UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

PATRICIA PEREZ OLIVEIRA DE MELOS

Solubilização de metais de catalisador gasto do refino de petróleo por lixívia bacteriana

Rio de Janeiro

2018

PATRICIA PEREZ OLIVEIRA DE MELOS

Solubilização de metais de catalisador gasto do refino de petróleo por lixívia bacteriana

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (M.Sc.).

Orientadores:

Selma Gomes Ferreira Leite, D.Sc.
Eliana Flávia Camporese Sérvulo, D.Sc.

Rio de Janeiro
2018

528s

MELOS, PATRICIA PEREZ OLIVEIRA
Solubilização de metais de catalisador gasto do refino de petróleo por lixívia bacteriana / PATRICIA OLIVEIRA. -- Rio de Janeiro, 2018. 185 f.

Orientadora: SELMA GOMES FERREIRA LEITE.
Coorientador: ELIANA FLÁVIA CAMPORESE SÉRVULO.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2018.

1. Biolixviação. 2. Catalisador gasto de hidrotratamento. 3. Catalisador gasto da Unidade Geradora de Hidrogênio. 4. *Acidithiobacillus thiooxidans*. 5. Quantificação de metais. I. LEITE, SELMA, orient. II. SÉRVULO, ELIANA FLÁVIA, coorient. III. Título.

Solubilização de metais de catalisador gasto do refino de petróleo por lixívia bacteriana

Patricia Perez Oliveira de Melos

Dissertação de mestrado submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovada por:

_____

Dra. Selma Gomes Ferreira Leite
(orientadora – presidente da banca)

_____

Dra. Lídia Yokoyama (EQ/UFRJ)

_____

Dra. Eliana Flávia Camporese Sérvulo
(orientadora)

_____

Dr. Fernando Jorge Santos de Oliveira
(PETROBRAS)

_____

Dra. Débora Monteiro de Oliveira
(CETEM)

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Março de 2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha família, em especial aos meus pais Emilia e Luiz, pelo apoio e incentivo em todas as fases da minha formação pessoal e acadêmica.

Às minhas orientadoras, Dra. Selma Leite e Dra. Eliana Flávia Sérvulo, pela contribuição ativa, apoio intelectual e compreensão durante o processo de desenvolvimento da pesquisa.

Ao Dr. Fernando Oliveira, pelo auxílio nas análises de quantificação de metais por ICP/MS e disponibilização dos catalisadores utilizados nos experimentos, além das contribuições intelectuais no decorrer do trabalho.

Ao setor de Processos Metalúrgicos e Ambientais do CETEM, principalmente à Dra. Debora Oliveira, pela disponibilização da cepa de *Acidithiobacillus thiooxidans* FG01.

Ao Setor de Caracterização Tecnológica do CETEM, principalmente ao Dr. Luiz Bertolino, pelo auxílio nas análises de caracterização da superfície do catalisador, em MEV/EDS.

Aos colegas do laboratório de Microbiologia Tecnológica da EQ/UFRJ, pelas contribuições intelectuais, receptividade, conversas e distrações que fizeram o percurso mais agradável.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para transpor mais esta etapa da minha formação, em busca de meu objetivo principal.

RESUMO

MELOS, Patricia Perez Oliveira de. **Solubilização de metais de catalisador gasto do refino de petróleo por lixívia bacteriana.** Rio de Janeiro, 2018. Dissertação (Mestrado em Ciências de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

O processo de refino do petróleo utiliza catalisadores em diversas unidades de sua planta operacional. Os mesmos tendem a ser descartados, após sua vida útil, podendo, ocasionalmente, gerar impactos ambientais. Estes são atribuídos, principalmente, aos metais adsorvidos nos catalisadores esgotados. Neste contexto, a biolixiviação pode ser aplicada e consiste na solubilização de metais, pela ação de microrganismos produtores de ácido. *Acidithiobacillus thiooxidans* é comumente utilizada para este fim, devido à sua capacidade de produção de ácido sulfúrico, além de metabólitos de caráter tensoativo. O objetivo principal deste trabalho foi maximizar a extração de metais por lixívia bacteriana de *A. thiooxidans* FG01. Primeiramente, foi realizada a prospecção tecnológica do tema. Após, foram realizados ensaios preliminares para definição das condições de cultivo da cepa FG01 para produção de ácido sulfúrico e do catalisador gasto a ser utilizado (de hidrotrotratamento (HDT) ou da Unidade Geradora de Hidrogênio (UGH)). Definidas estas condições, foi realizado o delineamento experimental fatorial completo 2^3, com repetições no ponto central, tendo como variáveis independentes: “temperatura (30, 40 e 50°C)”, “tempo (5, 10 e 15 dias)” e “% de catalisador (5, 27,5 e 50%)”. Para tal, foi utilizada lixívia bacteriana de *A. thiooxidans* FG01, livre de células, para extração de metais de catalisador UGH gasto. Foram realizadas quantificações de metais dissolvidos na lixívia bacteriana, por ICP/MS. As superfícies da face externa dos catalisadores foram analisadas, quanto à composição química elementar, por MEV/EDS. A produção de ácido sulfúrico, por *A. thiooxidans* FG01, se deu a partir do cultivo em 100 mL de meio T&K, com adição de 1% de S°, a 30°C, por 5 dias e agitação de 150 rpm. O delineamento mostrou que a variável “% de catalisador” possui maior influência sobre o processo de extração

de elementos pela lixívia bacteriana. Além disso, o aumento da concentração do catalisador inferiu na diminuição da solubilização metais. Isso pode ser atribuído à basicidade do catalisador, formando sais de carbonato/bicarbonato e/ou hidróxidos metálicos, no geral insolúveis e não quantificáveis por ICP/MS. Neste sentido, a análise com MEV/EDS auxiliou no entendimento do processo de extração metálica do catalisador utilizado. Foi possível concluir que a lixívia bacteriana, apresentou eficiência relevante na extração de metais do catalisador UGH gasto. As porcentagens de solubilização de metais foram: 8 % Ba, 8 % Ca, 15 % Al, 15 % Cu, 30 % Ni, 40 % As, 40 % Co, 60 % Cd, 100 % Sn, 100 % Zn, 100 % Na, 100 % Mg. As porcentagens de remoção de metais da superfície do catalisador foram: 40 % Al, 60 % Ni, 100 % Ca, 100 % Na, 100 % Mg. Sabe-se que ainda restam muitas questões a serem respondidas acerca do tema, necessitando de intensificação das pesquisas, considerando o potencial biotecnológico da técnica.

Palavras-chave: Biolixiviação; catalisador gasto; Unidade Geradora de Hidrogênio; Hidrotratamento; *Acidithiobacillus thiooxidans*.

ABSTRACT

MELOS, Patricia Perez Oliveira de. **Solubilização de metais de catalisador gasto do refino de petróleo por lixívia bacteriana.** Rio de Janeiro, 2018. Dissertação (Mestrado em Ciências de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

The petroleum refining process uses catalysts in several units of its operational plant. At the end of their useful life, they tend to be discarded, and may generate environmental impacts attributed, mainly, to the adsorbed metals in the spent catalysts. In this context, bioleaching can be applied and consists of the solubilization of metals by the action of acids produced by microorganisms. *Acidithiobacillus thiooxidans* is commonly used for this purpose due to its ability to produce sulfuric acid and surfactants. The main objective of this work was to maximize the extraction of metals by leaching solution of *A. thiooxidans* FG01. First, the technological prospection of the topic was carried out. The experimental part consisted of preliminary tests to define the conditions of cultivation of the strain FG01 for the production of sulfuric acid and the spent catalyst to be used (hydrotreatment (HDT) or Hydrogen Generating Unit (UGH)). Then, the complete factorial experimental design 2^3 was done, with three repetitions at the central point and the independent variables were: "temperature (30, 40 and 50°C)", "time (5, 10 and 15 days)" and "% of catalyst (5, 27.5 and 50%) ". For this purpose, leaching solution with cell-free was used to extract metals from the spent UGH catalyst. Quantities of dissolved metals were carried out in bacterial leaching solution by ICP/MS. The external surfaces of the catalysts were analyzed for elemental chemical composition by MEV / EDS. The production of sulfuric acid by *A. thiooxidans* FG01 was from culture in 100 ml of T&K medium, with addition of 1% S° at 30°C for 5 days and shaking at 150 rpm. The experiments showed that the variable "% of catalyst" has a greater influence on the process of metal extraction by bacterial lye. Furthermore, the increase in catalyst concentration resulted in decreased solubilization of metals. This can be attributed to the basic pH of the catalyst, forming carbonate/bicarbonate salts and/or hydroxides,

generally insoluble and not quantifiable by ICP/MS. In this sense, MEV/EDS analysis assisted in the understanding of the metal extraction of the catalyst UGH. It was possible to conclude that bacterial leaching solution was efficient in extracting metals from the spent UGH catalyst. The percentages of solubilization of metals were: 8% Ba, 8% Ca, 15% Al, 15% Cu, 30% Ni, 40% As, 40% Co, 60% Cd, 100% Sn, 100% Na, 100% Mg. The percent removal of metals from the catalyst surface were: 40% Al, 60% Ni, 100% Ca, 100% Na, 100% Mg. It is known that there are still many questions to be answered about the subject, requiring intensification of research, considering the biotechnological potential of the technique.

Key-words: Bioleaching; spent catalyst; Hydrogen Generating Unit; Hydrotreatment; *Acidithiobacillus thiooxidans*.

LISTA DE ABREVIAÇÕES

HDT – Hidrotratamento

UGH – Unidade Geradora de Hidrogênio

LQ – Lixiviação Química

LB – Lixiviação Biológica

ICP/MS – Espectrometria De Massa Por Plasma Acoplado Indutivante

MEV/EDS – Microscopia Eletrônica De Varredura Com Sistema De Energia Dispersiva

FA – Frascos Agitados

CL – Coluna

TCA – Ciclo Triacilglicerol

USPTO – United States Patent and Trademark Office

NA – Não Mencionado

TS – Tensão Superficial

TCO – Taxa de Consumo de Oxigênio

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Consumo final mundial de energia, distribuído pelas matrizes energéticas (BARROS, 2007). 22
Tabela 2: Principais reações que ocorrem no processo de hidrotratamento (GAUTO, 2016). 34
Tabela 3: Características da busca de artigos, realizada na base "Science Direct"..... 54
Tabela 4: Universidades/Institutos de Pesquisa participantes dos artigos. 56
Tabela 5: Definição das taxonomias. 58
Tabela 6: Análise micro da taxonomia Eficiência. 64
Tabela 7: Características da busca de patentes concedidas - BIOLIXIVIAÇÃO. 66
Tabela 8: Empresas que obtiveram a concessão das patentes sobre Biolixiviação..... 69
Tabela 9: Características da busca de patentes solicitadas - BIOLIXIVIAÇÃO. 76
Tabela 10: Empresas solicitantes de patentes sobre Biolixiviação. 78
Tabela 11: Constituição dos meios de cultura T&K e 9K 88
Tabela 12: Concentrações elementares, em mg/kg, das espécies químicas presentes no catalisador HDT esgotado (FERREIRA, 2010) e no catalisador UGH esgotado..... 90
Tabela 13:Variáveis utilizadas no planejamento fatorial completo 2^3, com três repetições no ponto central. 113
Tabela 14:Matriz do planejamento experimental, onde “Y” corresponde à porcentagem de extração dos metais e semimetal (Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Ni, Sn, Cu, Zn, Na, Mg). 114
Tabela 15: Significância das variáveis testadas nos ensaios de planejamento experimental, para cada metal analisado. 120

Tabela 16: Melhores condições do processo de biolixiviação, obtidas a partir das predições do modelo de projeção linear aplicado às porcentagens de extração de metais. 135
Tabela 17: Significância das variáveis Temperatura, Tempo e % de catalisador sob o processo de biolixiviação em duas etapas, bem como as interferências de 2ª e 3ª ordens. 137
Tabela 18: Melhores condições para o processo de biolixiviação em duas etapas, testadas em laboratório por ensaios de delineamento experimental, a partir de análise química da superfície do catalisador UGH gasto, em MEV/EDS. 145
Tabela 19: pH das lixívias após os experimentos de biolixiviação. 146

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de refino orientado para produção de combustíveis aromáticos (**A** - hidrotratamento / **B** - Unidade geradora de hidrogênio) (SZKLO & ULLER, 2008). 29
Figura 2: Exemplos de compostos sulfurados presentes no petróleo. 30
Figura 3: Exemplos de compostos nitrogenados presentes no petróleo. 31
Figura 4: Exemplos de compostos oxigenados presentes no petróleo. 31
Figura 5: Exemplos de compostos organometálicos. 32
Figura 6: Estrutura esquemática de um catalisador utilizando alumina como suporte (Adaptado de https://chemistry.stackexchange.com/questions/9730/why-dont-molecules-of-ionic-compounds-existacho (acesso em 2017)). 37
Figura 7: Estrutura do poro de um catalisador (Adaptado de MAGEE & DOLBEAR, 1998) 38
Figura 8: Esquema simplificado do metabolismo celular de *A. thiooxidans* (Adaptado de FERREIRA et al., 2017; LATORRE et al., 2016; SRICHANDAN et al., 2014; PRADHAN et al., 2010; MISHRA, et al., 2007; VALDÉZ, 2008; GARCIA Jr., 1991). 44
Figura 9: Evolução histórica dos artigos publicados entre 2010 e 2017..... 54
Figura 10: Distribuição dos artigos, relacionados ao tema de interesse, por países..... 55
Figura 11: Distribuição dos artigos por tipo de autor. 55
Figura 12: Análise meso dos artigos. 59
Figura 13: Análise micro da taxonomia Condução do Processo (NA – não mencionado)..... 60
Figura 14: Análise micro da taxonomia Pré-Tratamento. 60
Figura 15: Análise micro da taxonomia Microrganismo. 61
Figura 16: Análise micro da taxonomia Condições experimentais. 62
Figura 17: Análise micro da taxonomia Metais removidos. 62
Figura 18: Análise micro da taxonomia Eficiência. 63
Figura 19: Análise micro da taxonomia Catalisador. 65
Figura 20: Evolução histórica das patentes concedidas – BIOLIXIVIAÇÃO..... 67

Figura 21: Distribuição das patentes concedidas – BIOLIXIVIAÇÃO, por países. 67
Figura 22: Distribuição das patentes concedidas – BIOLIXIVIAÇÃO por tipo de autor. 68
Figura 23: Análise meso das patentes concedidas – BIOLIXIVIAÇÃO. 70
Figura 24: Análise micro da taxonomia Condução do Processo. 71
Figura 25: Análise micro da taxonomia Pré-tratamento. 72
Figura 26: Análise micro da taxonomia Microrganismo. 73
Figura 27: Análise micro da taxonomia Metais removidos. 74
Figura 28: Análise micro da taxonomia Condições experimentais. 74
Figura 29: Análise micro da taxonomia Eficiência. 75
Figura 30: Análise micro da taxonomia Catalisador. 75
Figura 31: Evolução histórica das patentes solicitadas – BIOLIXIVIAÇÃO. 76
Figura 32: Distribuição das patentes solicitadas – BIOLIXIVIAÇÃO, por países. 77
Figura 33: Distribuição das patentes solicitadas – BIOLIXIVIAÇÃO por tipo de autor. 78
Figura 34: Análise meso das patentes solicitadas – BIOLIXIVIAÇÃO..... 79
Figura 35: Análise micro da taxonomia Condução do Processo. 80
Figura 36: Análise micro da taxonomia Pré-tratamento. 81
Figura 37: Análise micro da taxonomia Microrganismo. 82
Figura 38: Análise micro da taxonomia Condições experimentais. 83
Figura 39: Análise micro da taxonomia Metais removidos. 83
Figura 40: Análise micro da taxonomia Eficiência. 84
Figura 41: Análise micro da taxonomia Catalisador. 85
Figura 42: Catalisador gasto da etapa de hidrotratamento (HDT) do refino de petróleo. 89
Figura 43: Catalisador gasto da Unidade Geradora de Hidrogênio (UGH) do refino de petróleo. 89
Figura 44: Fluxograma simplificado das variáveis ensaiadas para obtenção de solução lixiviante bacteriana (Condições de cultivo: fonte de enxofre (S°, S° + catalisador HDT, catalisador HDT), composição do meio de cultura (T&K e 9K); relação volume:área (100 mL e 200 mL). 92
Figura 45: Esquema dos ensaios de biolixiviação realizados em coluna. 94

Figura 46: Fluxograma de análise para escolha do catalisador e do método do processo de biolixiviação. 95
Figura 47: Variação da Taxa de consumo de O_2 (A), pH (B) e Tensão Superficial ao longo do tempo de cultivo de A. thiooxidans. (Catalisador utilizado – HDT) 100
Figura 48: Comparação das TCO's (**A**) e do pH (**B**) a partir do crescimento de A. thiooxidans por cinco dias a 30°C, 150 rpm. (Catalisador utilizado – HDT) ... 103
Figura 49: Comparação das TCO's **(A)** e do pH **(B)** a partir do crescimento de A. thiooxidans com cinco dias de cultivo a 30°C e 150 rpm em 100 mL de meio T& 105
Figura 50: **A** - coloração das lixívias resultantes do processo de lixiviação química com ácido sulfúrico comercial e água (controle), para os catalisadores HDT e UGH, em sistema de frascos agitados. **B** – diferença na coloração do catalisador UGH após lixiviação química com ácido sulfúrico e água destilada (controle). 106
Figura 51: Porcentagens de extração de metais nos ensaios controle (água destilada), com a lixiviação nos sistemas de frasco agitado e em coluna, para os catalisadores HDT e UGH. 107
Figura 52: Comparação das extrações de metais entre Lixiviação química (LQ) e Lixiviação biológica (LB), para os catalisadores HDT (A e C) e UGH (B e D), em sistemas de frascos agitados (A e B) e coluna (C e D). 109
Figura 53: Face do catalisador UGH em que houve análise em MEV/EDS. .. 117
Figura 54: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de alumínio (Al) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F). 123
Figura 55: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de arsênio (As) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F). 124
Figura 56: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de bário (Ba) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F). 125
Figura 57: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de cálcio (Ca) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F). 126

Figura 58: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de cádmio (Cd) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F). 127
Figura 59: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de cobalto (Co) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F). 128
Figura 60: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de níquel (Ni) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F). 129
Figura 61: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de estanho (Sn) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F). 130
Figura 62: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de cobre (Cu) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F). 131
Figura 63: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de zinco (Zn) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F). 132
Figura 64: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de sódio (Na) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F). 133
Figura 65: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de magnésio (Mg) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F). 134
Figura 66: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de alumínio (Al) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F). 139
Figura 67: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de níquel (Ni) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F). 140
Figura 68: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de cálcio (Ca) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F). 141

Figura 69: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de potássio (K) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F). 142
Figura 70: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de sódio (Na) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F). 143
Figura 71: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de magnésio (Mg) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F). 144
Figura 72: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície do catalisador gasto antes da biolixiviação (**A**) e após lixiviação com água destilada (**B** – 5 dias, 30°C e 5 % de catalisador; **C** – 10 dias, 40°C, 27,5 % de catalisador), com um aumento de 2000 vezes. 148
Figura 73: Micrografia dos catalisadores UGH gastos após os experimentos de biolixiviação, com aumento de 2000 vezes. Imagens **A** a **N** correspondem aos experimentos 1 a 14, de modo que: **A** – 50°C / 15 dias / 50% catalisador; **B** - 30°C / 15 dias / 50% catalisador; **C** - 50°C / 5 dias / 50% catalisador; **D** - 30°C / 5 dias / 50% catalisador; **E** - 50°C / 15 dias / 5% catalisador; **F** - 30°C / 15 dias / 5% catalisador; **G** - 50°C / 5 dias / 5% catalisador; **H** - 30°C / 5 dias / 5% catalisador; **I** a **N** – 40°C / 10 dias / 27,5% catalisador..... 149

Sumário

AGRADECIMENTOS v
RESUMO vi
ABSTRACT viii
LISTA DE ABREVIAÇÕES x
LISTA DE TABELAS xi
LISTA DE FIGURAS xiii
1. INTRODUÇÃO 22
2. OBJETIVO 24
2.1. Objetivo Geral 24
2.2. Objetivos Específicos 24
3. ESTRUTURAÇÃO 25
CAPÍTULO 1: Revisão Bibliográfica 27
1. Petróleo e Refino 27
1.1. Impurezas presentes no petróleo 29
1.2. Unidades de Hidrotratamento e Geradora de Hidrogênio 33
1.2.1. Hidtrotratamento 33
1.2.2. Unidade Geradora de Hidrogênio 35
1.2.3. Catalisadores HDT e UGH 36
2. Biolixiviação 38
3. Acidithiobacillus thiooxidans 42
4. Metais: Características e aplicações 44
4.1. Sódio e Potássio 45
4.2. Bário, Cálcio e Magnésio 46
4.3. Alumínio 47
4.4. Estanho 48
4.5. Arsênio 49
4.6. Metais do grupo d 49
CAPÍTULO 2: Prospecção Tecnológica 51
1. METODOLOGIA 51
1.1. Busca de artigos 51
1.2. Busca de patentes 52
1.3. Análise macro, meso e micro 52
2. RESULTADOS E DISCUSSÃO 53

2.1. Busca de artigos ... 53
2.1.1. Análise macro ... 54
2.1.2. Análise meso ... 57
2.1.3. Análise micro ... 59
2.2. Busca de patentes concedidas - BIOLIXIVIAÇÃO ... 66
2.2.1. Análise Macro ... 66
2.2.2. Análise Meso ... 70
2.2.3. Análise Micro ... 71
2.3. Patentes solicitadas – BIOLIXIVIAÇÃO ... 76
2.3.1. Análise Macro ... 76
2.3.2. Análise Meso ... 79
2.3.3. Análise Micro ... 80
3. CONSIDERAÇÕES PARCIAIS ... 85
CAPÍTULO 3: Ensaios preliminares ... 87
1. MATERIAIS E MÉTODOS ... 87
1.1. Microrganismo ... 87
1.2. Meios de cultura ... 87
1.3. Catalisador ... 88
1.4. Detalhamento experimental ... 91
1.4.1. Atividade de *A. thiooxidans* FG01 em diferentes condições de cultivo ... 91
1.4.2. Ação de soluções lixiviantes sobre catalisadores ... 93
1.4.3. Delineamento experimental ... 96
1.5. METODOLOGIA ANALÍTICA ... 96
1.5.1. Respirometria ... 96
1.5.2. pH ... 97
1.5.3. Tensão superficial ... 97
1.5.5. Quantificação de metais por Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivante (ICP/MS) ... 97
2. RESULTADOS E DISCUSSÃO ... 99
2.1. Atividade de *A. thiooxidans* sob diferentes fontes de enxofre ... 99
2.2. Atividade de *A. thiooxidans* em função da composição do meio de cultivo e da relação volume:área ... 102
2.3. Ação de soluções lixiviantes sobre os catalisadores HDT e UGH ... 106
3. CONSIDERAÇÕES PARCIAIS ... 111
CAPÍTULO 4: Avaliação da extração de metais de catalisador UGH gasto ... 112
1. MATERIAIS E MÉTODOS ... 112

1.1. Detalhamento Experimental 112
1.1.1. Produção de lixívia bacteriana 112
1.1.2. Delineamento experimental 113
1.1.3. Análise de metais 115
1.1.4. Tratamento dos dados 115
1.2. METODOLOGIA ANALÍTICA 116
1.2.1. Quantificação de metais em solução por Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivante (ICP/MS) 116
1.2.2. Observação e análise química da superfície do catalisador UGH por Microscopia Eletrônica de Varredura com Sistema de Energia Dispersiva (MEV/EDS) 117
2. RESULTADOS E DISCUSSÃO 119
2.1. Análise de metais dissolvidos na lixívia bacteriana 119
2.1.1. Alumínio 122
2.1.2. Arsênio 123
2.1.3. Bário 125
2.1.4. Cálcio 126
2.1.5. Cádmio 127
2.1.6. Cobalto 128
2.1.7. Níquel 129
2.1.8. Estanho 130
2.1.9. Cobre 131
2.1.10. Zinco 132
2.1.11. Sódio 133
2.1.12. Magnésio 134
2.1.13. Considerações parciais 135
2.2. Analise química da superfície do catalisador UGH gasto em função do ataque da lixívia bacteriana 136
2.2.1. Alumínio 139
2.2.2. Níquel 140
2.2.3. Cálcio 141
2.2.4. Potássio 142
2.2.5. Sódio 143
2.2.6. Magnésio 144
2.2.7. Considerações parciais 145
2.3. Análise da superfície do catalisador em Microscopia Eletrônica de Varredura 147

2.4. Análise Global 151
CONCLUSÕES 152
SUGESTÕES 153
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 154
APÊNDICE I 160
APÊNDICE II 164
APÊNDICE III 177
APÊNDICE IV 179

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é a principal fonte de energia do mundo (**Tabela 1**) e, devido a isto, influencia as relações políticas contemporâneas (BARROS, 2007). A partir disto, é possível verificar a necessidade do total domínio da utilização dos combustíveis fósseis para geração de energia, bem como o conhecimento de suas características. Apenas assim é possível o controle de todo o processo, visando otimizar a qualidade do produto final, a produtividade, bem como minimizar o impacto ambiental gerado pela atividade industrial em questão.

Tabela 1: Consumo final mundial de energia, distribuído pelas matrizes energéticas (BARROS, 2007).

Matriz energética	**Consumo mundial (%)**
Derivados de petróleo	42,2
Eletricidade	16,2
Gás natural	16,0
Energia renováveis	13,7
Carvão mineral	8,4
Outras	3,5

No passado, a busca desenfreada por obter a maior quantidade de materiais, a um baixo custo, acabou por gerar uma quantidade grande de resíduos industriais, nocivos ao meio ambiente. Em meados do século XX, o pensamento verde começou a ganhar popularidade, priorizando o desenvolvimento sustentável (FERREIRA, 2010).

O petróleo bruto contém uma carga de impurezas como compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, organometálicos (GAUTO, 2016). Do ponto de vista técnico e operacional das refinarias, é necessário reduzir os teores dos compostos indesejados que advém do petróleo bruto. Esta redução visa atender à legislação vigente, além do fato que esses compostos promovem corrosão de equipamentos e tubulações, bem como o esgotamento dos catalisadores empregados no processo de refino do petróleo (FERREIRA, 2010).

Em geral, as refinarias brasileiras utilizam processos de hidrotratamento (HDT) para retirada de impurezas do petróleo bruto. O tipo de hidrotratamento utilizado depende da substância a ser removida, podendo ser saturação de olefinas, hidrodesaromatização, hidrodessulfurização, hidrodesnitrogenação, hidrodesoxigenação, hidrodesmetalização e hidrocraqueamento.

Como explicitado por GAUTO (2016), todos as unidades de hidrotratamento necessitam da presença de H_2 para que as reações ocorram e o objetivo do processo seja alcançado. Levando isso em consideração, a Unidade Geradora de Hidrogênio (UGH) é essencial para o bom funcionamento da refinaria. Esta é responsável por produzir hidrogênio para utilização em diversas etapas do processo, incluindo o hidrotratamento (PEREIRA et al., 2017).

O HDT e a UGH necessitam de catalisadores para seu funcionamento. Os catalisadores $NiMo/Al_2O_3$ e $CoMo/Al_2O_3$ são os mais utilizados no processo de hidrotratamento (LIU et al., 2012). Já na Unidade Geradora de Hidrogênio, o catalisador Ni/Al_2O_3 é o principal tipo utilizado (PEÑA et al., 1996).

Os grupos metálicos presentes no petróleo são adsorvidos pelos catalisadores supracitados. Após atingir a vida útil, ocorre o envenenamento do catalisador, tendo sua atividade diminuída ou interrompida. Desta forma, o catalisador torna-se esgotado (ou gasto), ou seja, saturado de impurezas advindas do petróleo. A destinação final do catalisador, caso feita de maneira indevida, pode ocasionar danos ambientais (VYAS & TING, 2016).

Levando isto em consideração, é interessante a busca de estratégias para remoção e reutilização dos metais presentes nos catalisadores gastos do refino do petróleo. A partir disto, os ganhos do processo seriam aumentados, pela comercialização dos metais e, ainda, pela possibilidade de reutilização dos catalisadores. Neste contexto, o processo de biolixiviação pode ser considerado para remoção de metais adsorvidos em catalisador gasto. Esta técnica consiste na complexação dos metais por metabólitos microbianos, em meio ácido, ou, ainda, pela dissolução direta, devido à produção de ácidos inorgânicos. Os microrganismos envolvidos são bactérias quimioautotróficas e fungos heterotróficos (SRICHANDAN et al., 2014).

Trabalho anterior confirmou a possibilidade da utilização da biolixiviação para solubilização de metais presentes em catalisador gasto de hidrotratamento (FERREIRA, 2010). A partir disto, a proposta deste trabalho foi verificar a eficiência da técnica referida em catalisador gasto da UGH, apresentando características físico-químicas distintas daquele oriundo do processo de hitrotratamento. Os metais analisados neste trabalho foram Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Ni, Sn, Cu, Zn, Na, Mg, sendo que o As é considerado um semimetal. As aplicações e principais características destes elementos serão descritas mais adiante.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho teve o propósito de investigar a extração de elementos presentes em catalisador esgotado do refino de petróleo, por lixívia bacteriana. Para tal, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

2.2. Objetivos Específicos

2.2.1. Realizar a prospecção tecnológica do tema “Biolixiviação de metais de catalisadores do refino de petróleo (de hidrotratamento e da unidade geradora de hidrogênio)”, visando definir o perfil das publicações de artigos e da solicitação e concessão de patentes;

2.2.2. Definir as condições de cultivo para maximizar a atividade de *Acidithiobacillus thiooxidans* e produção de ácido sulfúrico, contemplando as variáveis: meio de cultura (T&K e 9K), relação volume-área de meio, fonte de enxofre (S° ou sulfeto presente no catalisador) e tempo de cultivo;

2.2.3. Avaliar a condução do processo de biolixiviação (frasco agitado/ coluna);

2.2.4. Comparar a extração de metais de catalisadores esgotados de Hidrotratamento (HDT) e da Unidade Geradora de Hidrogênio (UGH) pela solução lixiviante de *A. thiooxidans*;

2.2.5. Definir as condições ideais para extração dos metais Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Ni, Sn, Cu, Zn, Na, Mg, avaliando as variáveis: concentração de catalisador, temperatura e tempo de exposição à solução lixiviante.

3. ESTRUTURAÇÃO

Visando melhorar o entendimento e a fluidez da leitura, este trabalho está organizado da seguinte forma:

O **Capítulo 1** abordará o material teórico envolvido na elaboração desta pesquisa, resultando em revisão bibliográfica acerca dos assuntos aqui abordados.

O **Capítulo 2** trará os resultados relativos à prospecção tecnológica realizada sobre o tema proposto “Biolixiviação de metais de catalisador HDT e UGH do refino de petróleo”. Esta etapa do trabalho se fez necessária para analisar, qualitativa e quantitativamente, as pesquisas realizadas sobre o tema, no Brasil e no mundo.

O **Capítulo 3** dirá respeito à fase inicial do trabalho, com ensaios preliminares para definição das condições utilizadas na etapa de delineamento experimental. Esta fase da pesquisa objetivou avaliar as condições de cultivo de *Acidithiobacillus thiooxidans*, definir o catalisador utilizado na etapa de delineamento experimental, bem como a condução do processo de biolixiviação aplicado.

O **Capítulo 4** apresentará o desenvolvimento da etapa que envolveu o delineamento experimental proposto, visando definir as melhores condições, testadas em laboratório, para a biolixiviação de metais de catalisador esgotado do refino de petróleo.

CAPÍTULO 1: Revisão Bibliográfica

1. Petróleo e Refino

O petróleo é um combustível fóssil, formado a partir da decomposição anaeróbia de matéria orgânica, depositada em bacias sedimentares, sob temperatura e pressão elevadas, ao longo do tempo geológico.

O petróleo bruto é constituído por 50 a 90 % de hidrocarbonetos. As moléculas menores, de 1 a 4 carbonos, constituem a fração gasosa. Moléculas intermediárias, de 4 a 10 carbonos, formam a gasolina. Moléculas maiores, com até 50 carbonos, formam combustíveis leves e óleos lubrificantes. Existem, ainda, moléculas maiores, com centenas de carbonos, que formam os combustíveis pesados, ceras e asfalto (CEPA, 2013). Portanto, o petróleo é constituído por milhares de componentes que ocorrem nos estados sólido, líquido e gasoso.

Em termos elementares, o petróleo líquido, ou óleo cru, é constituído, em média, por: carbono (83 a 87%); hidrogênio (10 a 15%); enxofre (até 4%), representado por sulfetos de hidrogênio e metálicos, dissulfetos, enxofre elementar; oxigênio (até 2%), encontrado em compostos como o dióxido de carbono, fenóis, cetonas e ácidos carboxílicos; nitrogênio (até 2%), presente em compostos básicos com grupos amina; metais (até 1%), como níquel, vanádio, cobre, arsênio e ferro; e sais minerais (até 1%), como cloreto de sódio, cloreto de magnésio e cloreto de cálcio (FARIAS, 2008). A composição química do petróleo, no entanto, varia de acordo com as condições geológicas nas quais se formou.

O refino do petróleo consiste na utilização de destiladores industriais, que separam as diversas frações de hidrocarbonetos. No entanto, a legislação vigente exige que o processamento do petróleo seja feito de modo a causar o menor impacto ambiental possível. É necessário, além disso, que a produtividade do processo seja elevada. Como exemplos de resíduos

normalmente gerados neste ramo industrial, têm-se lamas, catalisadores esgotados, cinzas de incineradores e borras de filtração (MARIANO, 2001). Os tratamentos disponíveis para remediação destes resíduos são incineração, neutralização, fixação química e disposição em aterros sanitários (FERREIRA, 2010).

O processo de refinamento do petróleo é constituído, basicamente, por três etapas (PETROBRAS, 2017; SZKLO & ULLER, 2008):

- Separação (física) → processo no qual ocorre a separação dos derivados, onde o petróleo é submetido a elevadas temperaturas, ocorrendo vaporização dos compostos. Estes podem ser separados pela diferença de seus pontos de ebulição, por meio da destilação, por exemplo. Cada fração é coletada, na torre de destilação, que posteriormente originará subprodutos.
- Conversão (química) → é o processo que transforma as frações mais pesadas e de menor valor do petróleo (olefinas) em moléculas menores, originando derivados mais nobres, como a produção de gasolina, por exemplo.
- Tratamentos → são os diversos processos responsáveis por adequar o produto às exigências do mercado, por meio da remoção de compostos sulfurados e metálicos, por exemplo. O principal processo de tratamento presente em refinarias é o de hidrotratamento, que utiliza H_2 para remoção de impurezas.
- Processos auxiliares → responsáveis pela produção de substâncias fundamentais para a manutenção da eficiência do refino, bem como a auto alimentação do processo. A Unidade Geradora de Hidrogênio é um exemplo de processo auxiliar na refinaria, responsável pela produção de H_2 para utilização em outras etapas, como no hidrotratamento.

A **Figura 1** mostra um esquema geral dos processos que ocorrem na refinaria de petróleo, direcionada para produção de combustíveis aromáticos, onde é possível observar em qual etapa do processo encontram-se inseridos o hidrotratamento e a geração de hidrogênio.

