções de inóculo para *A. thiooxidans* e *A. ferrooxidans*. Na Figura 24 pode ser observada a concentração de cobalto biolixiviada durante 15 dias para cada proporção de inóculo.

Figura 24 - Influência da proporção de inóculo sobre a biolixiviação de cobalto por (a) *A. ferrooxidans*; (b) *A. thiooxidans* e (c) pelo consórcio bacteriano. Experimentos incubados a 30 °C, 130 rpm, $\text{Co}^{2+}=1063 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 1,8, FeSO_4 à 167 g L^{-1} e S^0 à 1 g L^{-1} por 15 dias.



A proporção entre meio e inóculo é um dos fatores mais importantes relacionados à biolixiviação. Em quantidades adequadas as células conseguem se reproduzir mais rapidamente e manter-se em plena atividade, diminuindo assim o tempo de adaptação e aumentando o rendimento total do processo biolixiviativo.

Observa-se na Figura 24 (a) que a proporção de inóculo onde ocorreu maior biolixiviação por *A. ferrooxidans* foi 5% (v/v), lixiviando mais de 70% do cobalto adicionado ao meio. Contudo, a variação dos demais resultados sugere que o ferro presente no meio prejudicou as determinações ao provocar a precipitação do cobalto biolixiviado. Assim, mais uma vez observou-se a importância do pH não apenas para a manutenção da biolixiviação, mas também para as etapas de determinação por absorção atômica.

Da mesma forma que *A. ferrooxidans*, o melhor resultado foi obtido ao utilizar o inóculo de *A. thiooxidans* a 5% (v/v) (Fig. 24 b). Os resultados indicam uma tendência em biolixiviar menos cobalto à medida que a concentração inicial de células aumenta. Após 15 dias, a maior concentração de cobalto encontrada foi de aproximadamente 30 % do metal adicionado (345 mg L^{-1}). Este valor representa 20% a menos do que o máximo encontrado no resultado apresentado na Figura 23 (c) (após 24 dias de biolixiviação). Isto sugere que o tempo para adaptação das células microbianas (Fig. 23, 18 dias) não foi reduzido com um inóculo de 5% (v/v).

Os resultados apresentados na Figura 23 (c) foram todos obtidos com a proporção de 10% (v/v). Pode-se observar que a concentração de cobalto obtida após 15 dias nesse

experimento ($\sim 125 \text{ mg L}^{-1}$) está de acordo com o observado na Figura 24 (b) para a proporção de 10% (v/v) e esta foi a proporção menos eficiente encontrada.

Com relação às quantidades de cobalto biolixiviadas pelo consórcio é possível constatar a redução da concentração de cobalto biolixiviado até a proporção de 50% (v/v) de inóculo (Figura 24 c). Visto que as variações de pH são bastante sutis, esta não parece ter grande influencia sobre os resultados de biolixiviação do consórcio. Os melhores resultados foram obtidos nas proporções de 5 e 10%. Contudo, de maneira geral, as porcentagens de biolixiviação foram menores para o consórcio do que para os cultivos puros.

Na literatura é possível encontrar vários exemplos de que o aumento na concentração de inóculo pode melhorar o processo de biolixiviação. Bas et al. (2013) concluíram que o aumento da quantidade de inóculo melhorou significativamente a dissolução do cobre por bactérias mesofílicas. Wang et al. (2014) também concluíram que o aumento da taxa de biolixiviação acompanhou o aumento da quantidade de inóculo, na biolixiviação da calcopirita e de minérios sulfetados de cobre.

Por outro lado, também é possível encontrar na literatura exemplos de biolixiviações que foram beneficiadas pela redução na quantidade de inóculo. Nakade (2013) observou maiores taxas de dissolução da bornita para as proporções de inóculo de 3% e 4%, menores do que o mínimo utilizado neste experimento.

Rodríguez et al. (2003) indicaram que a dissolução do cobre e outros minérios sulfetados é favorecida pela presença de íons férricos no meio (Equação 4.2, onde M é o cobre), contudo os mecanismos de solubilização do cobalto dependem da acidez do meio (Equação 4.4) e, quando a quantidade de inóculo é aumentada há aumento na oxidação do Fe^{2+} , consumindo grande quantidade de H^+ do meio (Equação 4.1) e, consequentemente, reduzindo a biolixiviação de cobalto.



Outra explicação pode estar relacionada à disponibilidade de nutrientes no meio. Davis et al. (2005) observaram, ao cultivar bactérias do solo, que ao reduzir a quantidade de inóculo no meio aumentava-se o número de células viáveis de bactérias. Isso pode indicar que a grande quantidade de células no meio pode aumentar a competição por nutrientes e gases

(O₂ e CO₂), exaurindo os recursos mais rapidamente. Isto poderia explicar a redução da taxa de biolixiviação nas concentrações maiores de inóculo (Fig. 24) visto que, o metabolismo bacteriano consome rapidamente o ácido presente no meio.

Além disso, na forma como o experimento foi realizado, para aumentar a quantidade de células no meio foi necessário reduzir a quantidade de meio e, consequentemente, a quantidade de nutrientes, o que pode explicar a maior taxa de biolixiviação no meio com 5% (v/v) de inóculo. Assim, estes resultados sugerem que a linhagem foi prejudicada pela competição entre as células nas proporções maiores (25 e 50% v/v).

No entanto para as células do consórcio bacteriano a competição por nutrientes não foi tão significativa, visto que as células de *A. thiooxidans* parecem não ter se desenvolvido bem e as células de *A. ferrooxidans* representam apenas a metade do inóculo (portanto 50% v/v). De fato, ao comparar estes resultados com os obtidos por *A. Ferrooxidans* (Fig. 24 a e c) observa-se que o melhor resultado do consórcio (~ 270 mg L⁻¹) é pouco maior do que o obtido por *A. ferrooxidans* à 50% (v/v) (~ 250 mg L⁻¹).

Além disso, sendo o cobalto um micronutriente necessário ao desenvolvimento celular, pode ser utilizado pelos microrganismos acidófilos refletindo sobre a concentração do metal no meio (JONGLERTJUNYA, 2003). Gadd (1990) também afirma que várias células microbianas são capazes de bioacumular cátions de Nox 2+, transportando estes elementos para o interior de suas células através do mesmo mecanismo que macronutrientes (Mg²⁺ e Ca²⁺) são transportados. A bioacumulação torna-se um mecanismo de defesa para as células microbianas que em concentrações muito elevadas de metais podem transportar lentamente estes metais para o citoplasma celular. Em contrapartida muitos metais também podem ser adsorvidos pelos exopolissacarídeos como os produzidos por bactérias do gênero *Acidithiobacillus* (GAAD, 1992).

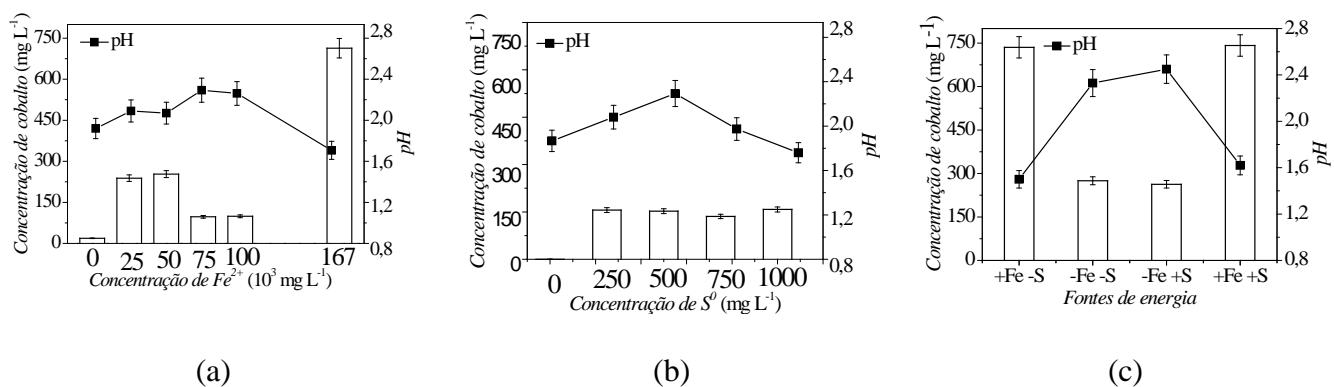
Dessa forma, os resultados encontrados também podem ser explicados pelo próprio metabolismo microbiano capaz de consumir ou bioacumular cátions de cobalto que são tão necessários ao funcionamento de suas estruturas celulares, mas ao mesmo tempo podem ser tóxicos em altas concentrações.

4.4.3. Investigação da fonte de energia

Visto que a concentração elevada de ferro nos meios prejudicou algumas análises o intuito deste experimento foi buscar uma concentração de ferro menor que não prejudicasse a

biolixiviação do cobalto. Na Figura 25 (a) são apresentados os resultados da biolixiviação para as concentrações de FeSO_4 utilizadas nos meios de *A. ferrooxidans*.

Figura 25 - (a) Influência da concentração de ferro sobre a biolixiviação de cobalto por *A. ferrooxidans* (b) Influência da concentração de enxofre sobre a biolixiviação de cobalto por *A. thiooxidans* e (c) Influência da presença de ferro e enxofre sobre a biolixiviação de cobalto pelo consórcio bacteriano. Experimentos incubados a 30 °C, 130 rpm, $\text{Co}^{2+} = 1063 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 1,8 por 15 dias e proporção de inóculo 10% (v/v).



Os resultados apresentados na Figura 25 (a) indicam a dependência de *A. ferrooxidans* com o Fe^{2+} . O microrganismo não foi capaz de biolixiviar o cobalto na ausência de ferro indicando, mais uma vez, que o mecanismo de biolixiviação para este óxido está relacionado à produção de H_2SO_4 pelo microrganismo e não à sua ação direta sobre o resíduo. As Equações 4.1 a 4.3 elucidam o mecanismo de formação do H_2SO_4 para as biolixiviação do LiCoO_2 .

A. ferrooxidans atua oxidando o resíduo de cobalto indiretamente, por meio da produção de espécies ácidas pelo microrganismo. Se a produção de ácido parar (morte do microrganismo, outra espécie iônica consumindo os H^+ do meio) a biolixiviação também cessará.

Nos meios em que foram adicionados 25000 e 50000 mg L^{-1} de FeSO_4 a extração no meio não superou 20%. O pH ainda se manteve abaixo de 2,0 devido à menor concentração de Fe^{2+} no meio, visto que sua oxidação consome H^+ (Equação 4). Apesar de não ser significativo o aumento do pH observado, em 75000 e 100000 mg L^{-1} , foi suficiente para prejudicar a biolixiviação do cobalto (<10%).

Na Figura 25 (a) ainda é possível observar a relação estreita entre o pH, a concentração de ferro e a biolixiviação, onde o pH mais baixo e a maior concentração de ferro (167000 mg L^{-1}) resultaram em maior eficiência biolixiviativa.

Diferente de *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans* não é capaz de obter energia da oxidação do Fe^{2+} . Sua fonte de energia é o enxofre elementar (S^0) o qual além de fornecer energia contribui para a manutenção do pH ácido do meio, visto que ao ser oxidado origina H_2SO_4 .

Apesar de essencial para *A. thiooxidans*, o S^0 é bastante tóxico estando associado à quadros cancerígenos na espécie humana. Além disso, a sua insolubilidade em meio aquoso limitou algumas análises. Dessa forma, foi testada a menor concentração de S^0 capaz de não afetar negativamente a biolixiviação e os resultados estão apresentados na Figura 25 (b).

Estes resultados confirmam que a linhagem utilizada está tendo problemas para oxidar o S^0 e utilizá-lo como fonte de energia, por este motivo sua presença ou ausência não parece influenciar de maneira significativa a eficiência da biolixiviação, pelo menos não nos primeiros 15 dias.

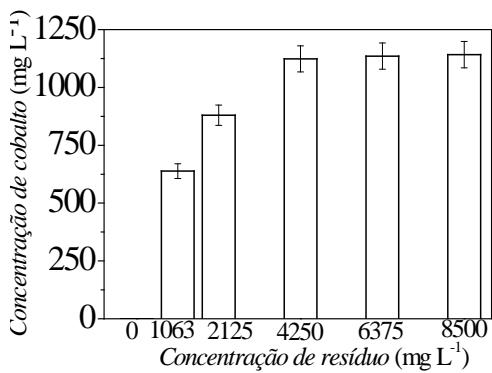
Na Figura 24 (c) são apresentados os resultados da influência das fontes de energia sobre a biolixiviação do cobalto pelo consórcio bacteriano. Observa-se que a presença ou ausência de enxofre não afeta de forma alguma a eficiênciada biolixiviação. Por outro lado, a presença de FeSO_4 estimulou a dissolução de grandes quantidades de cobalto (~75%).

Estes resultados confirmam a baixa atividade de *A. thiooxidans*, pois, além disso, os valores máximos de dissolução encontrados para o consórcio são semelhantes ao valor máximo de biolixiviação encontrado para *A. ferrooxidans* indicando a predominância de suas células no meio de cultivo.

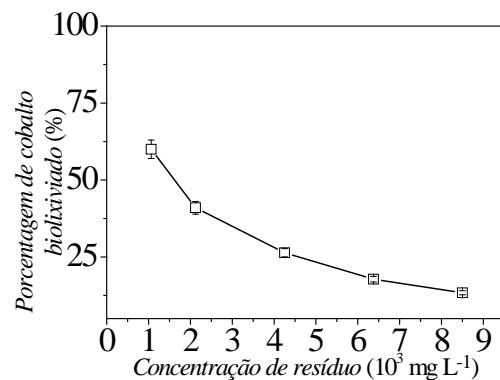
4.4.4. Investigaçāo da concentraçāo de resíduo LiCoO_2

Com o intuito de observar a concentração máxima de resíduo que os microrganismo poderiam biolixivar foram adicionadas diferentes concentrações de LiCoO_2 aos meios e na Figura 26 são apresentados os resultados. Sugerimos que a presença do LiCoO_2 faça a bactéria produzir mais ácidos como mecanismo de defesa. Desta forma, aumentando-se a quantidade de resíduo, há um aumento no processo de biolixiviação, tendendo a uma estabilização máxima de biolixiviação.

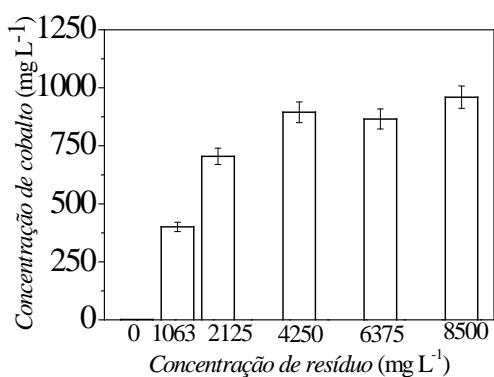
Figura 26 - (a) Influência da concentração de resíduo sobre a biolixiviação de cobalto por: (a) *A. ferrooxidans*; (c) *A. thiooxidans* e (e) consórcio bacteriano. Porcentagem de cobalto biolixiviado em função da concentração de cobalto adicionado ao meio de (b) *A. ferrooxidans*; (d) *A. thiooxidans* e (f) consórcio bacteriano. Experimentos realizados em 15 dias. Experimentos incubados a 30 °C, 130 rpm, pH inicial de 1,8; FeSO₄ à 167 g L⁻¹ e S⁰ à 1 g L⁻¹ por 15 dias.



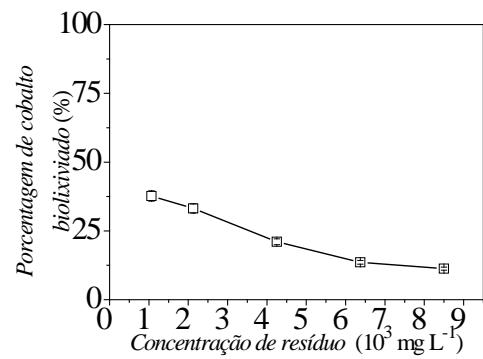
(a)



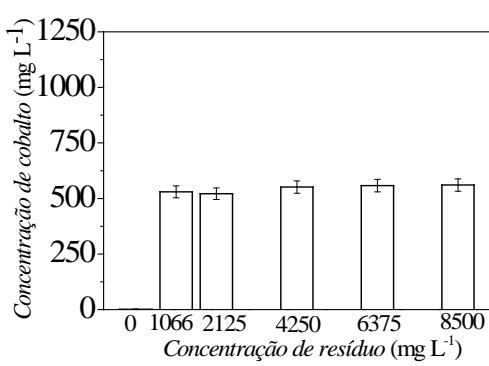
(b)



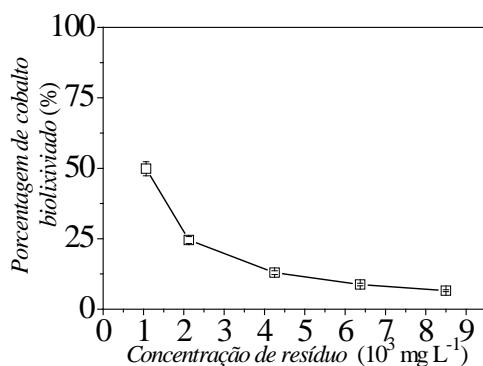
(c)



(d)



(e)



(f)

Pode-se observar que a concentração de cobalto no meio aumenta com o aumento da massa de LiCoO₂ adicionada ao meio de *A. ferrooxidans* (Fig. 26 a), mas ao mesmo tempo a extração do cobalto diminui (Fig. 26 b).

A concentração máxima biolixiviada ($\sim 1200 \text{ mg L}^{-1}$) é bastante alta sendo capaz de prejudicar a reprodução do microrganismo, mesmo que *A. ferrooxidans* seja resistente à elevadas concentrações de metais (NOVO et al., 2000).

Na Figura 26 (c) são apresentados os resultados de biolixiviação com *A. thiooxidans* nas concentrações de LiCoO₂ investigadas. Como pode ser observado, quanto maior a concentração de resíduo adicionado maior a concentração de cobalto biolixiviada. A concentração máxima de cobalto em solução para o experimento com *A. thiooxidans* foi menor ($\sim 980 \text{ mg L}^{-1}$) do que a encontrada para *A. ferrooxidans* ($\sim 1125 \text{ mg L}^{-1}$) utilizando o mesmo tempo de incubação e a mesma concentração de inóculo (10% v/v), mas da forma que ocorreu para *A. ferrooxidans*, as concentrações de cobalto biolixiviado foram semelhantes nos meios com 4250, 6375 e 8500 mg L⁻¹ de LiCoO₂.

Isso ocorre por que o microrganismo e o próprio de meio utilizado atingiram seu limite de tolerância e complexação, visto que o cobalto permanece em solução complexado com moléculas de água.

Observa-se na Figura 26 (d) que a razão entre cobalto biolixiviado e cobalto total adicionado ao meio decresce assim como para *A. ferrooxidans*. Esta tendência também é observada para o consórcio bacteriano (Fig. 26 f) indicando que grandes concentrações de LiCoO₂ podem prejudicar a atividade dos microrganismos.

Com relação ao desempenho do consórcio bacteriano, nota-se na Figura 26 (e) que a quantidade de cobalto em solução foi semelhante em todas as concentrações de resíduo. Os valores encontrados são menores do que a menor concentração de cobalto encontrada para *A. ferrooxidans* e maior do a menor concentração encontrada para *A. thiooxidans*. Estes resultados sugerem uma interação negativa entre os microrganismos na presença de concentrações maiores de resíduo. Além disso, pode-se inferir por comparação com os resultados dos cultivos puros e dos ensaios anteriores, que *A. thiooxidans* está afetando negativamente a biolixiviação do resíduo.

Como comentado anteriormente as características do resíduo a ser biolixiviado influenciam bastante a eficiência biolixiviativa, tanto a granulometria das partículas quanto a quantidade de resíduo adicionada podem prejudicar ou beneficiar o processo biolixiviativo (BALLESTER et al., 1989; CURUTCHET et al., 1990).

4.4.5. Conclusões parciais sobre o processo de biolixiviação

- ✓ O crescimento das linhagens foi favorecido em meio T&K, cujo crescimento foi constatado qualitativamente;
- ✓ O inóculo foi padronizado por contagem direta (em placa e câmara de Neubauer).
- ✓ O inóculo padronizado em 5×10^6 células mL⁻¹ foi utilizado nos ensaios de biolixiviação;
- ✓ Na biolixiviação foram investigados:
- ✓ A natureza do microrganismo: As linhagens *A. ferrooxidans* e *A. thiooxidans* quando utilizadas puras apresentaram maior capacidade de biolixiviação que quando utilizadas em consórcio bacteriano;
- ✓ Tempo de biolixiviação (0 a 40 dias): A adaptação de *A. ferrooxidans* ocorreu em 3 dias para *A. ferrooxidans* e 18 dias para *A. thiooxidans*, apresentando taxa máxima de biolixiviação em aproximadamente 12 dias (9 dias após inicio da biolixiviação) e 24 dias (6 dias após inicio da biolixiviação), respectivamente;
- ✓ Proporção de inóculo (5 a 50% v/v): As maiores taxas de biolixiviação foram alcançadas com a proporção de 5% para *A. ferrooxidans* e *A. thiooxidans*;
- ✓ Fonte de energia (ferro ou enxofre): As maiores taxas de biolixiviação foram alcançadas com a utilização de 167000 mg L⁻¹ de Ferro para *A. ferrooxidans*, mas as concentrações de enxofre investigadas para *A. thiooxidans* não resultaram em melhorias para o processo de biolixiviação;
- ✓ Concentração de resíduo: Os microrganismos apresentaram tolerância ao resíduo, muito embora as maiores porcentagens de extração ocorreram para menores concentrações de resíduo.

4.5. Síntese de novos materiais a partir da solução biolixiviada contendo cobalto

O reprocessamento do material catódico LiCoO₂ separado será descrito nos itens a seguir.

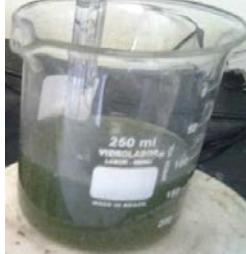
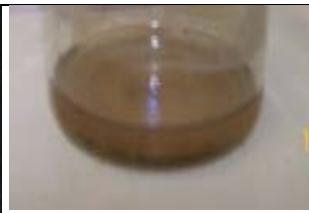
As etapas de reprocessamento do LiCoO₂ são apresentadas na Figura 27.

As soluções resultantes do processo de biolixiviação que continham ferro biolixiviado foram submetidas a uma etapa para retirada deste ferro. Esta etapa foi realizada com o aumento do pH até 4 utilizando hidróxido de lítio. Nesta faixa de pH ocorre a precipitação do ferro na forma de Fe(OH)₃. O ferro precipitado foi filtrado e a solução e o sobrenadante foi

submetido à duas metodologias diferentes ambas utilizadas para sintetizar LiCoO₂ a partir do cobalto reprocessado biologicamente. As metodologias utilizadas, co-precipitação em pH variável e Pechini, foram seguidas de uma etapa de calcinação à 750 °C por 30 horas para obtenção do óxido de cobalto e lítio.

Nas Figuras 27 (a) à (e) são mostradas as fotos ilustrativas das duas metodologias para obtenção do LiCoO₂ a partir das soluções biolixiviadas, após separação do Fe(OH)₃.

Figura 27 - Fotos das etapas de recuperação do LiCoO₂ pelas duas metodologias de síntese propostas: co-precipitação em pH variável (esquerda) e Pechini (direita).

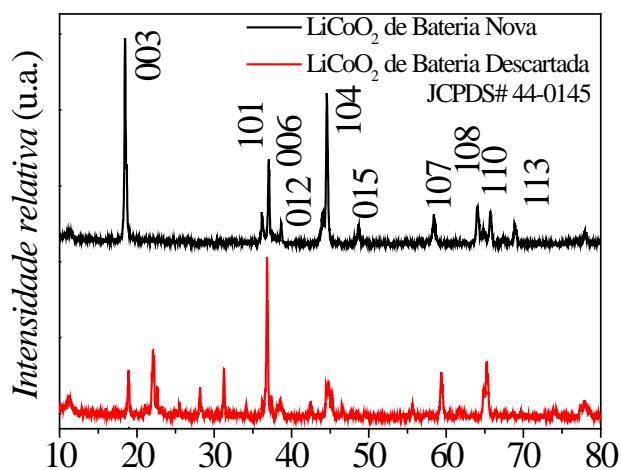
Etapa posterior à biolixiviação por			
<i>A. ferrooxidans</i>	<i>A. thiooxidans</i>	<i>A. ferrooxidans</i>	<i>A. thiooxidans</i>
			
(a) Solução biolixiviada após separação do Fe(OH) ₃ em pH 4	(b) Solução biolixiviada em pH 4	(c) Solução biolixiviada após separação do Fe(OH) ₃ em pH 4	(d) Solução biolixiviada em pH 4
Etapa de síntese por			
Co-precipitação (pH variável)	Co-precipitação (pH variável)	Síntese Pechini	Síntese Pechini
			
(e) precipitação em pH 10	(f) precipitação em pH 10	(g) solução em pH 7	(h) solução em pH 7
			
Material à ser calcinado			
			
(m) precipitado antes da calcinação	(n) precipitado antes da calcinação	(o) gel antes da calcinação	(p) gel antes da calcinação

O óxido verde obtido ao final da etapa de co-precipitação trata-se do óxi-hidróxido de cobalto (Fig. 27 (m) e (n)), característico do processo precipitação do cobalto em meio básico. Os géis apresentaram colorações típicas da presença de cobalto em meio neutro. Estas amostras foram calcinadas a 750 °C por 30 horas, resultando em pós pretos que foram caracterizados por difratometria de raios X.

4.5.1. Caracterização estrutural por DRX

Na Figura 28 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras de LiCoO₂ extraídas de uma bateria nova, de uma bateria exaurida e os planos cristalográficos relacionados aos picos de difração do LiCoO₂ da Ficha JPCDS #44-0145 referente ao LiCoO₂ estequiométrico.

Figura 28 - Difratogramas de raios X de materiais catódicos extraídos de bateria nova (linha preta), descartada (linha vermelha) e Ficha JCPDS #44-0145.

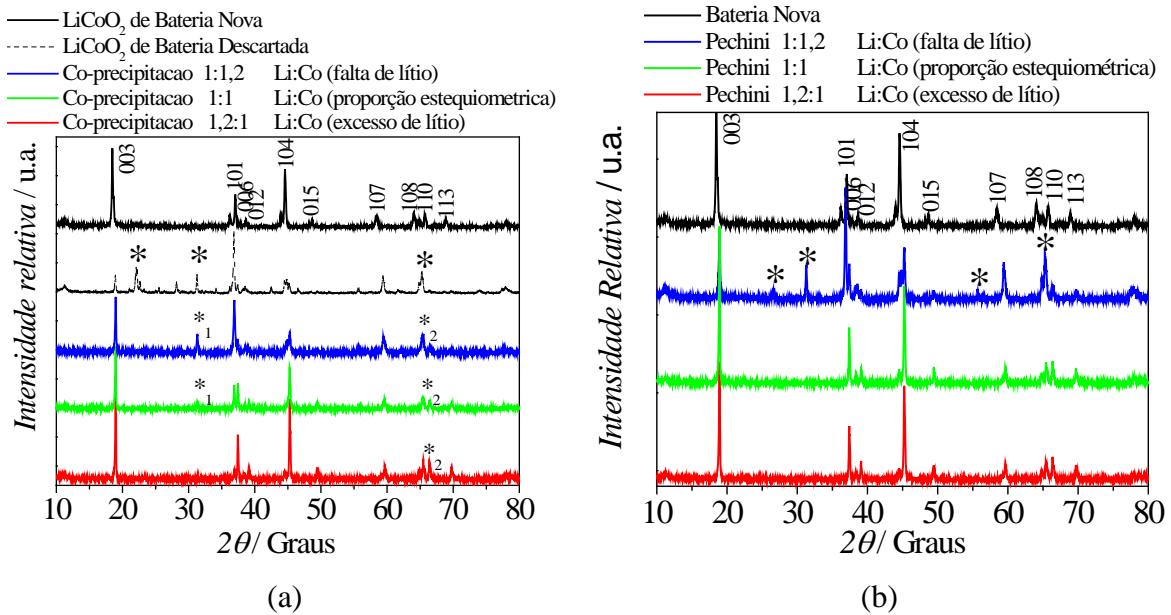


Pode-se observar no difratograma do material extraído da bateria nova mostrado em preto na Figura 28, a presença dos picos de difração característicos do HT- LiCoO₂ concordantes com a ficha JCPDS 44-0145, indexada num sistema hexagonal. Já no difratograma de raios X da amostra extraída da bateria exaurida (linha vermelha) vários picos difração de outras fases, tais como Co(OH)₂ e Co₃O₄, foram identificados. Além disto, as razões entre as intensidades relativas entre os picos principais 003 e 012, encontram-se diferentes daquelas encontradas para o LiCoO₂ estequiométrico, indicando mistura catiônica, bem como o aumento da largura dos picos nos difratogramas indicam aumento de mistura de

outras fases. Tais variações podem indicar distorção anisotrópica na estrutura lamelar do óxido o que, consequentemente, está associado à perda de atividade eletroquímica.

Nas Figuras 29 (a) e (b) são apresentados os difratogramas de Raios X das amostras reprocessadas obtidas após calcinação ($750\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 horas) a partir de soluções biolixiviadas, pelo método de co-precipitação e Pechini, respectivamente. Ressalta-se que as variações entre as proporções de lítio e cobalto foram estabelecidas com 20% de excesso de lítio em relação ao cobalto ou 20% de excesso de cobalto em relação ao lítio.

Figura 29 - Difratogramas de raios X das amostras obtidas após calcinação ($750\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 horas) a partir de soluções biolixiviadas, pelos métodos de: (a) co-precipitação e (b) Pechini.



De uma maneira geral, os óxidos sintetizados apresentaram picos característicos do HT-LiCoO₂, indicando que a síntese do material catódico por ambas as metodologias realizou-se satisfatoriamente, com maior ou menor grau de fases indesejáveis (apontadas com asterisco). Assim, foi possível afirmar que o cobalto obtido por processo de biolixiviação, pode ser reutilizado para síntese de novos materiais de cátodo para baterias de íons lítio. A razão entre os dois picos principais, 003 e 012, foi maior para LiCoO₂ obtidos com proporção estequiométrica entre lítio e cobalto (em verde), indicando não haver mistura catiônica na rede cristalina. Com o aumento na porcentagem de lítio há uma gradual transição para uma única fase, evidenciada em (a) pelo desaparecimento dos picos (*) e em (b) pelo desaparecimento de (*_1) e desdobramento de (*_2) nos difratogramas de raios X das amostras

obtidas por ambas as metodologias, até apresentar uma única fase cristalina concordante com o do HT-LiCoO₂. É bem conhecido que em uma estrutura bem ordenada HT- LiCoO₂ há um desdobramento nos picos (006)/(012) e (108)/(110) (denotados por *₂)(HUANG, 1998).

A partir dos difratogramas de raios X da Figura 29 que apresentaram a fase referente ao HT-LiCoO₂, calculou-se os parâmetros de célula unitária, mostrados na Tabela 12, comparados com o da célula unitária do LiCoO₂ extraído da bateria nova e da Ficha JCPDS.

Tabela 12 - Valores de parâmetros de célula unitária calculados para as amostras calcinadas a 750 °C por 30 horas a partir das soluções biolixiadas e de referência.

Amostra	Parâmetros de célula unitária			
	<i>a</i> /Å	<i>c</i> /Å	<i>c/a</i>	<i>V</i> /Å ³
Ficha 44-0145	2,824	13,891	4,919	—
LiCoO₂ Bateria Nova	2,8506	14,34977	5,034	100,9815
LiCoO₂ (GABRISCH e XING, 2008)	2,8144	14,0478	4,991	—
Co-Precipitação (falta de lítio) (1:1,2 Li:Co)	2,83550	13,93349	4,914	97,0174
Co-Precipitação (estequiométrico)(1:1 Li:Co)	2,80961	14,04649	4,999	96,0264
Co-Precipitação(excesso de lítio) (1,2:1 Li:Co)	2,80707	14,09905	5,023	96,2118
Pechini (falta de lítio) (1:1,2 Li:Co)	2,84132	14,04921	4,944	98,2252
Pechini (estequiométrico) (1:1 Li:Co)	2,81744	14,03762	4,9824	96,5016
Pechini (excesso de lítio) (1,2:1 Li:Co)	2,81028	14,09476	5,015	96,4023

Os parâmetros de célula unitária *a* e *c* foram semelhantes ao da JCPDS44-0145 (*a* = 2,824 Å e *c* = 13,891 Å) (razão *c/a*= 4,919), e menor os relatados por Gabrisch e Xing (2008) para o LiCoO₂ (*a* = 2,8144 Å e *c* = 14,0478 Å) (*c / a* = 4,9914). Tais valores sugerem que os óxidos obtidos possuem composição próxima à estequiométrica. Os valores da razão *c/a* ~ 5 e o aumento desta razão com aumento na quantidade de lítio indicam diminuição da distorção na rede cristalina.

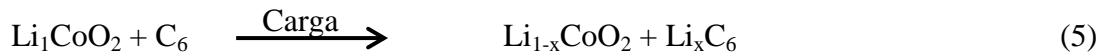
Para as duas metodologias, verificou-se que o parâmetro de rede '*c*' aumentou com o aumento dos teores de Li (x em Li_xCoO₂) enquanto parâmetro de rede "*a*" mostrou variação

oposta, isto é, enquanto x aumentou, o parâmetro a diminuiu. Isto é consistente com a introdução de lítio a partir de $x=1$ em Li_xCoO_2 , o que leva a um aumento do espaçamento entre camadas.

4.5.2. Caracterização eletroquímica do LiCoO_2 por voltametria cíclica

Inicialmente cabe ressaltar que somente o óxido com excesso de lítio obtido via Pechini foi testado até o momento.

As reações globais que envolvem um sistema de uma célula de íons lítio com cátodo de LiCoO_2 são mostradas nas Equações (5) e (6).