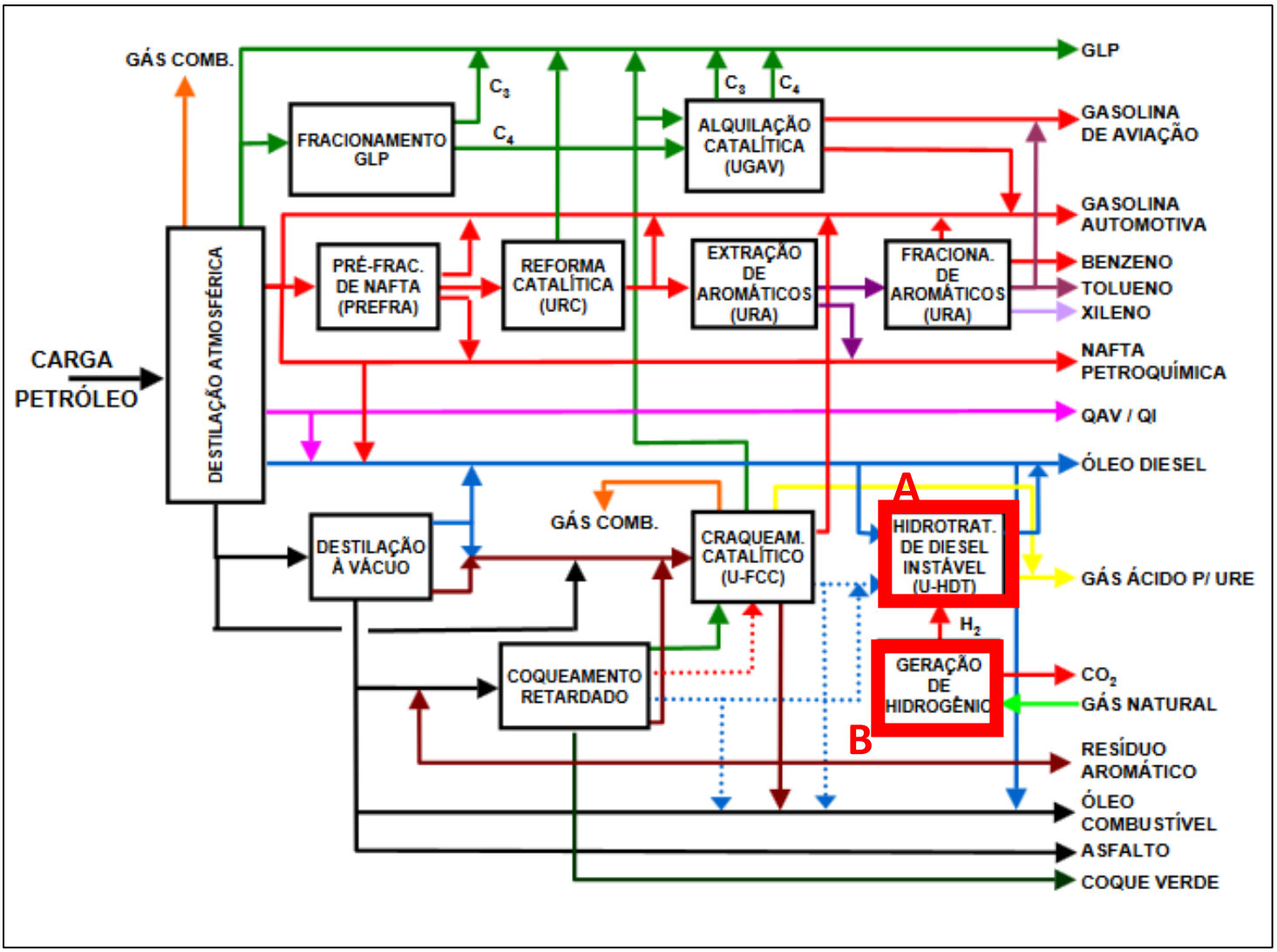


Figura 1: Esquema de refino orientado para produção de combustíveis aromáticos (**A** - hidrotratamento / **B** - Unidade geradora de hidrogênio) (SZKLO & ULLER, 2008).

1.1. Impurezas presentes no petróleo

As impurezas presentes no petróleo consistem em compostos que influenciam na adequação dos produtos às exigências do mercado, bem como causam problemas em equipamentos do processo de refino. Neste contexto, é possível citar os compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados,

organometálicos e oleofóbicos, que serão brevemente descritos a seguir, segundo SZKLO & ULLER (2008).

- **Sulfurados**

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante no petróleo cru e pode ocorrer nas formas de sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, ácido sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e enxofre elementar (forma mais rara) (**Figura 2**). Estes compostos estão presentes em todos os tipos de óleos crus, nas formas orgânica e inorgânica. Os compostos sulfurados orgânicos são instáveis, termicamente, e são convertidos por craqueamento em hidrocarbonetos mais leves, H_2S e mercaptanos.

Os compostos sulfurados são indesejáveis, durante o processo de refino, uma vez que aumentam a estabilidade das emulsões e, consequentemente, a polaridade dos óleos. Além disso, provocam problemas associados à corrosão e à contaminação de catalisadores. Quando presentes nos produtos finais, alteram sua qualidade, por conta da emissão de gás SOx para a atmosfera.

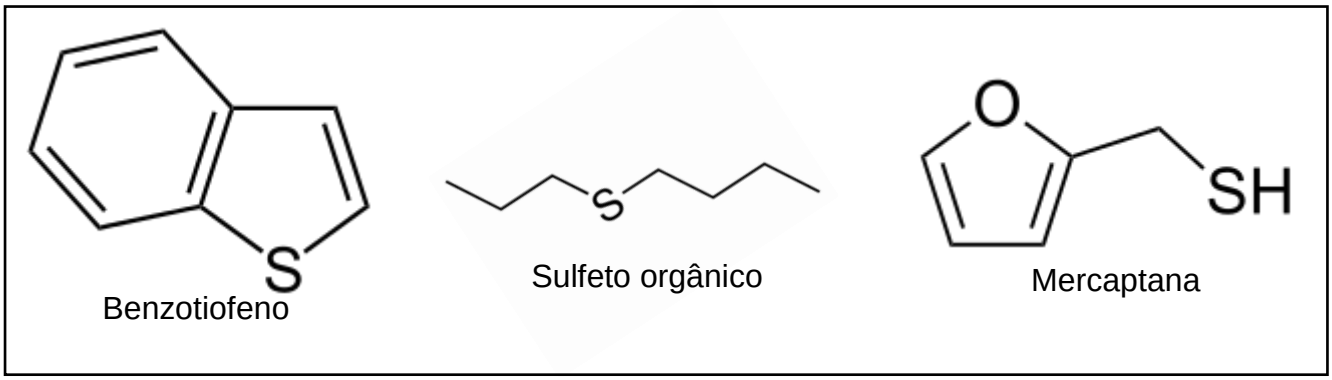


Figura 2: Exemplos de compostos sulfurados presentes no petróleo.

- **Nitrogenados**

Os compostos nitrogenados estão presentes no petróleo cru, quase que em sua totalidade, sob formas orgânicas, tais como piridinas, quinolinas, pirróis, compostos policíclicos associados ao oxigênio, enxofre, metais etc. (**Figura 3**).

Estas substâncias devem ser retiradas do petróleo, uma vez que são termicamente estáveis, aumentam a capacidade do óleo para retenção de água em emulsão e tornam os produtos do refino instáveis, formando gomas. Além disso, compostos nitrogenados provocam o envenenamento de catalisadores, interferindo nos processos de conversão.

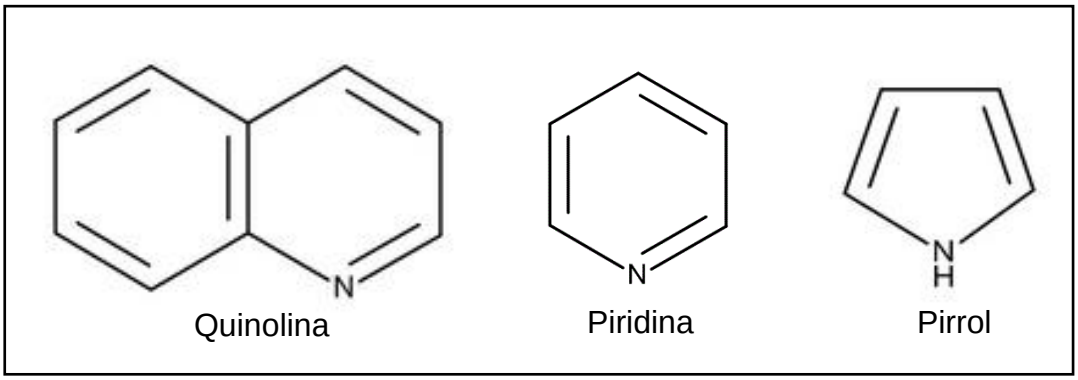


Figura 3: Exemplos de compostos nitrogenados presentes no petróleo.

- **Oxigenados**

Assim como os nitrogenados, os compostos oxigenados se apresentam no petróleo sob formas orgânicas, tais como ácidos carboxílicos, ácidos naftênicos, fenóis, cresóis, ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos (**Figura 4**). De maneira geral, estas substâncias tendem a se concentrar nas frações mais pesadas do petróleo, sendo responsáveis pela sua acidez, corrosividade e odor. Estas características provoca danos em equipamentos e tubulações.

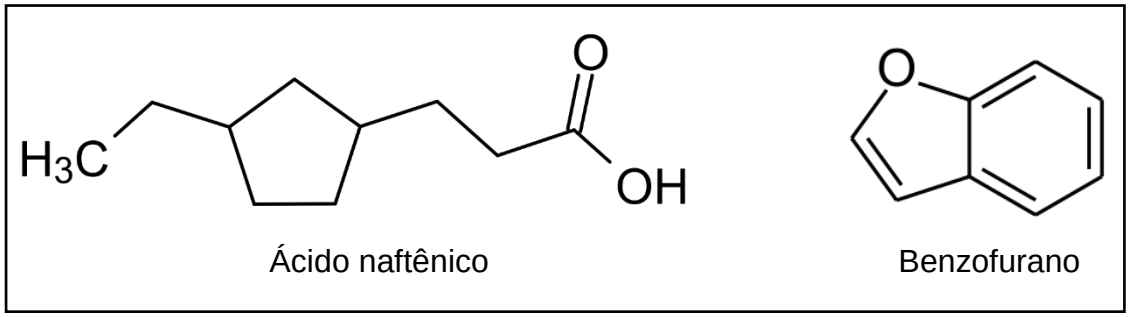


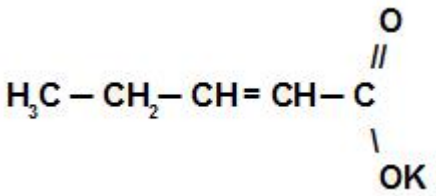
Figura 4: Exemplos de compostos oxigenados presentes no petróleo.

- **Organometálicos**

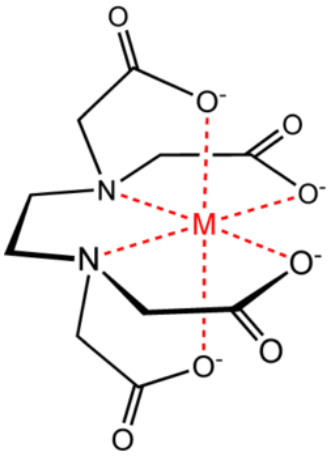
Compostos metálicos podem estar presentes no petróleo sob duas formas: sais orgânicos dissolvidos na água emulsionada com petróleo e compostos complexos orgânicos (**Figura 5**). Os sais são facilmente retirados pelo processo de dessalgação. Os complexos demandam o processo de hidrotratamento para sua remoção.

Os principais metais que interferem na qualidade do petróleo são Fe, Zn, Cu, Pb, Co, Ar, Mn, Hg, Cr, Na, Ni e V, tendo, os dois últimos, maior incidência. Estes metais provocam o envenenamento de catalisadores.

A constituição metálica do petróleo depende, diretamente, do local onde ele foi extraído. Isto se dá pela composição das rochas e, consequentemente, pelos processos geoquímicos que resultaram na formação do petróleo, ao longo do tempo geológico (LACERDA & MARINS, 2006).



Sal orgânico



Complexo organometálico

Figura 5: Exemplos de compostos organometálicos.

- **Oleofóbicos (água e sedimentos)**

Este grupo de impurezas é constituído por águas, sais (brometos, iodetos, sulfetos, cloretos etc.), argilas, areias, sedimentos (como sólidos provenientes da corrosão de equipamentos). Estas substâncias diminuem a qualidade dos produtos finais.

Como foi possível perceber, todas as impurezas mencionadas provocam danos durante o processo de refino do petróleo e/ou diminuem a qualidade do produto final. No entanto, neste trabalho, serão considerados, apenas, os compostos metálicos, em vista do objetivo principal desta pesquisa.

1.2. Unidades de Hidrotratamento e Geradora de Hidrogênio

A qualidade dos produtos derivados do petróleo está relacionada à composição do óleo cru. O teor de contaminantes é um aspecto importante a ser avaliado para definição das unidades presentes na planta de refino, bem como o mercado alvo para os possíveis produtos gerados (GAUTO, 2016).

Dentre os diversas unidades operacionais presentes no refino do petróleo, é possível citar o Hidrotratamento e a Unidade Geradora de Hidrogênio. Ambas são fundamentais para a eficiência da refinação, uma vez que as impurezas advindas do petróleo devem ser removidas e, para tal, torna-se necessária a produção de H_2. Para o devido funcionamento destes processos, é fundamental a utilização de catalisadores.

1.2.1. Hidtrotratamento

As unidades de hidrotratamento (HDT) passaram a ter grande importância nas plantas de refino, devido à crescente necessidade de geração de combustíveis “mais limpos”. Trata-se do tratamento, com H_2, de correntes de hidrocarbonetos, para remoção de contaminantes e/ou estabilização. As finalidades do HDT são a redução do teor de enxofre, saturação de hidrocarbonetos olefínicos (estabilização, com menor formação de gomas) e aromáticos (aumento do número de cetano do diesel), remoção de compostos nitrogenados, oxigenados e metálicos (GAUTO, 2016).

A **Tabela 2** mostra as principais reações dos processos de HDT, considerando o tipo de carga e o objetivo do tratamento.

Tabela 2: Principais reações que ocorrem no processo de hidrotratamento (GAUTO, 2016).

Tipo de HDT	**Reação desejada**
Saturação de olefinas	Olefinas + H_2 → alcano
Hidrodesaromatização	Aromático + H_2 → naftênicos
Hidrodessulfurização	Comp. Sulfurados + H_2 → hidrocarboneto + H_2S
Hidrodesnitrogenação	Comp. Nitrogenados + H_2 → hidrocarboneto + NH_3
Hidrodesoxigenação	Comp. Oxigenados + H_2 → hidrocarboneto + H_2O
Hidrodesmetalização	Comp. Organometálicos + H_2 → hidrocarbonetos + sulfetos metálicos
Hidrocraqueamento	Hidrocarbonetos pesados + H_2 → hidrocarbonetos de menor massa molecular

No geral, os processos de hidrotratamento são constituídos por duas etapas. A primeira consiste na hidrogenização de compostos de óleo termicamente instáveis, utilizando baixa temperatura (270°C a 136 atm). A segunda etapa envolve a hidrogenação catalítica, sob alta temperatura (400°C a 136 atm). Catalisadores sulfurados de $NiMo/Al_2O_3$ e $CoMo/Al_2O_3$ podem ser utilizados em ambas as etapas (PSTROWSKA et al., 2014).

O hidroprocessamento pode gerar um óleo refinado com menos de 1 % de oxigênio. Além disso, a acidez e a quantidade de água, presente no petróleo, também são diminuídas. Há, ainda, a conversão de 20-30% de átomos de carbono em hidrocarbonetos gasosos, o que diminui, consequentemente, a quantidade de compostos oleosos instáveis, gerados ao final do processo de refino (PSTROWSKA et al., 2014).

Os produtos desta etapa são um gás ácido e uma água amoniacal, que são removidos da fração oleosa. O processo, no geral, é eficientemente aplicado para remoção de contaminantes de frações mais pesadas (CAMARGO, 2017). Caso haja necessidade, o óleo hidrogenado, oriundo do hidrotratamento, pode passar pelo processo de hidrocraqueamento, para separação das frações de gasolina e diesel (FRENCH et al., 2014).

1.2.2. Unidade Geradora de Hidrogênio

Como foi possível observar no item anterior, em uma refinaria de petróleo, torna-se imprescindível que haja uma etapa de geração de hidrogênio, visando a autoalimentação do sistema, diminuindo custos. Neste sentido, a Unidade Geradora de Hidrogênio (UGH) é um dos processos auxiliares produtores de insumos, que não hidrocarbonetos para serem vendidos, mas são fundamentais para que o refino ocorra devidamente.

A UGH opera segundo reações de oxidação parcial das frações pesadas ou de reforma das frações leves com vapor d'água. Nesta última, os hidrocarbonetos são rearranjados, na presença de vapor e catalisadores, produzindo o gás de síntese (CO e H_2), conforme a reação global (GAUTO, 2016):

$$C_nH_m + 2nH_2O \leftrightarrow 2CO + mH_2 \qquad (1)$$

Para que a reação ocorra, são necessárias temperaturas elevadas (700-1000°C). Isto se dá devido à natureza endotérmica da reação, necessitando de grande quantidade de calor para deslocar o equilíbrio da reação e possibilitar a formação de produto (H_2 e CO) (NAHAR et al., 2017).

Uma alternativa para o *input* de calor no sistema, é a utilização de oxidação parcial de hidrocarbonetos, segundo a reação global (CLIFTON-BROWN et al., 2004):

$$C_nH_m + (n/2)O_2 \leftrightarrow nCO + (m/2)H_2 \qquad (2)$$

Neste processo, é necessária a regulação da taxa O_2/C, uma vez que a oxidação completa pode ocasionar reações exotérmicas, formando *hot spots* no leito do reator e, consequentemente, coque na superfície do catalisador, impedindo sua devida funcionalidade (ALVES et al., 2013).

A UGH é fundamental para o funcionamento das unidades de hidrotratamento, uma vez que produz gás hidrogênio com elevada pureza, a partir, principalmente, de gás natural e vapor d'água. O H_2 produzido é

combinado com o hidrocarboneto aquecido, onde são retirados os contaminantes do petróleo, como compostos sulfurados e metais, em processos de hitrotratamento (PEREIRA et al., 2017).

1.2.3. Catalisadores HDT e UGH

Catalisadores do tipo $NiMo/Al_2O_3$ e $CoMo/Al_2O_3$ são comumente utilizados no hidrotratamento do petróleo. Uma condição para o bom funcionamento desta etapa é a necessidade de componentes de enxofre no meio reacional, como H_2S. Sem ele, a extração de metais do petróleo, por exemplo, seria um processo de alto custo e não aplicável em escala industrial (LIU et al., 2012). Produtos líquidos indesejáveis são formados durante o processo de hidrotratamento quando há baixa concentração de compostos sulfurados (PSTROWSKA et al., 2014).

A vida útil dos catalisadores de hidrotratamento varia de 1 a 3 anos. Durante este período, o catalisador é saturado por elementos, tais como Fe, As, Si, C, entre outros (AFONSO et al., 1997), além dos metais que fazem parte de sua composição. Levando em consideração o caráter ácido dos catalisadores HDT (H_2S, em presença de oxigênio, extraído do petróleo após o hidroprocessamento, gera elevadas concentrações de H_2SO_4) e sua elevada concentração de metais, é possível que sejam promissores para a utilização em processos de biolixiviação, com microrganismos acidofílicos (FERREIRA, 2010). Esta técnica poderia ser empregada para a remoção e reutilização de metais, bem como recuperação dos catalisadores. Com isso, além de diminuição dos gastos durante o processo industrial, haveria um considerável ganho ambiental.

Em Unidades de Geração de Hidrogênio (UGH), catalisadores do tipo Ni/Al_2O_3 são comumente utilizados, sob temperaturas elevadas (700-1000°C, 15-30 atm) (PEÑA et al., 1996). Por esta razão, é comum que ocorra a remoção de metais durante o processo.

Segundo a reação de síntese (Equação 1), é possível observar que há possibilidade de formação de íons carbonato/bicarbonato durante a etapa de geração de hidrogênio. Este íon, por sua vez, tem caráter alcalinizante, fazendo

com que possa ocorrer formação de precipitados metálicos. Além disso, o processo de oxidação incompleta, para geração de H_2 (Equação 2), pode gerar óxidos com tendência a solubilização em pH alcalino (SRICHANDAN et al., 2014).

Sendo assim, catalisadores do processo de geração de hidrogênio podem apresentar elevada viabilidade para utilização em processos de lixiviação, uma vez que, é possível a formação de precipitados metálicos em função do pH alcalino do meio reacional. A precipitação facilitaria a remoção de metais do catalisador, sem a necessidade de prévio processo de solubilização. O pH, por outro lado, pode ser um fator limitante para o crescimento de microrganismos acidófilos, produtores de ácidos inorgânicos, indicando uma possível necessidade de utilização da biolixiviação em duas etapas.

A **Figura 6** mostra um esquema da estrutura macro de um catalisador que utiliza alumina como suporte. Os pontos em vermelho representam os sítios ativos do catalisador, onde ocorre a remoção das impurezas do petróleo. Tais sítios ativos são constituídos de formas metálicas, principalmente Ni, Co, Mo (MAGEE & DOLBEAR, 1998).

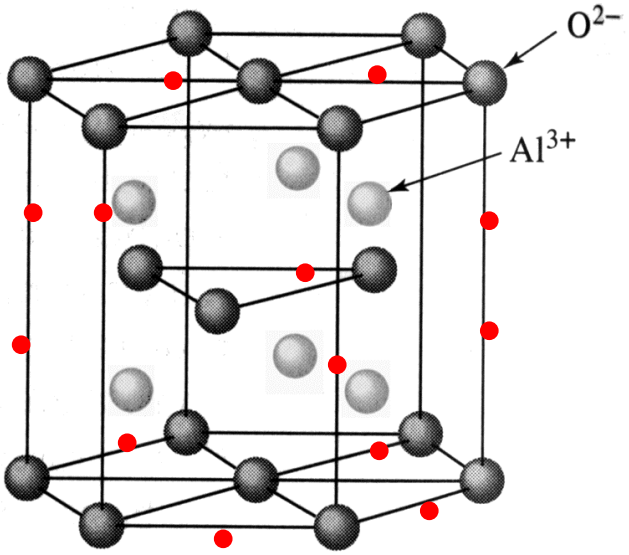


Figura 6: Estrutura esquemática de um catalisador utilizando alumina como suporte (Adaptado de https://chemistry.stackexchange.com/questions/9730/why-dont-molecules-of-ionic-compounds-existacho (acesso em 2017)).

A **Figura 7** mostra um esquema da estrutura dos poros de um catalisador. É possível observar que existem sítios ativos próximos à superfície do

catalisador e em sua porção mais interna. Esta zonação pode interferir no processo de remoção e solubilização de metais por meio de biolixiviação (MAGEE & DOLBEAR, 1998).

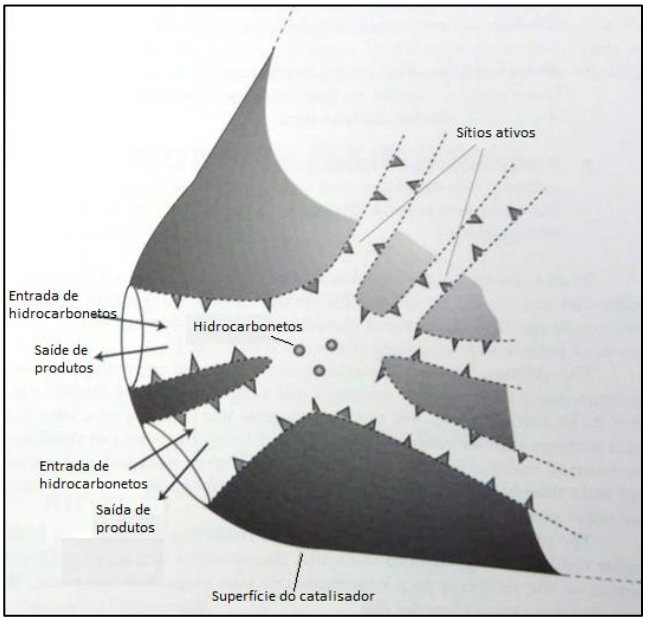


Figura 7: Estrutura do poro de um catalisador (Adaptado de MAGEE & DOLBEAR, 1998)

2. Biolixiviação

O processo de lixiviação baseia-se na extração de metais presentes em componentes sólidos, por meio de dissolução em um líquido (HOUSE, 1992). Esta definição é utilizada para extração ou solubilização de constituintes químicos de uma rocha, mineral, depósito sedimentar, solo, materiais residuais, entre outros, a partir da ação de um fluido lixiviante (WINGE, 2006). Este pode ser ácidos orgânicos, ácidos inorgânicos, bases, soluções amoniacais. Os ácidos inorgânicos tem sido os mais empregados no processo, principalmente HCl, HNO_3 e H_2SO_4 (OLIVEIRA, 2009).

A lixiviação microbiana, ou biolixiviação, é uma técnica biotecnológica que consiste na mobilização de metais, a partir de ação microbiana. O processo é baseado na habilidade de microrganismos em transformar compostos sólidos, via produção de ácidos orgânicos ou inorgânicos, resultando na solubilização, extração e recuperação de compostos elementares. Ácidos orgânicos e

metabólitos celulares, complexam ou adsorvem os íons metálicos da matriz sólida (suporte, no caso de catalisadores), formando compostos solúveis. Ácidos inorgânicos também apresentam a capacidade de solubilizar íons metálicos, pela ação de íons hidrogênio (AMARI et al., 2011). Além disso, o microrganismo pode agir diretamente sobre a matriz sólida, devido a oxidação metálica pela ação de Fe^{3+}, produzido por *Acidithiobacillus ferroxidans*, por exemplo (OLIVEIRA, 9009)

A biolixiviação é um processo que ocorre por vias biológicas, sendo considerado simples, barato e ambientalmente amigável para remoção de metais de catalisadores gastos do refino de petróleo, quando comparado ao processo de lixiviação química. Além disso, a eficiência na remoção de metais é equivalente em ambos os processos, tendo sido relatados ganhos no método biológico (AMARI et al., 2011).

No entanto, alguns parâmetros devem ser considerados, a fim de avaliar ou controlar a eficiência da biolixiviação, tais como (FERREIRA, 2010 & MAGEE & DOLBEAR, 1998):

- Características do catalisador → aspectos como composição, tamanho da partícula, área de superfície, porosidade e concentração de sólidos podem interferir na ação microbiana. A composição pode ter efeito sobre o pH da lixívia, afetando o crescimento de microrganismos, no geral, acidofílicos. O tamanho da partícula pode influenciar no número de sítios ativos do catalisador, em função da área de superfície, onde partículas menores apresentam maior número de sítios ativos. A porosidade tem ação na penetração da lixívia no interior do catalisador, aumentando a eficiência da remoção. A concentração de sólidos pode prejudicar o ataque microbiano aos metais de interesse, por impedimento físico.

- Disponibilidade de O_2 e CO_2 → os microrganismos lixiviantes são aeróbicos, por isso a necessidade de O_2 no processo. Os microrganismos quimioautotróficos, principalmente bactérias do gênero *Acidithiobacillus sp*., utilizam carbono inorgânico para síntese de estruturas celulares.

- Nutrientes → os microrganismos envolvidos no processo de biolixiviação, no geral, possuem poucas exigências nutricionais, desenvolvendo suas

atividades metabólicas sob baixas concentrações de nitrogênio, potássio, fósforo, enxofre, magnésio, cálcio, cloro. Estes elementos podem estar presentes no próprio catalisador submetido à biolixiviação.

- Concentração celular → este parâmetro é fundamental para aplicação da biolixiviação concomitante ao crescimento celular (uma etapa). Este define a eficiência do ataque microbiano ao suporte sólido, direta ou indiretamente (por meio de metabólitos). No caso do processo realizado em duas etapas, ou seja, crescimento celular anterior à biolixiviação, a densidade celular definirá o melhor tempo para produção de metabólitos responsáveis pela lixiviação.

- Temperatura e pH → estes parâmetros estão relacionados aos microrganismos utilizados no processo, sendo possível o trabalho em diferentes faixas de temperatura e pH. É necessário, portanto, o conhecimento das exigências do microrganismo lixiviante.

- Fonte de enxofre → o enxofre elementar pode estar depositado sobre os sítios ativos do catalisador, em decorrência das características do petróleo bruto. Além disso, *Acithiobacillus thiooxidans*, por exemplo, utilizam o enxofre como fonte de energia para suas atividades metabólicas, sendo a presença desse elemento fundamental para utilização desta bactéria.

BHATTI (2015) sugeriu que o processo de biolixiviação utilizando bactérias oxidantes de enxofre e ferro, mesofílicas e termofílicas moderadas não necessitam de suplementação de N e P na constituição do meio de cultura, sendo o rejeito de xisto preto (rocha sedimentar que produz combustível, sob altas temperaturas) suficiente para as exigências nutricionais dos grupos bacterianos mencionados. O mesmo autor concluiu que a temperatura e a concentração de ácido foram os principais parâmetros interferentes no processo de biolixiviação.

RASTEGAR et al. (2015) assumiram que, para extração de metais em cinzas da queima de óleo, os parâmetros que devem ser controlados são concentração de resíduo, pH, concentração do inóculo, concentração de Fe^{2+}

(*Acidithiobacillus ferrooxidans*). As extrações de V, Ni e Cu foram maiores que 80 %, valores estes superiores aos obtidos com a lixiviação química. Além disso, o resíduo biolixiviado pode ser utilizado em outros processos industriais ou ser descartado seguramente, com baixos danos ambientais.

AKINCI & GUVEN (2011) concluíram que *Acidithiobacillus thiooxidans* foi mais efetiva na biolixiviação de metais em sedimentos contaminados, nas condições laboratoriais testadas (meio de cultura 9K, 30°C, 170 rpm, 1 % S°), quando comparada a *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Uma cultura mista de *A. thiooxidans* e *A. ferrooxidans* foi hábil em oxidar, rapidamente o enxofre, com crescimento celular abundante no meio de cultura. A eficiência de extração apresentou a ordem decrescente Zn>Cu>Cr>Pb.

PRADHAN et al. (2010) utilizaram *A. thiooxidans* e *A. ferrooxidans* para biolixiviação de catalisador do refino de petróleo. Ambas as cepas apresentaram elevada extração de Ni e V. Com o aumento da concentração de polpa, houve a diminuição da dissolução de metais por *A. ferrooxidans* e o aumento na dissolução por *A. thiooxidans*. Esta diferença foi relacionada à maior concentração de ácido produzido pela cepa oxidante de enxofre. Além disso, os parâmetros tamanho da partícula do resíduo e a temperatura reacional tiveram efeitos similares em ambas as cepas.

PATHAK et al. (2014) utilizaram *A. thiooxidans* para solubilização de metais de catalisador gasto do refino de petróleo. Neste estudo, foram constatados extração similar de metais por meio de biolixiviação e lixiviação química, com valores significativamente mais altos no processo em duas etapas, (crescimento bacteriano em separado), para produção de lixívia ácida (Al, 24,6 %; Ni, 87,5 %; V, 64,2 %; Mo, 56,1 %). Após o processo de biolixiviação, foi constatado, ainda, que a maioria dos metais remanescentes no catalisador gasto estavam presentes na fração residual, possibilitando o descarte mais seguro do rejeito.

FERREIRA et al. (2015) constataram que a extração de metais de catalisador da etapa de hidrodessulfurização foi equivalente utilizando ácido sulfúrico comercial ou solução lixiviante de *A. thiooxidans* FG01. As porcentagens de extração utilizando a lixívia bacteriana foram 28% Al, 46% Mo

e 25% V. FERREIRA et al. (2017) obtiveram tendência semelhante na quantificação de metais na superfície do catalisador, por MEV/EDS.

O processo de biolixiviação, portanto, é uma alternativa econômica e ambientalmente viável para recuperação de metais em catalisadores gastos do refino de petróleo. Isto se dá devido à baixa exigência nutricional de alguns dos microrganismos envolvidos, em consequência das características dos resíduos utilizados. Além disso, a lixiviação biológica apresenta resultados equivalentes ou superiores aos obtidos com a lixiviação química.

3. ***Acidithiobacillus thiooxidans***

A. thiooxidans é uma bactéria Gram negativa, com formato bastonete, com capacidade de locomoção por meio de flagelo, com metabolismo aeróbico, acidofílico, mesofílico e quimioautotrófico. Comumente cultivada em sistema sob agitação, com enxofre elementar ou sulfeto como fonte de energia e CO_2 como fonte de carbono para síntese metabólica. Possui uma exigência nutricional relativamente simples, com cultivo, principalmente, nos meios 9K e T&K (FERREIRA et al., 2017; SRICHANDAN et al., 2014; PRADHAN et al., 2010; MISHRA, et al., 2007).

Segundo VALDÉZ (2008), *A. thiooxidans* fixa CO_2 por meio do ciclo de Calvin-Benson (ou ciclo das pentoses), e sintetiza moléculas orgânicas para utilização em suas atividades metabólicas. Possui, ainda, o ciclo dos Ácidos tricarboxílicos (TCA ou ciclo de Krebs) incompleto, cujo produto é o alfa-cetoglutarato, oxidando enxofre como fonte energética, por meio da enzima sulfito oxidase. Além disso, a bactéria em questão apresenta considerável tolerância a ambientes com elevada concentração de metais pesados, por possuir ATPases tipo P e caperons, clássicos de organismos resistentes a Cu. As ATPases tipo P funcionam como bomba de cátions, atuando por processo ativo, impedindo concentrações tóxicas de metais no interior da célula. Os caperons (ou chaperonas) funcionam como um mecanismo de defesa contra saturação de proteínas, sob condições adversas, inferindo resistência à célula (MEYER & SILVA, 1999).

*A. thiooxi*dans tem a capacidade de produzir ácido sulfúrico, a partir da oxidação de enxofre elementar ou sulfeto, na presença de oxigênio e água. Além disso, o biossurfactante é um metabólito produzido pela bactéria (GARCIA Jr., 1991) que auxilia no processo de oxidação do S° (apolar) e, provavelmente, no processo de dissolução metálica, em suportes apolares. BEEBE & UMBREIT (1971) relataram a produção de três diferentes fosfolipídios por *A. thiooxidans*, tendo S° como única fonte de energia. O agente tensoativo encontrado em maior proporção foi fosfaditilglicerol.

Outro aspecto importante do metabolismo celular de *A. thiooxidans*, é a produção de glutamato. Este metabólito controla a acidificação do citoplasma celular, devido à formação de bicarbonato a partir da oxidação do glutamato. Este é o principal mecanismo que infere acidofilia a este grupo microbiano (LATORRE et al., 2016). Um esquema simplificado do metabolismo e ação de *A. thiooxidans* no processo de biolixiviação pode ser observado na **Figura 8**.

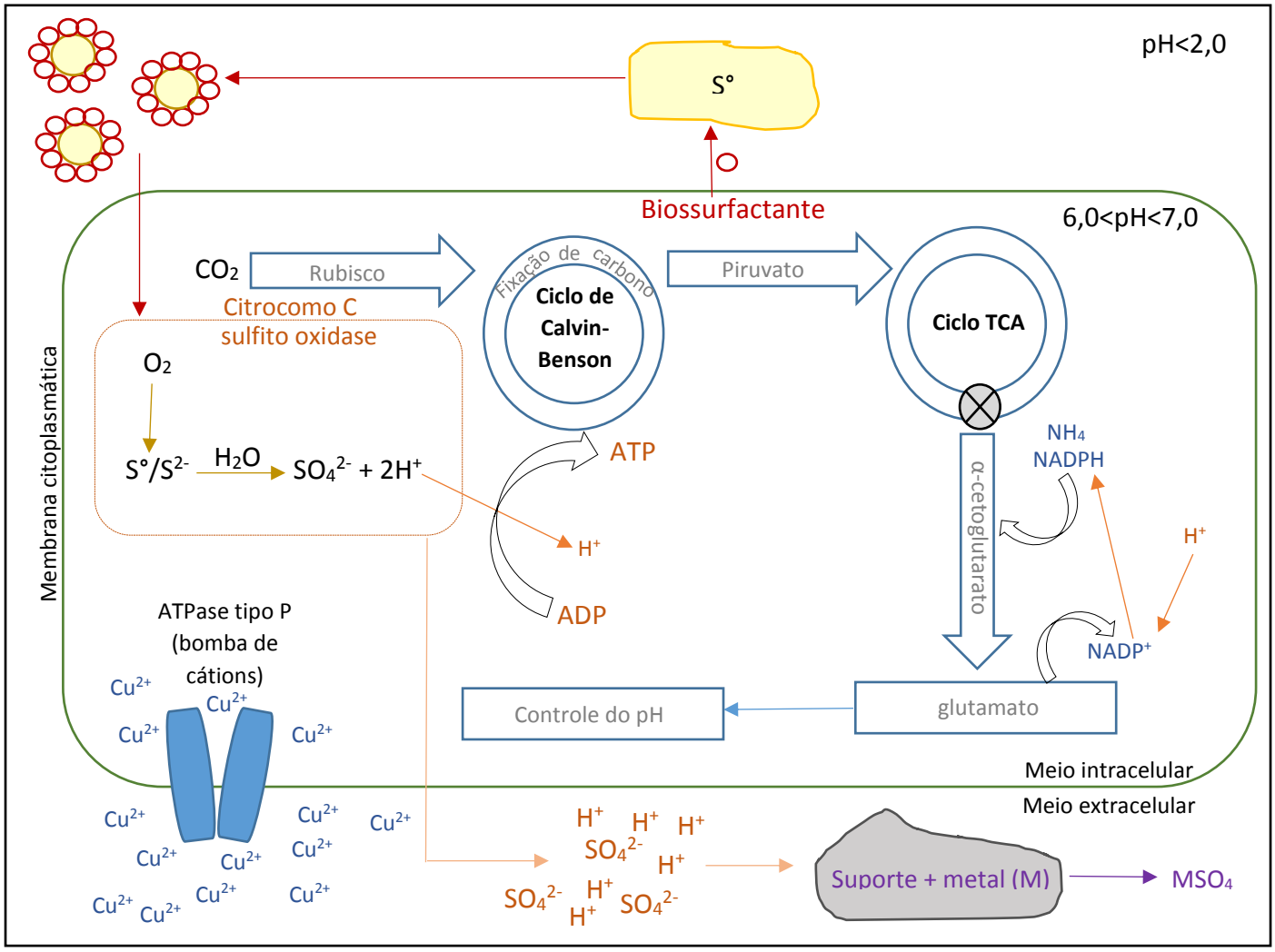


Figura 8: Esquema simplificado do metabolismo celular de *A. thiooxidans* (Adaptado de FERREIRA et al., 2017; LATORRE et al., 2016; SRICHANDAN et al., 2014; PRADHAN et al., 2010; MISHRA, et al., 2007; VALDÉZ, 2008; GARCIA Jr., 1991).

4. ***Metais: Características e aplicações***

A seguir, serão citadas características e aplicações de alguns metais. Este levantamento foi realizado com base em leitura de SHRIVER & ATKINS (2008), salvo quando for citada outra fonte bibliográfica.

4.1. Sódio e Potássio

O sódio ocorre nos lagos salgados e na água do mar e compõe 2,6% da massa da biosfera. O potássio ocorre naturalmente como potassa (KOH). Industrialmente, o sódio é obtido por meio do processo de Down que consiste na eletrólise do cloreto de sódio fundido (I). O potássio é obtido por meio do aquecimento de uma mistura de sódio e cloreto de potássio (II):

(I) $2\ NaCl_{(l)} \rightarrow 2\ Na_{(l)} + Cl_{2(g)}$

(II) $Na_{(l)} + KCl_{(l)} \rightarrow NaCl_{(l)} + K_{(g)}$

Os compostos com elementos do grupo 1 mais usados, comercialmente, são o cloreto de sódio e o hidróxido de sódio. Os principais usos do NaCl são para retirada de gelo das rodovias e na produção de NaOH nas indústrias cloro-álcali, para fabricação de sabão, papel e tecidos.

O hidróxido de potássio é utilizado na indústria de sabão, para fabricar sabões líquidos “macios”. O cloreto e o sulfato de potássio são utilizados como fertilizantes. O nitrato e o clorato são usados em fogos de artifícios.

Carbonatos e hidróxidos de elementos do grupo 1 são solúveis em água, permanecendo em sua forma ionizada. Os carbonatos, por sua vez, quando aquecidos, formam óxidos. De forma análoga, todos os haletos são solúveis em água, como os cloretos. A reação do sódio e do potássio com o oxigênio resulta em peróxidos que, em contato com a água, formam hidróxidos.

O bicarbonato de sódio é menos solúvel que o carbonato, o que favorece seu uso em extintores de incêndio. O bicarbonato de potássio é utilizado como solução tampão na fabricação de vinhos e em processos de tratamento de água. É usado, ainda, como tampão em detergentes líquidos de pH baixo, como aditivo em refrigerantes e como antiácido no combate à indigestão.

O sulfato de sódio é muito solúvel em meio aquoso, sendo obtido, comercialmente, principalmente como subproduto da fabricação de ácido clorídrico. O principal uso do Na_2SO_4 é no processamento de polpa de madeira para fabricação de papel marrom resistentes, utilizado em caixas e embalagens. O sulfato de potássio também é solúvel em água, seu principal uso está na indústria de fertilizantes.

4.2. Bário, Cálcio e Magnésio

Devido à maior capacidade de oxidação do Ca e do Ba, estes reagem facilmente com água fria, formando hidróxido. Já o Mg, por possuir menor energia de ionização, forma hidróxido, em meio aquoso, sob temperaturas mais elevadas.

Os hidretos do grupo 2 da tabela periódica, incluindo bário, cálcio e magnésio, são usados como fonte de hidrogênio em pilhas a combustível. Estes elementos também formam óxidos normais com compostos oxigenados, principalmente carbonato, com exceção do bário, que forma peróxido. Todos os peróxidos são fortes agentes oxidantes e se decompõem facilmente em óxidos. A estabilidade dos peróxidos aumenta à medida aumenta o raio atômico.

A basicidade e a solubilidade dos hidróxidos destes elementos aumentam na medida que aumenta o raio atômico no grupo ($Ba(OH)_2 > Ca(OH)_2 < Mg(OH)_2$), assim como a basicidade aumenta da mesma forma. Todos os hidróxidos com os elementos do grupo 2 são formados pela reação do respectivo óxido com a água.

Carbonatos de bário, cálcio e magnésio são pouco solúveis em meio aquoso. Na medida que diminui o raio atômico, no mesmo grupo, os carbonatos são mais facilmente decompostos em óxidos, por aquecimento, de forma que o Mg tende à formação de $MgCO_3$ de forma mais expressiva que o $CaCO_3$ e este, por sua vez, mais que o $BaCO_3$. Os bicarbonatos, por outro lado, são mais solúveis em água que os carbonatos. Assim como sais de carbonato, sais de sulfato com elementos do grupo 2 também possuem baixa solubilidade em água, formando precipitados.

O magnésio é o oitavo elemento mais abundante da crosta terrestre, ocorrendo, principalmente, sob a forma de carbonatos (dolomita e magnesita), sendo, ainda, o terceiro elemento mais abundante da água do mar, com concentração de 1g/L de magnésio.

O Mg tem grande importância biológica, sendo constituinte da clorofila, apresentando-se coordenado por muito ligantes, como ATP, e funciona como ativador de diversas enzimas. Além da aplicação médica, como constituinte de muitos fármacos, o elemento tem como principal aplicação relacionada à formação de ligas leves, especialmente com alumínio, onde é fundamental resistência e leveza. Outro uso do Mg é em fogos de artifício e sinalizadores, levando em consideração a facilidade na combustão do metal.

O cálcio é o quinto elemento mais abundante da crosta terrestre, ocorrendo, principalmente, sob a forma de carbonato (calcário). É o elemento mais importante na constituição de ossos, dentes, conchas, sendo central em processos de sinalização celular.

Os elementos contendo cálcio são mais úteis, comercialmente, que o elemento em si. O óxido de cálcio (cal) é o principal componente das argamassas e cimentos, sendo usado, ainda, na fabricação de aço e papel. O fluoreto de cálcio é utilizado para fabricação de células e janelas para espectrofotômetros no infravermelho e ultravioleta.

4.3. Alumínio

O alumínio é o elemento metálico mais abundante da crosta terrestre. Ocorre em vários minerais aluminossilicatos e argilas, mas o mineral comercialmente mais importante é a bauxita. A partir desta, o alumínio é obtido por um processo Hall-Héroult, em grande escala, sendo muito dispendioso. Porém, seu custo é compensado pela escala de produção e pela disponibilidade de matéria-prima.

As propriedades físicas e químicas do Alumínio o tornam o metal não-ferroso mais usado. Ele é leve, tem alta condutividade elétrica e térmica e, em sua superfície, há uma camada de óxido, tornando-o resistente à corrosão. Visando aumentar a resistência mecânica do alumínio, são realizadas ligas, contendo pequenas quantidades (até 2 %) de outros elementos, como Mn, Si, Fe, Mg, Li, Cu, entre outros. As ligas contendo Al como elemento principal podem ser utilizadas para confecção de materiais resistentes a choques mecânicos e à

corrosão, construção civil (uso mais expressivo), eletrodos de solda, embalagens, automóveis e eletrodomésticos.

A forma mais estável de oxocomposto contendo alumínio é a alumina (Al_2O_3). Em presença de íons sulfato, existe a possibilidade de formação de *alúmens*, com fórmula geral [$MAl(SO_4)_2.12H_2O$], onde M é um cátion monovalente, como Na^+ e K^+. O Al_2S_3 é o único sulfeto de alumínio, que hidrolisa rapidamente em solução aquosa, formando hidróxido de alumínio e ácido sulfídrico. Compostos organoalumínicos também possuem elevada importância industrial, como o trietilalumínio, utilizado como catalisador em processos de polimerização.

4.4. Estanho

O estanho é produzido, comercialmente, pela redução do mineral casserita (SnO_2), com coque em forno elétrico. O metal é resistente à corrosão e usado para recobrir o aço usado nas latas de folha de flandres, para acondicionar alimentos. O bronze é uma liga de estanho e cobre que, quando o teor de estanho é elevado, é utilizado para fazer sinos. A solda é uma liga de estanho e chumbo. O processo de fabricação do vidro de janela envolve a utilização de estanho fundido, para tornar o vidro opaco.

O estanho porma di-haletos e tetra-haletos, dependendo de sua forma ionizada. Em sua forma tetravalente, forma organocompostos que, por sua vez, pode ser usado como fungicidas e pesticidas. Além disso, estes compostos são usados para estabilizar o cloreto de polivinila (PVC), diminuindo a degradação do material por calor, luz e oxigênio atmosférico. Pode ser usado, ainda, como agente de proteção contra corrosão em navios, conservantes de madeira. Os compostos organoestanho tem a maior variedade de uso de todos os organometais do grupo principal, com produção industrial mundial anual ultrapassando 50 kt.

4.5. Arsênio

O arsênio é um elemento (semimetal) com elevada toxicidade ambiental, causando arsenicose e, a ingestão continuada deste metal, resulta em câncer e danos ao fígado e aos rins. A toxicidade do arsênio pode estar relacionada à similaridade do As (V), sob a forma de AsO_4^{3-}, com o PO_4^{3-}, podendo ser incorporada às células onde é reduzido à As(III), sendo o agente tóxico. Esta toxicidade pode ser devida à afinidade da forma trivalente com os aminoácidos contendo enxofre. Em certas bactérias, a toxicidade do As é diminuída por meio da enzima arsenito oxidase, que converte o As(III) em As(V).

Apesar do As ser um veneno bem conhecido, ele também é um elemento traço essencial para o crescimento de galinhas, ratos, cabras e porcos. Compostos químicos que contém arsênio (arsênicos) podem ser utilizados para tratamento de úlceras, doenças de pele e hanseníase. Além disso, compostos organoarsênicos podem ser usados como antimicrobianos, como tripanossomíase (doença do sono), dirofilariose em cães, podem ser adicionados à alimentação de animais domésticos e aves como antibactericida e antifúngico, como inseticidas e herbicidas. Este último uso pode ser explicado pela sua solubilidade em água e elevada absorção pelo solo, sendo, assim, pouco lixiviado. Arsenetos, como o GaAs são utilizados como componentes de circuitos integrados, em telefones portáteis, satélites de comunicação, sistemas de radar.

4.6. Metais do grupo d

Dentre os metais cádmio, cobalto, níquel, cobre e zinco, o níquel é o mais tóxico ao meio ambiente, em concentrações elevadas. Esta é uma das razões para que a inertização do catalisador UGH torne-se fundamental para sua destinação final apropriada.

Os elementos metálicos são os mais numerosos na tabela periódica, sendo os elementos do grupo d os mais importantes, em função de suas aplicações industriais. Co, Ni, Cu e Zn ocorrem, principalmente, sob as formas de sulfetos e arsenetos. Estes elementos possuem baixa solubilidade em água, sob as formas de hidróxido e carbonato.

O níquel é expressivamente produzido pelo Brasil, com 59.433 toneladas do elemento contido no minério, em 2015 (ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO, 2016). O maior consumo de Ni é registrado pelos fabricantes de aço inoxidável. O restante é destinado à produção de outros tipos de aços, artefatos, como galvanoplastia, ligas metálicas, entre outros. Em 2008, o mundo consumiu 1,3 milhão de toneladas de níquel, principalmente na China. Em 2011, houve um aumento de 7 % na demanda de níquel, com acréscimo de 12,5 % na produção de aço inoxidável (IBRAM, 2012).

Em 2011, o Brasil foi o décimo quinto produtor de cobre, com produção de 40.000 toneladas. A produção de cobre, em 2015, segundo o DNPM (2016), foi de 80.176.949 toneladas. O estado do Pará possui a maior reserva de Cu do país, com posse de 84,99 % do total. O maior consumo do elemento é pela indústria de construção civil e de cabos e fios (IBRAM, 2012).

O Brasil é o décimo segundo produtor mundial de minério de zinco, com aproximadamente 284,4 toneladas produzidas em 2011. A maioria das reservas de zinco do país (88 %) estão no estado de Minas Gerais. O elemento possui diversas aplicações comerciais, tais como: proteção do aço contra corrosão e oxidação na indústria automobilística, de eletrodomésticos, da construção civil e em torres de energia e telefonia celular; gera insumos para setores de vulcanização de borrachas; na indústria cerâmica têxtil e cosmética; produção de pilhas e baterias; aditivo para agricultura; nos segmentos alimentício e farmacêutico; e entra na constituição de muitos equipamentos eletrônicos (IBRAM, 2012).

CAPÍTULO 2: Prospecção Tecnológica

Este capítulo teve o objetivo de realizar o levantamento de artigos e patentes (concedidas e solicitadas) sobre o tema “Biolixiviação de metais de catalisadores de hidrotratamento e da Unidade Geradora de Hidrogênio do refino de petróleo”. Os dados aqui expostos foram oriundos do trabalho de conclusão da disciplina de *Prospecção Tecnológica,* do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da UFRJ. A confecção do trabalho contou com o auxílio das alunas Christina Sid (mestranda) e Thays Carvalho (doutoranda), sob a supervisão e orientação da professora Susana Borschiver. Os resultados aqui expostos foram apresentados, no 29° Congresso Brasileiro de Microbiologia.

1. METODOLOGIA

Objetivando definir características macro, meso e micro de publicações e documentos acerca do tema proposto para esta dissertação, foram realizadas buscas de artigos e patentes, concedidas e solicitadas, conforme será descrito a seguir.

1.1. Busca de artigos

A base de dados ”Science Direct” foi utilizada para levantamento de artigos científicos no período de 2010 a 2017. As palavras-chave utilizadas foram *bioleaching* x *catalyst oil spent*, *bioleaching* X *hydrotreating*, *bioleaching* X *hydrotreating catalyst*, *spent catalyst* X *hydrotreating*, quando se tratou da busca pelo processo de biolixiviação utilizando catalisador de hidrotratamento. Para a biolixiviação de catalisador da Unidade Geradora de Hidrogênio, foram utilizados os termos *hydrogen generate unit*, *hydrogen generating*, *hydrogen generating catalyst*. Ambas as buscas foram realizadas com a opção de detecção da palavra-chave no título ou no resumo.

1.2. Busca de patentes

As patentes, concedidas e solicitadas, foram pesquisadas na base "USPTO" (*United States Patent & Trademark Office*). Como não foi encontrada patente alguma com o tema proposto, especificamente, tanto para catalisador HDT quanto para catalisador UGH, optou-se pela estratégia da busca de assuntos separadamente. Primeiramente, foi pesquisado o tema "Biolixiviação". Para tal, foi utilizada a palavra-chave *bioleaching* no título ou no resumo. Após, foram pesquisados os temas "catalisador de hidrotratamento", utilizando como palavras-chave *catalyst hydrotreating*, e "catalisador da unidade geradora de hidrogênio", com a palavra-chave *hydrogen generating*. Todas as buscas foram feitas com detecção da palavra-chave no título ou no resumo (claims). No entanto, não foram encontrados documentos envolvendo os catalisadores HDT ou UGH. Sendo assim, os resultados aqui apresentados dirão respeito apenas ao processo de biolixiviação.

1.3. Análise macro, meso e micro

As características macro, meso e micro foram utilizadas para definição do perfil das publicações.

A análise macro consistiu em retirar, dos artigos e patentes, as seguintes informações:

- Ano
- País
- Revista ou Concessionário
- Universidade/Centro de pesquisa ou Empresa

A análise meso foi feita por meio da elaboração de taxonomias que caracterizavam os documentos selecionados. As taxonomias definidas são:

- **Condução do processo** → Modo como o processo foi realizado (biorreator, bancada – Erlenmeyer, *in situ* – pilhas, barragens, entre outros);
- **Pré-tratamento** → Pré-tratamento (remoção preliminar do óleo presente no catalisador ou procedimento preliminar, como aclimatação);
- **Microrganismo** → Microrganismo utilizado no processo;
- **Condições experimentais** → Todos os parâmetros analisados durante o processo;
- **Metais removidos** → Metais removidos do catalisador do hidrotratamento do petróleo ou do material a ser biolixiviado;
- **Eficiência** → Eficiência da remoção de metais pelo processo de biolixiviação;
- **Catalisador** → Tipo de catalisador do processo de hidrotratamento do refino do petróleo utilizado no processo de biolixiviação.

A análise micro foi realizada de modo a identificar e nomear cada taxonomia de cada documento selecionado, visando a caracterização detalhada das publicações acerca do tema proposto.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1. Busca de artigos

O tema que norteou as buscas dos artigos foi “Biolixiviação de metais de catalisadores da etapa de hidrotratamento e da unidade geradora de hidrogênio do refino de petróleo”.

Foi observado que os artigos selecionados com as palavras-chave utilizadas foram iguais aos da primeira seleção, utilizando as palavras *bioleaching* x *catalyst oil spent* (**Tabela 3**). Vale ressaltar que todos os artigos utilizaram catalisadores HDT, de forma que não foram encontrados documentos que utilizaram o catalisador UGH.

Tabela 3: Características da busca de artigos, realizada na base "*Science Direct*".

Busca avançada por palavras-chave	**Total de documentos**
(ALL (*bioleaching*) and ALL (*catalyst oil spent*)) and ARTICLES PUBYEAR > 2010	41

Dos 41 documentos encontrados na busca, apenas 19 artigos tiveram relevância ao tema de interesse, sendo estes analisados com mais detalhe, por meio de seus resumos e metodologia, principalmente.

2.1.1. Análise macro

A **Figura 9** mostra a evolução histórica da publicação de artigos científicos relacionados ao tema de interesse, entre o período de 2010 a 2017.

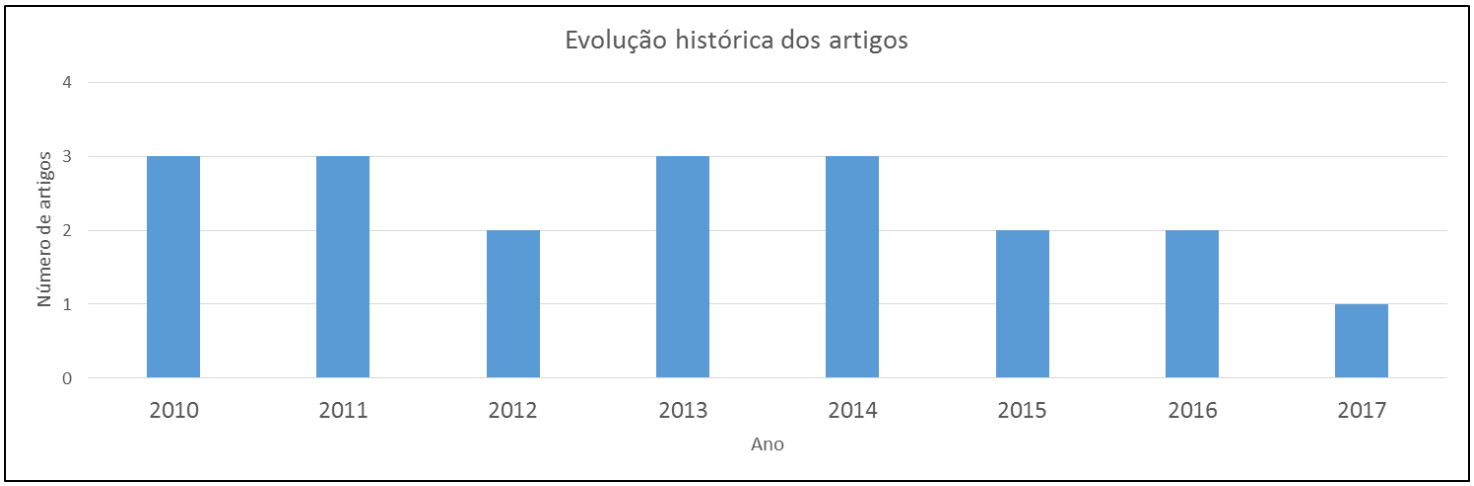


Figura 9: Evolução histórica dos artigos publicados entre 2010 e 2017.

Os resultados mostram uma possível diminuição do número de publicações nos últimos três anos, que pode estar relacionada à crise do preço do barril do petróleo e, consequentemente, na diminuição de investimentos para desenvolvimento de ciência e tecnologia.

A **Figura 10** mostra a distribuição dos artigos por países, identificando aqueles que mais estão direcionando esforços para a produção científica acerca do tema proposto.

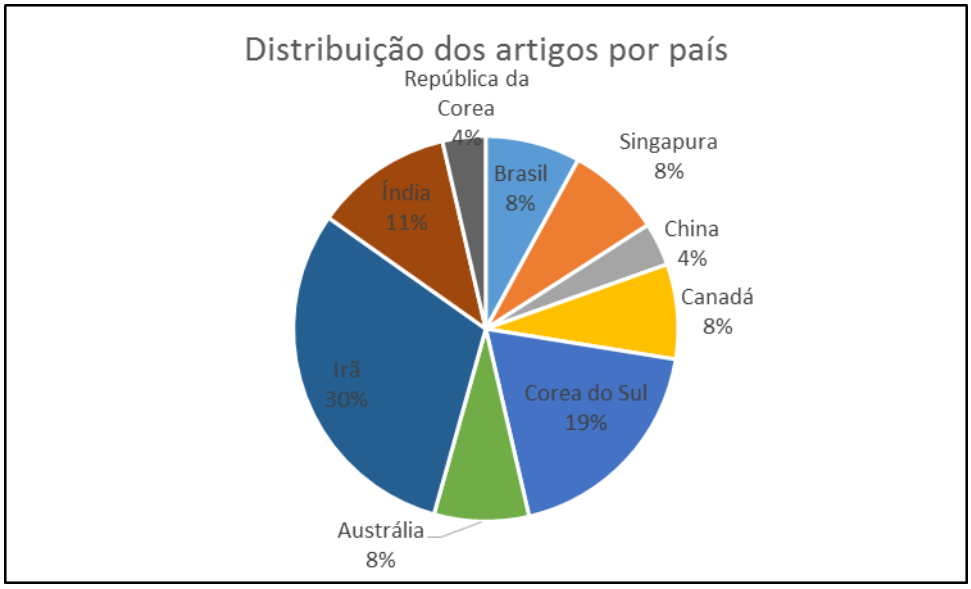


Figura 10: Distribuição dos artigos, relacionados ao tema de interesse, por países.

Observa-se que o líder mundial na produção científica do tema é o Irã, com 30% das publicações, seguido da Corea do Sul, com 19% e o Brasil, com 8% das publicações no tema.

A **Figura 11** mostra a análise do tipo de autor, podendo ser Universidade/Instituto de Pesquisa ou Parceria Universidade/Empresa.

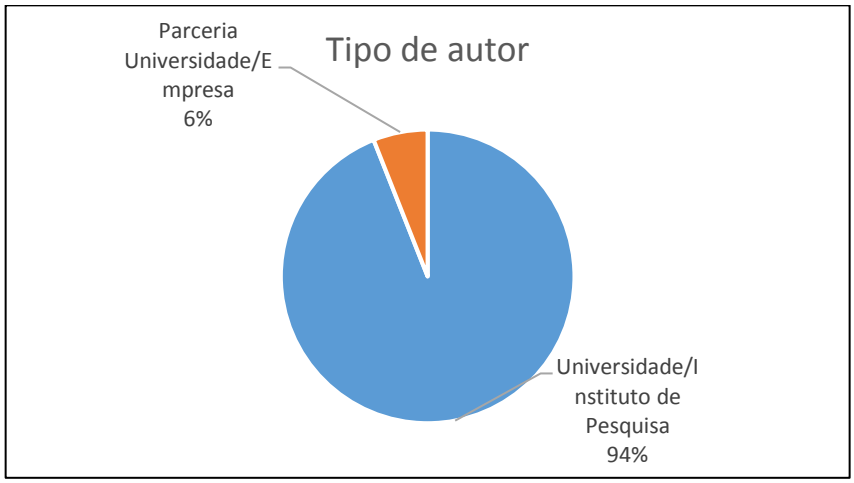


Figura 11: Distribuição dos artigos por tipo de autor.

Os resultados indicam uma prevalência expressiva das publicações realizadas por Universidades e Institutos de Pesquisa. Isto pode estar relacionado ao pouco interesse de investimento empresarial no ramo proposto, bem como às recentes descobertas acerca da aplicação de biolixiviação em catalisadores gastos.

A **Tabela 4** mostra a composição das Universidades/Institutos de Pesquisa que participaram das publicações dos artigos.

Tabela 4: Universidades/Institutos de Pesquisa participantes dos artigos.

Universidade/Instituto de Pesquisa	**Número de artigos**
Tarbiat Modares University, Irã	8
Sharif University of Technology, Irã	7
Chungnam National University, Coréia do Sul	6
Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Coréia do Sul	6
Institute of Minerals and Materials Technology, Índia	2
Islamic Azad University, Irã	2
Murdoch University, Austrália	2
National University of Singapore, Singapura	2
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil	2
Petróleo Brasileiro S.A., Brasil	2
Central South University, China	1
Tsinghua University, China	1
University of Alberta, Canadá	1
University of Toronto, Canadá	1

Raman College of Engineering (CVRCE), Índia	1
Konyang Universit, Coréia do Sul	1

As universidades mais frequentes encontram-se no Irã (*Tarbiat Modares University* e *Sharif University of Technology*), seguido da Coréia do Sul (*Chungnam National University*). O *Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources*, também apresentou frequência alta dentre as publicações, sendo um centro de pesquisa situado também na Coréia do Sul.

Com relação à Parceria Universidade/Empresa, apenas foram encontrados dois artigos nesta condição, onde os entes envolvidos são *Sharif University of Technology/ Tarbiat Modares University/ National Iranian Oil Refining and Distribution Company*, sendo esta uma empresa de refino de petróleo e a Universidade Federal do Rio de Janeiro/ Petróleo Brasileiro S.A.. Esta última parceria citada foi responsável pela publicação de dois artigos.

Os resultados indicam que a técnica de biolixiviação ainda não alcançou seu potencial biotecnológico e aplicação industrial, no que tange à remoção de metais de catalisadores do refino de petróleo. Isto pode estar relacionado às dúvidas que envolvem o processo, necessitando de intensificação das pesquisas para alcançar o domínio do método.

2.1.2. Análise meso

A análise meso foi realizada para agrupar os assuntos abordados pelos documentos analisados. A **Tabela 5** mostra as taxonomias meso, bem como suas respectivas definições. As taxonomias foram definidas a partir da leitura dos artigos encontrados no levantamento bibliográfico na base "*Science Direct*".

Tabela 5: Definição das taxonomias.

Taxonomias Meso	Definição
Condução do Processo	Modo como o processo foi realizado (biorreator ou bancada - Erlenmeyer)
Pré-tratamento	Pré-tratamento (remoção preliminar do óleo presente no catalisador ou procedimento preliminar, como aclimatação)
Microrganismo	Microrganismo utilizado no processo
Condições experimentais	Todas os parâmetros analisados durante o processo
Metais removidos	Metais removidos do petróleo ou do material a ser biolixiviado
Eficiência	Eficiência da remoção de metais pelo processo de biolixiviação
Catalisador	Tipo de catalisador utilizado (composição)

A **Figura 12** mostra a análise meso dos artigos, com as frequências em que as taxonomias são mencionadas.

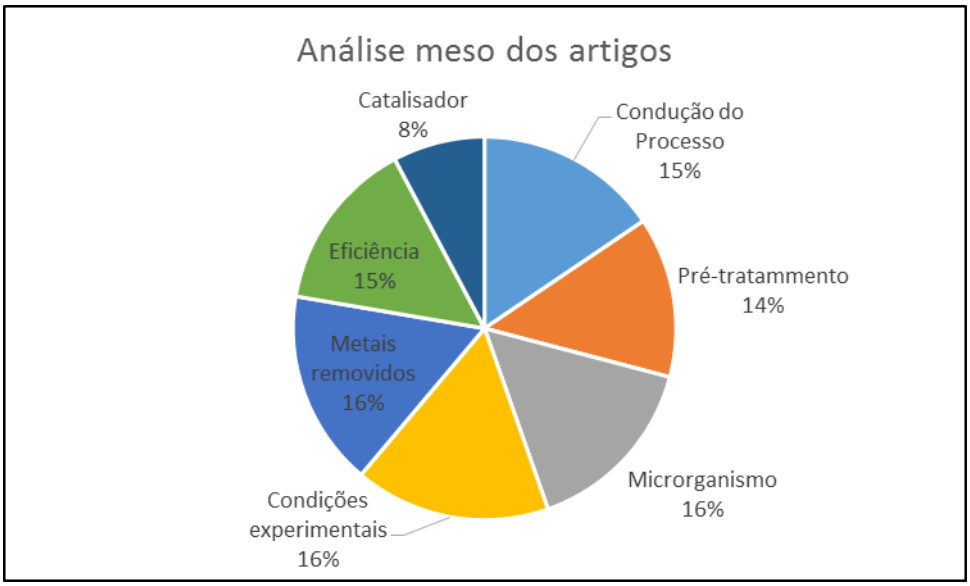


Figura 12: Análise meso dos artigos.

É possível observar que todas as taxonomias foram frequentemente mencionadas nos artigos analisados (**Figura 12**). O catalisador foi o menos frequente, no que tange ao detalhamento deste resíduo, com 47 % de menção nos artigos. Isto pode indicar a razoabilidade no detalhamento das publicações. No entanto, as características físico-químicas do catalisador é um parâmetro relevante ao propor replicabilidade da técnica. Sendo assim, as publicações devem apresentar informações mais claras, visando o avanço científico.

2.1.3. Análise micro

A análise micro foi feita de modo a detalhar as taxonomias definidas na análise meso. As **Figuras 13** a **19** mostram as frequências de cada característica inserida nas taxonomias, mencionadas nos artigos.

É possível observar (**Figura 13**) que a maior parte das publicações (14) teve o processo ocorrendo em escala de bancada, em Erlenmeyer. Isso pode estar relacionado à praticidade deste processo e baixo custo, com resultados mais rápidos. Por outro lado, esta tendência pode justificar a baixa aplicabilidade da técnica em grande escala, sendo os testes em *scale-up* para isso.

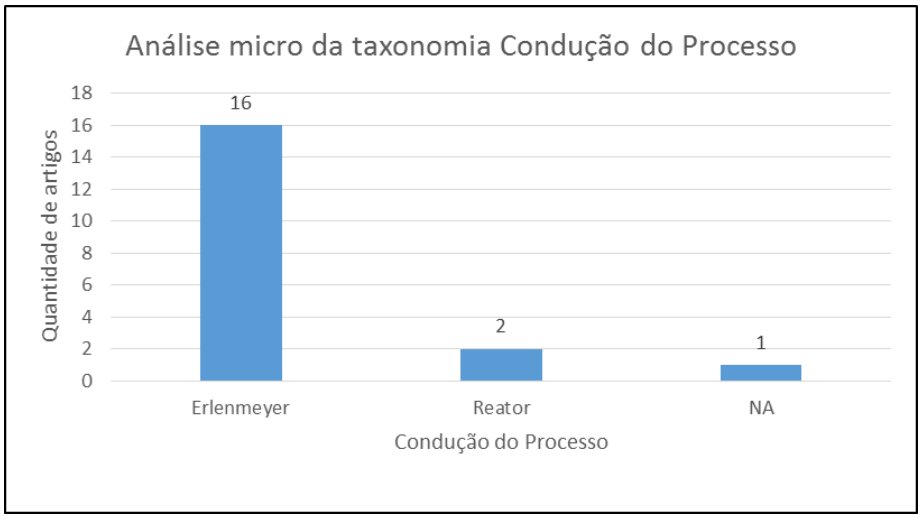


Figura 13: Análise micro da taxonomia Condução do Processo (NA – não mencionado).

Na **Figura 14** é possível observar que os pré-tratamentos mais frequentes nas publicações foram secagem a 600°C por 4h e extração com acetona, para remover o petróleo presente no catalisador. Apenas dois documentos não mencionaram qualquer estratégia de remoção do petróleo, o que indica que a eficiência do processo de biolixiviação está condicionada a esta etapa.

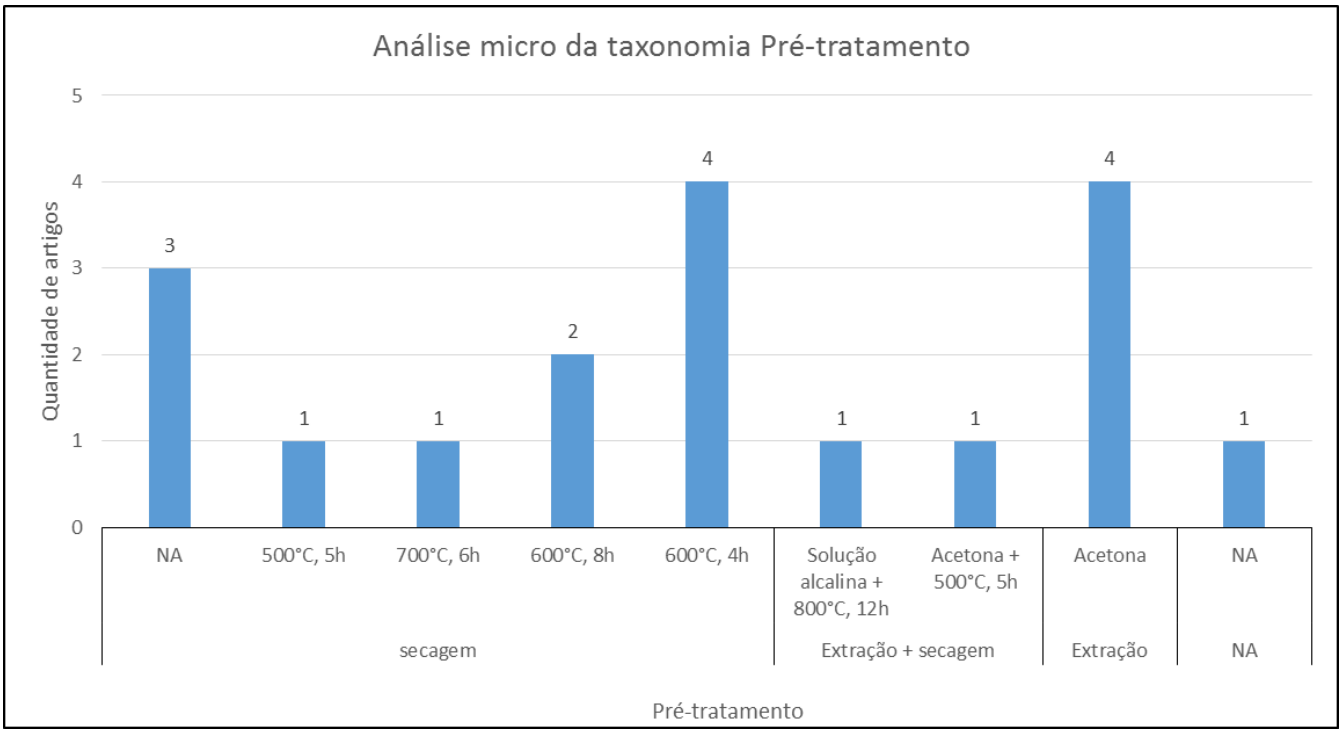


Figura 14: Análise micro da taxonomia Pré-Tratamento.

A **Figura 15** mostra que os microrganismos mais utilizados foram *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Acidithiobacillus ferrooxidans*, ambos com características acidofílica e mesofílica. Isto pode estar relacionado à facilidade de cultivo deste gênero bacteriano, cujas exigências nutricionais são relativamente simples.