Durante o processo de carga da bateria o material catódico (LiCoO_2) sofre oxidação com, consequente extração de íons lítio como mostrada a Equação 5. Este processo de oxidação do cobalto com extração de íons lítio ocorre em um único estágio (*1) durante a varredura anódica na voltametria cíclica, que seria o equivalente ao processo de carga do material catódico. Nota-se que íons lítio são extraídos do material catódico ($1-x$) e inseridos no material anódico (x), que sofre redução durante este processo não espontâneo.

Já durante o processo espontâneo da bateria, ou seja, descarregamento do material catódico, este sofre redução, com intercalação de íons lítio, que nesta situação, é extraído do material anódico, como mostra a equação 6.

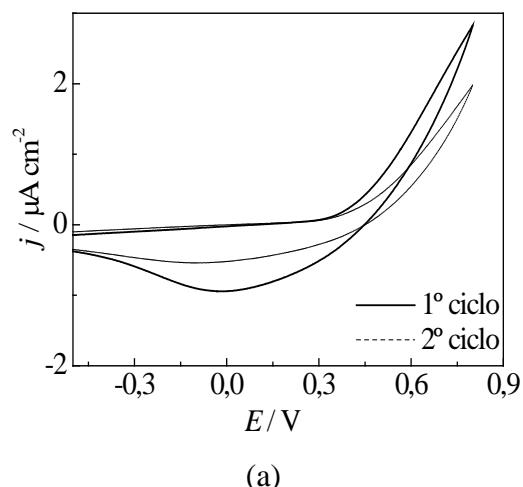
Em um voltamograma cíclico o processo direto mostra o processo de oxidação do material catódico e o reverso, o processo de redução. Desta forma, a varredura direta seria o equivalente ao processo de carga da bateria, e a varredura reversa, o de descarga, havendo oxidação (equivalente a carga) e redução (equivalente a descarga), respectivamente, do material catódico.

Nos voltamogramas cíclicos da Figura 30 (a), (b) e (c), são mostrados os perfis obtidos voltamétricos de um cátodo extraído de bateria usada, outro de uma bateria nova, e por fim, do cátodo reprocessado por Pechini (com excesso de lítio - 1,2:1 Li:Co).

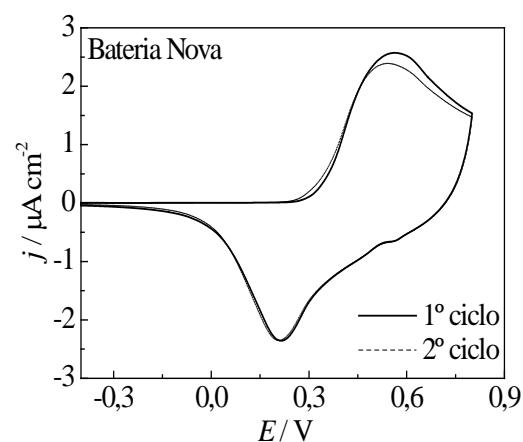
Percebe-se que o perfil voltamétrico deste último apresentou picos de oxidação do cobalto (com extração de íons lítio - *1) e redução do cobalto (com inserção de íons lítio - *2)

em uma única etapa, semelhantes aos apresentados pelo material catódico extraído de uma bateria nova, mostrado em (b). A menor diferença de potencial entre os picos anódicos e catódicos, sendo $\Delta V = 0,34$ V para o cátodo da bateria nova e $\Delta V = 0,09$ V para o cátodo reprocessado por Pechini, sugere maior reversibilidade dos processos redox para este, corroborando os dados de raios X referentes a uma estrutura HT-LiCoO₂ com atividade eletroquímica. Estes dados são consistentes com os descritos por Huang (1998) para os processos redox de HT-LiCoO₂. Cabe ressaltar que o material catódico reprocessado foi testado por voltametria cíclica fora de uma câmara seca, *versus* LiC₆ de uma bateria exaurida.

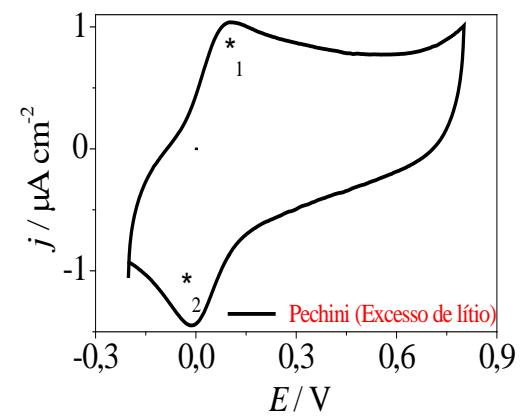
Figura 30 - Voltamogramas cíclicos, realizados em EC/DMC LiClO₄ 1 mol L⁻¹ à $v = 1$ mV s⁻¹, dos cátodos preparados a partir das amostras obtidas por Pechini a partir da solução biolixiviada contendo cobalto.



(a)



(b)

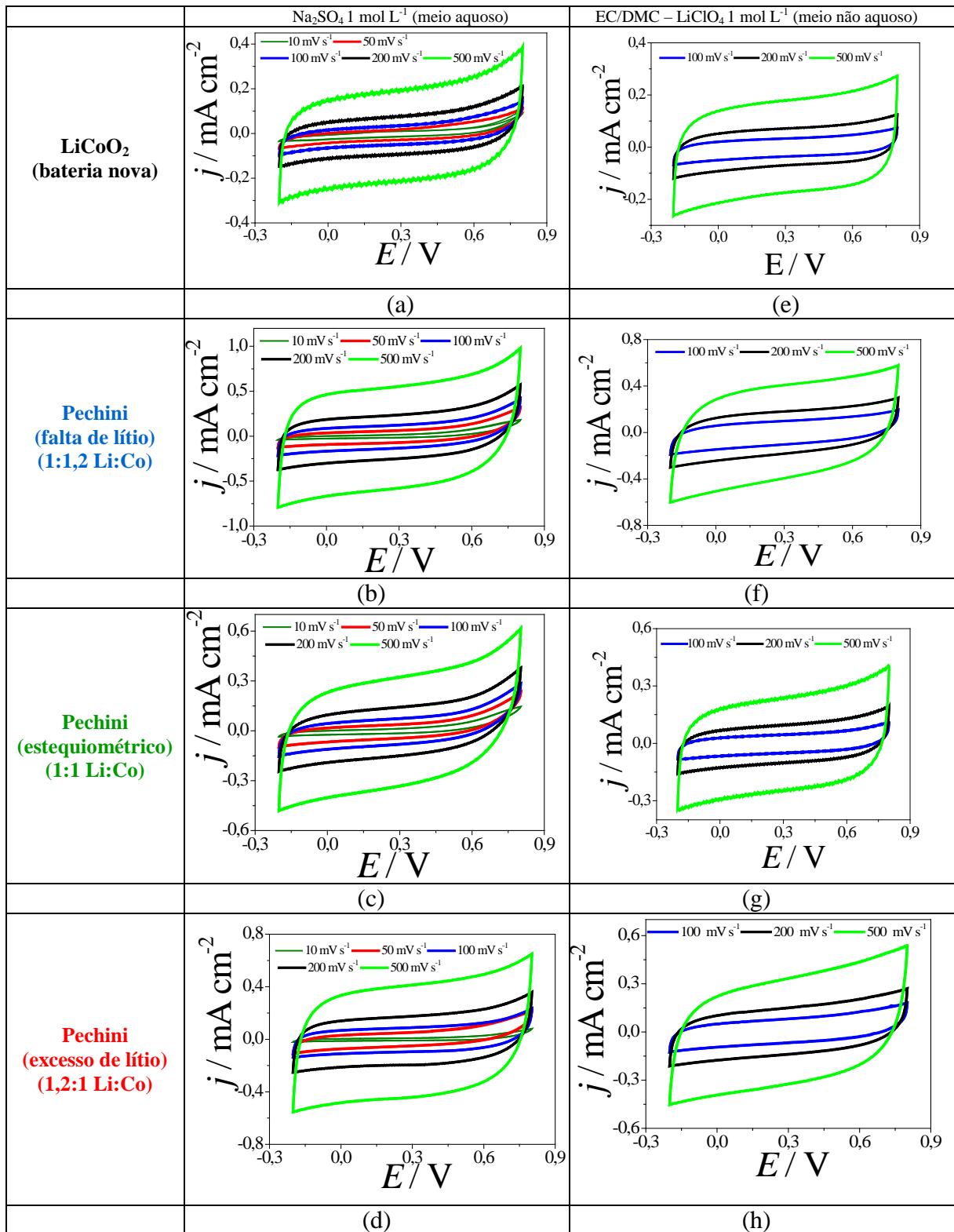


(c)

4.5.2.1. Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica do material como supercapacitor do TIPO 1

Visto que nem todos eletrodos apresentaram resposta eletroquímica para serem utilizados como cátodos, resolveu-se investigar o comportamento eletroquímico destes como supercapacitores eletroquímicos do TIPO 1, sendo montados os dispositivos contendo os materiais tanto como contra-eletrodos, quanto como eletrodos de trabalho. A escolha para montagem foi a obtenção de cargas anódicas semelhantes a partir da ciclagem prévia do material. Nas Figuras 31 (a) a (d) são mostrados os voltamogramas cíclicos dos dispositivos do TIPO 1 montados e ciclados em diferentes velocidades de varredura em meio aquoso, já nas Figuras 31 (e) a (h) são mostrados os voltamogramas cíclicos dos dispositivos do TIPO 1 montados e ciclados em diferentes varreduras em meio não aquoso. Como citado, para a montagem dos dispositivos foram selecionados os eletrodos caracterizados por voltametria cíclica que apresentaram cargas semelhantes, e posteriormente foram testados como eletrodos, simulando um supercapacitor simétrico por cronopotenciometria galvanostática.

Figura 31 - Voltamogramas cíclicos, realizados em meio aquoso (a, b, c, d) e meio não aquoso (e, f, g, h) a $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$, dos cátodos montados como supercapacitor do tipo 1, preparados a partir das amostras obtidas a partir da bateria nova (primeira linha) ou por Pechini a partir da solução biolixiviada contendo cobalto (demais linhas). 1: 1,2 (falta de lítio); 1:1 (proporção estequiométrica); 1,2:1 (excesso de lítio).

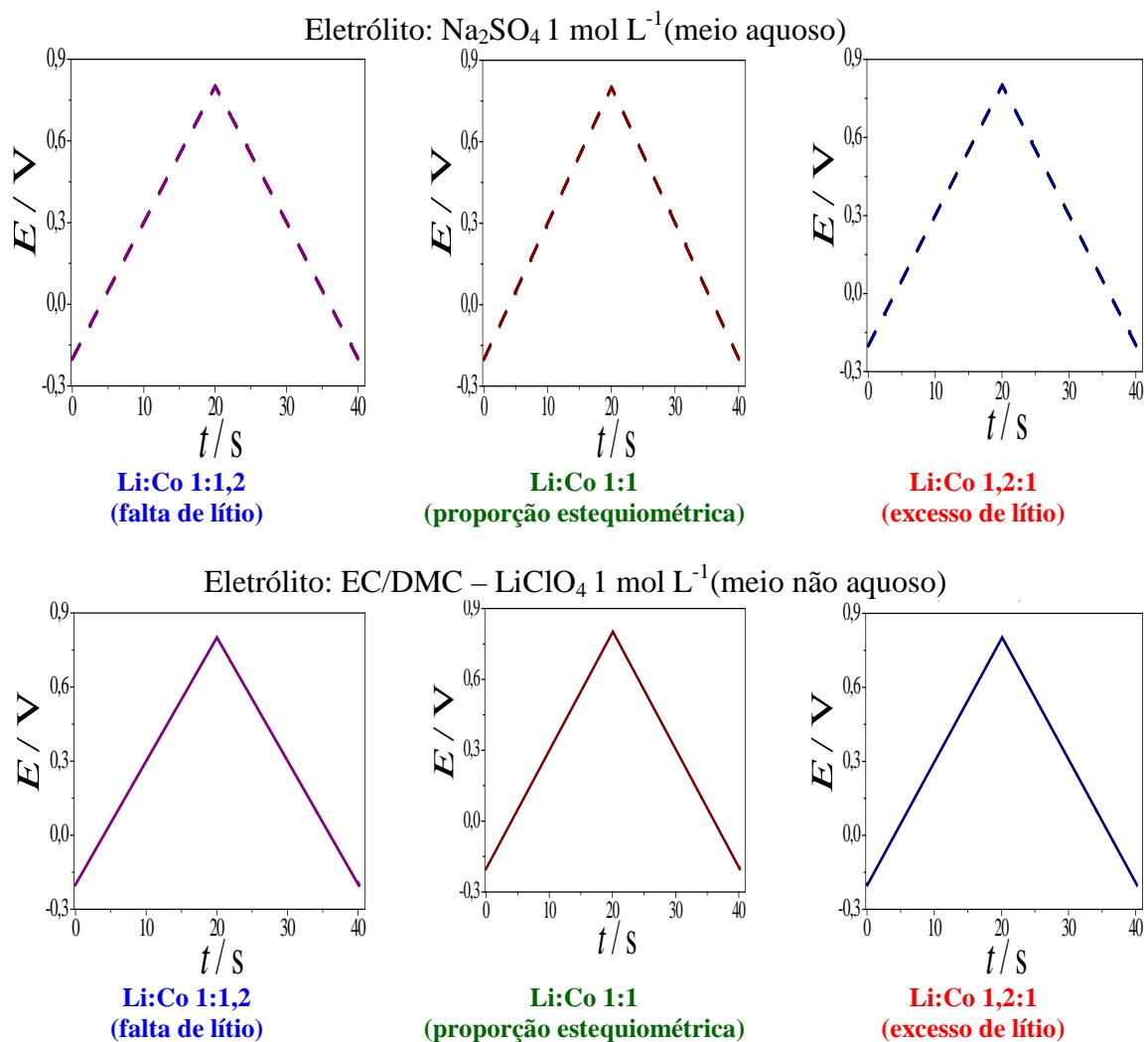


De uma maneira geral, percebe-se que os perfis voltamétricos foram predominantemente capacitivos, não sendo observados picos de oxidação ou redução associados à processos redox, mostrando que o processo predominante é o carregamento da dupla camada elétrica. Os valores de densidade de corrente foram maiores do que os obtidos para o material da bateria nova, sugerindo maiores capacidades de carga destes maiores. Quando comparados os comportamentos dos eletrodos em meio aquoso e não aquoso não foram observadas diferenças significativas destes nos dois meios. Verifica-se um aumento na densidade de corrente com o aumento na velocidade de varredura, sem contudo ser observado que os comportamento se tornassem totalmente resistivos até a velocidade de varredura máxima investigada.

4.5.2.2. Caracterização eletroquímica por testes de carga/descarga do material como supercapacitor do TIPO 1

Em seguida foram realizados os testes de carga e descarga por cronopotenciometria galvanostática para as amostras de LiCoO₂ montadas como supercapacitores TIPO 1. Cabe ressaltar que somente os eletrodos obtidos pelo método Pechini a partir da solução biolixiviada foram testados. Os cronopotenciogramas dos dispositivos TIPO 1 montados com LiCoO₂ obtidos por Pechini são mostrados nas Figuras 32.

Figura 32 - Curvas de carga e descarga típicos (25º ciclo) dos dispositivos do TIPO 1 em Na_2SO_4 1 mol L⁻¹ (meio aquoso) ou EC/DMC contendo LiClO_4 1 mol L⁻¹ (meio não aquoso) no intervalo de -0,2 a 0,8 V. $j = 0,05 \text{ mA cm}^{-2}$.



As curvas de carga e descarga apresentaram perfis típicos de carregamento da dupla camada elétrica, sem patamares de inserção e extração de íons lítio. Para o cálculo dos valores de capacidade específica dos materiais utilizou-se a Equação 7:

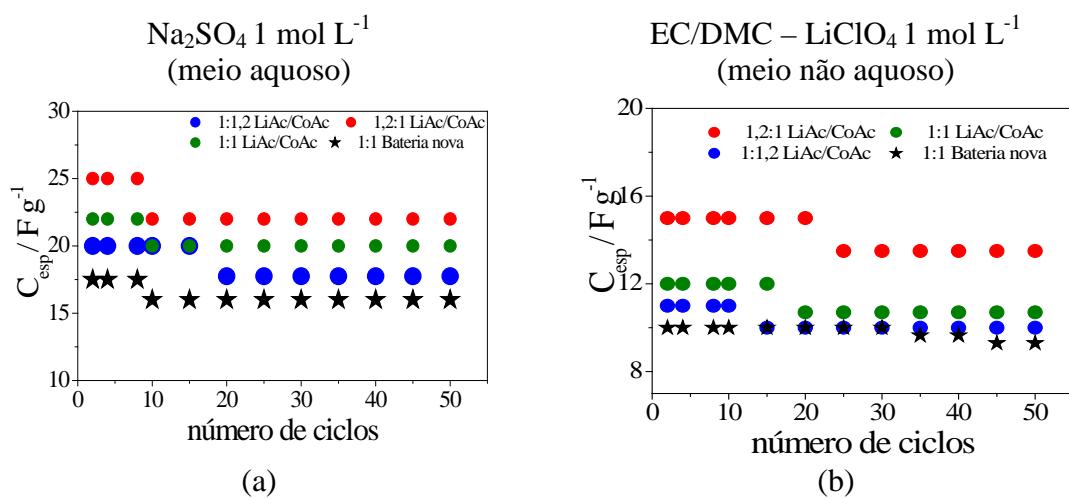
$$C = \frac{j \Delta t}{\Delta E m} \quad (7)$$

Onde:

C é a capacidade específica, j é a densidade de corrente, Δt é a variação do tempo, ΔE é a variação de potencial e m é a massa.