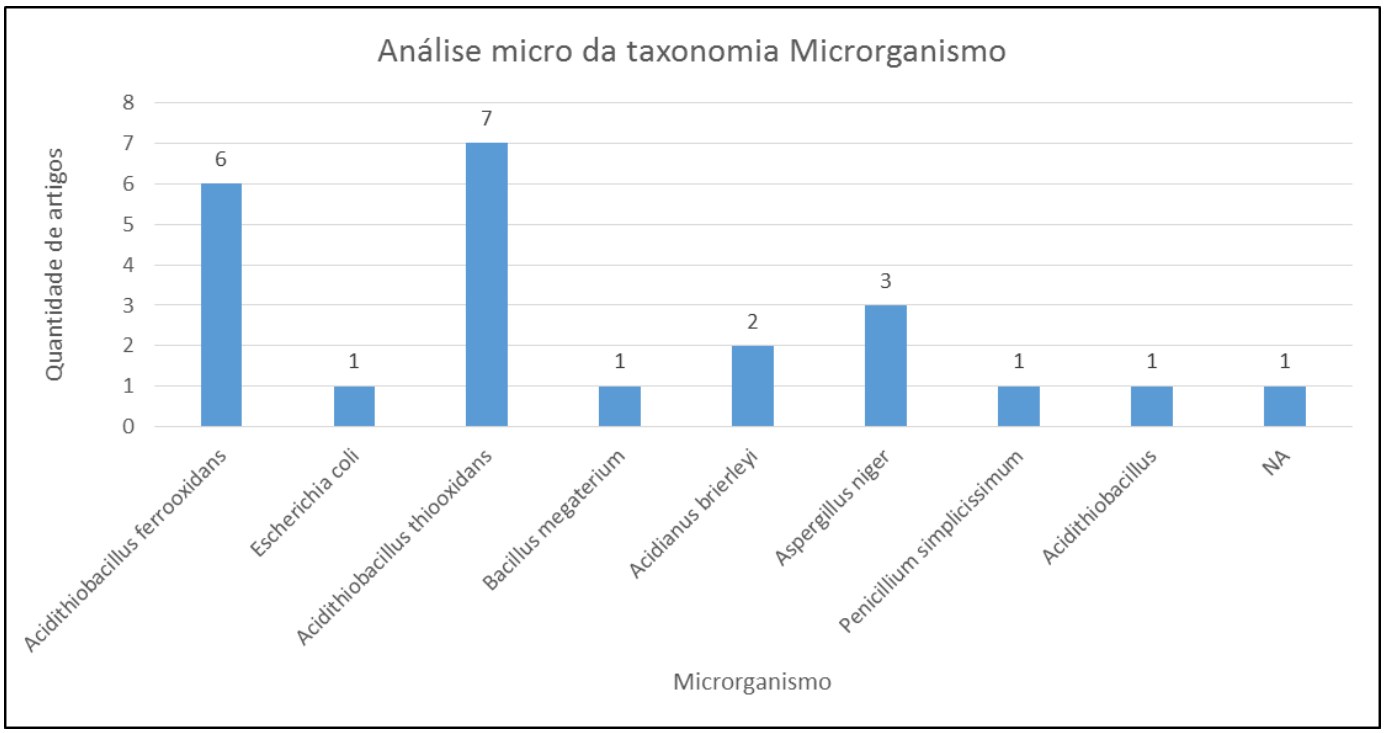


Figura 15: Análise micro da taxonomia Microrganismo.

Observa-se que as condições experimentais mais frequentes, dentre as publicações analisadas, apresentam pH ácido (< 2,0), temperatura entre 30°C e 35°C (mesófilos) e meio de cultura com constituição conhecida (**Figura 16**). Esta tendência já seria esperada, considerando que bactérias do gênero Acidithiobacillus necessitam destas condições para crescimento.

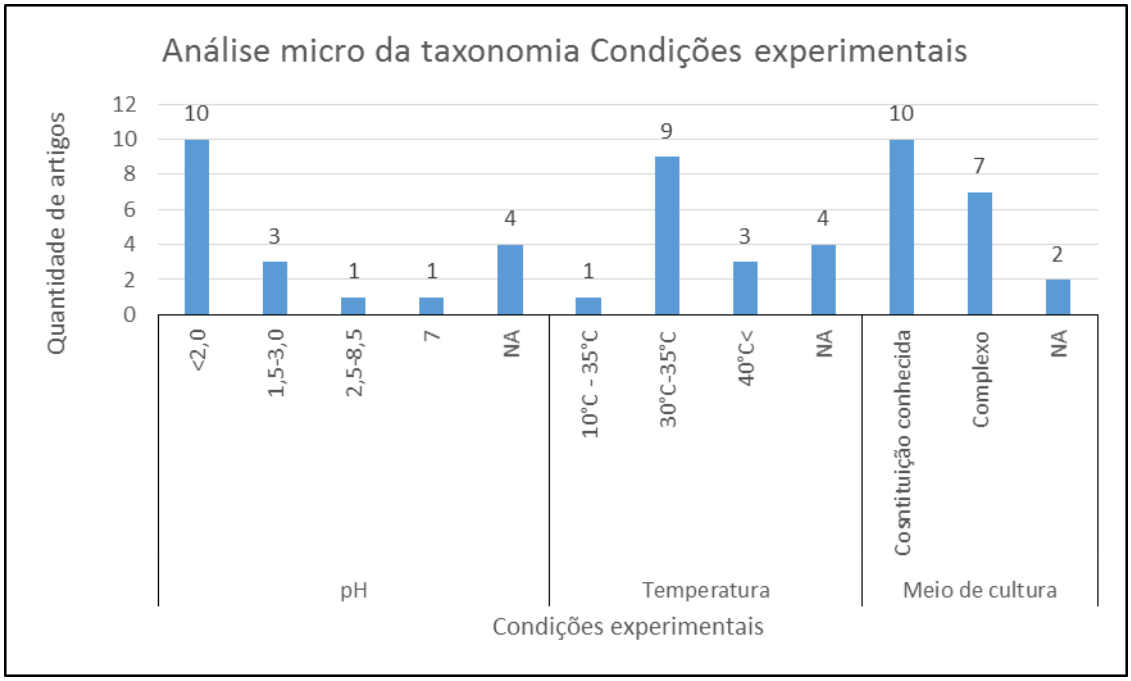


Figura 16: Análise micro da taxonomia Condições experimentais.

Os resultados mostram que os metais removidos mais frequentes nas publicações são molibdênio e níquel, seguido de alumínio e vanádio. Isto pode estar relacionado à constituição metálica dos catalisadores, sendo os mais comuns do tipo $CoMo/Al_2O_3$ e Ni/Al_2O_3 (MAGEE & DOLBEAR, 1998). Além disso, outro aspecto é a constituição do petróleo submetido ao hidrotratamento.

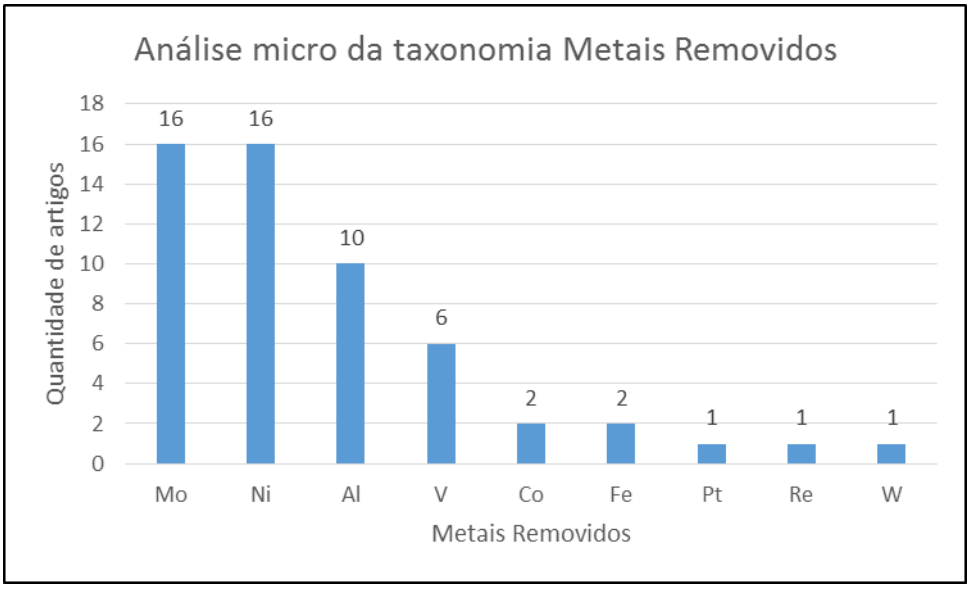


Figura 17: Análise micro da taxonomia Metais removidos.

A **Figura 18** mostra que a maior parte das publicações relataram eficiência superior a 50% de remoção de metais do catalisador. Para detalhar melhor esta taxonomia, a **Tabela 4** mostra as eficiências na remoção de cada metal, do qual os artigos tratam.

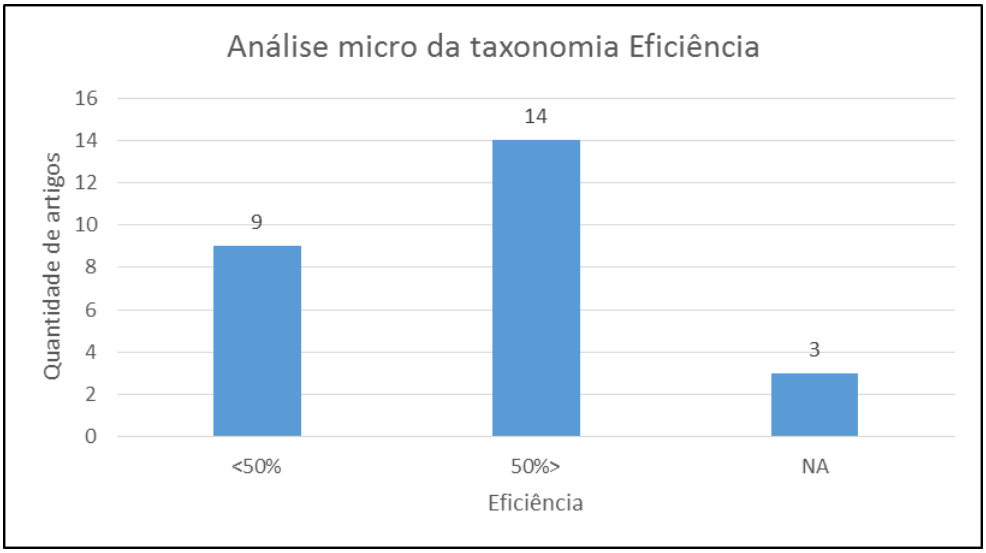


Figura 18: Análise micro da taxonomia Eficiência.

Tabela 6: Análise micro da taxonomia Eficiência.

Artigos	Eficiência
FERREIRA et a. (2017)	Al (26%); V (26%); Mo (39%)
VYAS & TING (2016)	*A. thiooxidans* - Mo (89,4%), Ni (20,9%), Mo (12,7%)/ *E. coli* - Mo (99%)
YANG et al. (2016)	NA
FERREIRA et al. (2015)	Al (65%); V (25%); Mo (25%)
SRICHANDAN et al. (2015)	Ni (79%), V (90%), Mo (88%)
SRICHANDAN et al. (2014)	*A. thioosxidans* - Ni (100%), Al (55%), Mo (81%), V (100%) / *A. ferrooxidans* - Ni (94%), Al (55%), Mo (77%), V (99%)
SHAHRABI-FARAHANI et al. (2014)	Al (15% ± 1.3%), Ni (37% ± 2.6%), Mo (87% ± 5.5%)
MOTAGHED et al. (2014)	Pt (15,7%), Re (98%)
PRADHAN et al. (2013)	Mo (99%), Ni (97%), V (97%)
BHARADWAJ & TING (2013)	Al - 67%, Fe, Ni, Mo - aprox. 100%,
GERAYELI et al. (2013)	Mo (83%), Ni (69%), Al (35%)
AMARI et al. (2012)	Mo (99.5 ± 0.4%), Ni (45.8 ± 1.2%), Al (13.9 ± 0.1%)
GHOLAMI et al. (2012)	Mo (69%), Ni (46%), Co (71%)
GHOLAMI et al. (2011)	Al (63%), Co (96%), Mo (84%), Ni (99%)
AMARI et al. (2011a)	Mo (97.6%), Ni (45.7%), Al (14.3%)
AMARI et al. (2011b)	W (100%), Fe (77.8%), Mo (90.9%), Ni (65.8%), Al (14.2%)
PRADHAN et al. (2010a)	NA
KIM et al. (2010)	Ni (95%), V (85%)

PRADHAN et al. (2010b)	Ni e V > Mo e Al

Observa-se que, no geral, obtem-se uma boa eficiência de remoção de metais, sendo os mais frequentes Al, Ni e Mo. Isto pode estar relacionado à composição do catalisador HDT. No entanto, é necessário aprofundar os estudos dos mecanismos do processo de biolixiviação.

A **Figura 19** demonstra uma maior frequência de uso do catalisador de hidrocraqueamento. No entanto, fica claro que em grande parte dos artigos, o tipo de catalisador não é mencionado, indicando que o foco dos documentos está no processo de biolixiviação e não nas características do catalisador. Isto pode ser um problema, considerando a replicabilidade da técnica, uma vez que as eficiências de remoção dos metais podem diferir em função das características físico-químicas do catalisador empregado.

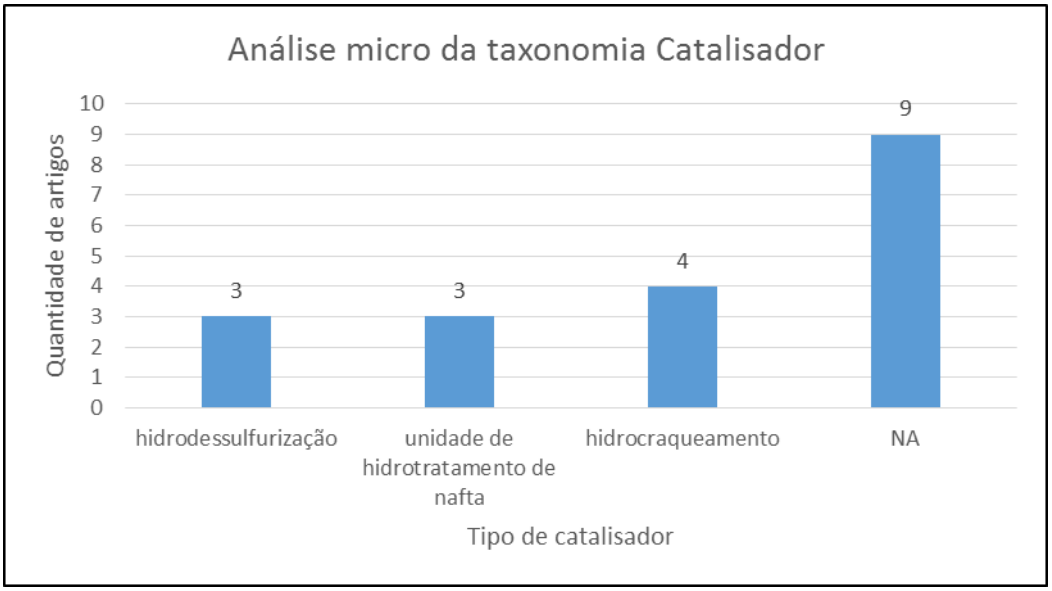


Figura 19: Análise micro da taxonomia Catalisador.

2.2. Busca de patentes concedidas - BIOLIXIVIAÇÃO

O tema que norteou as buscas por patentes concedidas foi “Biolixiviação”. A opção escolhida, no site “USPTO”, para esta categoria de patentes foi “USPTO Patent Full-Text and Image Database (PatFT)” (**Tabela 7**). Foram selecionadas as 30 primeiras patentes relevantes, das 54 encontradas na busca, sendo estas analisadas, principalmente, por meio de seus resumos e *claims*.

Tabela 7: Características da busca de patentes concedidas - BIOLIXIVIAÇÃO.

Busca avançada por palavras-chave	**Total de documentos**
(TITLE (*bioleaching*) or ABSTRACT (*bioleaching*))	54

2.2.1. Análise Macro

As **Figuras 20** a **22** mostram a caracterização macro dos documentos selecionados, no que tange à evolução histórica, distribuição por países e tipo de autor, respectivamente.

Os resultados (**Figura 20**) mostram um aumento de concessões de patentes até 2010 e, logo em seguida, o decréscimo. Desde 2014, não houve publicação sobre o tema na base “USPTO”. Esta tendência pode ser atribuída ao menor investimento em ciência e tecnologia, com carência maior de recursos após a crise do petróleo, em 2014.

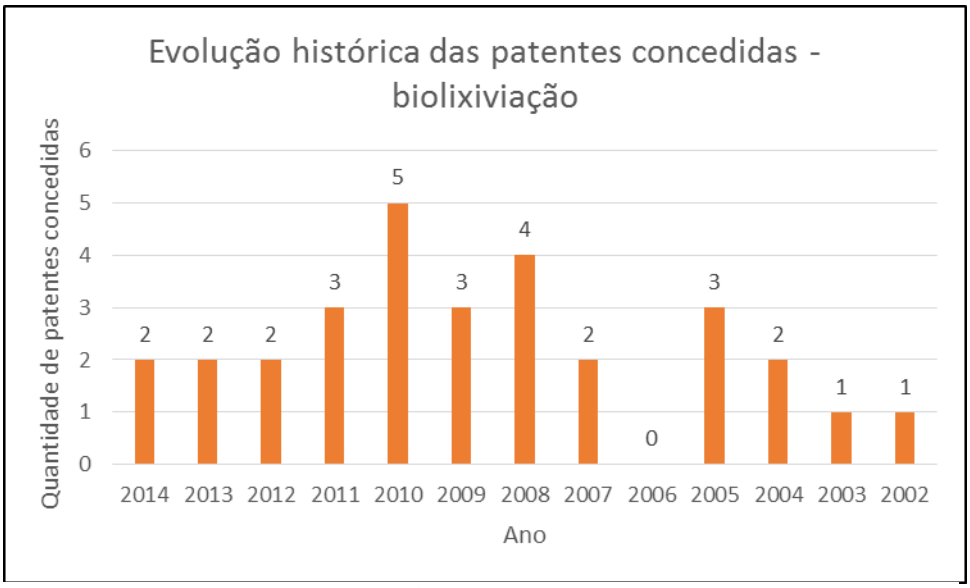


Figura 20: Evolução histórica das patentes concedidas – BIOLIXIVIAÇÃO.

É possível observar na **Figura 21** que os líderes mundiais, donos de patentes concedidas no tema de biolixiviação, são EUA e, em menor proporção, Chile e África do Sul. Nota-se, ainda, que não foram encontrados documentos de autoria brasileira. Isto pode indicar carência de pesquisa sobre biolixiviação, além de baixos investimentos em reaproveitamento biotecnológico de recursos minerais, no caso, metais.

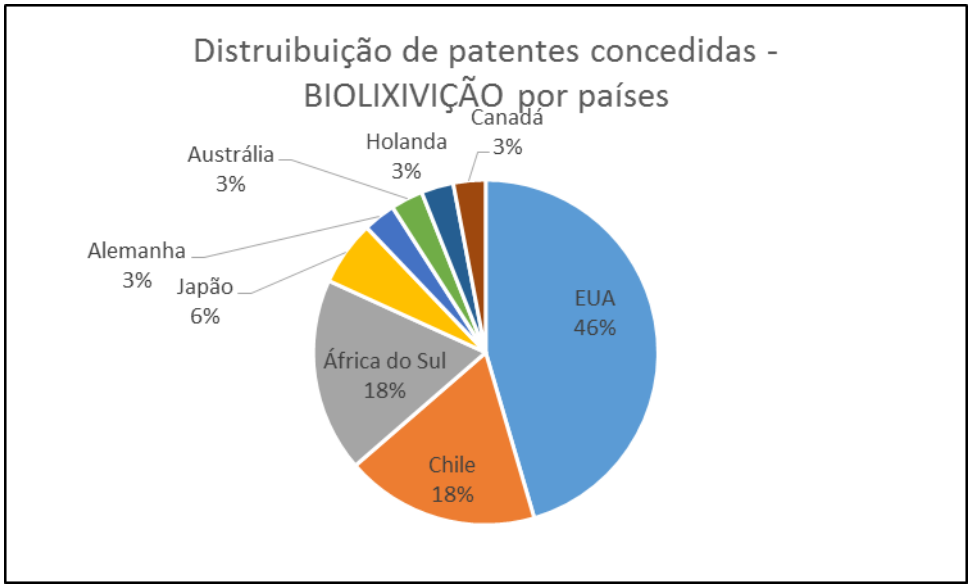


Figura 21: Distribuição das patentes concedidas – BIOLIXIVIAÇÃO, por países.

A **Figura 22** mostra que todas as patentes foram concedidas a empresas. Isto infere baixo investimento para aplicação da técnica de biolixiviação em escala industrial, a partir das pesquisas desenvolvidas em universidades e centros de pesquisa.

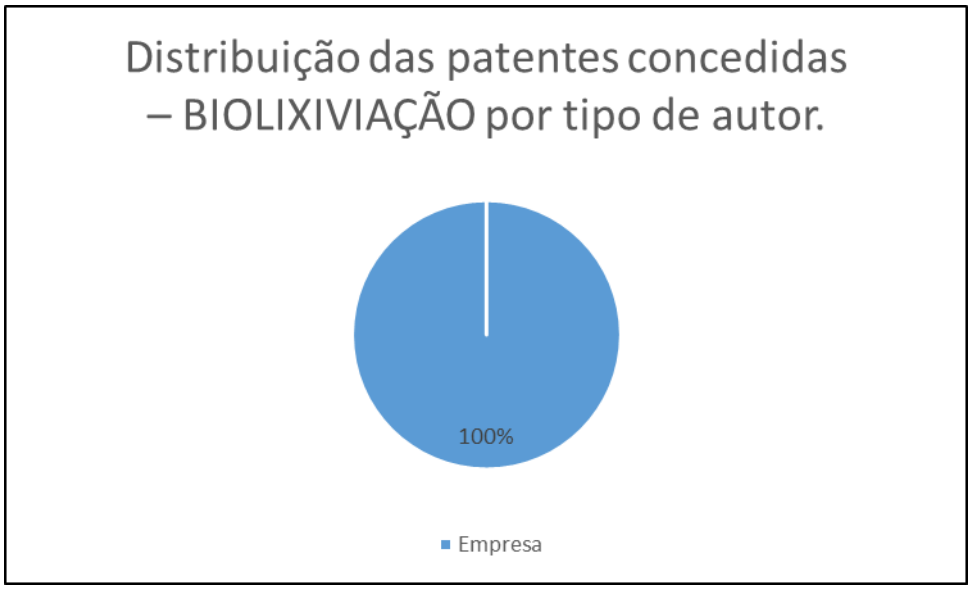


Figura 22: Distribuição das patentes concedidas – BIOLIXIVIAÇÃO por tipo de autor.

A **Tabela 8** mostra as Empresas para as quais as patentes foram concedidas.

Tabela 8: Empresas que obtiveram a concessão das patentes sobre Biolixiviação.

Empresa	**Número de patentes**	**Tipo de empresa**
Geobiotics, LLC	9	Biotecnologia mineral
BHP Billiton SA Limited	7	Extração e processamento de minerais, óleo e gás
Biosigma S.A.	5	Produção de distribuição de produtos para análises biotecnológicas
Billiton Intellectual Property, B.V	3	Extração e processamento de minerais, óleo e gás (propriedade intelectual)
Biotechnologias Del Agua Ltda	1	Monitoramento ambiental de água
Earth Renaissance Technologies, LLC	1	Monitoramento e aproveitamento ambiental de água e efluente
Global BioSciences, Inc.	1	Remediação de solos e lençóis freáticos
H.C. Starck GmbH	1	Tecnologia de metais (metalurgia)
Oxidor Corporation, Inc.	1	Serviços em ecologia e meio ambiente
Teck Cominco Metals Ltda	1	Mineração

A empresa com mais concessão de patentes é a *Geobiotics LLC*, seguido da *BHP Billiton SA Limited*. Estas são empresas do ramo de desenvolvimento biotecnológico de mineração e petróleo, respectivamente. Estes resultados mostram maior tendência de aplicação da técnica de biolixiviação em resíduos da indústria mineradora. Ainda assim, é possível observar um suposto interesse da técnica pelo setor petroleiro, provavelmente pela necessidade de tratamento de seus resíduos sólidos. A partir disso, poderia ser possível inferir o perfil das empresas brasileiras que poderiam estar dispostas à investir no

desenvolvimento da tecnologia de biolixiviação em catalisadores do refino de petróleo.

2.2.2. Análise Meso

A **Figura 23** mostra a análise meso das patentes concedidas - BIOLIXIVIAÇÃO, com as frequências em que as taxonomias são mencionadas.

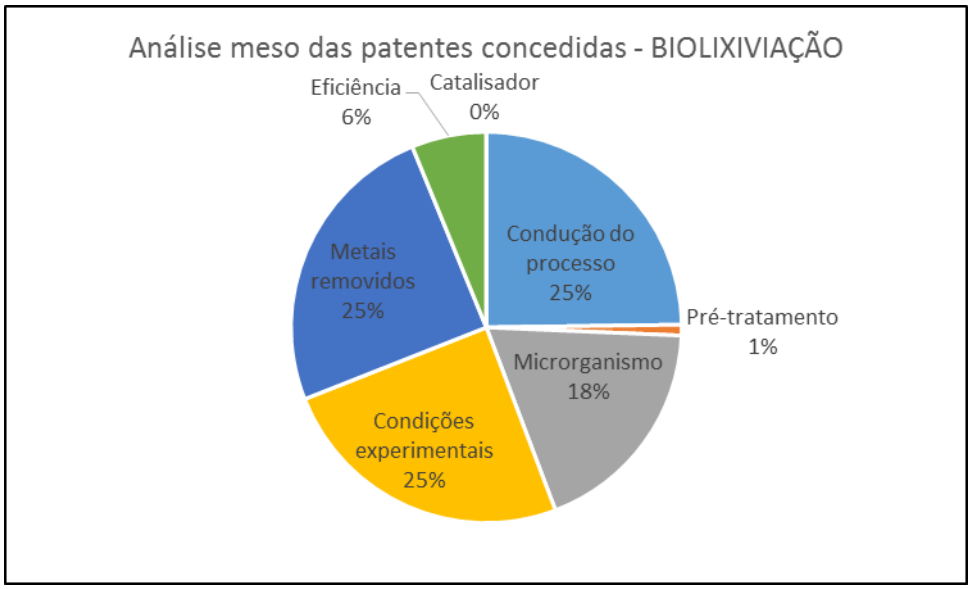


Figura 23: Análise meso das patentes concedidas – BIOLIXIVIAÇÃO.

É possível observar que a maior parte das taxonomias foram citadas nas patentes analisadas, principalmente Condução do processo, condições experimetais e Metais removidos. As taxonomias Pré-tratamento (3%) e Catalisador (0%) não foram expressivamente citadas nos documentos. Esta tendência era esperada, considerando que as metodologias descritas nas patentes não eram para aplicação em catalisador do refino de petróleo. Sendo assim, a taxonomia "catalisador" não foi mencionada, bem como formas de pré-tratamento para remoção de compostos oleosos.

2.2.3. Análise Micro

A análise micro foi feita de modo a detalhar as taxonomias definidas na análise meso. As **Figuras 24** a **30** mostram as características de cada taxonomia, mencionadas nas patentes concedidas.

Observa-se, na **Figura 24**, que os processos mais frequentes de biolixiviação, dentre as patentes concedidas selecionadas, são reator e pilha. Isto pode estar relacionado à escala em que a técnica seria empregada. A maior frequência do método em pilhas pode ser explicada pelo resíduo em que a biolixiviação seria aplicada, em grande parte dos documentos. Estes são oriundos da indústria de mineração.

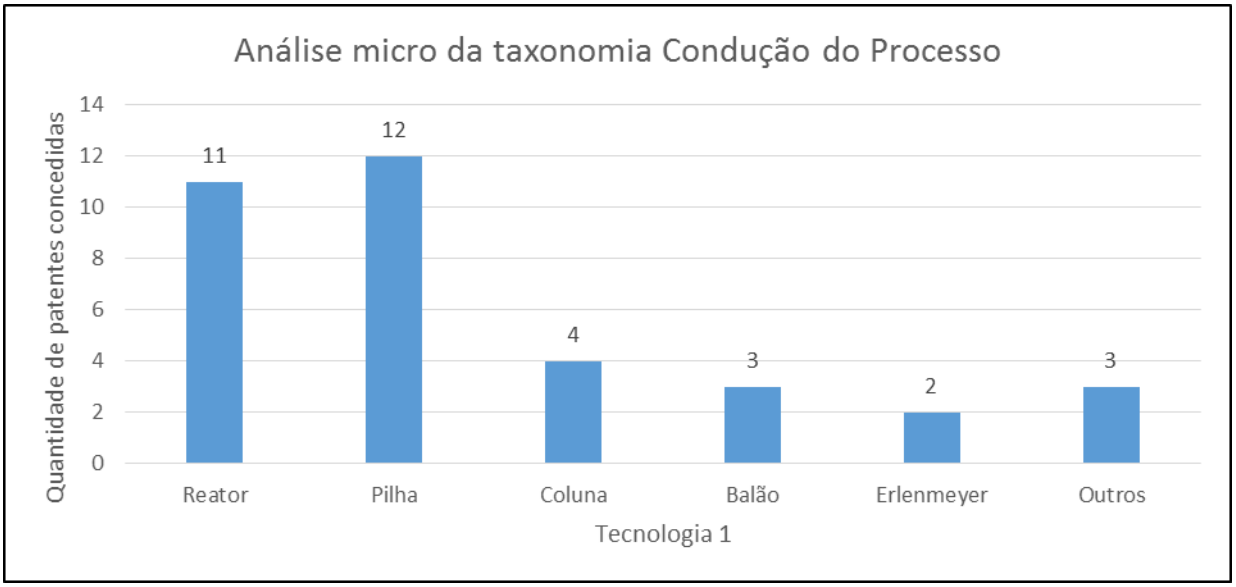


Figura 24: Análise micro da taxonomia Condução do Processo.

Observa-se que na grande maioria dos documentos, o processo de pré-tratamento, como a aclimatação dos microrganismos, não é mencionado (**Figura 25**). Isso é comum na descrição de patentes, em que apenas é descrito minimamente as características do processo desenvolvido.

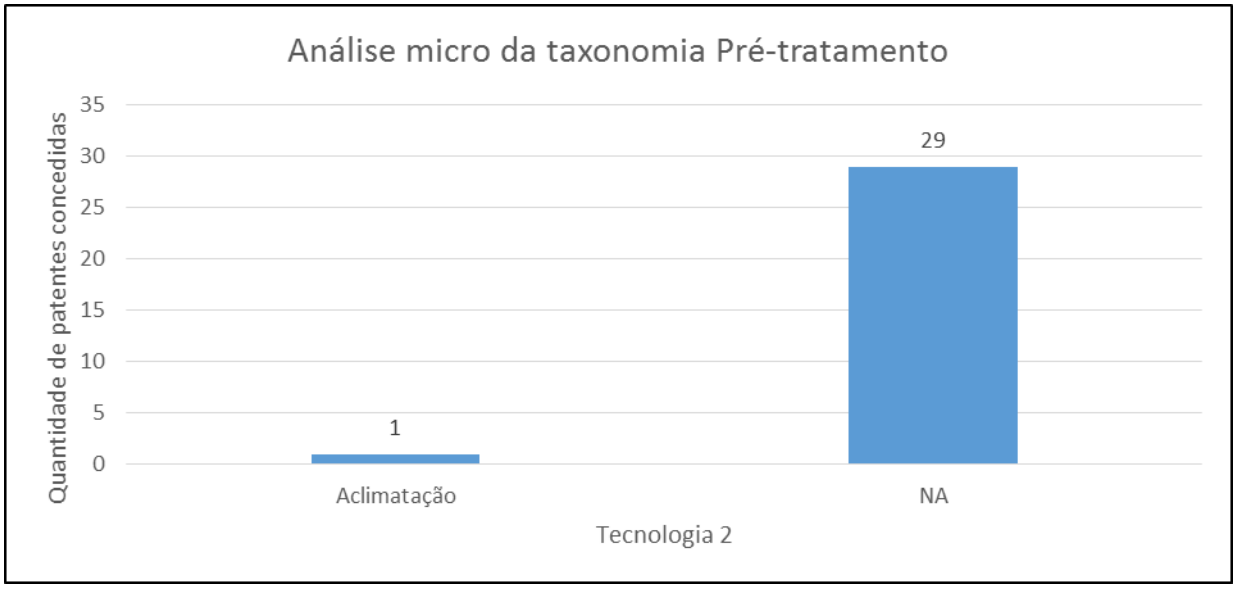


Figura 25: Análise micro da taxonomia Pré-tratamento.

Os microrganismos mais frequentes nas patentes analisadas, como pode ser observado na **Figura 26**, foram *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans*, similarmente ao que foi observado para esta taxonomia nos artigos. Isto pode estar relacionado à eficiência em que estas bactérias se comportam frente ao processo de biolixiviação. Outra categoria frequente foi Grupo de microrganismos, onde pode ser utilizado uma grande variedade de grupos microbianos, como consórcios. Além disso, em oito patentes não foi mencionado qualquer microrganismo, o que pode estar relacionado à confidencialidade destas informações.

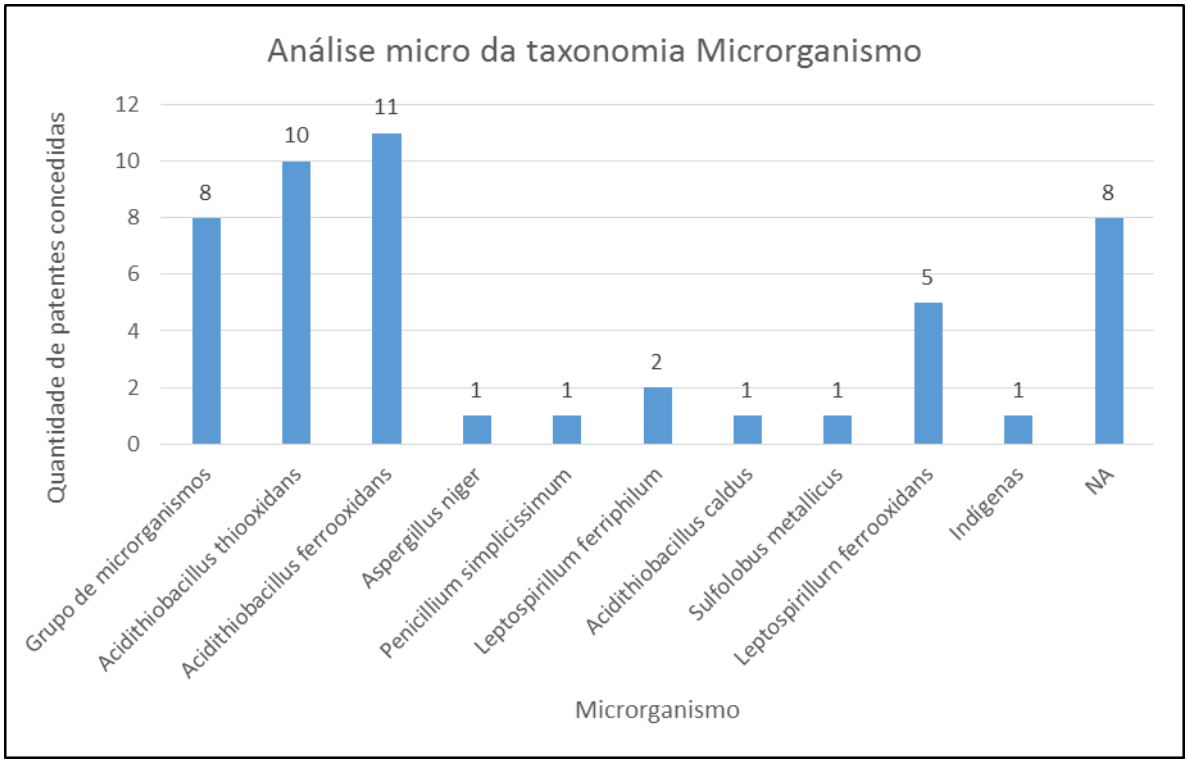


Figura 26: Análise micro da taxonomia Microrganismo.

Observa-se que as condições experimentais mais frequentes (**Figura 27**), dentre as patentes analisadas, foram pH < 4,5 (acidófilos) e temperatura maior que 40°C (termófilos). Esta faixa de temperatura se diferiu dos artigos (mesófilos). Isto pode estar relacionado à necessidade de temperaturas mais elevadas em processos em grande escala, pela dificuldade de controle deste parâmetro em sistemas aplicados em pilhas de rejeitos de mineração. Novamente, foi observado também uma grande frequência de confidencialidade de informações relacionadas às condições experimentais.