Nas Figuras 33 são mostrados os valores de capacidade específica de descarga em função do número de ciclos dos materiais ciclados em meio aquoso e não aquoso.

Figura 33 - Valores de capacidade específica de descarga dos materiais em função do número de ciclos realizados em: (a) Na_2SO_4 1 mol L⁻¹ e (b) EC/DMC contendo 1 mol L⁻¹ de LiClO_4 .



Os valores de capacidade específica de descarga obtidos para os dispositivos quando ciclados em meio aquoso mostraram-se ligeiramente superiores aos observados quando os materiais foram ciclados em meio não aquoso. Os eletrodos montados como supercapacitores apresentaram um aumento nos valores de capacidade específica com o aumento da proporção de íons lítio em relação ao cobalto, corroborando os dados de parâmetros de célula unitária, sendo todos os valores de capacidade específica maiores que os observados para o material extraído de uma bateria nova, ou seja, os óxidos reprocessados quando submetidos a uma densidade de corrente de 0,05 mA cm⁻² apresentaram tempos de carga e descarga próximos de 40 segundos. Em todos os casos, não foram observadas resistências ôhmicas nas condições analisadas. .

Na Tabela 13 estão indicados os valores de capacidade de carga e descarga específicas, suas respectivas eficiências coulômbicas e potências específicas para o 50º ciclo dos dispositivos ciclados. Para o cálculo dos valores de potência específica dos materiais utilizou-se a Equação 8.

$$\mathbf{P} = \frac{i \cdot \Delta E}{m} \quad (8)$$

Onde:

P é a potência específica, i é a corrente, ΔE é a variação de potencial e m é a massa.

Tabela 13 - Capacitâncias específicas de carga e descarga e suas respectivas eficiências coulômbicas para o 50º ciclo dos dispositivos constituídos pelos materiais reprocessados e extraído da bateria nova.

Dispositivo TIPO 1 com	Capacitância específica de carga / F g ⁻¹	Capacitância específica de descarga / F g ⁻¹	Eficiência coulômbica / %	Valores de potência específica / x 10 ⁻³ kW kg ⁻¹
LiCoO₂ (Bateria Nova)	15,60	15,00	96,15	81
Pechini (falta de lítio) (1:1,2 Li:Co)	17,40	17,28	99,31	83,4
Pechini (estequiométrico) (1:1 Li:Co)	20,22	20,15	99,65	100
Pechini (excesso de lítio) (1,2:1 Li:Co)	22,53	22,48	99,78	104,2

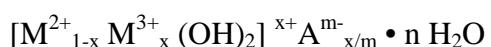
Verifica-se em todos os casos que, embora os valores de capacidade específica tenham sido relativamente baixos para supercapacitores, as eficiências coulômbicas apresentadas pelos dispositivos foram superiores a 99%, o que demonstra a potencialidade destes materiais como supercapacitores. Ressalta-se que, em todos os casos, os valores de potência específica foram superiores ao apresentado pelo dispositivo montado a partir do material extraído da bateria nova. O trabalho segue investigando a potencialidade destes materiais como supercapacitores TIPO 1 na forma de compósitos ternários com polímeros condutores (polinalina, PAni e polidimercaptano, PDMcT).

4.5.3. Conclusões parciais sobre a síntese e caracterização de LiCoO_2

- ✓ Os materiais reprocessados por ambas as metodologias apresentaram uma única fase cristalográfica, concordante com o HT- LiCoO_2 , cujos parâmetros de célula unitária foram próximos ao observado para o LiCoO_2 estequiométrico;
- ✓ O aumento dos valores de parâmetro de célula unitária sugerem aumento de inserção de íons lítio na estrutura cristalina;
- ✓ O eletrodo confeccionado a partir do material reprocessado contendo lítio em excesso obtido a partir da síntese Pechini apresentou atividade eletroquímica como cátodo, apresentando picos de oxirredução bem definidos;
- ✓ A distância entre os picos de oxidação e redução sugerem um material de cátodo com boa reversibilidade;
- ✓ Um comportamento predominantemente capacitivo do material sintetizado foi observado, com capacidades específicas superiores aos observado para um eletrodo extraído de bateria nova.

4.6. Síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDL)

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são argilas aniônicas do tipo hidrotalcita, uma argila aniônica de caráter natural com intercalação de ânions carbonato entre as lamelas (TRONTO, 2001). As lamelas permanecem unidas através de ligações de hidrogênio e os cátions são localizados em centros octaédricos e os ânions hidroxila no vértice da estrutura. Nos HDLs as lamelas apresentam-se carregadas positivamente devido à substituição do cátion bivalente por um cátion trivalente, a eletroneutralidade é mantida pela presença de ânions interlamelares (CAVANI et al., 1991) . A fórmula geral dos HDLs é representada por:



Onde M^{2+} representa o cátion bivalente, M^{3+} o cátion trivalente e A^{m-} o ânion interlamelar com carga m- (CUNHA et al., 2010) .

Dentre as diversas pesquisas realizadas com diferentes métodos de síntese de HDLs, os resultados mostraram que o método de co-precipitação a pH constante apresentam inúmeras vantagens como: maior homogeneidade, melhor pureza de fase e melhor cristalinidade sobre outros métodos.

4.6.2. Obtenção dos HDLs de Co-Al-Cl por co-precipitação

Na Figura 34 (a) pode-se observar o precursor do HDL ao final da etapa de co-precipitação. O material precipitado foi filtrado originando uma massa rósea e de textura macia (Fig. 34 b).

Figura 34 - Precipitado obtido após a etapa de co-precipitação (a), precursor do HDL após filtragem (b).



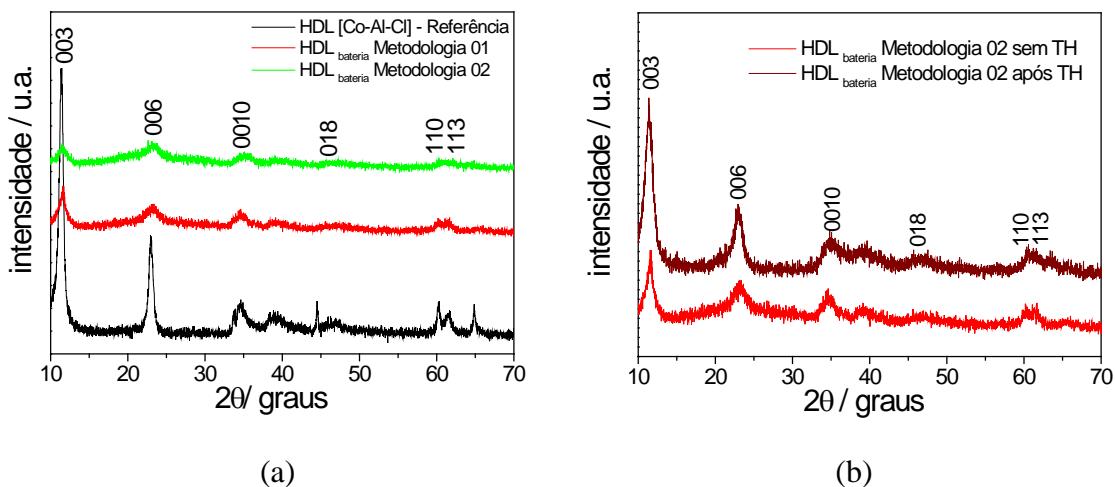
A coloração observada é característica da presença de cobalto em seu estado mais hidratado.

4.6.3. Caracterização estrutural por difratometria de Raios X (DRX)

Após a obtenção dos materiais estes foram caracterizados por difratometria de Raios X e comparados com o do HDL Co-Al-Cl adotado como padrão de referência, sendo este obtido por co-precipitação em pH variável.

Os difratogramas de Raios X dos sólidos obtidos sem (Fig. 35 a) e com tratamento hidrotérmico (Fig. 35 b) podem ser observados na Figura 32. Ressalta-se que a única diferença entre as duas metodologias citadas foi a quantidade de sal de alumínio adicionada, sendo 1 g de sal na metodologia 1 e 2 g na metodologia 2.

Figura 35 - Difratogramas de raios X dos HDLs sintetizados por co-precipitação em pH 10 com LiOH: (a) sem tratamento hidrotérmico e (b) com tratamento hidrotérmico.



Observa-se na Figura 35 que o DRX do HDL de referência possui estrutura tipo hidrotalcita, pois apresentou picos de difração centrados em 22,94°, 31,74°, 45,48° e 60,12° que correspondem às reflexões 006, 0010, 018 e 110 (JCPDS, 1970). Estes mesmos picos de difração foram encontrados para os HDLs de Zn e Al (ARAI; OGAWA, 2009; TRONTO et al., 2006) e de Co e Al (TRONTO et al., 2004; BRITTO et al., 2007). Os HDLs sintetizados a partir do material catódico das baterias de celulares descartadas apresentaram os mesmo picos de difração característicos nos mesmos planos cristalográfico que o HDL de referência, mesmo que com menor intensidade.

Com o objetivo de melhorar a organização estrutural e pureza de fase dos HDLs, o tratamento hidrotérmico é comumente aplicado após a síntese destes materiais. Logo após a precipitação, o HDL formado em suspensão foi lavado para a retirada de possíveis contaminantes, posteriormente ressuspenso em solução aquosa contendo o íon interlamelar de interesse e submetido ao tratamento hidrotérmico, por um determinado tempo, à temperatura e pressão controladas. Então, o sólido presente em uma solução contendo o ânion de interesse, neste caso o Cl⁻ em solução de pH 8, foi ressuspenso pelo tratamento hidrotérmico (DE ROY et al., 1992). Para tratamento hidrotérmico foi fixado o tempo de 48 horas a 80 °C e pressão ambiente, condições baseadas em trabalhos anteriores do grupo.

É possível observar, a partir da Figura 35 (a) e (b), que os HDLs submetidos ao tratamento hidrotérmico na temperatura 80 °C apresentaram os melhores perfis em relação aos materiais sem este tratamento, uma vez que os picos correspondentes aos planos 003 e 006 apresentaram melhor definição e maior intensidade do plano 003 em relação à do plano

006, na qual a intensidade do primeiro deve ser aproximadamente o dobro do segundo, conforme descrito na literatura para uma estrutura lamelar (ARAI; OGAWA, 2009; TRONTO et al., 2006; TRONTO et al., 2004).

Tabela 14 - Valores do espaçamento basal dos HDLs sintetizados em pH constante após tratamento hidrotérmico.

	HDL [Co-Al-Cl] (referência)	HDL [Co-Al-Cl] (sal de alumínio e LiCoO ₂)	Metodologia 02
d/ Å			
d (003)	7,6885	7,72802	
a/ Å			
2 x d (110)	3,1556	3,09488	
c/ Å			
C= 3xd (003)	23,5752	23,47122	

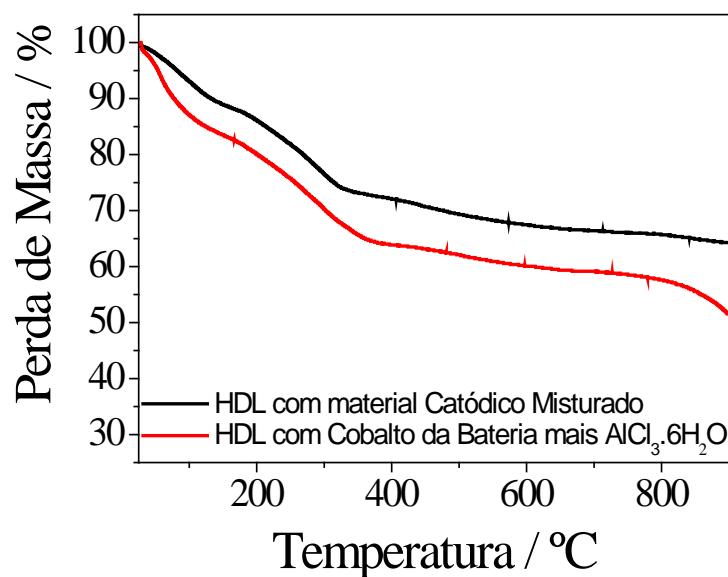
Assim, de acordo com os dados teóricos e comparados com o HDL de referência, o pico de maior intensidade representa o valor *d* referente à soma da espessura da lamela e altura da região interlamelar, que pode chegar até 7,8 Å (RODRIGUES, 2007; ARAI; OGAWA, 2009; DEL ARCO, 2007; VELU, 1999), dependendo do grau de hidratação. Com isso, estima-se que a hidrotalcita em questão não se apresenta no grau máximo de hidratação. Os picos obtidos para os valores de 2θ iguais a 11,44; 23,18 e 35,13 correspondem, respectivamente, aos planos de difração em (0 0 3), (0 0 6) e (0 0 1 0) e indicam que o material sintetizado apresenta simetria romboédrica (RODRIGUES, 2007). Logo, é possível observar que os hidróxidos duplos lamelares obtidos, possuem valores para o parâmetro *d* muito semelhantes ao parâmetro atribuído à estrutura da hidrotalcita.

Os valores obtidos para o cálculo da célula unitária do HDL são similares aos atribuídos à hidrotalcita, estes podem ser consultados e manuais mineralógicos ou na ficha JCPDS #54-1030. No HDL obtido a partir da solução biolixiviada foi possível observar que os seus parâmetros de célula unitária estão bastante próximos dos valores do HDL de referência, concluindo assim que o método pode ser utilizado para a obtenção de HDL a partir do cobalto biolixiviado.

4.6.4. Caracterização térmica por Análise Termogravimétrica (TGA)

Pode-se observar na Figura 36, as etapas de decomposição dos HDLs Co-Al-Cl, sendo um o HDL de referência e o outro obtido com o LiCoO₂ e o sal de alumínio, em função da temperatura a qual ocorre em quatro etapas distintas.

Figura 36 - Termogramas dos HDLs obtidos a partir do material catódico da bateria de íons lítio.



Na Tabela 15 são atribuídas as possíveis causas das perdas de massa observadas.

Tabela 15 - Perdas de massa com suas possíveis atribuições referentes às faixas de temperaturas. Dados retirados das curvas termogravimétricas.

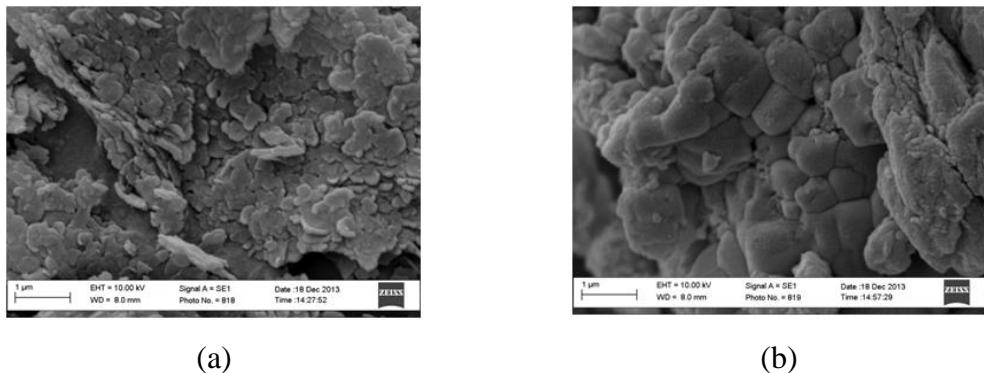
Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Atribuição
25,5 - 100	12,98	Água adsorvida sobre a superfície do material
100 – 190	6,056	Água interlamelar
190 - 370	14,07	Desidroxilação das lamelas do HDL
500 – 600	1,82	Decomposição residual das hidroxilas
> 600	64,29	Formação de óxido misto de cobalto e alumínio.

4.6.5. Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos HDLs foi verificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Inicialmente foi estudada a morfologia do HDL de referência, sendo possível observar nas Figuras 37 (a) que este possui uma superfície constituída de placas inorgânicas que estão sobrepostas com formato irregular (LEROUX, 2004; CREPALDI; VALIM, 1998).

As micrografias de MEV do HDL sintetizado são mostradas na Figura 37. Pode-se observar que a amostra de HDL, obtida a partir da solução de cobalto biolixiviado (Fig. 37 (b)), apresenta uma estrutura semelhante ao MEV do HDL de referência. Observa-se a existência de placas na superfície do material e uma estrutura bastante organizada indicando mais uma vez a eficiência do método.

Figura 37 - Micrografias de MEV do HDL Co-Al-Cl obtido por: (a) co-precipitação (HDL referência); (b) a partir da solução biolixiviada com sal de alumínio, com ampliação de 40000X.

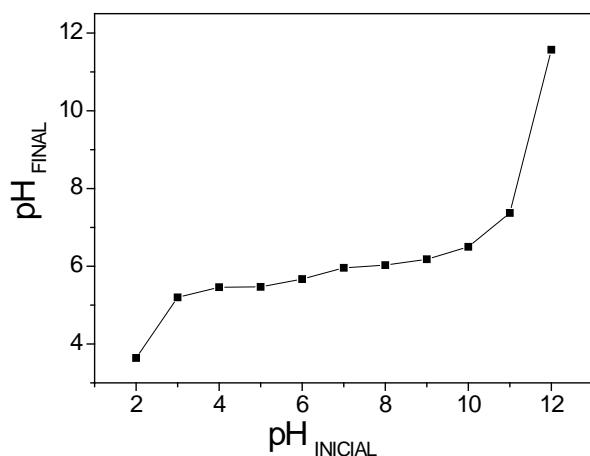


4.6.6. Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

A Figura 38 mostra o gráfico da variação do pH inicial versus pH final, obtido a partir dos experimentos para determinação do ponto de carga zero do HDL.

A partir dos ensaios realizados, observou-se que o HDL apresentou pH_{PCZ} entre 5,19 e 6,49; ou seja, nessa região ocorreu um equilíbrio entre cargas positivas e negativas na superfície do adsorvente. Em valores de pH abaixo do pH_{PCZ} , os sítios superficiais do adsorvente estavam protonados e a superfície carregada positivamente. Em valores de pH acima do pH_{PCZ} , os grupos ionizáveis perderam seus prótons e a superfície do adsorvente tornou-se negativamente carregada (CASTILLA, 2004).

Figura 38 - Gráfico de pH final versus pH inicial para determinação do pH_{PCZ} .



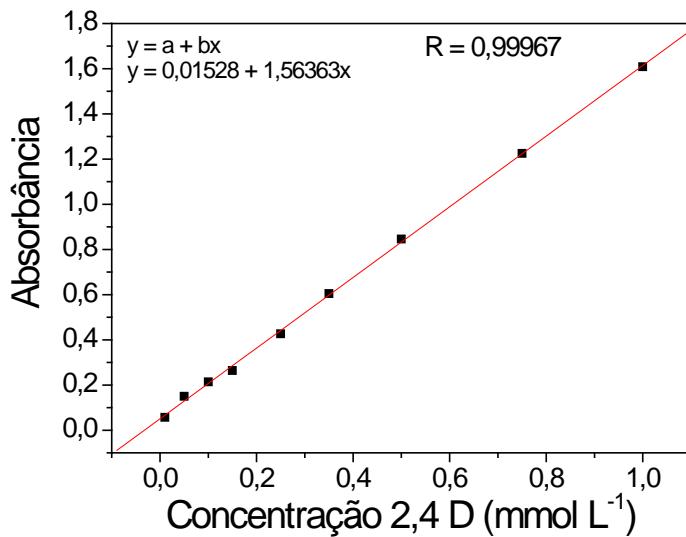
Assim, quando o HDL, entra em contato com uma solução líquida com pH abaixo do pH_{PCZ}, a superfície é carregada positivamente e um grande número de ânions é adsorvido para balancear as cargas positivas. Por outro lado, em soluções aquosas com um pH mais alto que o pH_{PCZ}, a superfície é carregada negativamente e adsorve cátions (AKSU et al., 1999). Tendo em vista estes resultados, escolheu-se do herbicida 2,4 D para os testes de adsorção.

4.6.7. Adsorção do herbicida 2,4-diclorofenoxyacético (2,4-D)

Dentre às inúmeras pesquisas relacionadas à adsorção de pesticidas por HDL pode-se citar o trabalho desenvolvido por Wa et al (2012) sobre o produto de calcinação de HDL com o sistema Mg-Al-Fe, ficando estabelecido sua eficiência como adsorvente para sequestro de íons flúor da água. Os resultados obtidos por Difração de Raios X mostraram que a estrutura da hidrotalcita como camadas do Mg-Al-Fe foi perdida quando calcinado à 500 °C, enquanto que a estrutura foi reconstruída após adsorção de íons flúor.

A pesquisa de Legrouri e colaboradores descreve a remoção do herbicida 2,4-diclorofenoxyacético (2,4 D) de água contaminada utilizando como adsorvente o HDL com sistema [Zn-Al-Cl]. Experimentos foram realizados em diferentes valores de pH, diferentes concentrações do pesticida, razão sólido/pesticidas e capacidade de troca aniônica do HDL. As amostras avaliadas de HDLs tiveram capacidade de retenção elevada para o 2,4-D, cuja remoção foi um processo rápido, atingindo o estado de equilíbrio após 1 h de reação. De início utilizou-se 2,4-D a concentrações pequenas e através da adsorção do HDL atingiu-se o resultado de até 98% de remoção dos sólidos do pesticida.

O HDL sintetizado a partir da solução de biolixiviação foi testado como adsorvente do 2,4-D. Foi construída uma curva de calibração para o 2,4 D (Fig. 39), a qual apresentou um comportamento linear para a faixa de concentração de 0,01 à 1,0 mmol L⁻¹, com coeficientes de correlação de 0,99967, demonstrando uma excelente relação de linearidade entre a concentração e o sinal analítico.

Figura 39 - Curva de calibração do 2,4 D.

Após construção da curva de calibração do 2,4 D os HDLs produzidos foram submetidos ao pesticida. Duas concentrações de HDL (100 e 150 mg) e pesticida (0,05 e 0,075 mmol L⁻¹) foram investigadas. Além disso, 2 condições de pH foram observadas (3 e 5). A porcentagem de adsorção foi observada após 30 minutos de contato com o pesticida. Na Tabela 16 são apresentados os resultados referentes a cada condição investigada.

Tabela 16 - Matriz de experimentos do planejamento fatorial fracionário (2³) para o estudo da % adsorção do herbicida 2,4 D em HDL de bateria.

Experimento	pH	Massa de HDL (mg)	Concentração de	Porcentagem de
			2,4 D (mmol L ⁻¹)	Adsorção* (%)
1	3 (-1)	100 (-1)	0,05 (-1)	87,4
2	5 (+1)	100 (-1)	0,05 (-1)	92,34
3	3 (-1)	150 (+1)	0,05 (-1)	97,74
4	5 (+1)	150 (+1)	0,05 (-1)	99,42
5	3 (-1)	100 (-1)	0,075 (+1)	80,01
6	5 (+1)	100 (-1)	0,075 (+1)	77,95
7	3 (-1)	150 (+1)	0,075 (+1)	99,48
8	5 (+1)	150 (+1)	0,075 (+1)	84,84

*Média de Triplicatas.

Observa-se que a adsorção foi maior no meio com pH 3 e maiores concentrações tanto de HDL quanto de pesticida. Em geral todas as condições atingiram uma porcentagem de adsorção acima de 80%, indicando boa atividade dos HDLs sintetizados.

Uma das primeiras reações propostas para relacionar a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução foi a isoterma de Freundlich, a qual é dada pela Equação 9, em que m é a massa (g) adsorvida por unidade de massa do adsorvente, c é a concentração (mol L⁻¹), x é a quantidade adsorvida (g) e k e n são as constantes de proporcionalidade e intensidade da adsorção, respectivamente (CASTELLAN, 1999).

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log k + \frac{1}{n} \log c \quad (9)$$

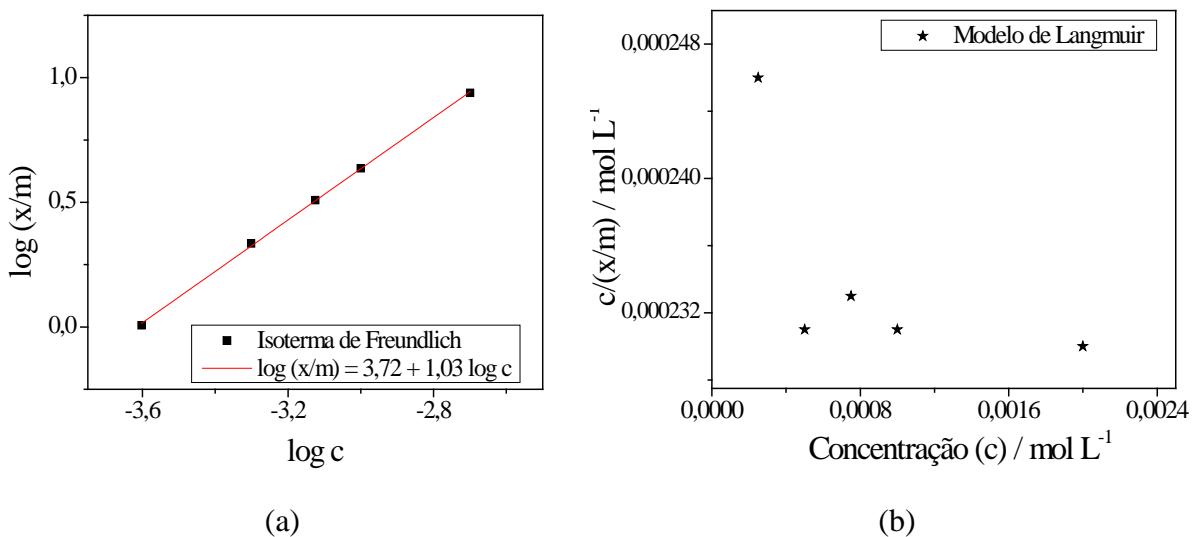
Na adsorção física (fissorção), representada pelo modelo de Freundlich, há uma interação de *Van de Waals* entre o adsorbato e o adsorvente, essas interações são de longo alcance, mais fracas, e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação (ATKINS; PAULA, 2012).

Na adsorção química (quimissorção), a qual corresponde ao modelo de Langmuir, as moléculas unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato. A entalpia da adsorção química é muito maior do que a da adsorção física (ATKINS, PAULA, 2012).

$$\frac{c}{(x)} = \frac{1}{(a.b)} + \frac{c}{a} \quad (10)$$

Por meio dos resultados obtidos e as Equações 9 e 10, foi possível plotar os gráficos da Figura 40, nos quais representam os modelos de Freundlich e Langmuir para os ensaios realizados.

Figura 40 - Gráficos da isoterma de adsorção do 2,4-D pelo HDL Co-Al-Cl seguindo o modelo de (a) Freundlich e (b) Langmuir.



Os gráficos apresentados na Figura 40 permitiram verificar que o modelo mais adequado para a adsorção de 2,4-D em HDL de bateria foi o de Freundlich (Fig.40 a), fato este observado pelos valores de R^2 para as retas obtidas, em que para o modelo de Freundlich foi de 0,9994, em contrapartida, para o modelo de Langmuir, o R^2 apresentou um valor de 0,3810. Estes resultados indicam que a adsorção em questão ocorreu de forma física, portanto, não específica, rápida e reversível, com formação de multicamadas. Desta maneira, a alta adsorção do 2,4-D no HDL pode ser atribuída à atração eletrostática entre o HDL e o herbicida, uma vez que o 2,4-D é encontrado comercialmente como sal de trietanolamina do 2,4-D de fórmula química $C_{14}H_{21}Cl_2NO_6$. Quando em solução aquosa, este sal se dissocia liberando o ânion 2,4-diclorofenoxyacetato o qual será atraído eletrostaticamente pela densidade de carga positiva das lamelas do HDL de bateria (CARDOSO, 2006).

4.6.8. Conclusões parciais para a síntese de HDL

- ✓ Foi possível obter HDL a partir do cobalto biolixiviado;
- ✓ O método de co-precipitação em pH constante mostrou-se eficiente para obtenção de HDLs com estrutura semelhante à hidrotalcita;
- ✓ Apesar da morfologia diferente, a presença de poros sugeriu capacidade de adsorção;
- ✓ Os HDLs sintetizados foram capazes de adsorver quase 99,42% do pesticida adicionado ao meio.

5. CONCLUSÕES FINAIS

- ✓ As linhagens de *A. ferrooxidans* e *A. thiooxidans* utilizadas adaptaram-se melhor ao meio T&K;
- ✓ As linhagens utilizadas puras apresentaram maior capacidade de biolixiviação que quando utilizadas em consórcio bacteriano.
- ✓ *A. ferrooxidans* e *A. thiooxidans* apresentaram taxa máxima de extração de cobalto em aproximadamente 12 dias e 24 dias, respectivamente.
- ✓ As maiores taxas de biolixiviação foram alcançadas com a proporção de 5% tanto para *A. ferrooxidans* quanto para *A. thiooxidans*;
- ✓ Os microrganismos apresentaram tolerância ao resíduo, no entanto as maiores porcentagens de extração ocorreram nas menores concentrações de resíduo;
- ✓ O LiCoO₂ reprocessado a partir da solução biolixiviada apresentou uma única fase cristalográfica, concordante com o HT-LiCoO₂, cujos parâmetros de célula unitária foram próximos ao observado para o estequiométrico da ficha JCPDS 44-0145.
- ✓ O aumento dos valores de parâmetro de célula unitária sugerem aumento de inserção de íons lítio na estrutura cristalina;
- ✓ O eletrodo confeccionado a partir do LiCoO₂ reprocessado por Pechini apresentou comportamento redox semelhante ao de uma cátodo de uma bateria nova, com processos redox de extração e inserção de íons lítio em uma única etapa e maior reversibilidade que este último.
- ✓ Os hidróxidos duplos lamelares HDL Co-Al-Cl apresentaram parâmetros de célula e estrutura semelhantes aos atribuídos à estrutura da hidrotalcita concordante com a ficha JCPDS #54-1030, com morfologia de placas sobrepostas na superfície do material e uma estrutura organizada. O HDL Co-Al-Cl apresentou adsorção de até 98% de remoção do herbicida 2,4-diclorofenoxyacético (2,4-D).

REFERÊNCIAS

- ABREU, L. A.; CAMPANA, L. S.; GONÇALVES, M. B. Q. C.; STEFANUTTI, R. Logística reversa, reciclagem de pilhas e baterias e educação ambiental no bairro Planalto Pici. ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 11.,2014, Brasília. *Anais...* Brasília, DF: p. 1-5.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO VEÍCULO ELÉTRICO. **Incentivo para veículos elétricos no Brasil.** 2005. Disponível em: <<http://www.abve.org.br/incentivos.asp>>. Acesso em: 15 Set. 2014.
- AHONEN, L; TUOVINEN, O. H. Bacterial oxidation of sulfide minerals in column leaching experiments at suboptimal temperatures. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 58, n. 2, p. 600-606, Fev. 1992.
- AKSU, Z.; AÇIKEL, V.; KUTSAL, T. Investigation of simultaneous biosorption of copper (II) and chromium (VI) on dried chlorella vulgaris from binary metal mixtures: application of multicomponent adsorption isotherms. **Separation Science and Technology**, New York, v. 34, n. 3, p. 501-524, Fev. 1999.
- ALEXANDER , M. **Introduction to soil microbiology**. N. York: John Wiley & Sons. 1961.
- ALMEIDA, S. K. **Detecção de bactérias redutoras de sulfato em efluente e sedimento de mina de urânia.** 2005. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 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.
- AMARAL, F. A. et al. Pechini Synthesis of Nanostructured $\text{Li}_{1.05}\text{M}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$ or Ga^{3+}). **Materials Research**, Uberlândia, v. 18, n. 2, p. 250-259, Dez. 2015.

AMARO, A. M. et al. An immunological assay for detection and enumeration of thermophilic biomining microorganisms. **Applied and Environmental Microbiology**, Santiago, v. 60, n. 9, p. 3470-3, Set. 1994. PMCID: PMC201835.

ANADU, D. I.; ANOZIE, O. C.; ANTHONY, A. D. Growth responses of Tilapia zillii fed diets containing various levels of ascorbic acid and cobalt chloride. **Aquaculture**, Jos Nigeria, v. 88, p. 329-336, Ago. 1990.

ANJUM, F. et al. Bioleaching of copper, cobalt and zinc from black shale by *Penicillium notatum*. **African Journal of Biotechnology**, Faisalabad, v. 8, n 19, p. 5038-5045, Ago. 2009.

ANULF, T. SAB NIFE recycling concept for nickel-cadmium batteries – an industrialized and environmentally safe process, Proc. 6th. Intern. Cadmium Conf., Cadmium Assoc., p. 161-163, 1990.

ANUNZIATO, P. A. **Efeito do *Thiobacillus ferrooxidans* na corrosão do aço 430**. 2008. 73 f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Guarapuáva, 2008.

SATO, S.. Produção de aminoácidos. In: AQUARONE,E.; BORZANI, W.; LIMA, U. A.; SCHMIDELL, W.. (Org.). **Biotecnologia Industrial**. São Paulo: Edgard Blücher., 2001, v. 3, p. 155-176.

ARAI, Y.; OGAWA, M. Preparation of Co-Al layered double hydroxides by the hydrothermal urea method for controlled particle size. **Applied Clay Science**, Tokyo, v. 42, n. 3, p. 601-604, Jan. 2009. DOI: 10.1016/j.clay.2008.04.011.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. v. 2.

BACELAR-NICOLAU, P.; JOHNSON, D. B. Leaching of pyrite by acidophilic heterotrophic iron oxidizing bacteria in pure and mixed cultures. **Applied and Environmental Microbiology**, Bangor, v. 65, n. 2, p. 585-590, Fev. 1999.

BAGGIO, A. C.; MANCIA, K. C. B. A Proteção do Consumidor e o Consumo Sustentável: Analise jurídica da extensão da durabilidade dos produtos e o atendimento ao Princípio da Confiança. In: XVII CONGRESSO NACIONAL DO CONPEDI, 17., 2008, Brasília. **Anais...** Florianópolis: Fundação Boiteux, 2008. p. 1741-1759.