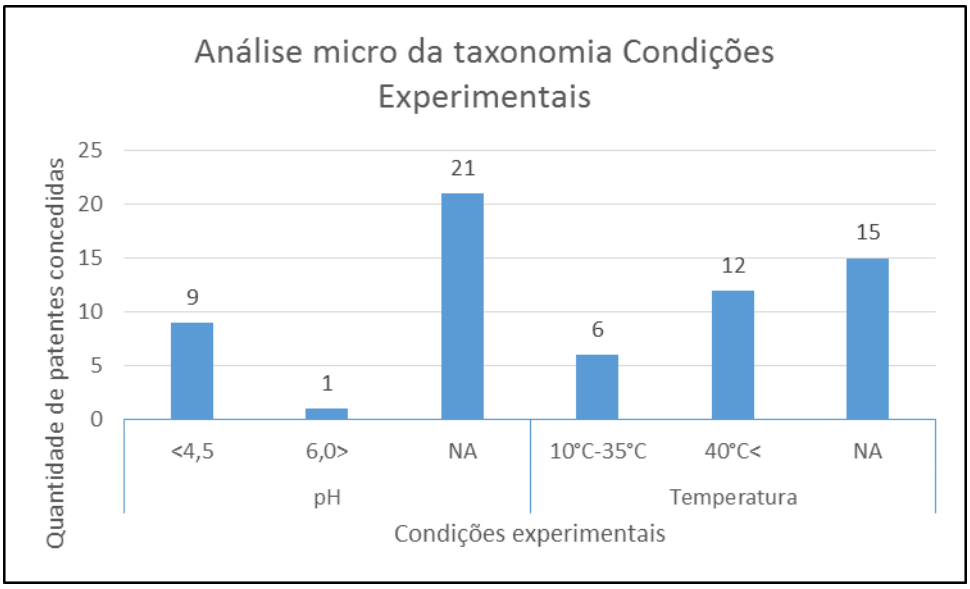


Figura 28: Análise micro da taxonomia Condições experimentais.

O metal cuja frequência foi maior, dentre os documentos analisados, foi o cobre, aparecendo em dezoito patentes (**Figura 28**). Em sequência, metais que também apresentaram considerável frequência foram ouro, ferro, níquel, zinco e prata. Esta tendência pode estar relacionada à constituição do material submetido ao processo de biolixiviação, no geral, resíduos da indústria de mineração. Além disso, a estes metais são inferidos elevado valor agregado.

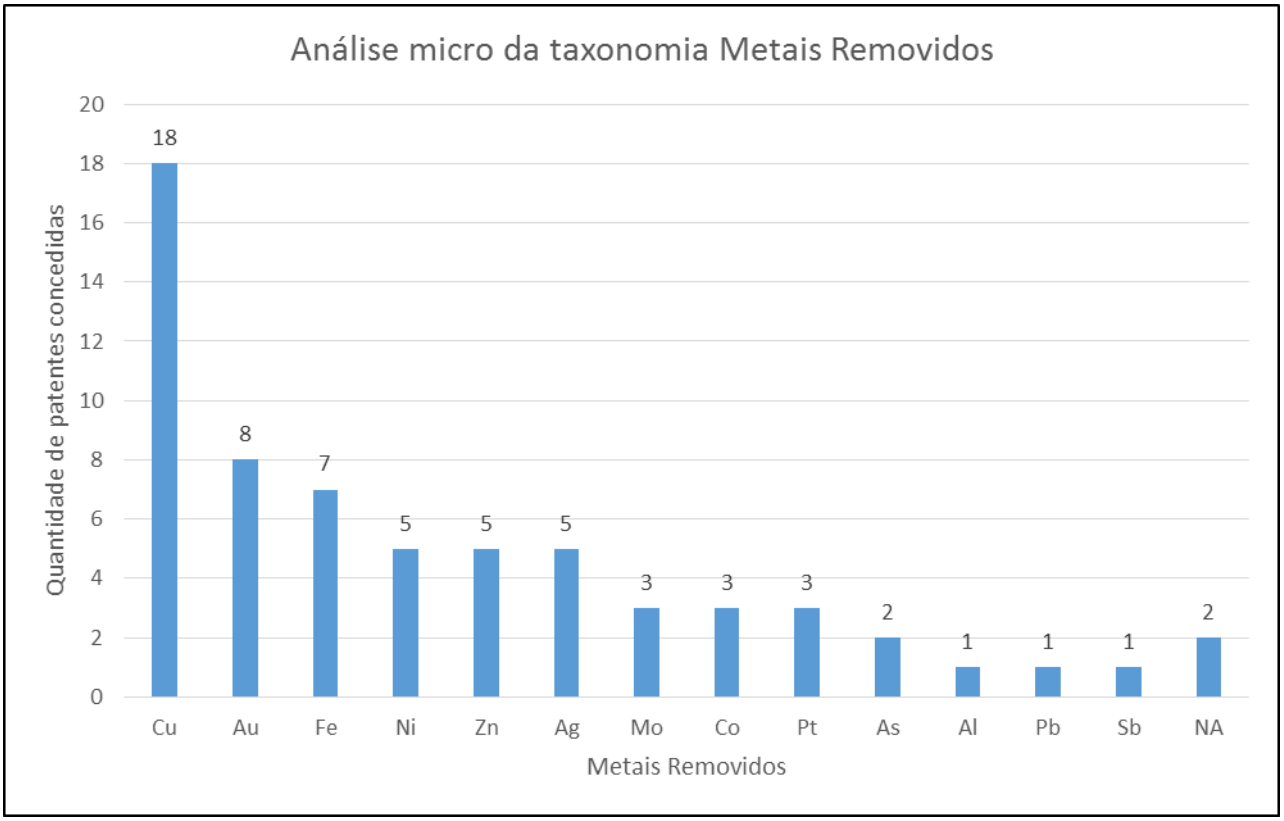


Figura 27: Análise micro da taxonomia Metais removidos.

Esta Eficiência de remoção dos metais (**Figura 29**) foi marcada pela confidencialidade de informação, não sendo mencionada a eficiência da remoção dos metais na maioria dos documentos.

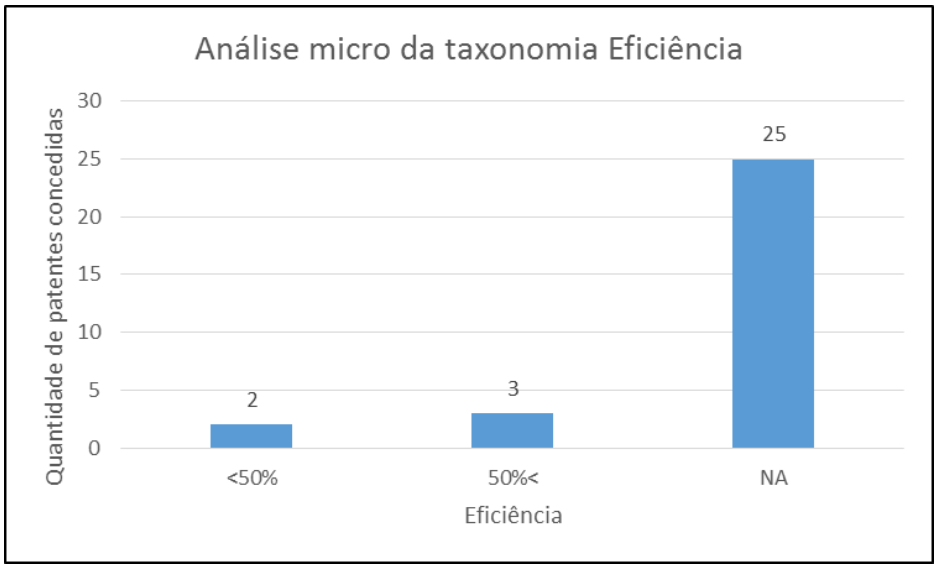


Figura 29: Análise micro da taxonomia Eficiência.

Na taxonomia Catalisador (**Figura 30**), a frequência de menção nas patentes foi de 0%, devido ao fato de as patentes selecionadas não apresentarem tecnologia aplicada a catalisadores do refino de petróleo.

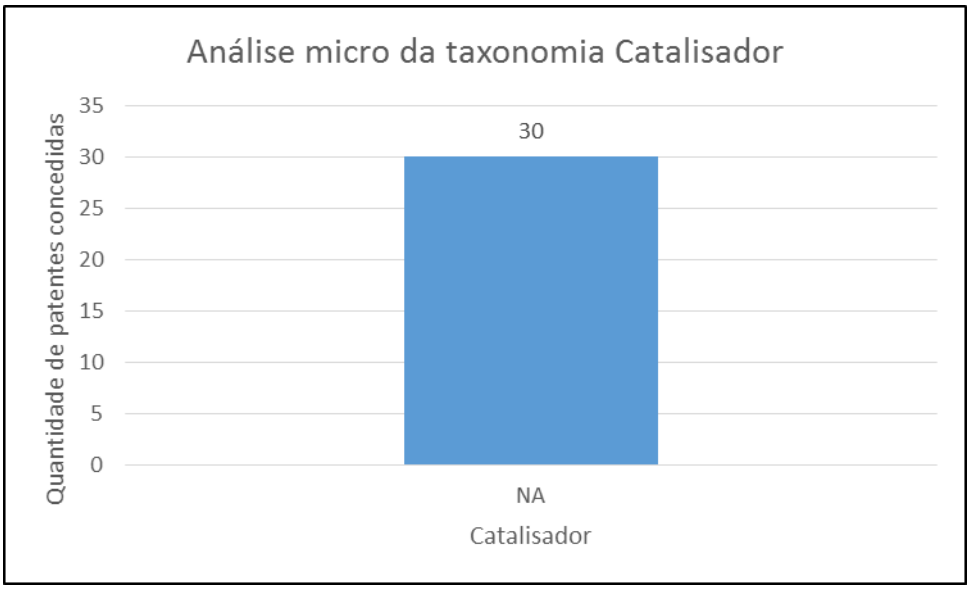


Figura 30: Análise micro da taxonomia Catalisador.

2.3. Patentes solicitadas – BIOLIXIVIAÇÃO

O tema que norteou as buscas por patentes solicitadas foi “Biolixiviação”. A opção escolhida, no site “USPTO”, para esta categoria de patentes foi “USPTO *Patent Application Full-Text and Image Database* (AppFT)” (**Tabela 9**). Foram encontrados 48 documentos, sendo utilizadas neste trabalho as 30 primeiras patentes relevantes ao tema, com análise, principalmente, dos resumos e “*claims*”.

Tabela 9: Características da busca de patentes solicitadas - BIOLIXIVIAÇÃO.

Busca avançada por palavras-chave	**Total de documentos**
(TITLE (*bioleaching*) or ABSTRACT (*bioleaching*))	48

2.3.1. Análise Macro

As **Figura 31** a **33** mostram a evolução histórica da solicitação de patentes, a distribuição por países e tipo de autor, respectivamente, dos documentos selecionados sobre o tema “biolixiviação”.

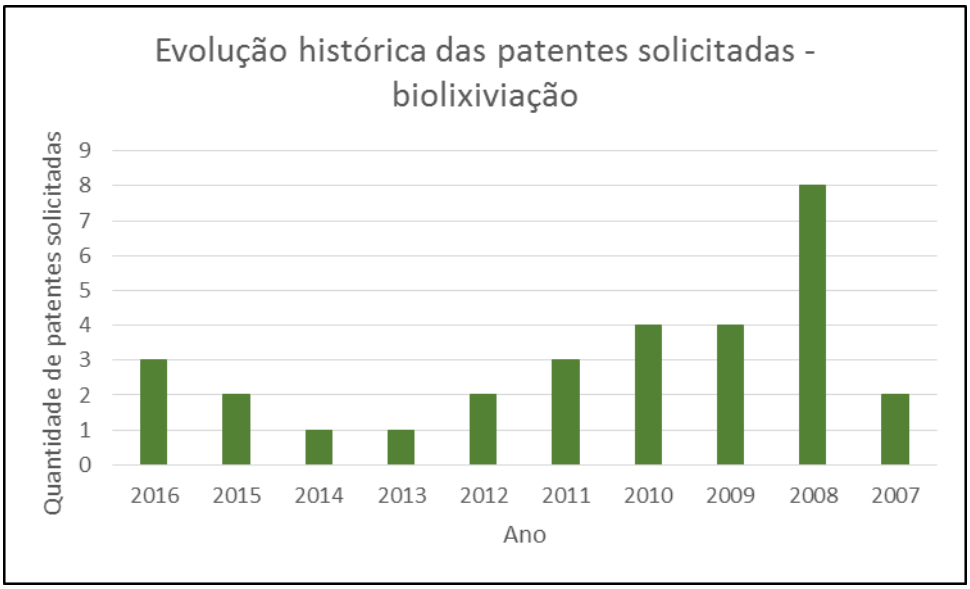


Figura 31: Evolução histórica das patentes solicitadas – BIOLIXIVIAÇÃO.

Os resultados mostram uma possível diminuição do número de solicitações de patentes em 2008, seguida de um aumento em 2015 (**Figura 31**). Isto pode estar relacionado à necessidade de tratamento de resíduos industriais perigosos.

Observa-se que o líder mundial, em solicitação de patentes no tema de biolixiviação são os EUA, com 44% das patentes, seguido do Chile e África do Sul, com 22 e 19 %, respectivamente (**Figura 32**). Esta tendência é similar à encontrada nas patentes concedidas, podendo ser explicado pelo maior investimento do setor.

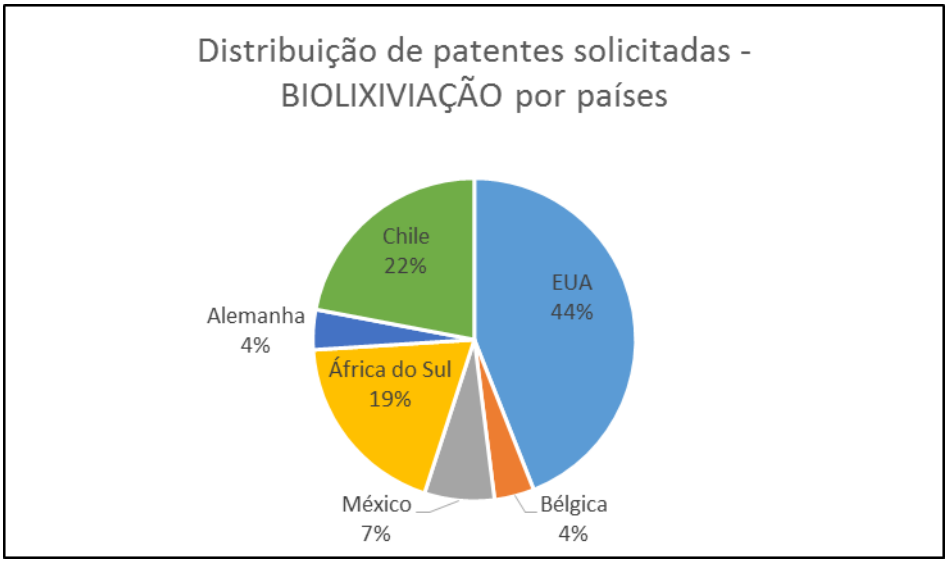


Figura 32: Distribuição das patentes solicitadas – BIOLIXIVIAÇÃO, por países.

Observa-se, na **Figura 33**, que a grande maioria das patentes solicitadas (62%) são oriundas de empresas. É esperado que o setor empresarial invista no desenvolvimento de novas tecnologias para aumentar suas margens de lucro, otimizando processos industriais.

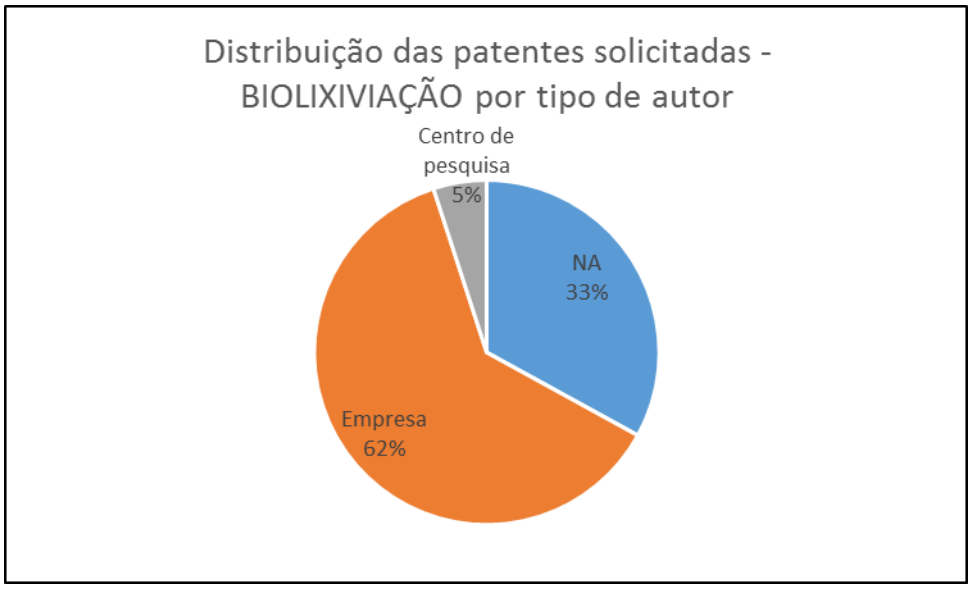


Figura 33: Distribuição das patentes solicitadas – BIOLIXIVIAÇÃO por tipo de autor.

A **Tabela 10** mostra a composição das Empresas que solicitaram as patentes no tema de biolixiviação.

Tabela 10: Empresas solicitantes de patentes sobre Biolixiviação.

Empresa	**Número de patentes**	**Ramo da empresa**
BIOSIGMA S.A.	9	Produção e distribuição de produtos para análises biotecnológicas
NA	6	Não mencionado
GEOBIOTICS, LLC	5	Biotecnologia mineral
SERVICIOS CONDUMEX S.A. DE C.V.	2	Produtor de fios e cabos
BHP BILLITON SA LIMITED	1	Extração e processamento de minerais, óleo e gás
BIOTECNOLOGIAS DEL AGUA LTDA.	1	Monitoramento ambiental de água
COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION	1	Pesquisa Científica

EARTH RENAISSANCE TECHNOLOGIES, LLC	1	Sustentabilidade
H.C. STARCK GMBH	1	Tecnologia de metais (metalurgia)
MEURICE RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT	1	Pesquisa Científica
QUIBORAX S.A.	1	Produção de ácido bórico, produtos agroquímicos e sustentabilidade

A empresa com mais solicitação de patentes é a *Biosigma S.A.*, seguida da *Geobiotics LLC*. Estas são empresas do ramo de desenvolvimento biotecnológico e, no caso da *Geobiotics LLC*, aplicada à indústria mineradora. Esta tendência infere o perfil do setor que teria interesse em investir no desenvolvimento tecnológico na área do trabalho.

2.3.2. Análise Meso

A **Figura 34** mostra a análise meso das patentes solicitadas - BIOLIXIVIAÇÃO, com as frequências em que as taxonomias são mencionadas nos documentos.

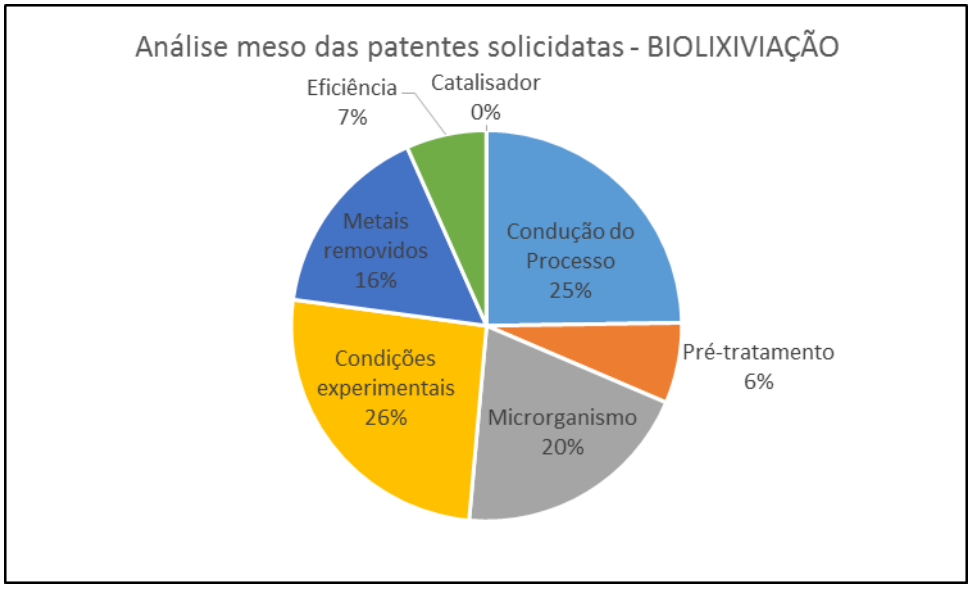


Figura 34: Análise meso das patentes solicitadas – BIOLIXIVIAÇÃO.

A taxonomia mais frequente foi “condições experimentais”, seguida de “Condução do processo” e “microrganismo”. Considerando que, ao se tratar de petenteamento de biotecnologia, parâmetros que descrevem o funcionamento da ténica são fundamentais.

2.3.3. Análise Micro

A análise micro foi feita de modo a detalhar as taxonomias definidas na análise meso. As **Figuras 35** a **41** mostram este detalhamento.

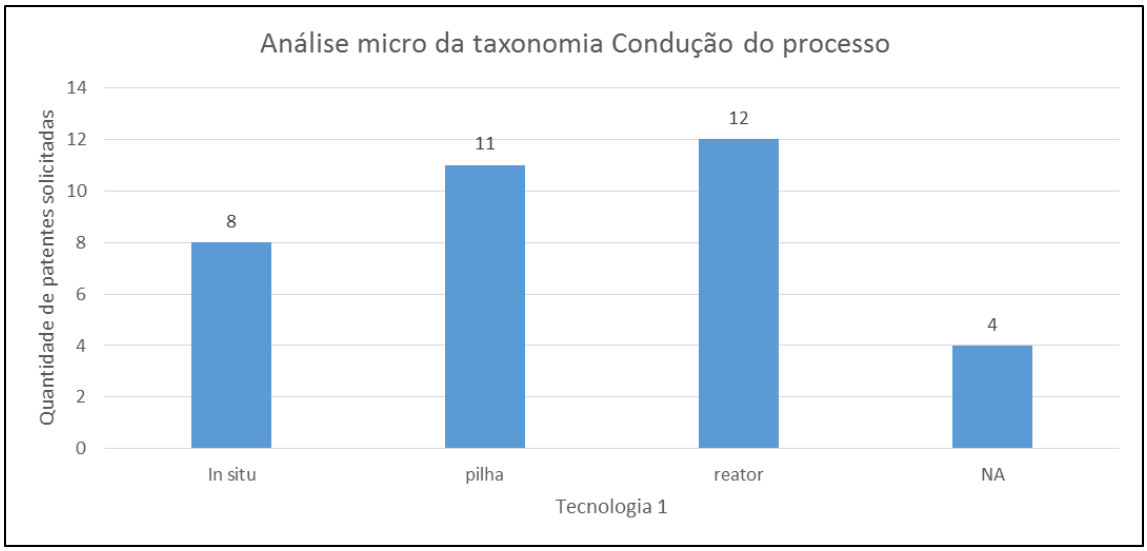


Figura 35: Análise micro da taxonomia Condução do Processo.

A categoria reator foi a mais frequente na taxonomia “Condução do processo”, seguido de pilha em *in situ* (**Figura 35**). Estas estão relacionadas ao processo em larga escala, aplicado, principalmente, à indústria de mineração (pilha de rejeitos de mineração).

A taxonomia Pré-tratamento (**Figura 36**) foi um pouco mais frequente nas patentes solicitadas, quando comparado às patentes concedidas, estando, no geral, relacionada à aclimatação dos microrganismos e na separação do minério. Isto indica a necessidade de pré-tratamento para a eficiência da técnica. No entanto, a grande maioria dos documentos mantiveram a tendência de confidencialidade de informações.

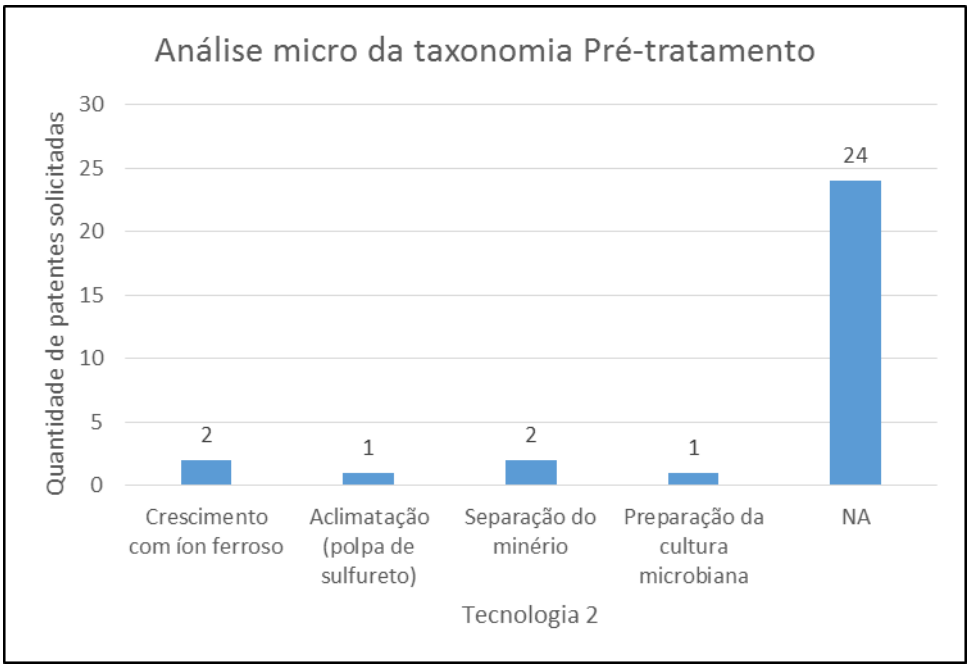


Figura 36: Análise micro da taxonomia Pré-tratamento.

É possível observar, na **Figura 37**, que grande parte das patentes solicitadas apresentaram a utilização de grupos de microrganismos (consórcios) no processo de biolixiviação (18 documentos). Microrganismos indígenas também foram utilizados (5 patentes). As bactérias *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Acidithiobacillus ferrooxidans* tiveram frequência de 4 e 3 patentes, respectivamente. Isto pode ser um indicativo da maior eficiência do processo de biolixiviação utilizando consórcios microbianos, sendo explicado pela facilidade de manutenção de atividade metabólica e, consequentemente, depuração do rejeito, com presença de sinergismo entre as espécies.

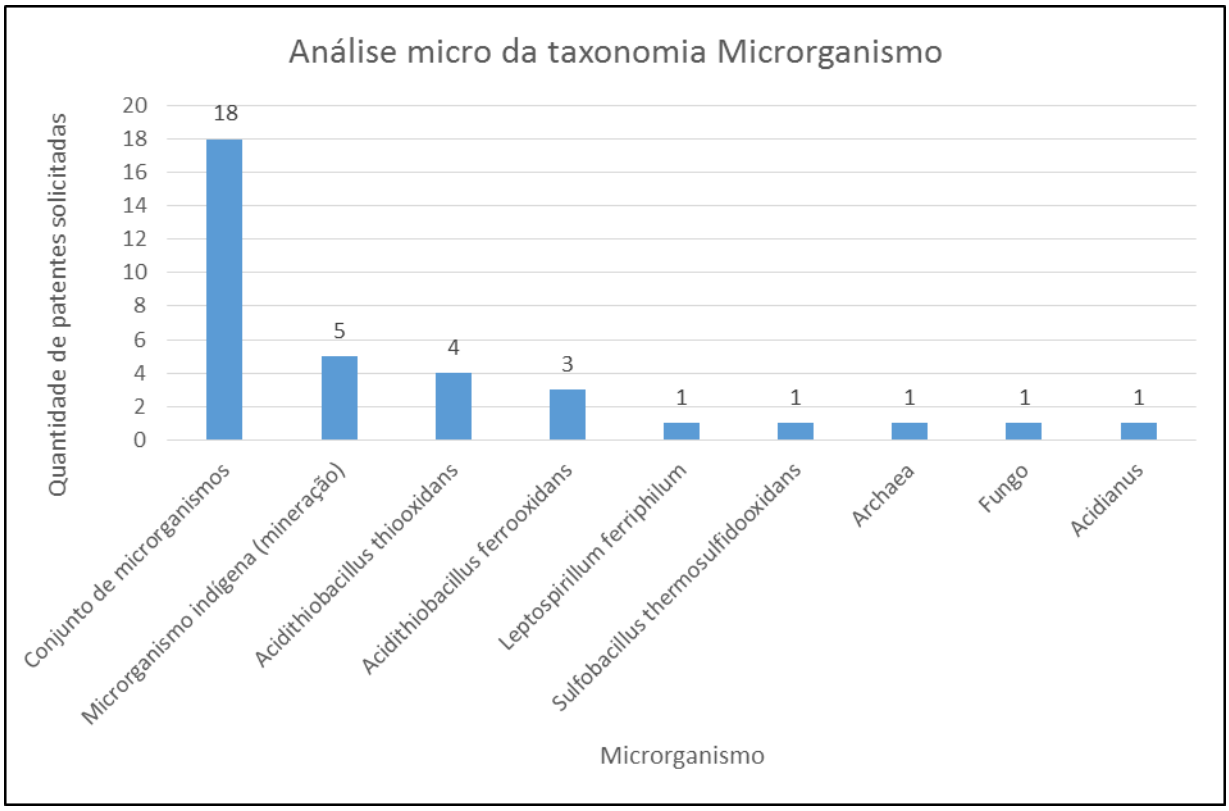


Figura 37: Análise micro da taxonomia Microrganismo.

Mantendo a tendência das patentes concedidas, as condições experimentais mais frequentes foram pH < 4,0 (acidofílico) e temperatura maior que 40°C (termofílico) (**Figura 38**). Novamente, levanta-se a hipótese de que estas características, principalmente a temperatura, estão relacionadas ao processo em grande escala, pela dificuldade de controle da temperatura em pilhas e pelo caráter ácido do rejeito de mineração. A tendência da confidencialidade das informações foi mantida nesta taxonomia.

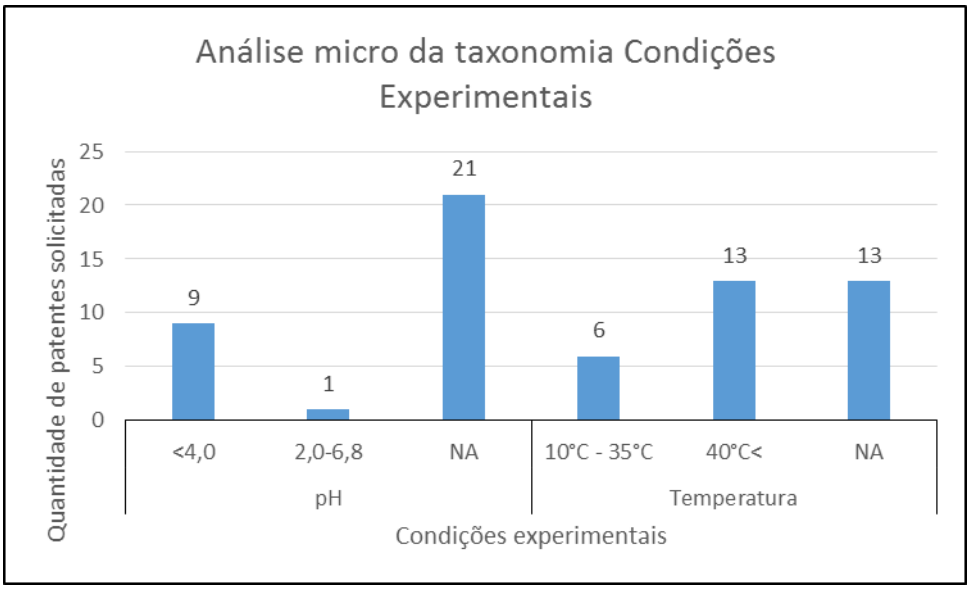


Figura 38: Análise micro da taxonomia Condições experimentais.

A **Figura 39** indica que o metal mais frequente nos documentos analisados foi o cobre. Em menor escala, apareceram o zinco, ouro e prata, seguido dos demais. Isto pode estar relacionado à constituição dos rejeitos submetidos ao processo de biolixiviação, no geral, oriundos da indústria de mineração. Além disso, estes metais podem ter sido mais frequentes devido aos seus valores agregados, para reaproveitamento futuro.

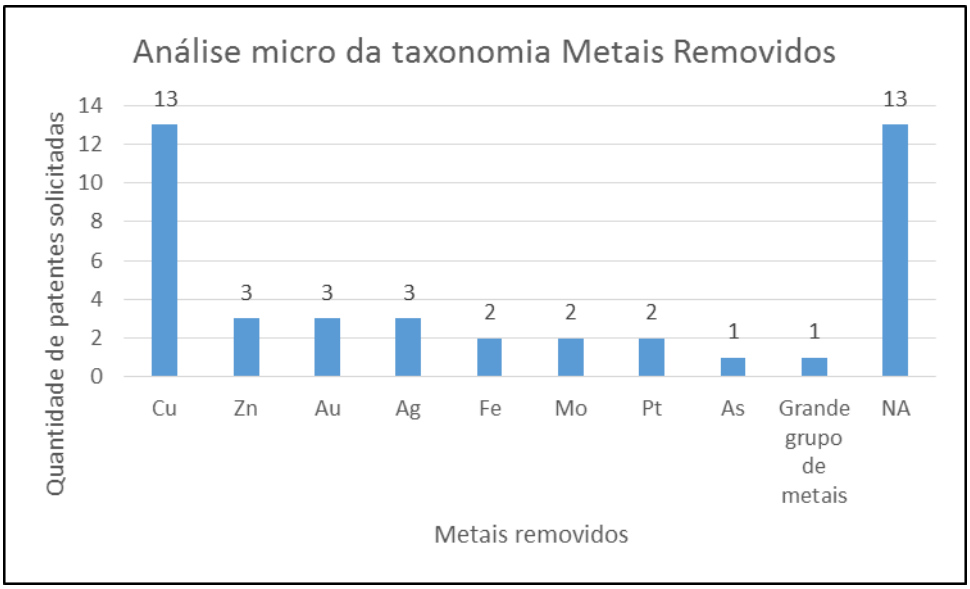


Figura 39: Análise micro da taxonomia Metais removidos.

A categoria da eficiência na remoção de metais mais frequente foi a menor que 50% (**Figura 40**). Isto pode estar relacionado aos metais envolvidos no processo e ao mecanismo de biolixiviação. No entanto, a maioria dos documentos mantiveram a confidencialidade de informações, podendo estes valores não serem condizentes com a realidade.

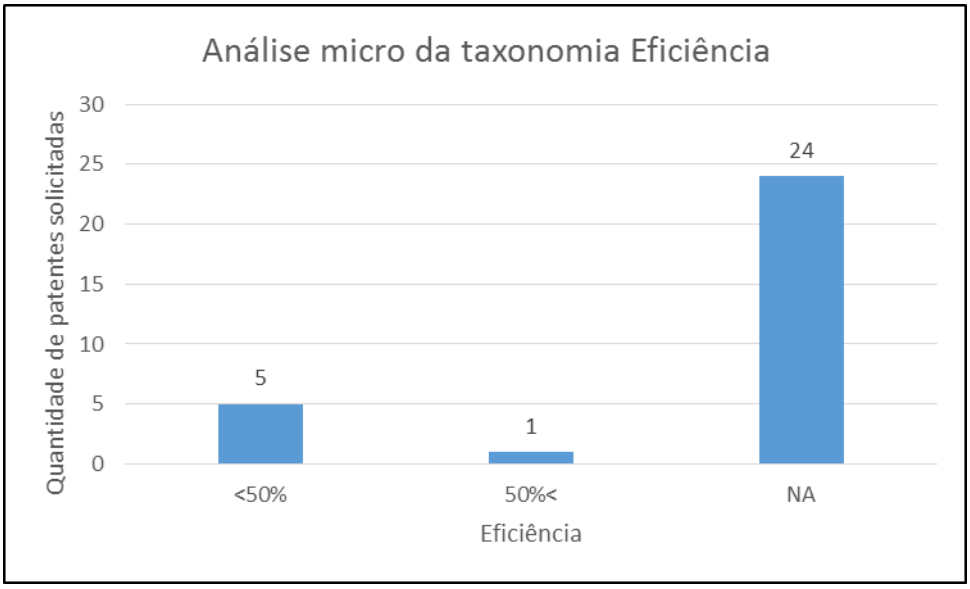


Figura 40: Análise micro da taxonomia Eficiência.

A taxonomia catalisador (**Figura 41**) não foi mencionada em qualquer das patentes analisadas, uma vez que estas não estão relacionadas a catalisadores do refino de petróleo. Este tema, por sua vez, apresentou nenhuma patente na base de dados pesquisada (“USPTO”).

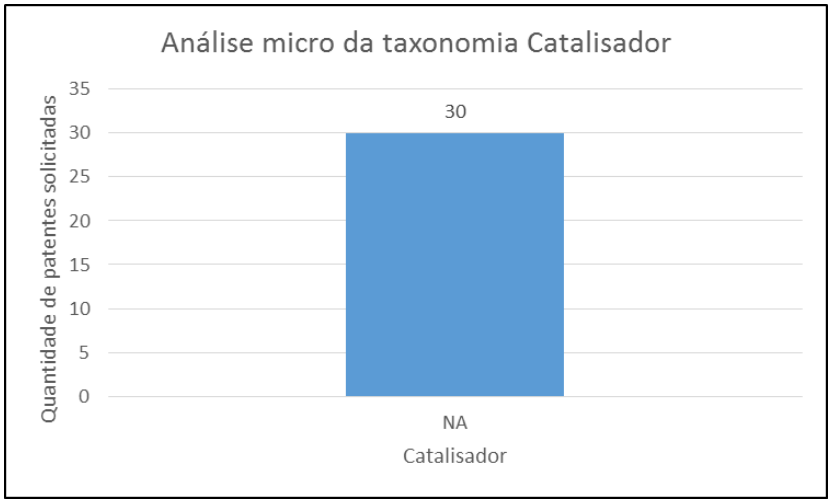


Figura 41: Análise micro da taxonomia Catalisador.

3. CONSIDERAÇÕES PARCIAIS

A prospecção tecnológica acerca do tema desta dissertação possibilitou selecionar apenas 19 artigos, relacionados à biolixiviação de catalisadores do refino de petróleo. Dentre estes, todos estiveram relacionados a catalisadores HDT e dois deles foram oriundos de pesquisa brasileira. O tema, por sua vez, se apresentou com carência de estudo no mundo e no Brasil.

Além disso, foram definidas as características macro, meso e micro dos artigos selecionados. Isto possibilitou a identificação do perfil dos pesquisadores, bem como a distribuição das publicações por países e ano. O país líder em publicação no tema foi o Irã, seguido da Coréia do Sul, tendo uma tendência de diminuição das publicações após 2014, provavelmente devido à queda do preço do petróleo. Foi observada apenas uma parceria entre universidade e empresa, sendo esta relacionada ao refino de petróleo, bem como distribuição e transporte de derivados. Com a análise meso foram definidas as taxonomias, sendo estas detalhadas pela análise micro.

Com relação a análise meso dos artigos, todas as taxonomias foram relevantes na análise. O mesmo não ocorreu nas patentes, em que, nas patentes concedidas, as taxonomias mais relevantes foram Condução do processo, Pré-tratamento, Microrganismo, Condições experimentais, Metais removidos. A taxonomia Eficiência mostrou menor relevância, com apenas 23% de menção

nos documentos analisados. Nas patentes solicitadas, esta tendência se manteve, com menor relevância para as taxonomias Tecnologia 2 e Eficiência, com 23% de menção. Para ambos os grupos de patentes, a taxonomia catalisador não foi mencionado em documento algum, devido ao fato de as patentes selecionadas não estarem relacionadas a catalisadores do refino de petróleo. Patentes relacionadas ao tema proposto neste trabalho não foram encontradas sequer uma, na base de dados pesquisada (“USPTO”).

Com a análise micro, foi possível observar uma tendência no que diz respeito aos metais removidos. Nos artigos, provavelmente, estes estão relacionados à composição do catalisador. Já nas patentes, é possível que seja considerada a composição dos rejeitos submetidos ao processo de biolixiviação, no geral, oriundos da indústria de mineração, e ao valor agregado dos metais que, posteriormente, poderão ser reutilizados. Além disso, foi identificado as bactérias *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Acidithiobacillus ferrooxidans* como as espécies mais utilizadas no processo de biolixiviação, mencionadas nos artigos. Nas patentes, prevaleceu a utilização de grupos de microrganismos (consórcios). Nos artigos, as condições experimentais que prevaleceram foram pH ácido e temperatura entre 30°C e 35°C. O pH ácido também prevaleceu nas patentes, mas a temperatura prevalente foi acima de 40°C. Isso indica a tendência de utilização de microrganismos acidófilos tanto para artigos quanto para patentes, mesófilos para os artigos e termófilos para as patentes. Esta diferença de temperatura do processo pode estar relacionada à diferença da escala destes grupos de documentos, sendo prevalente a escala de bancada nos artigos e a larga escala nas patentes.

CAPÍTULO 3: Ensaios preliminares

Este capítulo tem o objetivo de definir as condições de cultivo ideais para manutenção da atividade de *A. thiooxidans*, em função da produção de ácido sulfúrico, além de determinar o catalisador e o processo de biolixiviação que serão utilizados na etapa de delineamento experimental.

1. MATERIAIS E MÉTODOS

1.1. Microrganismo

Foi utilizada a cepa *Acidithiobacillus thiooxidans* FG01, isolada de drenagem ácida de uma mina de urânio em Fiqueira, no Paraná e identificada por GARCIA Jr. (1991). A referida cepa foi gentilmente cedida pelo Setor de Processos Metalúrgicos e Ambientais do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

Para ativação, *A. thiooxidans* foi cultivada em 200 mL de meio de cultura estéril 9K e T&K (pH=2,0), com adição de 1% de S°, esterilizado em autoclave a 0,5 atm, por 1h. O crescimento foi realizado em incubadora a 30°C, sob agitação de 150 rpm, por 5 dias. O crescimento foi realizado até que a contagem alcançasse o valor de 10^6 células/mL, em câmara de *Neubauer*.

1.2. Meios de cultura

Os meios de cultura utilizados para ativação de *A. thiooxidans* e para os testes posteriormente realizados, para definição das condições de cultivo, foram T&K e 9K, cujas constituições estão descritas na **Tabela 11**. Comparativamente, ambos são meios minerais de constituição simples.

Tabela 11: Constituição dos meios de cultura T&K e 9K

Reagente	**T&K (g/L)**	**9K (g/L)**
$(NH_4)_2SO_4$	0,625	3
K_2HPO_4	0,625	0,5
$MgSO_4.7H_2O$	0,625	0,5
KCl	-	0,1
$Ca(NO_3)_2.7H_2O$	-	0,014

1.3. Catalisador

Os catalisadores utilizados para definição das condições de cultivo de *A. thiooxidans* e do processo de biolixiviação foram oriundos da etapa de Hidrotratamento e da Unidade Geradora de Hidrogênio, sendo ambos disponibilizados por uma refinaria nacional e utilizados em seu processo de refino.

O catalisador HDT utilizado foi o comercial esgotado ($CoMo/Al_2O_3$) (**Figura 42**), especificamente empregado na hidrodessulfurização de óleo diesel. Foi amostrado 2 Kg de catalisador HDT, sendo, posteriormente, homogeneizado e acondicionado em frascos, em temperatura ambiente, até a utilização nos experimentos. O catalisador foi usado de forma não cominuída e sem tratamento prévio.

O catalisador HDT passou por um processo de separação, a fim de retirar a fração referente ao material de enchimento, resultando a fração do catalisador propriamente dito. Esta metodologia foi realizada em trabalho anterior, descrita por FERREIRA, 2010.

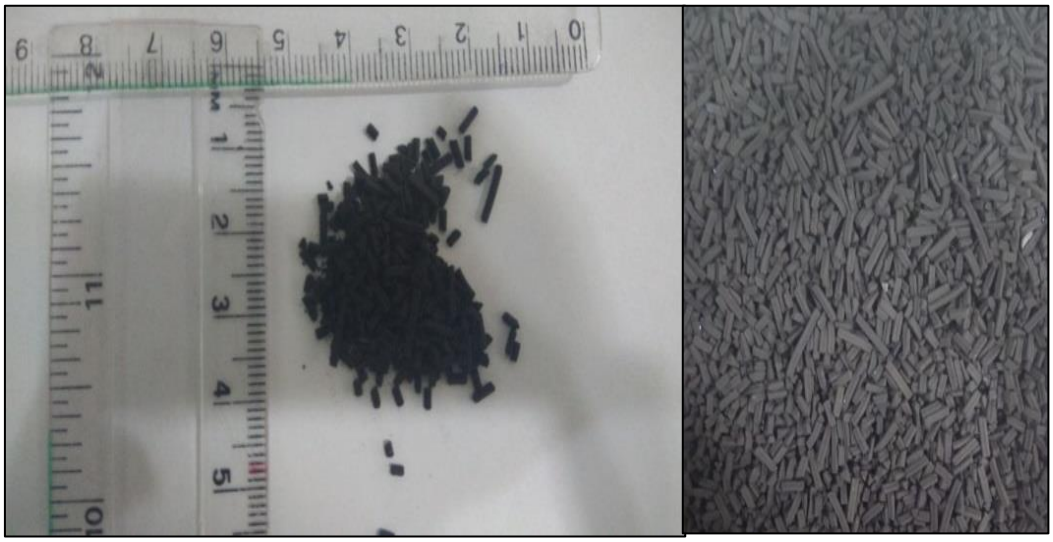


Figura 42: Catalisador gasto da etapa de hidrotratamento (HDT) do refino de petróleo.

O catalisador UGH (**Figura 43**) utilizado foi o comercial esgotado (Ni/Al_2O_3) da etapa de Unidade Geradora de Hidrogênio, utilizado por refinaria nacional. O catalisador foi coletado por profissional da refinaria e disponibilizado para os testes desta dissertação. Diferentemente do catalisador HDT, o catalisador UGH possui granulometria grosseira, com coloração cinza. Ele foi utilizado nos experimentos de biolixiviação de forma não cominuída e sem tratamento prévio.

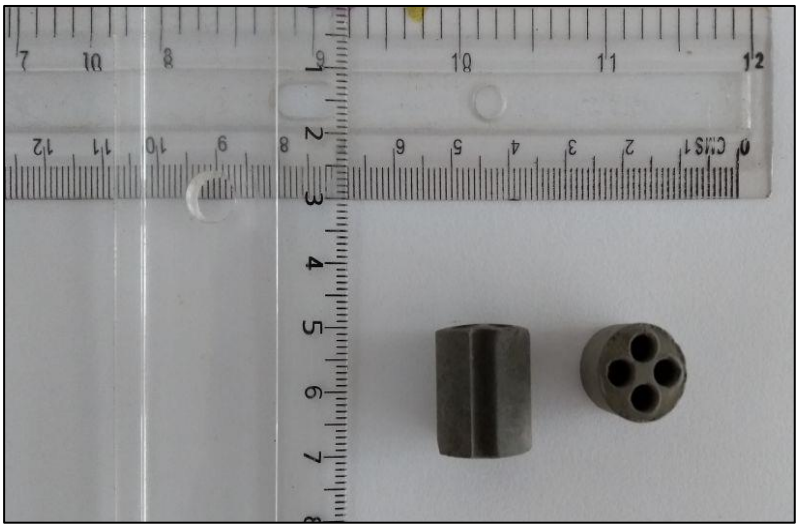


Figura 43: Catalisador gasto da Unidade Geradora de Hidrogênio (UGH) do refino de petróleo.

Os catalisadores foram analisados, quanto à composição química, por ICP/MS (**Tabela 12**), conforme será descrito mais adiante. A caracterização do catalisador HDT foi realizada em trabalho anterior (FERREIRA, 2010). Ambos foram utilizados nos testes preliminares, que consistiram na avaliação da atividade da cepa bacteriana, na presença dos catalisadores esgotados, por meio do método de respirometria e medições de pH e tensão superficial.

De posse desses resultados, foi traçado um perfil comparativo entre os catalisadores, visando definir qual deles seria utilizado nos ensaios de delineamento experimental. Vale ressaltar que as comparações realizadas nesta etapa, excetuaram os metais não quantificados no catalisador HDT.

Tabela 12: Concentrações elementares, em mg/kg, das espécies químicas presentes no catalisador HDT esgotado (FERREIRA, 2010) e no catalisador UGH esgotado.

Elementos	Conc. Metais (mg/Kg) Catal. HDT	Conc. Metais (mg/kg) Catal. UGH
Al	21614,6	166965 ± 1702
As	90,1	1,1 ± 0,2
Ba	3,75	17,7 ± 0,2
Ca	-	47991 ± 396
Cd	-	0,16 ± 0,03
Co	9714,6	29,8 ± 0,5
Fe	8484,4	106885 ± 2654
Mg	-	358 ± 11
Ni	387,3	80304 ± 909
Mn	76,1	2715 ± 56
Cu	556,6	12 ± 0,2
Zn	307	45 ± 1
Na	-	124 ± 2
Sn	-	7 ± 2
Ag	-	< 0,07
Mo	16083,3	< 0,002
Sulfeto	181000	-

1.4. Detalhamento experimental

1.4.1. Atividade de *A. thiooxidans* FG01 em diferentes condições de cultivo

Esta etapa teve o objetivo de avaliar a melhor condição de crescimento da cepa bacteriana, para manutenção de suas atividades metabólicas e produção de ácido sulfúrico, em função da fonte de energia, da composição do meio, do volume do meio reacional e do tempo de cultivo.

O crescimento de *A. thiooxidans* FG01 foi avaliado nos meios T&K e 9K. Para tal, os experimentos foram conduzidos em frascos Erlenmeyer de 500 mL de capacidade, com diferentes volumes de meio reacional (100 mL e 200 mL), acrescidos de diferentes fontes de enxofre: enxofre elementar (1%); catalisador HDT (0,5%) + S° (1%); e catalisador HDT (0,5%). Esta etapa foi realizada visando identificar a toxicidade do catalisador, bem como a disponibilidade de CO_2, de oxigênio dissolvido e da fonte energética para manutenção do metabolismo microbiano.

O cultivo da cepa se deu por um período total de 14 dias, com medições periódicas (0, 2, 5, 9 e 14 dias) da taxa de consumo de O_2, pH e tensão superficial, conforme metodologias detalhadas no item 1.5 deste capítulo. A determinação da taxa de consumo de O_2 foi utilizada para avaliar a atividade metabólica bacteriana, enquanto o pH foi usado como parâmetro indicativo da produção microbiana de ácido sulfúrico. A tensão superficial (TS) foi mensurada visando avaliar a capacidade de produção de agente tensoativo por *A. thiooxidans* FG01, nas condições testadas. De acordo com GARCIA Jr (1991) este metabólito facilita a adesão a superfícies hidrofóbicas e, por conseguinte favorece a utilização de S° e o processo de biolixiviação.

Após definição da composição do meio de cultura e tempo de crescimento mais propícios à manutenção da atividade metabólica da cepa, foram realizados testes da taxa de consumo de O_2 e produção de ácido sulfúrico (pH) na presença dos catalisadores HDT e UGH. Essa etapa foi empregada

visando a comparação dos efeitos de cada catalisador sobre o metabolismo celular.

Na **Figura 44** é apresentado um fluxograma de análise delineando as etapas descritas neste item.

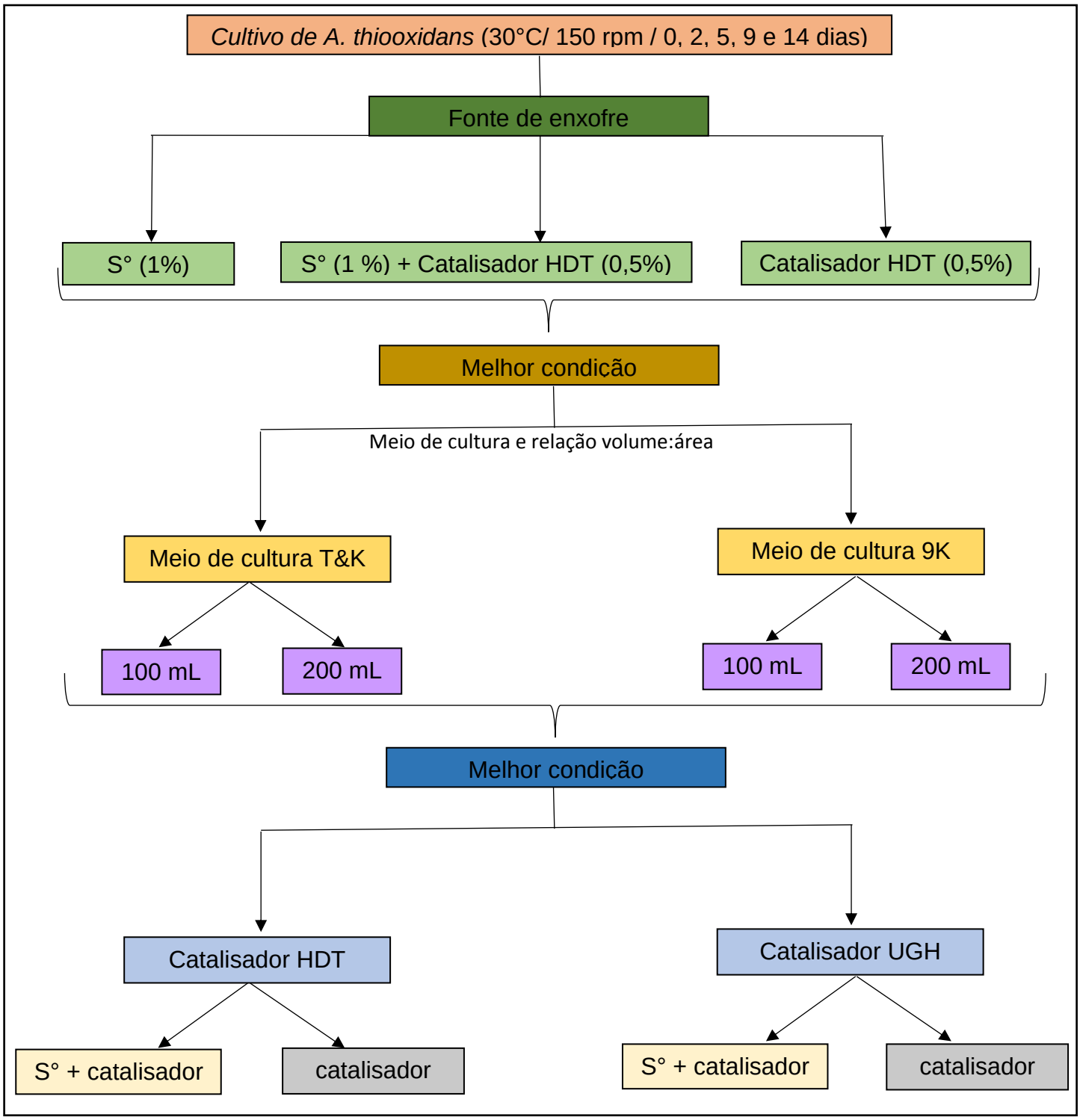


Figura 44: Fluxograma simplificado das variáveis ensaiadas para obtenção de solução lixiviante bacteriana (Condições de cultivo: fonte de enxofre (S°, S° + catalisador HDT, catalisador HDT), composição do meio de cultura (T&K e 9K); relação volume:área (100 mL e 200 mL).

1.4.2. Ação de soluções lixiviantes sobre catalisadores

Esta etapa foi realizada para comparar a remoção de metais dos catalisadores HDT e UGH empregando solução química (ácido sulfúrico comercial 0,1 mol/L) e solução lixiviante bacteriana. A lixívia bacteriana utilizada apresentou uma concentração de 0,1 mol/L de ácido sulfúrico. A quantificação de ácido sulfúrico foi realizada pelo método titulométrico, como será descrito no item 1.5 deste capítulo. No ensaio controle, as referidas soluções foram substituídas por água destilada.

Para obtenção da lixívia bacteriana, *A. thiooxidans* foi inoculada em meio de cultura T&K (pH=2,0), com adição de 1% de S°, por 5 dias a 30°C e agitação de 150 rpm. Após o crescimento, o meio reacional foi filtrado, em membrana 0,1 µm de diâmetro de poro, para remoção de células e de materiais em suspensão.

Os testes de lixiviação química e biológica foram conduzidos em frascos agitados (Erlenmeyers) e em coluna (**Figura 45**). Nesta etapa não foram realizados ensaios com o crescimento bacteriano simultâneo ao processo de solubilização de metais, considerando os resultados obtidos na etapa anterior, em que a atividade da cepa foi prejudicada na presença de catalisador.

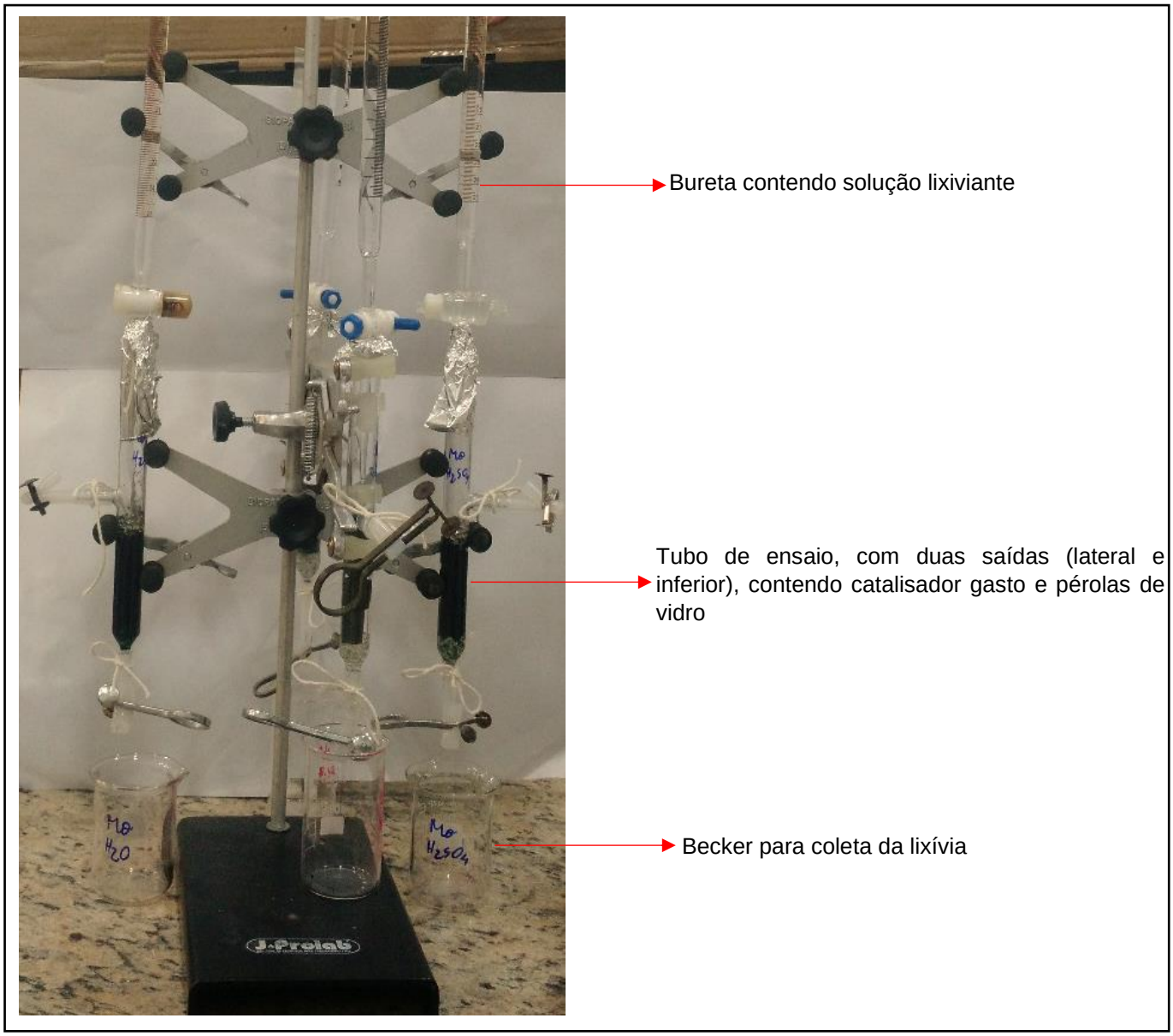


Figura 45: Esquema dos ensaios de biolixiviação realizados em coluna.

A **Figura 46** mostra o fluxograma de análise utilizado nesta etapa experimental, em que, para todas as condições explicitadas, foram realizados testes com o catalisador HDT e com o catalisador UGH.

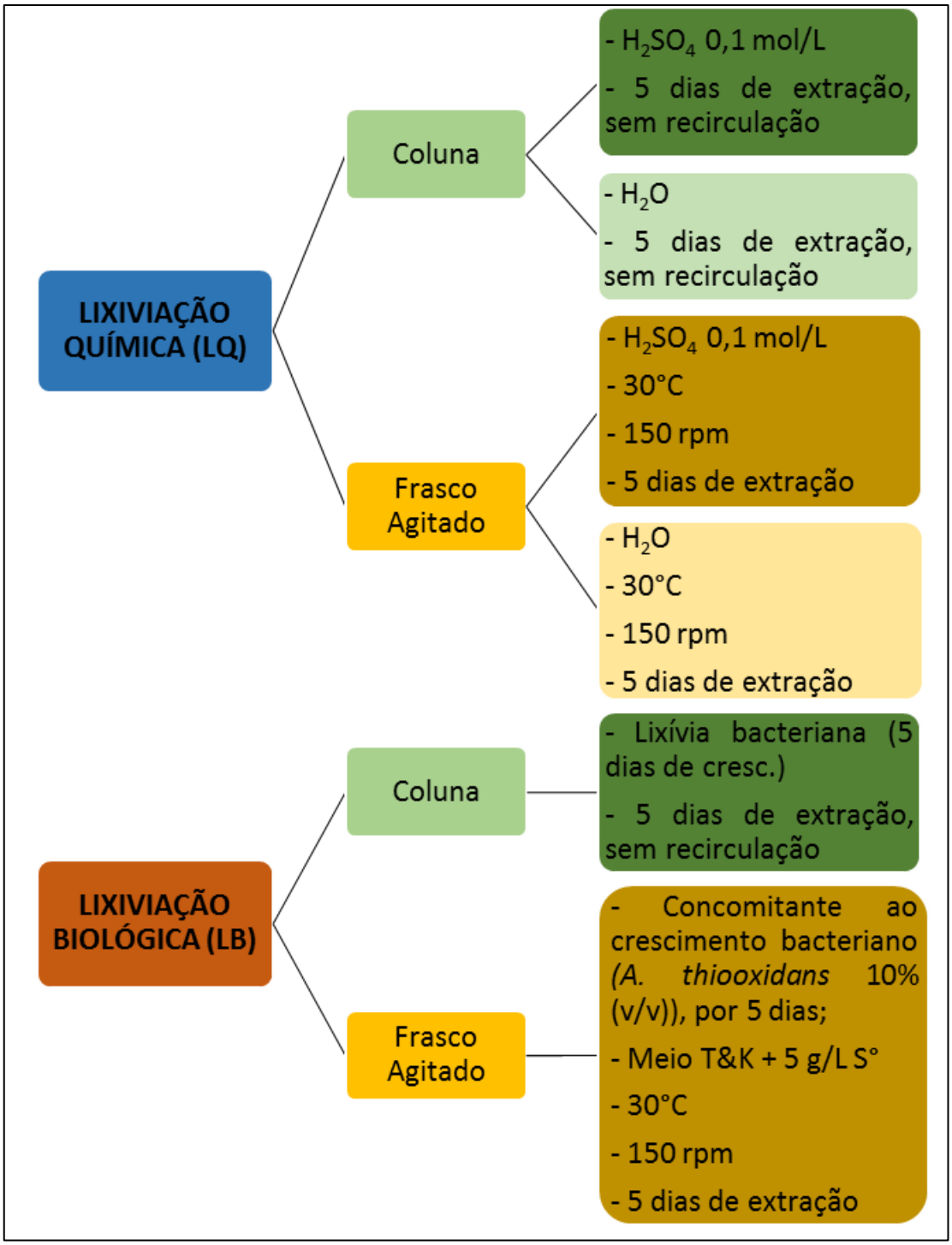


Figura 46: Fluxograma de análise para escolha do catalisador e do método do processo de biolixiviação.

1.4.3. Delineamento experimental

O delineamento experimental (ou planejamento experimental) realizado foi do tipo fatorial completo 2^3, sendo este ideal para verificar a influência de variáveis sobre a resposta. Para tal, foram utilizados parâmetros definidos neste capítulo, por meio de ensaios de avaliação das condições de cultivo, bem como de comparação entre catalisadores HDT e UGH e do processo de biolixiviação (frasco agitado e coluna).

Este tópico será melhor detalhado no Capítulo 4.

1.5. METODOLOGIA ANALÍTICA

1.5.1. Respirometria

A técnica de respirometria foi realizada para avaliar a atividade metabólica da cepa FG01, sob as diferentes condições de cultivo descritas em 1.4.1.. O método consiste em mensurar o consumo de oxigênio dissolvido no meio, em função do tempo. Para tal, foi utilizado o oxímetro marca Digimed, modelo DM-4P.

A determinação do consumo de O_2 foi realizada de forma que, para cada condição de análise, foram tomados 50 mL do meio de cultura com crescimento bacteriano e colocados em frascos de penicilina. O mesmo foi submetido a agitação por 1 minuto, para saturar o meio com O_2. Logo em seguida, o eletrodo foi mergulhado no sistema, ainda sob agitação. A medida da concentração de O_2 dissolvido foi realizada a cada 30 s, durante um período de 10 minutos. O resultado de consumo de O_2 foi expresso em $mg.L^{-1}/min$..O resultado da taxa de consumo de O_2 foi obtida a partir do coeficiente angular do gráfico “concentração de O_2 dissolvido (mg/L)” X “Tempo (minutos)”.

1.5.2. pH

O pH foi mensurado utilizando um potenciômetro da marca MS Tecnopon, modelo mPA210. As medições foram realizadas diretamente no meio reacional, com anterior calibração do equipamento com soluções tampão pH 4 e pH 10.

1.5.3. Tensão superficial

A tesão superficial foi mensurada utilizando o tensiômetro da marca KRUSS, modelo K11-Mk3. As medições foram realizadas após calibração com solução de água Milli-Q.

1.5.4. Determinação da concentração de ácido sulfúrico

A acidez da lixívia bacteriana, expressa em concentração de ácido sulfúrico, foi determinada pelo método titulométrico. A amostra foi titulada contra uma solução de NaOH 0,1 mol/L, previamente padronizada por solução padrão primário de biftalato de potássio. Para o cálculo da concentração de ácido sulfúrico, foi levada em consideração a estequiometria da reação (SKOOG et al., 2006):

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

1.5.5. Quantificação de metais por Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivante (ICP/MS)

A quantificação de metais dos catalisadores e da fase líquida, resultante do processo de biolixiviação, foi realizada em parceria com a PETROBRAS, no Laboratório de Análise de Resíduos, da Universidade Federal de Santa Catarina (LARES/UFSC).

A quantificação de metais dos catalisadores UGH e HDT foi realizada por meio de ICP/MS, após os catalisadores serem cominuídos, a fim de diminuir a granulometria e obter resultados mais precisos. Como as amostras de catalisadores foram oriundas de processo industrial de grande escala, é possível que alíquotas diferentes, utilizadas nos experimentos, possuam quantidades de metais distintas. Levando isso em consideração, para porcentagens de extração superiores a 100 %, foi atribuído o valor de 100 % nas análises de dados.

Os catalisadores sólidos foram submetidos a um processo de digestão ácida com micro-ondas, utilizando ácido nítrico (TEST METHOD 3051A, 2007). Posteriormente, foi realizada a quantificação dos metais em solução, por meio do ICP/MS, segundo EPA 6020 (1996). A mesma metodologia foi utilizada para mensurar a constituição metálica das amostras líquidas, após o processo de biolixiviação. O método pode ser utilizado para determinar mais de 60 elementos (determinação multi-elemental), em diferentes matrizes.

O princípio teórico da técnica é a quantificação de íons produzidos por rádio-frequência de plasma acoplado indutivante, ou seja, os analitos presentes no meio líquido são nebulizados, resultando aerossóis. Estes são transportados, por meio de gás argônio, no interior do plasma, e introduzidos no espectrômetro de massa. Os íons produzidos são ordenados de acordo com suas relações massa/carga e quantificados por meio de um canal multiplicador de elétrons (EPA 6020, 1996).

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1. Atividade de *A. thiooxidans* sob diferentes fontes de enxofre

Inicialmente, foram realizados testes para definir qual a fonte de enxofre seria a mais propícia para manutenção das atividades metabólicas de *A. thiooxidans*. Estas consideraram a respiração celular (Taxa de consumo de O_2), produção de ácido sulfúrico (pH) e de agente tensoativo (Tensão superficial).

Para tal, foram adicionados ao meio de cultura T&K diferentes fontes de enxofre (S°, S° + catalisador HDT, catalisador HDT). Nesses ensaios, foi utilizado apenas o catalisador HDT, uma vez que, ele possui sulfeto em sua constituição (181000 mg/kg), conforme análise realizada anteriormente, por FERREIRA (2010) (vide Tabela 12 do item 1.3 deste capítulo).

A **Figura 47** mostra a modificação da Taxa de Consumo de O_2 (TCO), pH e Tensão Superficial (TS) ao longo do tempo de cultivo da cepa bacteriana (0, 2, 5, 9 e 14 dias).

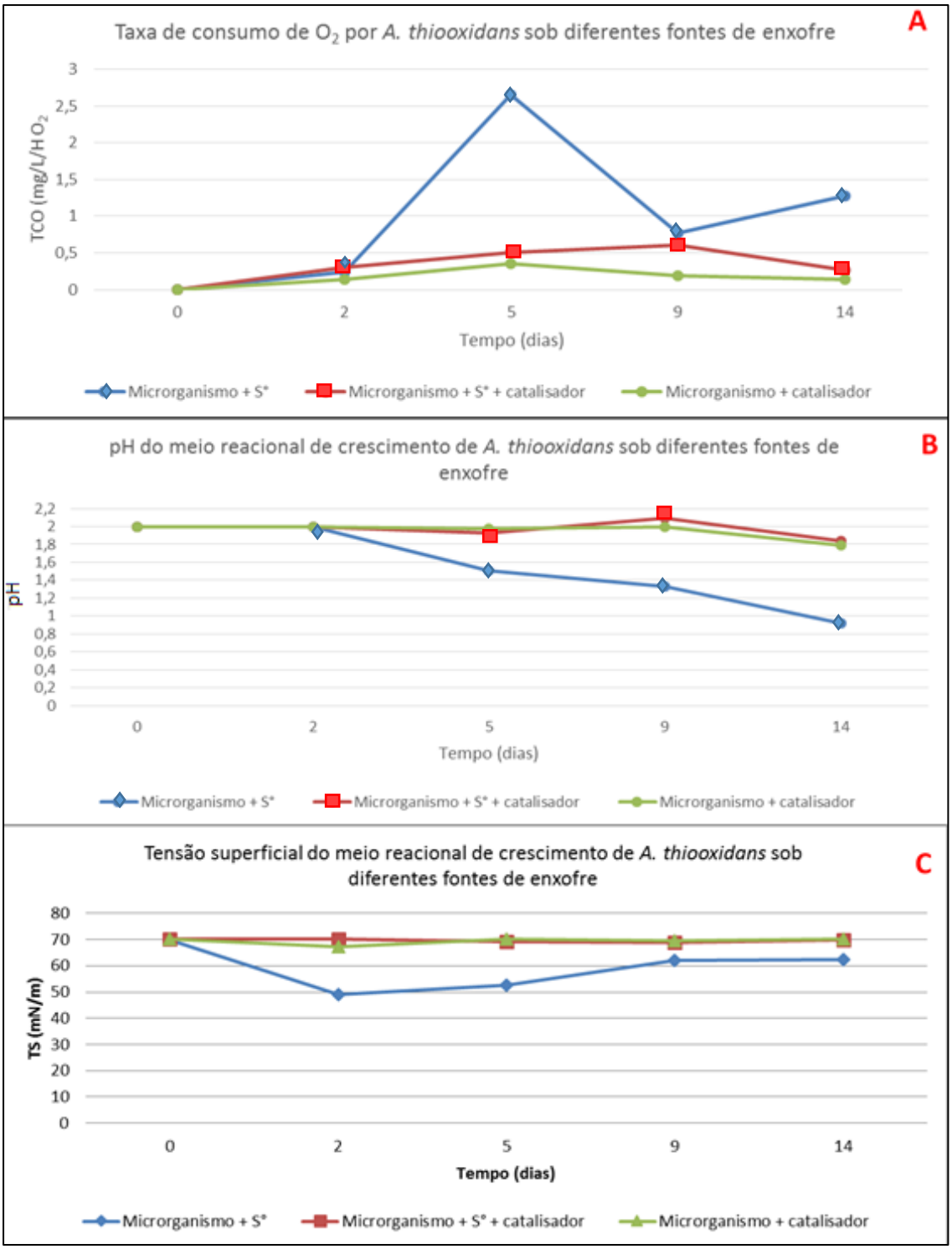


Figura 47: Variação da Taxa de consumo de O_2 (A), pH (B) e Tensão Superficial ao longo do tempo de cultivo de *A. thiooxidans*. (Catalisador utilizado – HDT)

Os resultados indicam que a TCO não sofreu grande variação ao longo do tempo, com valores abaixo de 0,5 mg/L/h de O_2, quando a cepa foi submetida à presença de catalisador HDT. No 9° dia houve um singelo aumento da atividade metabólica na condição “S° + catalisador HDT”, indicando que a bactéria necessita de um tempo de aclimatação para resistir à toxicidade do catalisador. Ainda assim, a respiração celular diminuiu logo após, para os dois sistemas com presença de catalisador. Tal fato pode estar relacionado à toxicidade do catalisador, dificultando o desenvolvimento metabólico de *A. thiooxidans*. No entando, houve um aumento considerável (TCO = 2 mg/L.h^{-1}) do consumo de O_2 na presença de S° como única fonte de energia no 5° dia de crescimento.