BAGLIN, E. G. et al. Solubilization of manganese from ores by heterotrophic microorganisms. **Hydrometallurgy**, Reno, v. 29, n. 1-3, p. 131-144, Jun. 1992.

BALDI, F. et al. Leaching of pyrites of various reactivities by *Thiobacillus ferrooxidans*. **Applied and Environmental Microbiology**, Pittsburgh, v. 58, n.6, p. 1853–1856, Jun. 1992.

BALLESTER, A. et al. The influence of different variables on the bioleaching of sphalerite. **Biorecovery**, Madrid, v. 1, n. 2, p. 127-144, Jan. 1989.

BARRETT, J. et al. Metal extraction by bacterial oxidation of minerals. **Ellis Horwood Series in Inorganic Chemistry**, v. 28, p. 27-52, Jun. 1993.

BAS, A. D., DEVECI, H., YAZICI, E. Y. Bioleaching of copper from low grade scrap TV circuit boards using mesophilic bacteria. **Hydrometallurgy**, Trabzon, v. 138, p. 65-70, Jun. 2013. DOI: 10.1016/j.hydromet.2013.06.015.

BASU, T. K.; DICKERSON, J. W. **Vitamins in Human Health and Disease**. 1 ed. Wallingford: CAB International, 1996.

BEEBE, J. L.; UMBREIT, W. W. Extracellular lipid of *Thiobacillus thiooxidans*. **Journal of bacteriology**, New Brunswick, v. 108, p. 612-614, Out. 1971.

BERGEY, D. H.; HOLT, J. G.. **Bergey's Manual of Determinative Bacteriology**. Lippincott Williams & Wilkins, 1994. 787 p.

BEVILAQUA, D. et al. Oxidation of chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* in shake flasks. **Process Biochemistry**, Araraquara, v. 38, n. 4, p. 587–592, Dez. 2002. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592\(02\)00169-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00169-3).

BHAKTA, P.; ARTHUR, B. Heap bio-oxidations and gold recovery at Newmont Mining: first-year results. **Journal of metals**, Carlin, v. 54, n. 10, p. 31-34, Out. 2002.

BIONDI, J. C. et al. Geologia e petrologia da mina de ouro Schramm. **Revista Brasileira de Geociências**, Gaspar, v. 31, n. 3, p. 287-298, Set. 2001.

BONN, M. et al. The oxidation kinetics of zinc sulphide with *Thiobacillus ferrooxidans*. **Hydrometallurgy**, The Netherlands, v. 48, p. 171-186, Abr. 1998.

BORJA, E. G. Developing The Waelz Process: Some New Possibilities For The Preparations of The Load in The Waelz Process and Ultra depuration of The Volatile Fraction Obtained in This Process. In: THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE RECYCLING OF METALS, 1997, **Anais**, Barcelona, 1997. p. 387-402.

BOSECKER, K. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. **FEMS Microbiology Review**, Hannover, v. 20, n. 3-4, p. 591–604, Jul. 1997. DOI: 10.1111/j.1574-6976.1997.tb00340.x

BRANDL, H. Biotechnology: Special Processes. In: REHM, H. -J.; REED, G. **Microbial Leaching of Metals**. WILEY-VCH Verlag GmbH. 2008. cap. 8, p. 32.

O PERFIL das 100 maiores, 2012. p. 56. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/doc/87053159/Brasil-Mineral-Perfis-Das-100-Maiores-1>>. Acesso em: 7 abr. 2016.

BRASIL. **Lei Federal Nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e da outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/lei/l12305.htm...>. Acesso em: Jan. 2016.

BRIERLEY, J. A.; BRIERLEY, C. L. **Biohydrometallurgy and the environment toward the mining of the 21st century**. Amsterdam: Elsevier, 1999. Part A.

BRIERLEY, J. A.; BRIERLEY, C. L. Present and future commercial applications of

biohydrometallurgy. **Hydrometallurgy**, Englewood/Highlands Ranch, v. 59, p. 233-239, Fev. 2001.

BRIGGS, A.; MILLARD, M. Cobalt recovery using bacterial leaching at the Kasese project, Uganda, Biotechnology Comes of Age. In: INTERNATIONAL BIOHYDROMETALLURGY SYMPOSIUM IBS97BIOMINE97, Australian Mineral Foundation, Glenside, SA, 1997.

BRITTO, S. et al. Solution decomposition of the layered double hydroxide (LDH) of Zn with Al. **Solid State Sciences**, Bangalore, v. 9, p. 279-286, Mar./Abr. 2007.

BUCHERT, M.; SCHÜLER, D.; BLEHER, D. Critical Metals for Future Sustainable Future Sustainable Technologies and their Recycling Potential. **UneP Öko-Institute**. Jul. 2009.

BUSNARDO, N. G.; PAULINO, J. F.; AFONSO, J. C. Recuperação de cobalto e de lítio de baterias íon-lítio usadas. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 30, n. 4, p. 995-1000, Jun./Jul. 2007.

CADERNOS NAE. Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. **NAE-Secom/PR**, v. 1, n. 3, 2005.

CALGARO, O. C. et al. Recuperação de cobalto de baterias íon-lítio através de lixiviação ácida e eletro-obtenção. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Cascavel, v. 5, n. 5, p. 867-874, Jun. 2012. DOI: 10.5902/22361170

CANELOI, T. P. Reciclagem, Desenvolvimento Sustentável e ICMS. In: XIX ENCONTRO NACIONAL DO CONPEDI (FORTALEZA/CE), 2010, Fortaleza. **Anais...** Florianópolis: Fundação Boiteux, 2010.

CARDOSO, Eliezer de Moura. **Aplicações da energia nuclear**. 2010. Disponível em: <http://portalnuclear.cnen.gov.br/conteudo/Grupo.asp?Cod_Gru=po=1>. Acesso em: 16 Out. 2015.

CARDOSO, L. P. **Estudo da aplicação de hidróxidos duplos lamelares na remoção e liberação lenta de pesticidas**. 2006. 178 f. Tese (Doutorado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto,

2006.

CARMO, O. A., LIMA, M. V., GUIMARÃES, R. M. S. BIOX Process – The São Bento Experience. In: INTERNATIONAL BIOHYDROMETALLURGY SYMPOSIUM. GARCIA Jr., O. (ed), 2001. Ouro Preto, **Anais...** Elsevier, A, Ouro Preto, 2001. p. 509-517.

CARSON, R. L. **Primavera Silenciosa**. Tradução Claudia Sant'Ana Martins. São Paulo: Gaia, 2010.

CASTELLAN, G.W. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

CASTILLA, M. C. **Eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón**. 2004. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, España, 2004.

CAVANI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, Bologna, v.11, n. 2, p.173-301, Jan. 1992. DOI: 10.1016/0920-5861(91)80068-K.

CETEM. Mineração Caraíba. In: Manual de usinas de beneficiamento. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq/DNPM/FINEP, 1989.

CETESB. 1991. *Thiobacillus* – Determinação do número mais provável de *Thiobacillus* sp. em água pela técnica dos tubos múltiplos: método de ensaio (Norma L5.217). Norma Técnica CETESB, p. 1-34.

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**, Seoul, v. 34, n. 4, p. 1269-1277, Mar. 2000. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00268-7.

CIMM. **Biolixiviación: La Nueva Minería**. Web Centro de Investigación Minera y Metalúrgica, 2005. Disponible em: <http://www.infoindustriaperu.com/articulos_pdf/mineria/metalurgia/008.pdf>. Acesso em 11 Out. 2014.

CLIMATE CHANGE: the Physical Science Basis. **Summary for Policymakers.** IPCC WGI Fourth Assessment Report, 2007.

COBALT COMPOUNDS. Disponível em:
<http://www3.epa.gov/airtoxics/hlthef/cobalt.html>. Acessado em: 21 Mai.2015.

COBALT FACTS. 2014. Disponível em:
<http://www.thecdi.com/cdi/images/documents/Cobalt%20Facts%20%20Supply%20%20Demand%20-%2013.pdf>. Acesso em: 10 Out. 2014.

COMPTON, R. G.; SANDERS, G. H. W. **Electrodepotentials.** Oxford: Oxford University Press, 1996.

CONFALONIEIRE, U. E.C; MARINHO, D. P. Mudança Climática Global e Saúde: Perspectivas para o Brasil. **Revista Multiciência**, Rio de Janeiro, v. 8, p. 48-64, Mai. 2007.

CONNER, J. R. **Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes.** New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.

CPM - Programa de Certificação de Pessoal de Manutenção. Mecânica-Materiais metálicos e não metálicos. SENAI - ES, 1996.

CRUNDWELL, F. K. How do bacteria interact with minerals?. **Hydrometallurgy**, Randburg, v. 71, p. 75-81, Out. 2003.

CRUZ, R. et al. An experimental strategy to determine galvanic interactions affecting the reactivity of sulfide mineral concentrates. **Hydrometallurgy**, Ciudad de México, v. 78, n. 19, p. 8-208, Ago. 2005.

CUBBERLY, W. H. **Metals Handbook.** ASM, 9. ed., 1981. ISBN-10: 0871700107

CUNHA, M. V. P. O.; CORRÊA , J. A. M. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos a partir da lama vermelha. **Cerâmica**, Belém, v. 57, n. 341, p. 85-93, Jan./Mar. 2011. ISSN

0366-6913.

CURUTCHET, G., DONATE, I., TEDESCO, P. Influence of quartz in the bioleaching of covellite. **Biorecovery**, v. 2, n. 1, p. 29-35, Mar. 1990.

COSTA, R. C. **Reciclagem de baterias de íons de lítio por processamento mecânico**. 2010. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

DAMASCENO, E. C. **Disponibilidade, suprimento e demanda de minérios para metalurgia**. 2006. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/series_sed/sed-69.pdf>. Acesso em: 10 Nov. 2013.

DAS, A. K. et al. Metal speciation in solid matrices. **Talanta**, Valencia, v. 42, n. 8, p. 1007-1030, Ago. 1995.

DAS, A.; BHATTACHARYYA, S.; P.C. BANERJEE. Purification of *Thiobacillus ferrooxidans* cultures by single colony isolation and influences of agarose on the colony morphology. **Journal of Microbiological Methods**, Calcutta, v. 10, p. 281- 287, Dez. 1989.

DAVE, S. R.; NATARAJAN, K. A.; BHAT, J. V. Leaching of copper and zinc from oxidised ores by fungi. **Hydrometallurgy**, Srinivasnagar, v. 7, p. 235-242, Ago. 1981.

DAVIS, K. E. R., JOSEPH, S. J., JANSEN, P. H. Effects of Growth Medium, Inoculum Size, and Incubation Time on Culturability and Isolation of Soil Bacteria. **Applied and Environmental Microbiology**, Victoria, v. 71, n. 2, p. 826-834, Fev. 2005. PMID: 15691937.

PRODUÇÃO industrial continua fraca. **Diário Comércio Indústria & Serviços**. Janeiro, 2015. Disponível em: <<http://www.costdrivers.com.br/costdrivers/noticias/2015/1/producao-industrialcontinua-fraca-168545/>>. Acesso em: 22 mar. 2015.

DE OLIVEIRA, C. R.; BERNARDES, A. M.; GERBASE, A. E. Collection and recycling of electronic scrap: A worldwide overview and comparison with the Brazilian situation. **Waste Management**, Porto Alegre, v. 32, n. 8, p. 1592-1610, Ago. 2012.

ROY, A. et al. Synthesis of Microporous Materials, In: **Expanded Clays and Other Microporous Solids**, OCCELLI, M. L.; ROBSON, H.E., New York: Van Nostrand Reinhold, 1992, Chapter 7, p. 108.

DEL ARCO, M. et al. Intercalation of mefenamic and meclofenamic acid anions in hydrotalcite-like matrixes. **Applied Clay Science**, Salamanca, v. 36, n. 1-3, p. 133-140, Abr. 2007.

DEW, D.; MILLER, D. The Bionic process: bioleaching of mineral sulfide concentrates for recovery of nickel, Biotechnology Comes of Age. In: INTERNATIONAL BIOHYDROMETALLURGY SYMPOSIUM IBS97 BIOMINE97. 1997. Australian Mineral Foundation. p. M7.1.1-M7.1.9.

DÍAZ, R. M. M.; GÓMEZ, J. H. G. **Evaluación del potencial de bio-lixiviación fungal autóctona e inoculada de metales en suelos sedimentos contaminados en la región minera de Santo Domingo-Chontales**, 2013. Disponível em: <http://biorem.univie.ac.at/fileadmin/user_upload/p_biorem/education/research/publications/Assessment_of_the_autochthonous_and_inoculated_fungal_bioleaching_potential_of_metal_Tesis_Protocol.pdf>. Acesso em: 10 Nov. 2014.

DOBELL, C. **Antony Van Leeuwenhoek and his “little animals”**. B, Dover Publications, New York, 1960. p. 109-166.

DONATI, E. R.; SAND, W. **Microbial processing of metal sulfides**. La Plata: Springer, Cap. 1, p. 3-33, 2007.

DOSHI, J.; MISHRA, S. D. **Bioleaching af lateritic nickel ore using chemolithotrophic microorganisms (*Acidithiobacillus ferrooxidans*)**. Thesis for the degree of Bachelor of Technology In Chemical Engineering. Department of Chemical Engineering National Institute of Technology Rourkela, 2007.

DREISINGER, D. New developments in hydrometallurgical treatment of copper concentrates. Hydro-Sulfides, 2004. Vagas, T. (ed). Santiago, Chile. **Anais...**, 2004. p. 47-73.

DUARTE, J.C. et al. Thermophilic vs. mesophilic bioleaching process performance, **FEMS Microbiology Reviews**, Lisbon, v. 11, p. 97-102, Jul. 1993.

EDWARDS, K. J. et al. Geomicrobiology of pyrite (FeS_2) dissolution: Case study at Iron Mountain, California. **Geomicrobiology Journal**, California, v. 16, p. 155-179, Jan. 1999.

EHRLICH, H. L.; NEWMAN, D. K. **Geomicrobiology**. New York: Marcel Dekker, 2008.

EHRLICH, H. L. Microbes for biohydrometallurgy. In: SMITH, R.W., MISRA, M. Eds., **Mineral Bioprocessing, The Minerals, Metals & Materials Society**, Warrendale, PA, 1991. p. 27-41.

EHRLICH, H. L. Past, present and future of biohydrometallurgy. **Hydrometallurgy**, New York, v. 59, n. 2-3, p. 127-134, Fev. 2001. DOI:10.1016/S0304-386X(00)00165-1

EHRLICH, H. L.; NEWMAN, D. K., **Geomicrobiology, 5. ed.** Cambridge: CRC Press, 2008.

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

ESCOBAR, B.; HUERTA, G.; RUBIO, J. Influence of lipopolysaccharides on the attachment of *Thiobacillus ferrooxidans* to minerals. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, Casilla, v. 13, n. 5, p. 593-594, Set. 1997.DOI: 10.1023/A:1018585930229.

ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Reciclagem de baterias: análise da situação atual no Brasil. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, São Paulo, n. 2, p. 14-20, Dez. 2005.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Scientific Opinion on the use of cobalt compounds as additives in animal nutrition. **EFSA Journal**, Parma, v. 7, n. 12, p. 1-45, 2009.DOI:10.2903/j.efsa.2009.1383

FERGUS, J. W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. **Journal**

of Power Sources, Auburn, v. 195, n. 4, p. 939-954, Fev. 2010.

FERNANDA, L. **Os impactos da seca no agronegócio. Redação clima tempo.** Disponível em: <<http://www.climatempo.com.br/noticias/290694/os-impactos-da-seca-no-agronegocio/>>. Acessado em: 22 Mar. 2015.

FERRONI, G. D.; LEDUC, L. G.; TODD, M. Isolation and temperature characterization of psychrotrophic strains of *Thiobacillus ferrooxidans* from the environment of a uranium mine. **The Journal of General and Applied Microbiology**, Sudbury, v. 32, n. 3, p. 169-175, Fev. 1986. DOI:10.2323/jgam.32.169.

FONSECA, D.S. Cobalto *apud* LIMA, T.; NEVES, C. A. R. **Sumário mineral 2012.** Brasília: DNPM, 2012, p. 29-30. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=2263>>. Acesso em: 15 set. 2015.

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.

FRANÇA, R. G.; FIGUEIREDO, F. F. Redução por biolixiviação do teor de metais pesados presentes nos lodos de esgotos digeridos. In: 21º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA. SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2001, João Pessoa. **Anais...** João Pessoa: Paraíba, 2001.

FRANCISCO Jr., W. E.; BEVILAQUA, D.; GARCIA Jr., O. Estudo da dissolução oxidativa microbiológica de uma complexa amostra mineral contendo pirita (FeS_2), pirrotita ($Fe_{1-X}S$) e molibdenita (MoS_2). **Química Nova**, Araraquara, v. 30, n. 5, p. 1095-1099, Jul. 2007.

FRENAY, J.; ANCIA, P. H.; PRESCHIA, M. Mineralurgical and Metallurgical Processes for the Recycling of Used Domestic Batteries. In: SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON RECYCLING OF METALS, 1994.

FRENAY, J.; FERON, S. Domestic Battery Recycling in Western Europe, In: SECOND INTERNATIONAL SYMPOSIUM IN RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED

MATERIALS, Ed, By 8 VAN LINDEN, J. H. L., STEWART Jr., D. L., SAHAI,Y. The Minerals, Metals & Materials Society, p. 639-647, 1990.