Considerando a condição em que o S° foi utilizado como única fonte energética, é possível inferir um perfil de crescimento celular para *A. thiooxidans* FG01, sob as condições laboratoriais testadas. Estima-se que, os primeiros dois dias de crescimento correspondem à fase de latência (ou fase lag). Do 2° ao 5° dias, corresponde ao período exponencial, onde ocorre a produção de metabólitos necessários para assimilação da fonte de energia (catabolismo), como agentes tensoativos, por exemplo, para posterior manutenção das atividades metabólicas (anabolismo). Após o 5° dia, é possível que a cepa bacteriana entre na fase de latência e, logo após, na fase de declínio, em que há morte celular.

A diminuição considerável da TS até o 2° dia de crescimento, com manutenção de valores próximos até o 5° dia indica a necessidade da cepa bacteriana produzir agentes tensoativos para assimilação do S° elementar. O enxofre elementar, por ser hidrofóbico, necessita da produção de metabólito com caráter tensoativo para possibilitar o acesso, o contato e utilização desta fonte de energia por *A. Tiooxidans* (GARCIA Jr, 1991). Em adição ao resultado de TCO, que indica a fase exponencial até o quinto dia, é esperado que a maior assimilação energética ocorra nesta etapa do crescimento bacteriano.

De forma análoga à medição de TCO, o meio contendo apenas S° como única fonte de energia apresentou diminuição do pH de maneira mais expressiva após o 5° dia. A periódica diminuição do pH até o 14° dia de ensaio pode estar relacionada à liberação de alguma forma ácida liberada pela lise

celular, considerando que a atividade metabólica diminui expressivamente após o 5° dia de crescimento. A produção de ácido sulfúrico está diretamente relacionada à atividade metabólica de *A. thiooxidans*, a partir da oxidação do enxofre, em meio aquoso (VALDÉZ, 2008), conforme Equação 3, a seguir.

$$S^0 + 1{,}5O_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (3)$$

A produção de ácido sulfúrico foi mensurada, indiretamente, pela medição do pH do meio reacional de crescimento bacteriano. Isto foi possível, levando em consideração que o pH é um parâmetro de medição do potencial hidrogeniônico de uma substância. Como o H_2SO_4 é considerado um ácido forte ($K_a=10^2$), estima-se que, em meio aquoso, ele esteja completamente desprotonado. Isto pode ser inferido devido à dissociação completa do íon hidrogênio, possibilitando a relação diretamente proporcional do pH com a concentração do íon H^+ (SHRIVER & ATKINS, 2008).

Esta etapa do trabalho possibilitou a definição do S° como a fonte energética para crescimento de *A. thiooxidans* FG01 e produção de ácido sulfúrico. Esta condição será mantida para produção de lixívia bacteriana nas etapas posteriores.

2.2. Atividade de *A. thiooxidans* em função da composição do meio de cultivo e da relação volume:área

Esta etapa objetivou definir qual o meio de cultura seria utilizado para os processos de biolixiviação (9K ou T&K), bem como o volume de meio reacional (100 mL ou 200 mL), adicionado a Erlenmeyer de 500 mL, inferindo proporções volume:área diferentes. Após estes experimentos e, definidas as condições de cultivo que serão utilizadas nas etapas seguintes (composição e volume do meio de cultura), foram comparados os catalisadores HDT e UGH, verificando as diferenças entre eles.

A **Figura 48** mostra a comparação das TCOs e pH do crescimento por 5 dias, a 30°C e 150 rpm, de *A. thiooxidans,* utilizando meio T&K e 9K, com diferentes volumes reacionais (100 mL e 200 mL).

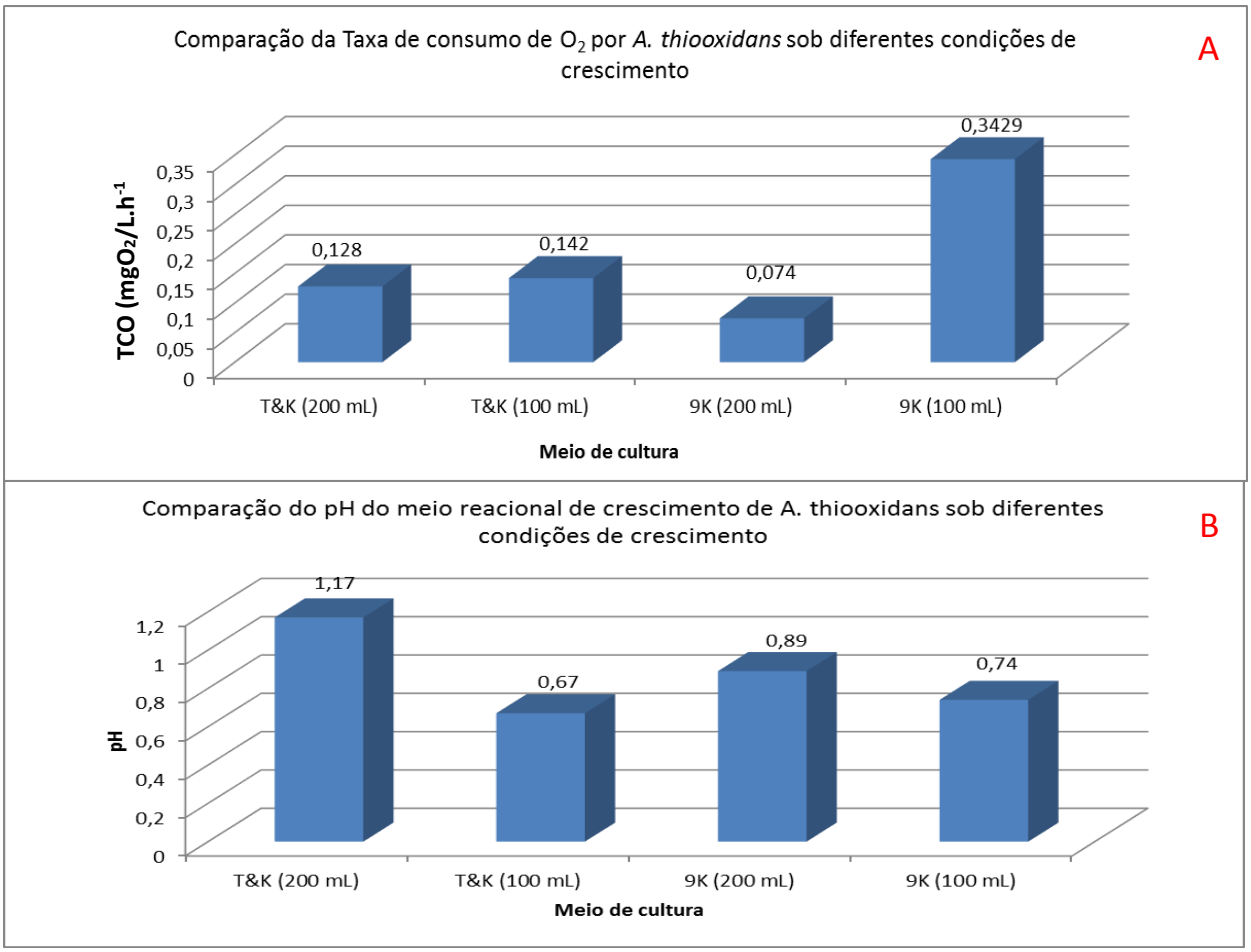


Figura 48: Comparação das TCO's (**A**) e do pH (**B**) a partir do crescimento de *A. thiooxidans* por cinco dias a 30°C, 150 rpm. (Catalisador utilizado – HDT)

Com relação à composição do meio de cultura, é possível observar que o meio 9K possibilitou maior taxa metabólica, comparado ao meio T&K, com volume reacional de 100 mL. No entanto, o pH, após 5 dias de crescimento, foi menor no meio T&K, indicando maior produção de ácido. Para os ensaios com volume reacional de 200 mL, foi observado maior atividade metabólica no crescimento bacterino com meio T&K. Em contrapartida, houve menor produção de ácido nesta condição (200 mL de meio T&K).

A condição definida para utilização na produção de lixívia bacteriana e aplicação nos ensaios de biolixiviação foi o crescimento da cepa bacteriana em 100 mL de meio T&K. Este meio foi definido como ideal para as etapas subsequentes do trabalho, considerando que a produção de ácido é fundamental para a eficiência do processo de biolixiviação (AMARI et al., 2011).

Além disso, o meio T&K apresenta uma constituição mais simples que o meio 9K, diminuindo custos para o crescimento bacteriano. Quanto ao volume reacional, já era esperado que houvesse um crescimento microbiano mais efetivo com menor volume de meio de cultura. Isto pode ser explicado devido à maior solubilização de gases (O_2 e CO_2), por agitação contínua do meio, facilitada pelo maior contato do meio reacional com o ar em um volume menor de líquido. Considerando o metabolismo de *A. thiooxidans*, estes gases são fundamentais, uma vez que a bactéria é aeróbica e utiliza carbono inorgânico para síntese de compostos celulares e metabólicos (SRICHANDAN et al., 2014).

A **Figura 49** mostra a comparação das TCOs e pH relativos ao crescimento de *A. thiooxidans* na presença dos catalisadores HDT e UGH, com cultivo em 100 mL de meio T&K, por 5 dias, a 30°C e 150 rpm. Foram testadas ainda o S° como única fonte energética e o S° + catalisador. O tempo de 5 dias foi fixado levando em consideração os resultados apresentados no item 2.1 deste capítulo.

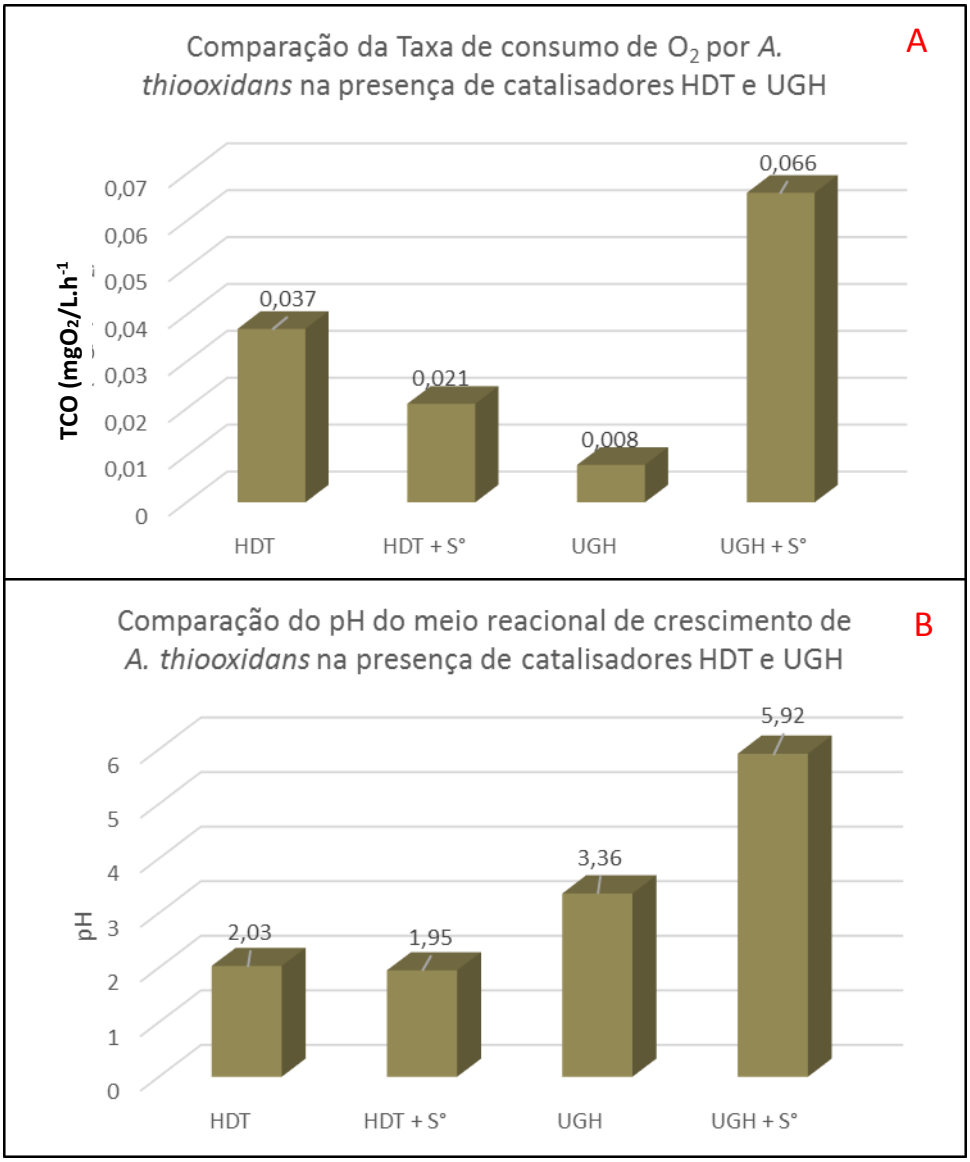


Figura 49: Comparação das TCO's **(A)** e do pH **(B)** a partir do crescimento de *A. thiooxidans* com cinco dias de cultivo a 30°C e 150 rpm em 100 mL de meio T&

Os resultados indicam que o crescimento bacteriano foi mais intenso na presença do catalisador UGH, com S° como fonte de energia. O pH, nesta condição de crescimento, foi consideravelmente superior, devido ao caráter básico do catalisador UGH. É possível que haja presença de carbono inorgânico no catalisador UGH gasto (NAHAR *et al.*, 2017), como carbonato ou bicarbonato e, acrescido de fonte de energia (S°), as condições reacionais tenham favorecido o crescimento da cepa. Porém, como pôde ser observado, a produção de ácido sulfúrico foi dificultada.

Objetivando a produção de ácido sulfúrico, foi definida a condição de crescimento sem catalisador e com adição de S°, resultando na lixívia bacteriana que será utilizada nos processos de biolixiviação seguintes.

2.3. Ação de soluções lixiviantes sobre os catalisadores HDT e UGH

A fim de estabelecer o catalisador a ser utilizado na etapa de delineamento experimental, foram realizados ensaios de lixiviação química (LQ), utilizando ácido sulfúrico comercial 0,1 mol/L, para os catalisadores HDT e UGH, em frascos agitados e coluna. Os catalisadores também foram submetidos à lixiviação biológica, por meio de lixívia bacteriana de *A. thiooxidans,* com concentração de 0,1 mol/L de ácido sulfúrico. Esta foi resultante do filtrado, em membrana 0,1 µm, do crescimento da cepa por 5 dias, a 30°C, 150 rpm, em meio T&K com adição de 1 % de S°, conforme descrito no item 1.4.2.

A **Figura 50** mostra a diferença na coloração das lixívias após a LQ com ácido sulfúrico e água destilada (controle) dos catalisadores HDT e UGH (A). Além disso, a mesma figura mostra, ainda, a diferença na coloração dos catalisadores UGH utilizados na LQ.

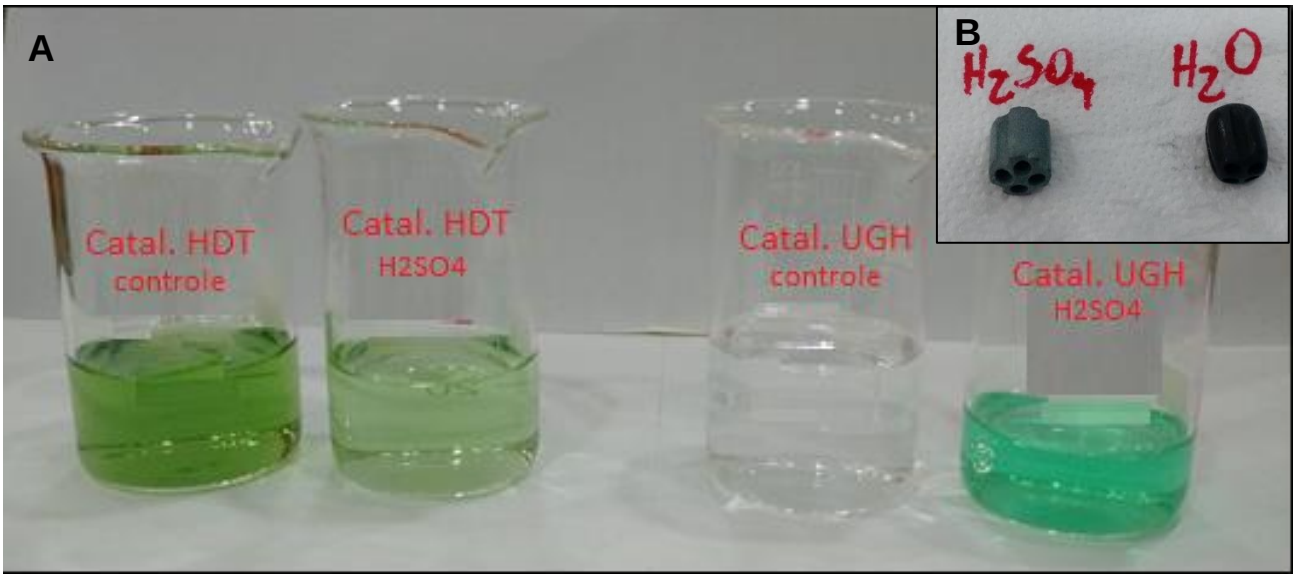


Figura 50: **A** - coloração das lixívias resultantes do processo de lixiviação química com ácido sulfúrico comercial e água (controle), para os catalisadores HDT e UGH, em sistema de frascos agitados. **B** – diferença na coloração do catalisador UGH após lixiviação química com ácido sulfúrico e água destilada (controle).

Uma primeira avaliação visual dos testes de LQ, em frascos agitados, indica que pode haver considerável remoção de metais com coloração verde no ensaio controle (água destilada), no processo envolvendo o catalisador HDT. O mesmo não é observado para o catalisador UGH, indicando ausência de remoção de metais esverdeados no ensaio controle. Além disso, a coloração do catalisador após extração com ácido sulfúrico ficou mais clara, comparada ao ensaio controle. Esta tendência indica maior extração de metais no catalisador UGH utilizando ácido sulfúrico, em comparação com o controle (água destilada).

Corroborando esta observação, tem-se as porcentagens de extração do ensaio controle, com água destilada, representadas na **Figura 51**. Estão dispostos os resultados relativos aos sistemas de lixiviação em frasco agitado e em coluna, para os catalisadores HDT e UGH. Nota-se que houve uma elevada extração de metais do catalisador HDT, com água destilada em frasco agitado. Sob as mesmas condições, no entanto não foi observada extração de metais do catalisador UGH.

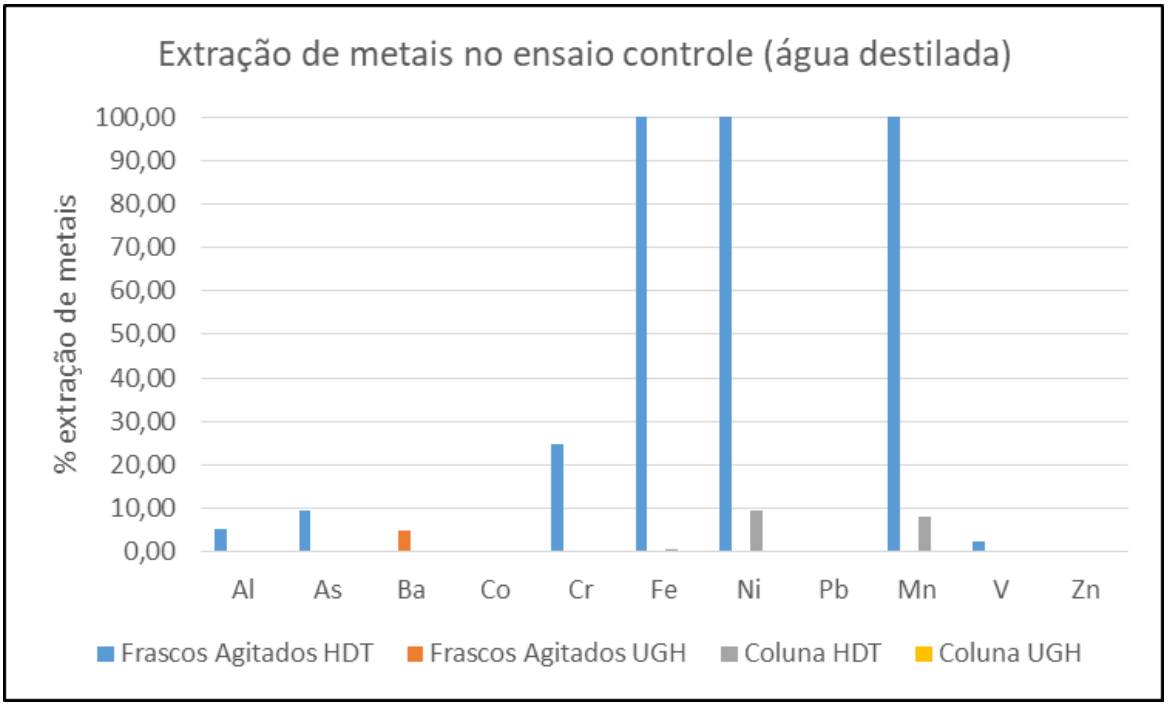


Figura 51: Porcentagens de extração de metais nos ensaios controle (água destilada), com a lixiviação nos sistemas de frasco agitado e em coluna, para os catalisadores HDT e UGH.

Os resultados da quantificação de metais, para comparação das lixiviações química e biológica, em frascos agitados e em coluna, dos catalisadores HDT e UGH estão apresentados na **Figura 52**. Como as análises dos catalisadores foram realizadas em separado, estão apresentados, neste item, apenas os metais que foram quantificados em ambos os catalisadores, sob as mesmas condições.

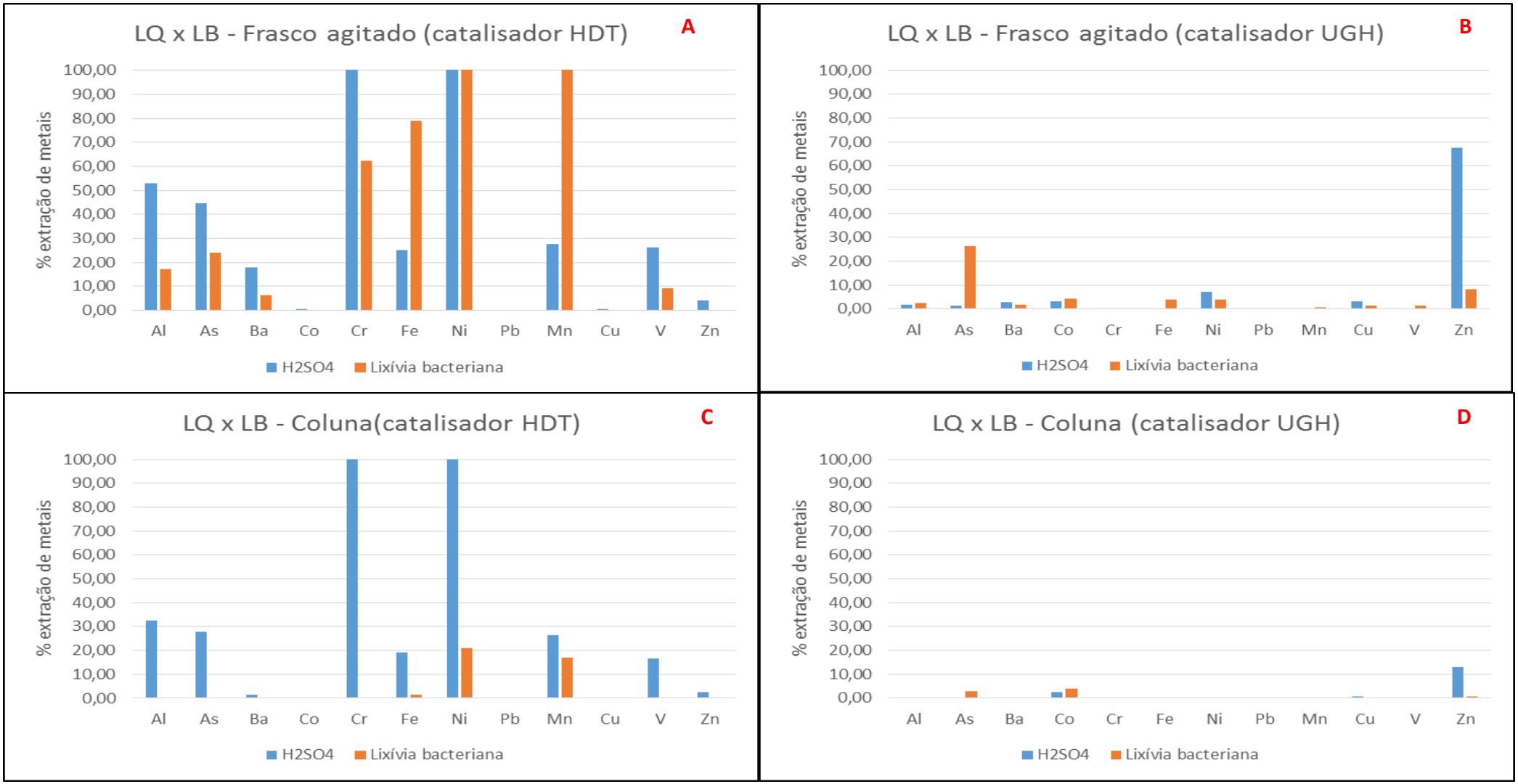


Figura 52: Comparação das extrações de metais entre Lixiviação química (LQ) e Lixiviação biológica (LB), para os catalisadores HDT (A e C) e UGH (B e D), em sistemas de frascos agitados (A e B) e coluna (C e D).

Analisando a **Figura 52**, nota-se que o catalisador de HDT apresentou maior susceptibilidade à solubilização de metais, quando comparado ao catalisador UGH. Além disso, para ambos os catalisadores, o sistema que inferiu maior porcentagem de dissolução de metais foi em frascos agitados.

Apesar do catalisador HDT ter apresentado maior extração de metais, os resultados apresentados anteriormente (**Figuras 50** e **51**) indicam elevada solubilização metálica em água destilada. Tal característica não foi considerada interessante, uma vez que o objetivo do trabalho foi avaliar o efeito da lixívia bacteriana sob a solubilização de metais.

Considerando a comparação entre LQ e LB, em geral, houve maior extração de metais utilizando ácido sulfúrico comercial como agente lixiviante, para o catalisador de hidrotratamento (HDT). Para o catalisador UGH, esta diferença não se apresentou de maneira tão expressiva, com resultados baixos para todas as condições testadas nestes ensaios preliminares, apresentando eficiência de remoção menor que 10 %, excetuando a LQ para As (~25 %)e a LB para Zn (~70 %).

A diferença de extração com ácido sulfúrico comercial e lixívia bacteriana pode estar relacionado ao pH dos catalisadores e à sua granulometria. O catalisador HDT possui caráter ácido e pequena granulometria. Estas características podem contribuir para o ataque, mais efetivo, do ácido inorgânico, com maior superfície de ação. A acidez do catalisador contribui para a manutenção do pH reacional na faixa ácida, onde a maioria dos metais está em solução.

O catalisador UGH, por outro lado, apresenta maior granulometria, o que infere em menor superfície de contato para ação do ácido sulfúrico. No entanto, é possível que metabólitos dissolvidos, como agentes tensoativos, contribuam para intensificar a solubilização metálica. Além disso, o pH básico do catalisador pode interferir nas espécies solúveis de metais, podendo estes estarem em sua forma precipitada. Espécies de metais precipitadas ficariam retidas na membrana de filtração, na etapa de preparo das amostras para análise em ICP/MS, onde houve a filtração e posterior adição de ácido nítrico concentrado ás lixívias. Este procedimento quantifica apenas os metais

dissolvidos na amostra. Esta característica analítica pode gerar resultados de extração de metais menores que os reais.

Com posse dos resultados comparativos entre os catalisadores, indicando maior solubilização de metais com lixívia bacteriana e menor com água destilada, o catalisador UGH se mostrou promissor para utilização na próxima etapa do trabalho. Nesta, será realizado o delineamento experimental, onde as variáveis temperatura, concentração de catalisador e tempo de contato com a lixívia bacteriana serão testados, visando maximizar a extração de metais nas condições laboratoriais. Além disso, a quantidade de publicações contemplando o processo de biolixiviação de catalisadores UGH são quase inexistentes, o que intensifica a importância de produção de conhecimento nesta área.

3. CONSIDERAÇÕES PARCIAIS

A partir dos resultados apresentados, é possível concluir que, para as variáveis laboratoriais testadas, a melhor condição para o cultivo de *Acidithiobacillus thiooxidans* e produção de ácido sulfúrico é a inoculação da cepa (10 % v/v) em 100 mL de meio de cultura T&K, com adição de S° (1 %) e crescimento por 5 dias, a 30°C e agitação de 150 rpm.

Além disso, a partir dos testes de lixiviação química e biológica, com os catalisadores HDT e UGH, foi definido que o catalisador oriundo da Unidade Gerdadora de Hidrogênio (UGH) seria utilizado na próxima etapa do trabalho, nos ensaios de delineamento experimental. Essa escolha foi realizada em função da busca para o melhor entendimento do processo de biolixiviação, em resíduos com pH elevado. Somando-se a isto, outro aspecto que definiu esta escolha foi a escassez de produções científicas envolvendo esse resíduo industrial.

CAPÍTULO 4: Avaliação da extração de metais de catalisador UGH gasto

Esta etapa do trabalho objetivou determinar as condições ideais para o processo de extração de metais de catalisador UGH gasto, utilizando lixívia de *A. thiooxidans*. Para tal, foram testadas as variáveis temperatura (30°C, 40°C e 50°C), concentração de catalisador (5%, 27,5% e 50%) e tempo de exposição à lixívia bacteriana (5, 10 e 15 dias). Foram utilizadas condições experimentais definidas anteriormente, no que tange ao cultivo da cepa FG01, sistema de frascos agitados e lixiviação em duas etapas.

Biolixiviação em duas etapas foi o processo definido, levando em consideração a diminuição do metabolismo celular na presença de catalisador. Portanto, a lixívia bacteriana foi produzida por meio de crescimento prévio de *A. thiooxidans* , conforme condições de cultivo definidas no capítulo anterior.

1. MATERIAIS E MÉTODOS

1.1. Detalhamento Experimental

1.1.1. Produção de lixívia bacteriana

A. thiooxidans foi cultivada nas condições definidas no capítulo anterior (inóculo de 10%, crescimento em 100 mL de meio T&K com adição de 1% de S°, a 30°C, a 150 rpm, por 5 dias). O meio reacional foi filtrado em membrana 0,1 µm, com o auxílio de um sistema de microfiltração, resultando na lixívia bacteriana, que foi utilizado nos ensaios de delineamento experimental.

Todo o volume da lixívia bacteriana obtido foi homogeneizado, a fim de padronizar as condições utilizadas nos ensaios de delineamento experimental. A solução lixiviante (livre de células) foi acondicionada em frascos de vidro e

mantida refrigerada, em geladeira, até sua utilização nos experimentos. A concentração de ácido sulfúrico, na lixívia, foi mensurada pelo método titulométrico, obtendo-se uma concentração de 0,1 mol/L.

1.1.2. Delineamento experimental

Foi realizado o planejamento fatorial completo 2^3, com seis repetições no ponto central, cujas variáveis e suas respectivas codificações podem ser observada na **Tabela 13.** As variáveis independentes utilizadas foram tempo de biolixiviação (5, 10 e 15 dias), temperatura (30°C, 40°C e 50°C) e concentração de catalisador (5%, 27,5% e 50%). Estas foram definidas considerando pesquisa anterior, cujos resultados direcionaram as faixas de trabalho aqui utilizadas (FERREIRA, 2010).

Com o planejamento experimental fatorial completo é possível definir as variáveis estatisticamente relevantes ao processo, bem como interações entre elas. Com a utilização das repetições no ponto central é possível estimar possíveis pontos de máximo e mínimo.

Tabela 13:Variáveis utilizadas no planejamento fatorial completo 2^3, com três repetições no ponto central.

Variável	**-1**	**0**	**+1**
Tempo de biolixiviação (dias)	5	10	15
Temperatura (°C)	30	40	50
Concentração de catalisador (%)	5	27,5	50

A matriz experimental, que ilustra as condições de cada experimento realizado, pode ser observada na **Tabela 14**. Foi elaborado um modelo para cada metal analisado (Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Ni, Sn, Cu, Zn, Na, Mg).

Tabela 14:Matriz do planejamento experimental, onde “Y” corresponde à porcentagem de extração dos metais e semimetal (Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Ni, Sn, Cu, Zn, Na, Mg).

Experimento	Temperatura	Tempo	Catalisador	Y
1	-1	-1	-1	Y_1
2	1	-1	-1	Y_2
3	-1	1	-1	Y_3
4	1	1	-1	Y_4
5	-1	-1	1	Y_5
6	1	-1	1	Y_6
7	-1	1	1	Y_7
8	1	1	1	Y_8
9	0	0	0	Y_9
10	0	0	0	Y_{10}
11	0	0	0	Y_{11}
12	0	0	0	Y_{12}
13	0	0	0	Y_{13}
14	0	0	0	Y_{14}

Segundo RODRIGUES & IEMMA (2014), o ideal para a eficiência de um delineamento para planejamento experimental é que tenham-se quatro ensaios a mais que o número de fatores. Esta regra foi respeitada na escolha realizada. Além disso, o mesmo autor indica que sejam feitas três repetições no ponto central, para possibilitar o cálculo do erro padrão, visando avaliar o erro iminente à repetibilidade do processo. Isto auxilia na identificação de quaisquer problemas instrumentais ou técnicos dos experimentos, bem como possibilita a identificação de pontos máximos e mínimos. Foram realizadas 6 repetições no ponto central, considerando que os ensaios foram realizados em duas incubadoras. Sendo assim, foram feitas três réplicas no ponto central para cada incubadora, a fim de minimizar erros iminentes à replicabilidade na modelagem dos dados.

1.1.3. Análise de metais

Após cada ensaio do delineamento experimental, uma alíquota de 10 mL da solução lixiviante foi filtrada em membrana com 0,1 µm de diâmetro de poro. Em seguida, foi adicionado ao filtrado resultante 0,1 mL de HNO_3 concentrado (1 % v/v), a fim de preservar as espécies metálicas extraídas durante o processo de biolixiviação, para posterior quantificação, em ICP/MS.

Foram realizadas análises de metais por meio de duas metodologias: Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivante (ICP/MS) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Sistema de Energia Dispersiva (MEV/EDS). A primeira refere-se a concentração de metais dissolvidos na solução lixiviante. A segunda, estima a quantidade elementar de metais presentes na superfície do catalisador, podendo inferir, semiquantitativamente, a porcentagem de extração a partir da análise do catalisador antes e após o processo de biolixiviação em duas etapas.