GABRISCH, H.; XING, Q. Lattice parameter measurement in single crystalline LiCoO₂ particles by convergent beam electron diffraction. **Solid State Ionics**, New Orlean, v. 179, p. 2104–2110, Jul. 2008.

GADD, G. M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Dundee , v. 84, p. 13-28, Jul. 2009.DOI 10.1002/jctb.1999.

GADD, G.M. Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. **Experientia**, Dundee, v. 46, n. 8, p. 834-840, Ago. 1990.DOI: 10.1007/BF01935534.

GARCIA Jr., O. Estudos da biolixiviação de minérios de urânio por *Thiobacillus ferrooxidans*. 1989. 37 f. Tese (Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Genética), Universidade de Campinas, Campinas, 1989.

GARCIA Jr., O.; URENHA, L.C. Lixiviação bacteriana de minérios. In: LIMA, U.A. **Biotecnologia Industrial**, São Paulo: Edgard Blucher, 2001. v. 3.

GARCIA Jr., O.; MUKAI, J.K.; C.B. ANDRADE. Growth of *Thiobacillus ferrooxidans* on solid medium: effects of some surface-active agents on colony formation. **Journal of General and Applied Microbiology**, Tokyo: Microbiol Res Foundation, v. 38, n. 3, p. 279-282, Jun. 1992.

GERBASE, A. E.; OLIVEIRA, C. R. Reciclagem do lixo de informática: uma oportunidade para a química. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1486-1492, Abr. 2012. ISSN 0100-4042

GOLDBERG, S. Os ganhos saídos do lixo. **Conjuntura Econômica**, Rio de Janeiro, v. 59, n. 9, p. 30-39, Set. 2005.

GOLYSHINA, O. V. et al. *Ferroplasmaacidiphilum* gen. nov., sp. nov., anacidophilic,

autotrophic, ferrous-iron-oxidizing, cell-wall-lacking, mesophilic member of the *Ferroplasmaceae* fam. nov., comprising a distinct lineage of the Archaea, Znt. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, Braunschweig/Moscow, v. 50, p. 997-1006, Jun. 2000.

GOMES, C. **Economia do sistema comunitário: Enquanto a mercadoria e a moeda não existem**. Portugal: Almada, 2002.

GÓMEZ, J.; CANTERO, D. Biooxidación del ión ferroso. In: ACEVEDO, F.; GENTINA, J. C. **Fundamentos y perspectivas de las tecnologías biomineras**, Cap. 2, p. 25-43, 2005.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. Chemistry of the elements. Oxford: Butterworth, Heinemann, 1997.

GUIDE on the Scope of Germany's Electrical and Electronic Equipment Act (ElektroG). Local: Editora, 2005. Disponível em: <http://www.ixpos.de/IXPOS/Content/EN/Your-business-in-germany/_SharedDocs/Downloads/bmu-elektrog-guide.pdf?v=3>. Acesso em: 12 Out. 2015.

HALLBERG, K. B.; SEHLIN, H. M.; LINDSTRÖHM, E. B. Toxicity of arsenic during high temperature bioleaching of gold-bearing arsenical pyrite. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Umeå, v. 45, n. 1, p. 212-216, Mar. 1996. DOI: 10.1007/s002530050672

HANEWALD, R. H.; MUNSON, W. A.; SCHWEYER, D. L. Processing EAF dusts and Other Nickel-Chromium Waste Materials Pyrometallurgically at INMETCO. **Minerals and Metallurgical Processing**, Ellwood, p. 169-173, 1992.

HANSFORD, G. S.; VARGAS, T. Chemical and electrochemical basis of bioleaching processes. **Hydrometallurgy**, Rondebosch/Santiago, v. 59, n. 2-3, p. 135-145, Dez. 1998. DOI: 10.1016/S0304-386X(00)00166-3.

HARNEIT, K. et al. Adhesion to metal sulfide surfaces by cells of *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*. **Hydrometallurgy**, Hamburg, v. 83, n. 1-4, p. 245-254, Ago. 2006. DOI:

10.1016/j.hydromet.2006.03.044.

HARVEY, T. J.; VAN DER MERWE, W.; AFEWU, K. The application of the GeoBiotics GEOCOAT biooxidation technology for the treatment of sphalerite at Kumba resource's Rosh Pinah mine. **Minerals Engineering**, Lakewood/ Kumba Resources, v. 15, n. 11, p. 823-829, Nov. 2002. DOI: 10.1016/S0892-6875(02)00132-2

HEBERT, V. Vitamin B-12: plant sources, requirements and assay. **American Journal of Clinical Nutrition**, New York, v. 48, n. 3, p. 852-858, Set. 1988. PMID: 3046314

HIROYOSHI, N. et al. Inhibitory effect of iron-oxidizing bacteria on ferrous-promoted chalcopyrite leaching. **Biotechnology and Bioengineering**, Sapporo, v. 64, n. 4, p. 478-483, Ago. 1999. PMID: 10397886

HISTORICAL cobalt prices and price chart. Disponível em: <<http://www.infomine.com/investment/metal-prices/cobalt/all/>>. Acesso em: 20 Ago. 2015.

HOLMES, P. R.; FOWLER, T. A.; CRUNDWELL, F. K. The mechanism of bacterial action in the leaching of pyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*. **Journal of the Electrochemical Society**, Johannesburg, v. 146, n. 8, p. 2906-2912, Fev. 1999.

HOLT, J. G. et al. Bergey's Manual of Determinative Bacteriology. USA: Willians& Wilkins, 1994.

HOQUE, Md. E.; PHILIP, O. J. Biotechnological recovery of heavymetals from secondary sources - An overview. **Materials Science and Engineering**, Selangor Darul Ehsan/Singapore, v. 31, n. 2, p. 57-66, Mar. 2011. DOI: 10.1016/j.msec.2010.09.019.

HOSSEINI, M. R. et al. Bioleaching of iron from highly contaminated Kaolin clay by *Aspergillus niger*. **Applied Clay Science**, Iran, v. 37, n. 3-4, p. 251-257, Ago. 2007. DOI: 10.1016/j.clay.2007.01.010.

HUANG, B. et al. Electrochemical evaluation of LiCoO₂ synthesized by decomposition and intercalation of hydroxides for lithium-ion battery applications. **Journal of applied electrochemistry**, Cambridge, v. 28, n. 12, p. 1365-1369, Mai. 1998.

HUBER, G.; STETTER, K. O. *Sulfolobus metallicus*, sp. nov., a Novel Strictly Chemolithoautotrophic Thermophilic Archaeal Species of Metal-Mobilizers. **Systematic and Applied Microbiology**, New York, v. 14, n. 4, p. 372-378, Mai. 1991. DOI: 10.1016/S0723-2020(11)80312-7. ISSN 0723-2020.

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

HYKAWY, J.; LEE, J. **Batteries: why we need them, and what we need to make them** apud Electric Metals conference. Toronto, 2011. Disponível em: <<http://www.bryoncapitalmarkets.com/wp-content/uploads/2011/02/5-Jon-Hykawy-Jonathan-Lee-key-notes-04-11-2011.pdf>>. Acesso em: 15 Out. 2015.

IDOTA, Y. et al. Tin-Based Amorphous Oxide: A High-Capacity Lithium-Ion-Storage Material. **Science**, Kurokawa-gun/ Minamiashigara, v. 276, n. 5317, p. 1395-1397, Mai. 1997. DOI: 10.1126/science.276.5317.1395

ILYAS, S. et al. Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria. **Hydrometallurgy**, Pakistan, v. 88, p. 180–188, Ago. 2007.

INABA, M.; OGUMI, Z. Up-to-Date Development of lithium-Ion Batteries in Japan. **IEEE Electrical Insulation Magazine**, Japan, v. 17, n. 6, p. 6-20, Nov. 2001. DOI: 10.1109/57.969941.

INFOMET. Disponível em: <www.infomet.com.br>. Acessado em: 20 Out. 2014.

INFOMINE. Disponível em: <<http://www.infomine.com/investment/metal-prices/cobalt/>>. Acesso em: 15 Set. 2015.

Instituto Brasileiro de Mineração-IBRAM. **Industria da Mineração** (6), 2007. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/700/784/00000457.pdf>>. Acesso em: 15 dez. 2014.

JACKSON, E. **Hydrometallurgical Extraction and Reclamation**. Wiley, 1986. ISBN-10: 0853125686

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

JOHNSON, D. B. Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms. **FEMS Microbiology Reviews**, Bangor, v. 27, n. 4, p. 307-317, Dez. 1998. DOI: 10.1111/j.1574-6941.1998.tb00547.x.

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

JONGLERTJUNYA, W. Bioleaching of chalcopyrite. Department of Chemical Engineering, School of Engineering, The University of Birmingham, United Kingdom, 2003.

JORDI, H. A Financing System for Battery Recycling in Switzerland. **Journal of Power Sources**, Berne, v. 57, p. 51-53, Set.-Dez. 1995.

JOSA, J. Experiencias de lixiviación biologica de menasuraniferas. In: SYMP. BIOLIXIVIACION APLICADA A LA MINERALURGIA, METALURGIA Y A LA DESULFURACION Y CONVERSION DE CARBON, 1988. 38 p.

KARAVAIKO, G. I. et al. Biohydrometallurgy of Gold and Silver. **Tsvetnoy Metal (Non-ferrous metals)**, v. 8, p. 20-26, Jul. 2000.

KARAVAIKO, G. I. et al. Role of microorganisms in spodumene degradation. **Mikrobiologiya**, v. 48, n. 3, p. 502-508, Mai./Jun. 1980. PMID: 470634.

KHALID, Z. M; MALIK, K. A. Leaching of chalcopyrite by *Thiobacillus thiooxidans* and oxidized copper ore by *Thiobacillus ferrooxidans* isolated from local environments. **MIRCEN journal of applied microbiology and biotechnology**, Faisalabad, v. 4, n. 4, p. 447-453, Dez. 1988. DOI: 10.1007/BF00940171.

KOKALJ, A. et al. Beyond one-electron reaction in Li cathode materials: Designing $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$. **Chemistry of Materials**, Ljubljana, v. 19, n. 15, p. 3633–3640, Jun. 2007.

KONISHI, Y., NISHIMURA, H., ASAII, S. Bioleaching of sphalerite by the acidophilic thermophile *Acidianusbrierleyi*. **Hydrometallurgy**, Japan, v. 47, p. 339–352, Jan. 1998.

KWONG-YU, C.; CHI-YING, V. L. Electrochemically Enabled Sustainability: Devices, Materials and Mechanisms for energy conversion. **CRC Press, Taylor & Francis group**, 2014.

LAIN, M. J. Recycling of lithium ion cells and batteries. **Journal of Power Sources**, Oxon, v. 97-98, p. 736-738, Jul. 2001.

LANGDAHL, B. R.; INGVORSEN, K. Temperature characteristics of bacterial iron solubilization and I⁴C assimilation in naturally exposed sulfide ore material at Citronen Fjord, North Greenland (83°N). **FEMS Microbiology Ecology**, Denmark, v. 23, p. 275-283, Ago. 1997.

LAVALLE, L. et al. Isolation and characterization of acidophilic bacteria from Patagonia, Argentina. **Process Biochemistry**, Patagonia, v. 40, n. 3, p. 1095-1099, Fev. 2005. DOI: 10.1016/j.procbio.2004.03.008.

LEDUC, L. G.; FERRONI, G. B.; TREVORS, J. T. Resistance to heavy metals in different strains of *Thiobacillus ferrooxidans*. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, Ontario, v. 13, n. 4, p. 453-455, Jul. 1997.

LEGOURI, A. et al. Removal of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetate from water to zinc–aluminium–chloride layered double hydroxides. **Water Research**, Morocco/France, v. 39, p. 3441–3448, Set. 2005.

LI, L. et al. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. **Journal of hazardous materials**, Beijing, v. 176, n. 1, p. 288-293, Nov. 2010. DOI:10.1016/j.jhazmat.2009.11.026.

LIMA, A. K. F. G. Consumo e Sustentabilidade: Em busca de novos paradigmas numa sociedade pós-industrial. In: XIX ENCONTRO NACIONAL DO CONPEDI, 2010, Fortaleza. **Anais...** Florianópolis: Fundação Boiteux, 2010. 1686 – 1698.

LINDEN, D. **Handbook of batteries and fuel cells**. New york: McGraw-Hill, 1995.

LIU, H.; LAN, Y.; CHENG, Y. Optimal production of sulphuric acid by *Thiobacillus thiooxidans* using response surface methodology. **Process Biochemistry**, Taiwan, v. 39, n. 12, p. 1953-1961, Out. 2004. DOI: 10.2323/jgam.36.369.

LIU, W. et al. Catalytic effects of activated carbon and surfactants on bioleaching of cobalt ore. **Hydrometallurgy**, Shenyang, v. 152, p. 69-75, Fev. 2015. DOI:10.1016/j.hydromet.2014.12.010.

LÓPEZ-SALINAS, E. et al. New Gallium-substituted hydrotalcites: $[\text{Mg}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$. **Journal of Porous Materials**, Mexico, v. 3, n. 3, p. 169-174, Ago. 1996. DOI: 10.1007/BF01134028.

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, Fev. 2005. DOI: 10.1016/j.wasman.2004.12.012.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. **Microbiologia de Brock**, São Paulo: Prentice Hall, 2004.

MARENKO, J.A. Mudanças Climáticas Globais e seus Efeitos sobre a Biodiversidade: Caracterização do Clima Atual e Definição das Alterações Climáticas para o Território Brasileiro ao Longo do Século XXI. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2007.

MARTINS, A. H. Recuperação de estanho e cobre a partir da reciclagem de placas de circuito eletrônico de microcomputadores sucatados. **Estudos tecnológicos**, Belo Horizonte, v. 3, n. 2, p. 124-131, Jul./Set. 2007. ISSN 1808-7310.

MASCARIN, D. B. **Solubilização da calcopirita e da bornita por *Thiobacillus ferrooxidans***. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, São Paulo, 1999.

McGORAN, C. J.; DUNCAN, D. W.; WALDEN, C. C. Growth of *Thiobacillus ferrooxidans* on various substrates. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 15, n. 1, p. 135–138, Jan. 1969. PMID: 5765173.

MEDINA H. V. Eco-concepção para a qualidade da reciclagem do aço e do alumínio automotivos, Série CETEM Inovação e Qualidade nº 01, 2006.

MEDINA H. V. Nonferrous metals recycling: economic, technical and environmental aspects of aluminium and lead market in Brazil, In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON NONFERROUS METAL RECYCLING IN EMERGING MARKETS, State Mining Institute, St Petersburg, 2003.

MEJIA, E. et al. Adaptación de una cepa compatible con *Acidithiobacillus ferrooxidans* sobre concentrados de calcopirita (CuFeS_2), esfalerita (ZnS) y galena (PbS). **Revista Colombiana de Biotecnología**, Bogotá, v. 13, n. 1, p. 132-143, Mai. 2011. ISSN: 1909-8758.

MEJÍA, E. R. et al. Bioleaching of Galena (PbS). In: **Fourier Transform–Materials Analysis**, Medellín, Chap. 9, p. 191-205, Mai. 2012. ISBN 978-953-51-0594-7.

MERUANE, G.; VARGAS, T. Bacterial oxidation of ferrous iron by *Acidithiobacillus ferrooxidans* in the pH range 2.5-7.0. **Hydrometallurgy**, Santiago, v. 71, n. 1, p. 149-158, Out. 2003. DOI: 10.1016/S0304-386X(03)00151-8.

MINOIA, C. et al. Trace element reference values in tissues from inhabitants of the European community. A study of 46 elements in urine, blood and serum of Italian subjects. **Science of the Total Environment**, Italy, v. 95, p. 89-105, Jun. 1990. PMID: 2402627.

MISHRA, A.K.; ROY, P.; MAHAPATRA, S.S.R. Isolations of *Thiobacillus ferrooxidans* from various habitats and their growth pattern on solid medium. **Current Microbiology**, Calcutta, v. 8, n. 3, p. 147-152, Mai. 1983. DOI: 10.1007/BF01568848.

MISHRA, D. et al. Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Waste Management**, v. 28, n. 2, p. 333–338, Jan. 2008. DOI:10.1016/j.wasman.2007.01.010.

MOUSAVI, S. M. et al. Influence of process variables on biooxidation of ferrous sulfate by an indigenous *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Part I: Flask experiments. **Fuel**, Lappeenranta, v. 85, n. 17-18, p. 2555-2560, Nov. 2006. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.05.020.

MUÑOZ, J. A. et al. A study of the bioleaching of a Spanish uranium ore. Part I: A review of the bacterial leaching in the treatment of uranium ores. **Hydrometallurgy**, Madrid, v. 38, n. 1, p. 39–57, Jun. 1995.

MUTCH, L. A.; WATLING, H. R.; WATKIN, E. L. J. Microbial population dynamics of inoculated low-grade chalcopyrite bioleaching columns. **Hydrometallurgy**, Western Australia, v. 104, n. 3-4, p. 391-398, Out. 2010.

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

NAKADE, D. B. Bioleaching of Copper from Low Grade Ore Bornite Using Halophilic *Thiobacillus ferrooxidans*, N-11. **Research Journal of Recent Sciences**, Kolhapur, v. 2, p.162-166, Jan. 2013. ISSN 2277-2502.

NAZRI, G. A.; PISTOIA, G. **Lithium Batteries Science and Technology**. New York: Springer, 2009.

NEEDHAM, W. J. GWEI-DJEN, L. Science and civilization in China, Chemistry and Chemical Technology: Part II. **Spagyrical Discovery and Invention: Magisteries of Gold**

and Immortality. Univ. Press: Cambridge, p. 25, 1974. v. 5.

NORRIS, P. R. Acidophilic bacteria and their activity in mineral sulfide oxidation. **Microbial Mineral Recovery**, New York, McGraw-Hill: 3-27, 1990.

NOVO, M. T. M. et al. *Thiobacillus ferrooxidans* response to copper and other heavy metals: growth, protein synthesis and protein phosphorylation. **Antonie van Leeuwenhoek**, Campinas/Araraquara, v. 77, n. 2, p. 187-195, Fev. 2000. DOI: 10.1023/A:1002462701671.

OHMURA, N.; KITAMURA, K.; SAIKI, H. Selective adhesion of *Acidithiobacillus ferrooxidans* to pyrite. **Applied and Environmental Microbiology**, Chiba, v. 59, n. 12, p. 4044-4050, Dez. 1993. PMID: 16349106.

TECHNOLOGIES and their Recycling Potential. ÖKO-INSTITUTEV. Sustainable Innovation and Technology Transfer Industrial Sector Studies, 2009.

OLIVEIRA, A. L. M.. **Síntese e caracterização de pós e filmes finos de SrSn_{1-x}TixO₃**. 2013. 213f. Tese (Doutorado) – UFPB / Université de Rennes 1 (França), João Pessoa, 2013.

OLIVEIRA, D. M. et al. Biolixiviação: Utilização de Micro-organismos na Extração de Metais. CETEM/MCT, 2010. ISSN 0103-7374.

OLIVEIRA, F. A. et al. Fertilidade do solo e nutrição da soja. **Circular Técnica 50**, v. 59, n. 2, p. 213-220, Set. 2007. ISSN 1516-7860.

OLIVEIRA, L. E. L. **Identificação e isolamento de bactérias envolvidas na formação de drenagem ácida mineira na região de jacobina (Bahia) e o seu uso na biolixiviação de cobre**. 2014. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia). Universidade Federal da Bahia-UFBA, Salvador, 2014.

OLSON, G. J.; BRIERLEY, J. A.; BRIERLEY, C. L. Bioleaching review part B: progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Golden, v. 63, n. 3, p. 249-57, Out. 2003. DOI 10.1007/s00253-003-1404-6.

OTTOBONI, L. M. M.; SATO, M. I. Z. **Bactérias de Interesse Ambiental e Agroindustrial.**
Sub Projeto 1: Diversidade Molecular de *Thiobacillus* em Ambientes Antrópicos.
 Disponível em: <<http://www.bdt.fat.org/bacteria/subprojeto1>>. Acesso em: 20 Out. 2013.

PALMER, C. M.; JOHNSON, G. D. The Activox® Process: Growing Significance in the Nickel Industry. **Journal of Metallurgy**, Osborne Park, v. 57, n. 7, p. 40-48, Jul. 2005. DOI: 10.1007/s11837-005-0251-6.

PANTAROTO, H. L.; JÚNIOR, M. V.; FIGUEIREDO, P. J. M. **A eliminação do chumbo da gasolina.** 5º Congresso de Pós-Graduação. Outubro, 2007. Disponível em: <<http://www.unimep.br/phpg/mostraacademica/anais/5mostra/5/167.pdf>>. Acesso em: 22 Mar. 2015.

PARK, C. R. Next Generation Lithium Ion Batteries For Electrical Vehicles. In Tech: 2010. p. 140.

PEREIRA G. S. F.; LIMA, R. B.; SOBRAL, L. G. S. Biolixiviação de concentrado de flotação de sulfetos de cobre, em batelada, utilizando microrganismos mesofílicos e termofílicos. In: XV JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – CETEM, 2013.

PEREIRA, W. M. **Padrões de consumo e proteção ambiental – Ensaio de uma visão global.** Rev. Âmbito Jurídico, XI (51). Disponível em: <http://www.ambitojuridico.com.br/site/index.php?n_link=revista_artigos_leitura&artigo_id=2473>. Acesso em: 05 Mar. 2015.

PESQUERO, N. C. et al. Materiais cerâmicos de inserção aplicados a baterias de íons lítio. **Cerâmica**, Araraquara, v. 54, n. 330, p. 233-244, Jun. 2008. ISSN 1678-4553.

PLUMB, J. J.; MCSWEENEY, N. J.; FRANZMANN, P. D. Growth and activity of pure and mixed bioleaching strains on low grade chalcopyrite ore. **Minerals Engineering**, Australia, v. 21, n. 1, p. 93-99, Jan. 2008. DOI: 10.1016/j.mineng.2007.09.007.

POGLIANI, C.; DONATI, E. Immobilisation of *Thiobacillus ferrooxidans*: importance of

jarosite Precipitation. **Process Biochemistry**, La Plata, v. 35, n. 9, p. 997-1004, Abr. 2000. DOI: 10.1016/S0032-9592(00)00135-7.

PORTELHO, F. **Sustentabilidade Ambiental, Consumo e Cidadania**. São Paulo: Cortez, 2005.

PRADHAN, N. et al. Heap bioleaching of chalcopyrite: A review. **Minerals Engineering**, Orissa, v. 21, n. 5, p. 355–365, Fev. 2008. DOI: 10.1016/j.mineng.2007.10.018.

QIU, M. Q. et al. A comparison of bioleaching of chalcopyrite using pure culture or a mixed culture. **Minerals Engineering**, China, v. 18, n. 9, p. 987–990, Jul. 2005. DOI: 10.1016/j.mineng.2005.01.004.

RAWLINGS, D. E. **Biomining. Theory, Microbes and Industrial Processes**. New York: Springer. 1997.

RAWLINGS, D. E. Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates. **Microbial Cell Factories**, v. 4, n. 13, Dez. 2005. DOI: 10.1186/1475-2859-4-13.

RAWLINGS, D. E. et al. *Thiobacillus caldus* and *Leptospirillum ferrooxidans* are widely distributed in continuous-flow biooxidation tanks used to treat a variety of metal-containing ores and concentrates. **Process Metallurgy**, Stellenbosch, v. 9, p. 777–786, Dez. 1999. DOI: 10.1016/S1572-4409(99)80080-7.

RAWLINGS, D. E.; JOHNSON, D. B. The microbiology of biomining: development and optimization of mineral-oxidizing microbial consortia. **Microbiology**, Matieland/ Bangor, v. 153, n. 2, p. 315-324, Fev. 2007. PMID: 17259603.

RAWLINGS, E.; TRIBUTSCH, H.; HANSFORD, G. Reasons why *Leptospirillum*-like species rather than *Thiobacillus ferrooxidans* are the dominant iron-oxidizing bacteria in many commercial processes for the biooxidation of pyrite and related ores. **Microbiology**, Berlin, v. 145, n. 1, p. 5-13, Jan. 1999. PMID: 10206710.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation. Progress Report, University of Illinois. Chicago, 2004.

REIDLER, N. M. V. L.; GÜNTHER, W. M. R. Impactos sanitários e ambientais devido aos resíduos gerados por pilhas e baterias usadas. In: XXVIII CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, 2002, México. Anais... México, 2002.

RESOLUÇÃO CONAMA nº 401, de 4 de novembro de 2008. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_2008_401.pdf>. Acesso em: 11 Set. 2015.

RESOLUÇÃO CONAMA nº 257, de 30 de junho de 1999. Diário Oficial (Imprensa Nacional), Brasília, 1999.

COMO alguns países tratam seus resíduos. **Revista em discussão!**. Disponível em: <<http://www.senado.gov.br/noticias/jornal/emdiscussao/residuossolidos/materia.html?materia=como-alguns-paises-tratam-seus-residuos.html>>. Acesso em: 20 Mar. 2015.

SECA pelo segundo ano consecutivo traz prejuízo ao agronegócio goiano. 2015. Disponível em: <<http://www.vidanocampoonline.com/index.php/agronegocios/4301-seca-pelo-segundo-ano-consecutivo-traz-prejuizo-ao-agronegocio-goiano->>. Acesso em: 22 Mar. 2015.

RINAUDO, M. REGUANT, J. Polysaccharide Derivatives, In: **Natural polymers and Agro fibers based Composites**. FROLLINI, E., LEÃO, A., MATTOSO, L. H. C. São Paulo:São Carlos, 2000. 292 p.

RODRIGUES, J. C. **Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita**. 2007. 112 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

RODRÍGUEZ, Y. et al. New information on the chalcopyrite bioleaching mechanism at low and high temperature. **Hydrometallurgy**, Madrid, v. 71, n. 1-2, p. 47-56, Out. 2003. DOI:10.1016/S0304-386X(03)00173-7.

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

ROSOLEM, M. F. N. C.; BECK, R. F.; DOS SANTOS, G. R.; ARIOLI, V. T. Bateria de íon-lítio: conceitos básicos e potencialidades. **Cadernos CPqD Tecnologia**, Campinas, v. 8, n. 2, p. 59-72, Jul./Dez. 2012.

ROSSI, G. **Biohydrometallurgy**. New York: McGraw-Hill, Hamburg. 1990.

SACKS, M. D. **Principles of dispersion of powders in liquids**. Apostila do curso oferecido ao PPG-CEM da UFSCar em novembro de 1995.

SAMPSON, M. I. et al. Testing the ability of a low grade sphalerite concentrate to achieve autothermality during biooxidation heap leaching. **Minerals Engineering**, Colorado/Pretoria, v. 18, p. 427-437, Jul. 2005.

SAND, W. et al. (Bio)chemistry of bacterial leaching-direct vs. indirect bioleaching. **Hydrometallurgy**, Germany, v. 59, p. 159-175, Fev. 2001.

SAND, W. et al. Evaluation of *Leptospirillum ferrooxidans* for leaching. **Applied Environmental Microbiology**, Hamburg, v. 58, n. 1, p. 85-92, Jan. 1992.

SARANGI, K.; REDDY, B. R. DAS, R. P. Extraction studies of cobalt (II) and nickel (II) from chloride solutions using Na-Cyanex272.: Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272 and their mixtures. **Hydrometallurgy**, India, v. 52, p. 253-265, Jun. 1999. DOI:10.1016/S0304-386X(99)00025-0.

SCARAMEL, M. P.; MALAFAIA, G.; RODRIGUES, A. S. L. Problemática do descarte inadequado de pilhas e baterias de celular no município de Pires do Rio – GO: uma análise das percepções reveladas por consumidores e vendedores. **Global Science and Technology**, v. 4, p.90-104, 2011. ISSN 1984 – 3801.

SCHLESINGER, M. E. et al. **Extractive Metallurgy of Copper**. Elsevier. 2011. p. 1–12/281–322. DOI:10.1016/B978-0-08-096789-9.10001-0

SCHULZ, S. et al. The role of microorganisms at different stages of ecosystem development for soil formation. **Biogeosciences**, Neuherberg, v. 10, p. 3983-3996, Jun. 2013. DOI:10.5194/bg-10-3983-2013.

SCHWEERS, M. E.; ONUSKA, J. C.; HANEWALD, R. K.A **Pirometallurgical process for recycling cadmium containing batteries** - Proceeding of HMC-South '92, New Orleans, 1992. p. 333-335.

SCROSATI, B.; GARCHE, J. Lithium batteries: Status, prospects and future. **Journal of Power Sources**, Rome, v. 195, n. 9, p. 2419-2430, Mai. 2010.

SCOTT, G. Green Polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 68, p. 1-7, May. 2000.

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.

SILVERMAN, M. P.; EHRLICH H. L. Microbial formation and degradation of minerals. **Advances in Applied Microbiology**, v. 6, p. 153-206, 1964.

SILVERMAN, M. P.; LUNDGREN, D. G. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. In: An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. **Journal of Bacteriology**, v. 77, p. 642-647, 1959.

SPOEL, H. The current status of scrap metal recycling. **Journal of Metals**, v. 42, p. 38-41, Abr. 1990.

STUART, B. G.; CLAUSER, H. R.; VACCARI, J. A. **Materials Handbook: An Encyclopedia for Managers**. 15. ed., New York: McGraw-Hill Professional, 2002. 577 p.

SUM, E. Y. L. The recovery of metals from electronic scrap. **Journal of Metals**, Liverpool, v. 43, p.53-61, Abr. 1991.

TRIBUTSCH, H. Direct versus indirect bioleaching. **Hydrometallurgy**, Berlin, v. 59, p. 177-185, Fev. 2001.

TRONTO, J. et al. Hybrid organic-inorganic materials: Layered hydroxy double salts intercalated with substituted thiophene monomers. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. Ribeirão Preto/Aubière cedex, v. 67, p. 978 – 982, Mai./Jun. 2006.

TRONTO, J. et al. Organic anions of pharmaceutical interest intercalated in magnesium aluminum LDHs by two different methods. **Molecular Crystals and liquid Crystals**, v. 356, p. 227-237, Mar. 2001.

TRONTO, J. et al. Synthesis, characterization and electrochemical study of layered double hydroxides intercalated with 2-thiophenecarboxylate anions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 493 - 498, Mar. 2004.

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, Jan. 1979.

U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry toxicological profile for cobalt, 2004.

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**, São Paulo, v. 10, p. 289, Dec. 1979.

VALDÍVIA, D. N. U. **Lixiviação bacteriana de minérios refratários de ouro**. 2003. 120 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Mineral, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

VANDEPUTTE, K. **Key developments in rechargeable battery materials** apud Capital Markets Events. Seul, 2012. Disponível em: <<http://www.uminicore.com/investorrelations/en/newsPublications/presentations/2012/2012CM>

D_RBM_EN.pdf>. Acesso em: 15 Set. 2014.

VARELA, H. et al. Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio. **Química Nova**, São Carlos, v. 25, n. 2, p. 287-299, Jan. 2002.

VEIT, H. M. et al. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. **Journal of Hazardous Materials**, Brasil, v. 137, p. 1704-1709, Out. 2006.

VEIT, H. M. **Reciclagem de materiais metálicos.** Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/nahead/repositorio/objetos/reciclagemmateriaismetalicos/pag6.php>>. Acesso em: 10 Ago. 2015.

VEIT, H. M.; **Emprego do processamento mecânico na reciclagem de sucata de placas de circuito impresso.** 2001. 96 f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

VEIT, H. M et al. Caracterização e Reciclagem de Polímeros Presentes em Telefones Celulares. In: VII SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, 2010, Porto Alegre. **Anais ...** Porto Alegre: ABES, 2010.

VIERA, M.; POGLIANI, C.; DONATI, E. Recovery Of Zinc, Nickel, Cobalt And Other Metals By Bioleaching. **Microbial Processing of Metal Sulfides**, La Plata, p. 103-119, 2007.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, Quebec, v. 59, p. 203-216, Jan. 2001.

WANG, H.; VEST, M.; FRIEDRICH, B. Hydrometallurgical processing of Li-Ion battery scrap from electric vehicles. **Proceedings of EMC**, Aachen, p. 1-16, Jun. 2011.

WANG, J. et al. Bioleaching of low-grade copper sulfide ores by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*. **Journal of Central South University of Technology**, China, v. 21, p.728-734, Fev. 2014.

WATLING, H. R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides – A review. **Hydrometallurgy**, Bentley, v. 84, p. 81-108, Out. 2006.

WHITTINGHAM, M. S. Lithium batteries and cathode materials. **Chemical Reviews**, New York, v. 104, p. 4271-4301, Jun. 2004.

WILL, F. G. Impact of lithium abundance and cost on electric vehicle battery applications. **Journal of Power Sources**, Palo Alto, v. 63, p. 23, Nov. 1996.

XIANG, Y. et al. Bioleaching of copper from waste printed circuit boards by bacterial consortium enriched from acid mine drainage. **Journal of Hazardous Materials**, China, v. 184, p. 812–818, Dez. 2010.

XIN, Y. et al. Bioleaching of valuable metals Li, Co, Ni and Mn from spent electric vehicle Li-ion batteries for the purpose of recovery. **Journal of Cleaner Production**, v. 116, p. 249-258, Mar. 2016.

YAMAKI, J.; TOBISHIMA, S. Rechargeable lithium anodes. **Handbook of Battery Materials**, p. 339, Aug. 1999.

YAMANE, L. H.; ESPINOSA, D. C. R.; TENORIO, J. A. S. Biolixiviação de cobre de sucata eletrônica. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 64, n. 3, p. 327-333, Jul. 2011. ISSN 0370-4467.

YANG, Q. et al. Bioleaching of heavy metals from red mud using *Aspergillus niger*. **Hydrometallurgy**, China, v. 136, p. 71-77, Abr. 2013.

ZENG, G. et al. A copper-catalyzed bioleaching process for enhancement of cobalt dissolution from spent lithium-ion batteries. **Journal of hazardous materials**, Nanchang, v. 199, p. 164-169, Jan. 2012. DOI:10.1016/j.jhazmat.2011.10.063.

ZIMMERLEY, S. R.; WILSON, D. G.; PRATER, J. D. Cyclic leaching process employing iron oxidizing bacteria, U.S. Patent No. 2,829,964, 1958.