A análise com ICP/MS foi feita de forma análoga ao descrito no item 2.3 do Capítulo 2, deste texto. Nesta etapa, optou-se por realizar a quantificação elementar por MEV/EDS devido ao pH do catalisador UGH e, consequentemente, à possibilidade de formação de espécies metálicas insolúveis, não quantificáveis por ICP/MS. Os resultados obtidos para ambas as metodologias foram comparados, a fim de obter melhor entendimento do processo de remoção de metais do catalisador UGH gasto.

1.1.4. Tratamento dos dados

Os resultados foram tratados, estatisticamente, em *Office Excel*®, quando se tratou da análise do planejamento experimental e elaboração de superfícies de respostas, além de gráficos de análise exploratória dos resultados preliminares e do delineamento experimental. A escolha desta plataforma foi feita devido à facilidade de trabalho, no que tange à acessibilidade.

1.2. METODOLOGIA ANALÍTICA

1.2.1. Quantificação de metais em solução por Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivante (ICP/MS)

A análise de metais feita em ICP/MS foi realizada objetivando a quantificação de elementos metálicos dissolvidos na lixívia bacteriana após o processo de biolixiviação em duas etapas. A metodologia analítica utilizada foi a mesma descrita no item 2.7 (Capítulo 3). A porcentagem de extração de metais, nesta etapa, foi calculada levando em consideração o total de metais no catalisador sólido cominuído, conforme as equações 4, 5 e 6:

$$[CAT]_{(kg/L)} = m_{c\ (kg)} \ / \ V_{m\ (L)} \qquad \textbf{(4)}$$

Onde:

[CAT] → concentração do catalisador no meio de cultura (Kg/L)

m_c → massa do catalisador adicionado ao meio de cultura (Kg)

V_m → volume do meio de cultura (L)

$$[metais_d]_{(mg/Kg)} = [metais_{sol}]_{(mg/L)} \ / \ [CAT]_{(Kg/L)} \qquad \textbf{(5)}$$

Onde:

$[metais_d]$ → concentração de metais em relação à massa do catalisador (mg/Kg)

$[metais_{sol}]$ → concentração de metais em solução, mensurados por ICP/MS (mg/L)

$$\% \text{ metais} = \{[\text{metais}_d]_{(mg/Kg)} \times 100\} \ / \ [\text{metais}_c]_{(mg/Kg)} \qquad \textbf{(6)}$$

Onde:

% metais → porcentagem de metais dissolvidos do catalisador

$[\text{metais}_c]$ → concentração de metais do catalisador gasto, antes do processo de biolixiviação (mg/Kg)

1.2.2. Observação e análise química da superfície do catalisador UGH por Microscopia Eletrônica de Varredura com Sistema de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A observação da superfície do catalisador UGH, não cominuído, bem como a quantificação dos metais presentes em sua superfície externa (**Figura 53**), foram realizadas no Setor de Caracterização Tecnológica (SCT) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

Figura 53: Face do catalisador UGH em que houve análise em MEV/EDS.

A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons na superfície do material a ser analisado, sob condições de vácuo, inferindo, em tonalidades de cinza, a contagem de elétrons secundários e retroespelhados emitidos pelo material analisado. Ao Microscópio Eletrônico de Varredura pode ser acoplado um Sistema de Energia Dispersiva, o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa de

elementos presentes nas amostras, a partir da emissão de raios X característicos dos objetivos da análise (DUARTE, *et al.*, 2003).

Inicialmente, os catalisadores foram secos, em temperatura ambiente, por um período de 48h. Os mesmos não foram submetidos ao calor, para que não houvesse alteração de sua composição. Em seguida, foram submetidos a um processo de metalização à vácuo com ouro, por 150 s, em metalizador de marca BAL-TEC, modelo SCD 005. Nesta câmara à vácuo, a amostra metálica é bombardeada por átomos de gás inerte, o argônio, e recoberta por íons metálicos (Au). Este processo é chamado de *sputtering* e tem o objetivo de melhorar a definição da imagem obervada pelo MEV, melhorando o nível de emissão de elétrons (DEDAVID *et al*., 2007).

As amostras foram observadas em diferentes aumentos e as imagens capturadas sob o aumento de 2000 vezes, com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura, marca Zeiss DSM 940, equipado com detector de EDS Link e de um sistema automático de análise de imagens Kontron (Zeiss), nas condições de HV = 25 kV, mode SE, WD = 12,4 – 13,0 mm. As análises químicas foram realizadas de maneira pontual, por espectrometria de dispersão de energia de raios-X (EDS), da marca Oxford Link L300, com detector de SiLi Pentafet e janela ultrafina ATW2, de 45 cps/eV (eixo y) x 18 KeV (eixo x) de resolução, acoplado ao MEV.

Os resultados expressos, referentes à quantificação metálica por MEV/EDS, correspondem às porcentagens dos metais presentes na superfície do catalisador. Para tal, foi considerada a composição química pontual do catalisados antes e depois do ataque pela lixívia bacteriana. O cálculo da porcentagem de extração foi realizado conforme as equações 7 e 8:

$$\%\ metais_R = (\%\ metais_f \ \times\ 100)\ /\ \%\ metais_{cat} \qquad \textbf{(7)}$$

Onde:

$\%\ metais_R$ → porcentagem de metais que permaneceram no catalisador sólido, após o processo de biolixiviação, em comparação ao catalisador gasto (antes da biolixiviação);

% $metais_f$ → porcentagem de metais presentes no catalisador ao final do processo de biolixiviação;

% $metais_{cat}$ → porcentagem de metais presentes no catalisador gasto, antes do processo de biolixiviação.

$$\% \text{ metais}_{dis} = 100 - \% \text{ metais}_R \qquad \textbf{(8)}$$

Onde:

% $metais_{dis}$ → porcentagem de metais que foram dissolvidos durante o processo de biolixiviação.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1. Análise de metais dissolvidos na lixívia bacteriana

Neste item serão apresentados resultados referentes às porcentagens de metais extraídos do catalisador UGH, após os experimentos de delineamento, por meio de representação gráfica de superfícies de respostas. Os valores de porcentagem de extração dos metais podem ser consultados no APÊNDICE I. Os metais quantificados correspondem àqueles dissolvidos na lixívia bacteriana e mensurados por ICP/MS. Os elementos metálicos analisados foram Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Ni, Sn, Cu, Zn, Na e Mg.

A **Tabela 15** mostra os p-valores obtidos das variáveis testadas nos ensaios de delineamento experimental, para cada metal analisado, por meio do teste da ANOVA. Os resultados estatísticos, incluindo as tabelas ANOVA completas podem ser consultadas no APÊNDICE II. Segundo os p-valores das ANOVAs, o modelo de projeção linear apresentou significância entre 80 e 92 %, com maior valor para estanho, com 99,4 % de significância.

Tabela 15: Significância das variáveis testadas nos ensaios de planejamento experimental, para cada metal analisado.

Variáveis	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Ni	Sn	Cu	Zn	Na	Mg
Temperatura	0,932	0,975	0,440	0,821	0,700	0,560	0,986	**0,017**	0,998	0,714	0,606	0,188
Tempo	0,292	0,152	0,332	0,841	0,857	0,207	0,490	**0,017**	0,213	0,880	0,716	0,450
% catalisador	**0,011**	**0,010**	**0,009**	**0,005**	**0,011**	**0,011**	**0,008**	**0,002**	**0,005**	**0,004**	0,388	**0,018**
Temperatura X tempo	0,916	0,951	0,302	0,787	0,709	0,473	0,617	0,364	0,805	0,860	0,319	0,388
Temperatura X % catalisador	0,909	0,998	0,451	0,978	0,609	0,524	0,996	**0,022**	0,961	0,714	**0,056**	0,188
Tempo X % catalisador	0,271	0,148	0,417	0,679	0,734	0,199	0,501	**0,022**	0,186	0,880	**0,045**	0,450
Temperatura X tempo X % catalisador	0,963	0,891	0,309	0,987	0,800	0,453	0,590	0,540	0,809	0,860	0,118	0,388

Os resultados grafados em negrito correspondem aos p-valores menores que 0,05. Este é considerado estatísticamente significante, com 95% dos resultados podendo ser explicado pelo modelo proposto (RODRIGUES E IEMMA, 2014).

Para os demais metais Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, a única variável que apresentou significância para o processo de solubilização de metais, por biolixiviação em duas etapas, foi a “% de catalisador”. Na e Sn foram exceções nesta tendência, com Na apresentando significância apenas para as variáveis agrupadas em segunda ordem (“temperatura x % catalisador” e “tempo x % catalisador”). Sn, por sua vez, apresentou seu processo de extração

interferido pelas três variáveis isoladas (temperatura, tempo e % catalisador), bem como o agrupamento das variáveis “temperatura x % catalisador” e “tempo x % catalisador”.

Estes resultados (**Tabela 15**) indicam que, no geral, a variável “% de catalisador” foi responsável pela tendência e perfil de solubilização dos metais analisados, nas condições laboratoriais testadas. Em condições de temperatura ambiente e pH neutro, sais de sódio (sulfato e carbonato) são solúveis em meio aquoso (SKOOG *et al*., 2006). Isto poderia explicar a baixa interferência das variáveis sobre a porcentagem de solubilização de Na pela lixívia bacteriana. Para Sn, o mesmo não ocorreu, com significância de todas as variáveis de primeira ordem, bem como os agrupamentos de segunda ordem já mencionados. A solubilização deste metal pode estar relacionada a algum metabólito celular presente na lixívia, com possível capacidade complexante.

É possível inferir, portanto, que a quantidade de catalisador submetido à biolixiviação define a eficiência do processo. Para fins de melhor entendimento desta tendência, as **Figuras 54** a **65** mostram as superfícies de respostas dos valores preditos, considerando as porcentagens de extração de cada metal nos 14 ensaios realizados no delineamento experimental. Os valores preditos foram calculados, matematicamente, por meio de um modelo de projeção linear (Equação 9):

$$Y=b_0+b_1X_1+b_2X_2+b_3X_3+b_{12}X_1X_2+b_{13}x_1x_3+b_{23}x_2x_3+b_{11}X_{12}+b_{22}X_{22}+b_{33}X_{32}+b_{123}x_1x_2x_3 \quad \textbf{(9)}$$

O modelo supracitado considera as variáveis isoladamente, bem como os agrupamentos de 2ª e 3ª ordens e valores quadráticos. Os valores quadráticos possibilitam a inferência da possibilidade de pontos de máximos e mínimos, em função da realização das repetições no ponto central.

Os gráficos foram elaborados em 3D, onde as visualizações dos valores de máximo e mínimo são facilitadas. Na representação plana, os valores estatisticamente confiáveis estão contidos na forma circunscrita, na área interna de cada gráfico.

Foram elaborados gráficos para cada condição de temperatura (30°C, 40°C e 50°C), considerando que esta, no geral, não teve influência no processo.

Desta maneira, fica facilitada a observação do perfil de extração de cada metal, em função da concentração de catalisador e do tempo do processo. A porcentagem do catalisador seria fundamental para implementação da técnica, considerando o volume de rejeito a ser tratado. O tempo indica se o processo é viável, economicamente. A temperatura, seria um parâmetro importante no que tange à inserção de calor no sistema.

2.1.1. Alumínio

A **Figura 54** indica que a temperatura não interferiu no processo de solubilização de Al, com perfis de curvatura semelhantes para 30, 40 e 50°C. O modelo inferiu, ainda, que a maior eficiência do processo foi com tempo intermediário (10 dias) e menor concentração de catalisador (5 %), com valores de extração próximos a 15 %.

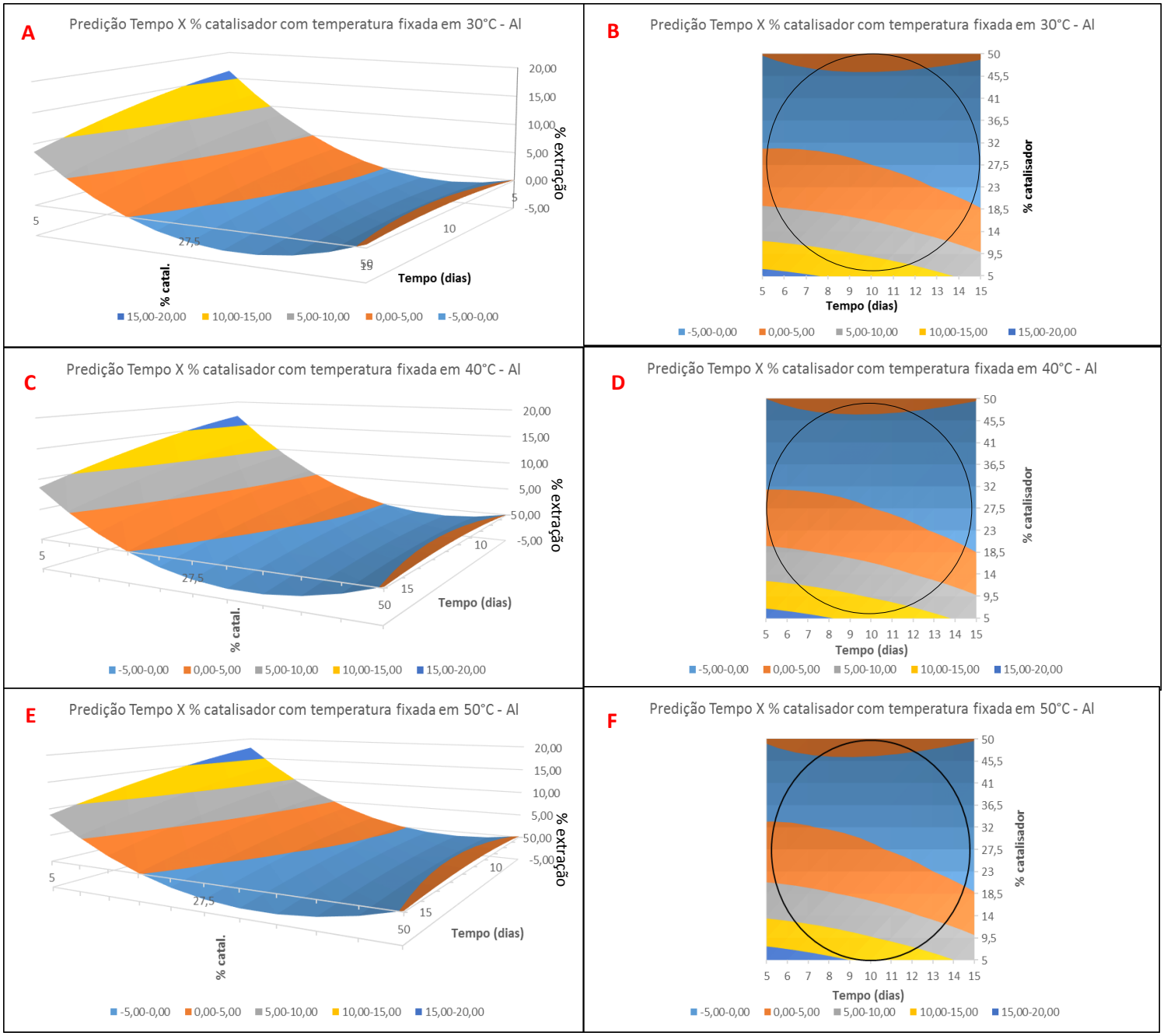


Figura 54: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de alumínio (Al) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F).

2.1.2. Arsênio

A **Figura 55** indica um perfil semelhante de extração de metais nas temperaturas testadas em laboratório, corroborando os resultados apresentados anteriormente. A modelagem dos dados inferiu que, nas condições laboratoriais testadas, a maior eficiência na solubilização de metais foi com tempo

intermediário (10 dias) e menor concentração de catalisador (5 %), com valores de extração próximos a 40 %.

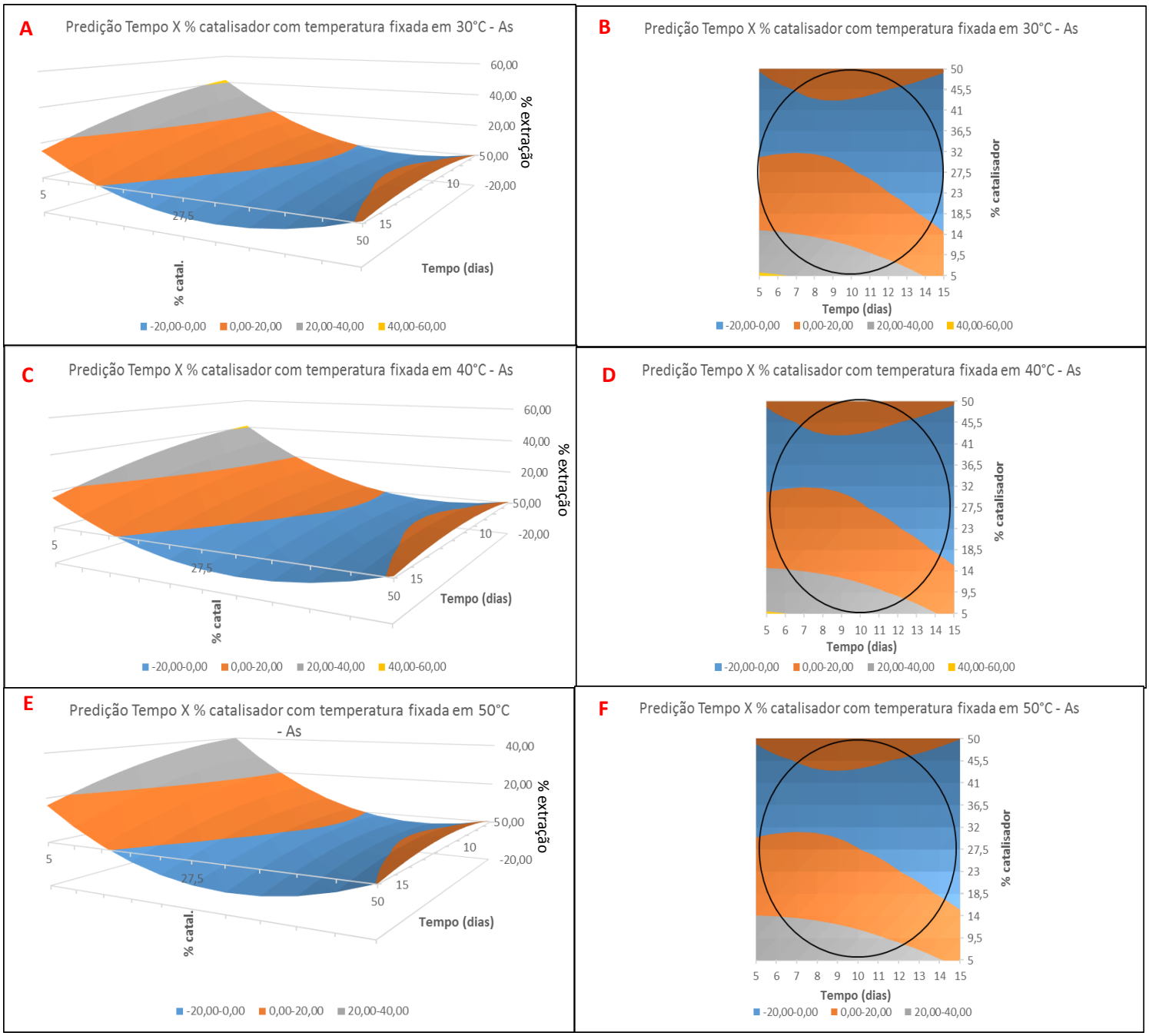


Figura 55: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de arsênio (As) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F).

2.1.3. Bário

A **Figura 56** mantém o perfil de pouca variação nos resultados em função da temperatura. No entanto, houve pequeno acréscimo nos resultados a 50°C. O modelo inferiu, ainda, que o tempo não teve grande influência a 30°C e 40°C, com extração entre 4 e 6% com concentração de catalisador próximo de 5%. Para 50°C, os resultados foram um pouco superiores, com extração entre 6 e 8% com 10 dias de processo e 5% de catalisador.

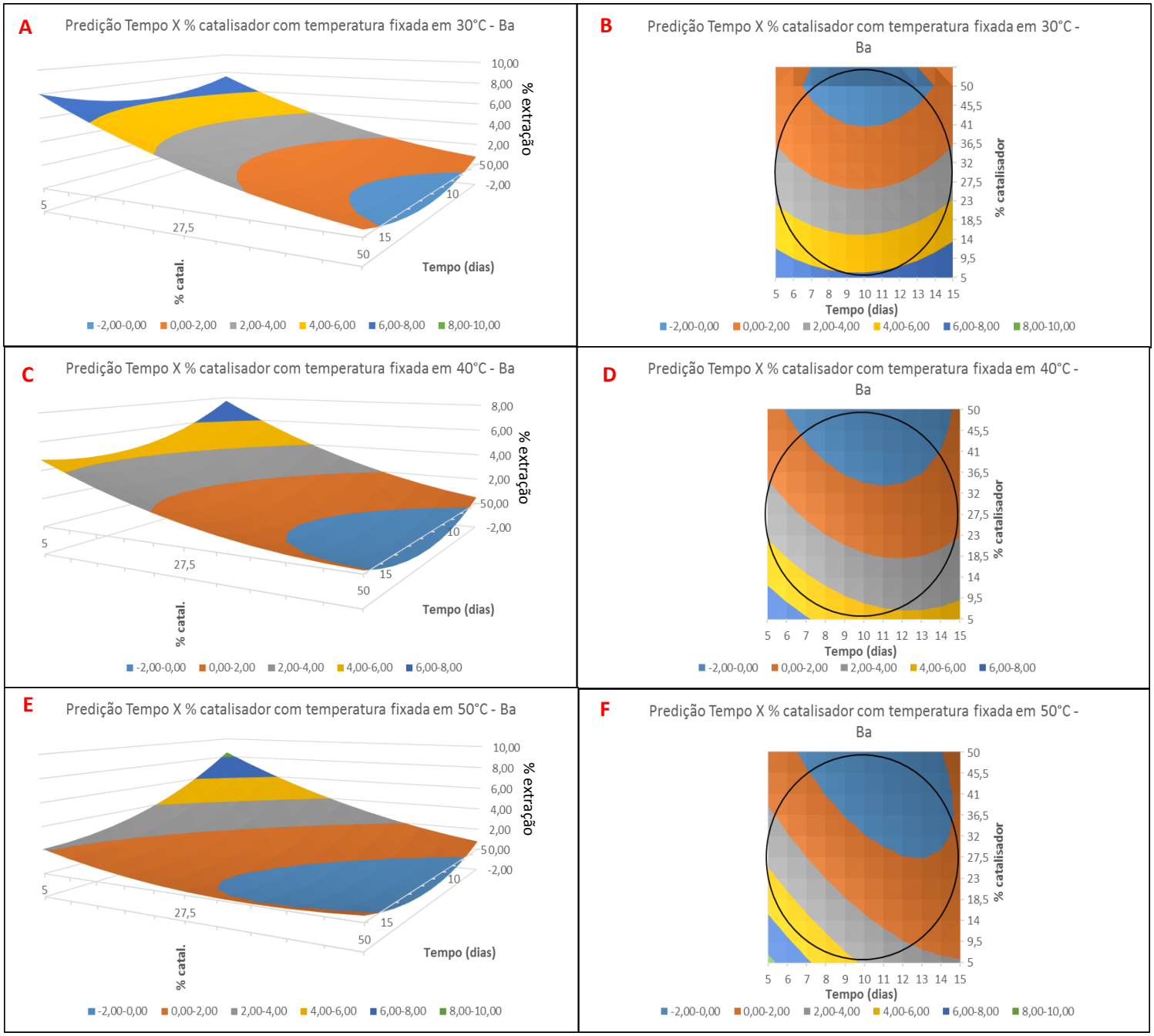


Figura 56: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de bário (Ba) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F).

2.1.4. Cálcio

Os perfis de extração de cálcio (**Figura 57**) se apresentou muito semelhante em função da temperatura, com pouca influência do tempo na eficiência do processo. Considerando os valores circunscritos internamente à representação plana, 10 dias de experimento pode ser considerado o tempo indicado com maior confiabilidade para inferir maior eficiência de solubilização de cálcio. A concentração de catalisador, por outro lado, pode ser considerada uma variável importante, com extração entre 6 e 8% com 5% de catalisador.

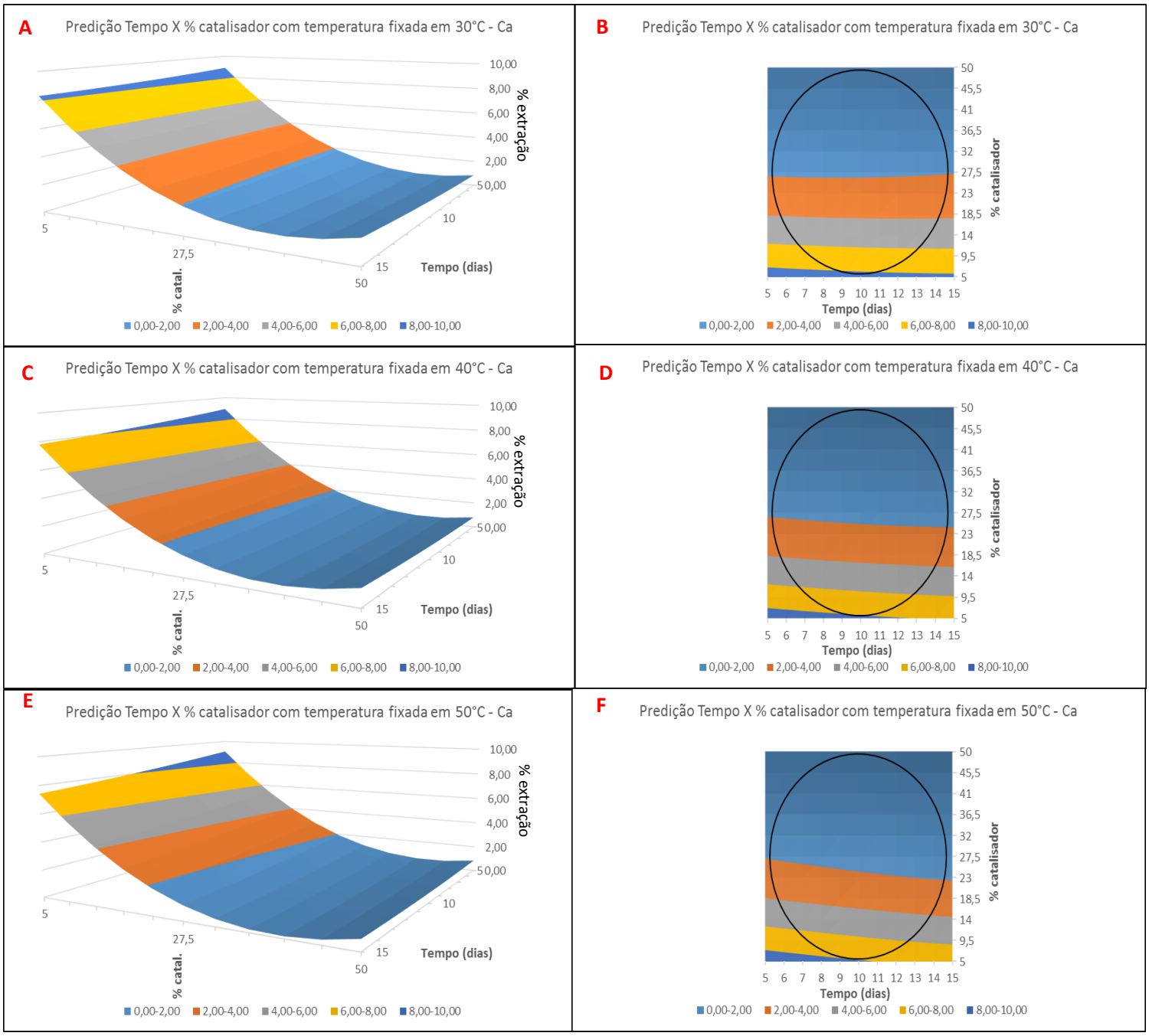


Figura 57: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de cálcio (Ca) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F).

2.1.5. Cádmio

Para cádmio a temperatura também mostrou pouca influência na solubilização metálica (**Figura 58**). Analogamente ao cálcio, o tempo do processo inferiu pouca interferência na extração de cádmio, com valores mais eficientes e estatisticamente confiáveis com 10 dias de experimento e 5% de catalisador. Nestas condições, a extração do metal ficou entre 60 e 70%.

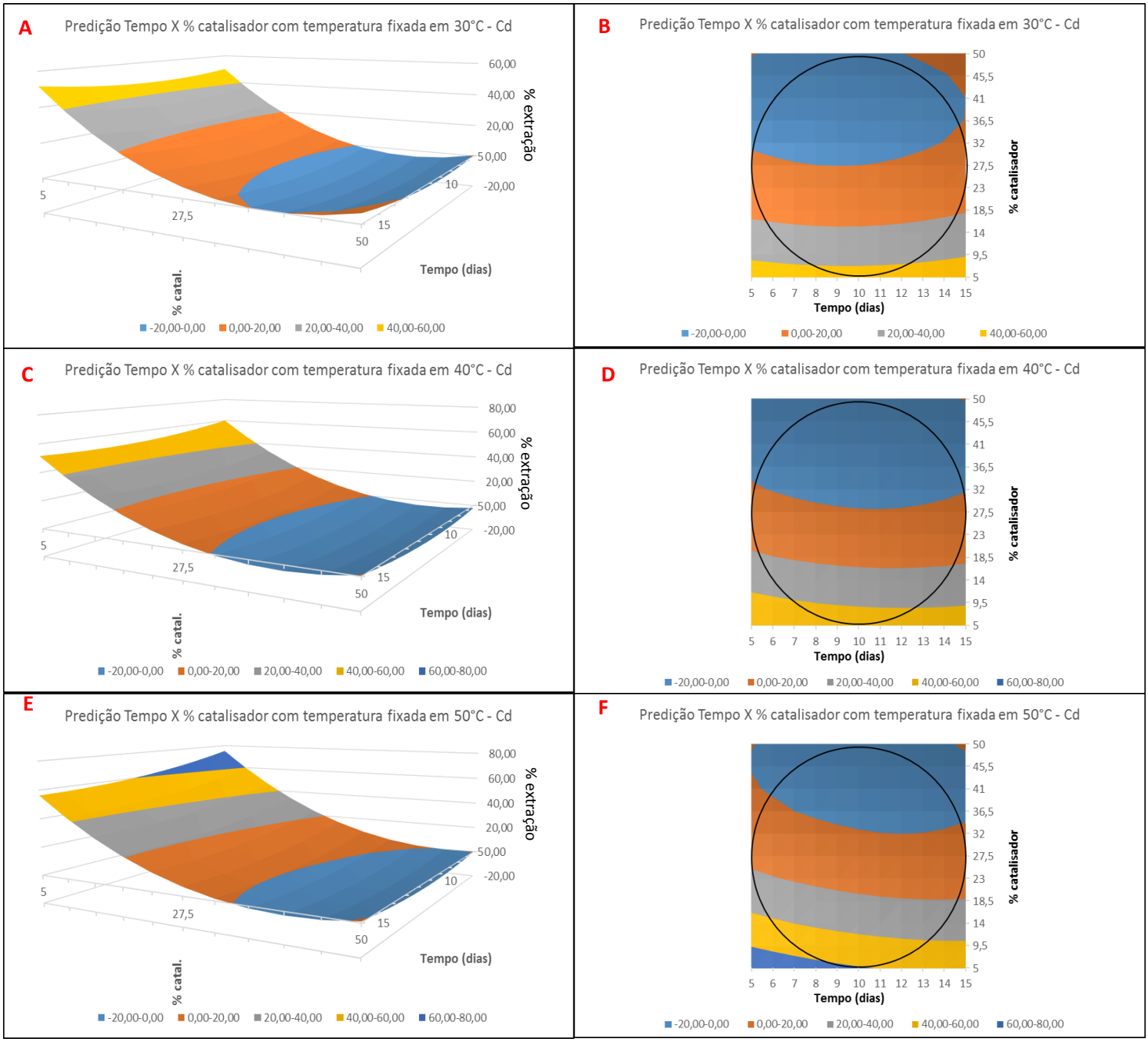


Figura 58: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de cádmio (Cd) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F).

2.1.6. Cobalto

A **Figura 59** indica que houve uma ligeira alteração no perfil de extração de cobalto em função da temperatura. O modelo inferiu, ainda, que nas condições laboratoriais testadas, a maior eficiência na solubilização de cobalto, por biolixiviação em duas etapas, foi com tempo intermediário (10 dias) e menor concentração de catalisador (5 %), com valores de extração próximos a 30 %, em 30°C e 40 %, em 40°C e 50°C.

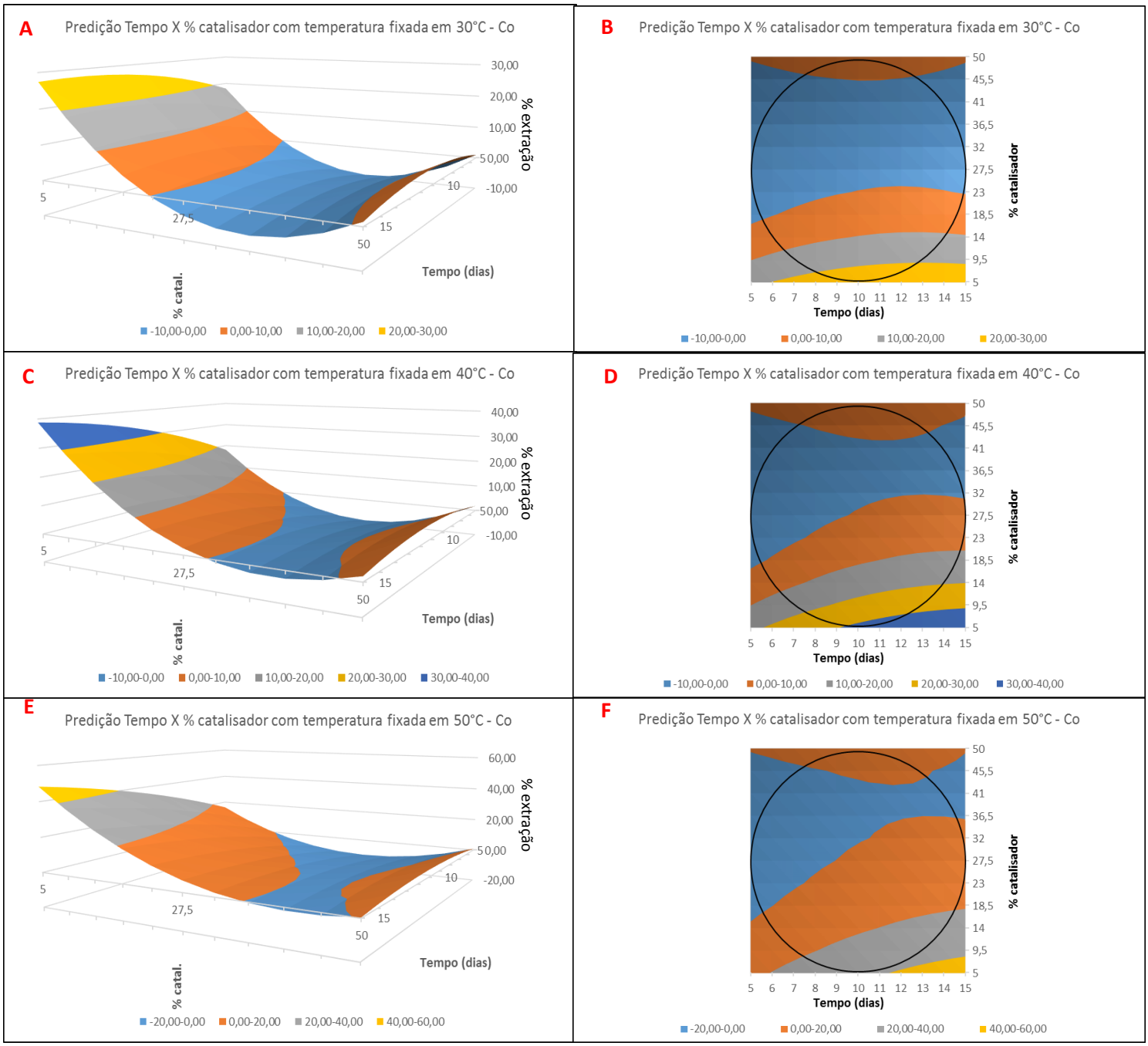


Figura 59: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de cobalto (Co) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F).

2.1.7. Níquel

Para Ni, o modelo inferiu que, nas condições laboratoriais testadas, a maior eficiência na solubilização do metal, por biolixiviação, é com tempo intermediário (10 dias) e menor concentração de catalisador (5 %), com valores de extração próximos a 30 % (**Figura 60**). A temperatura mostrou ter baixa influência sobre os resultados, bem como o tempo a 30°C.

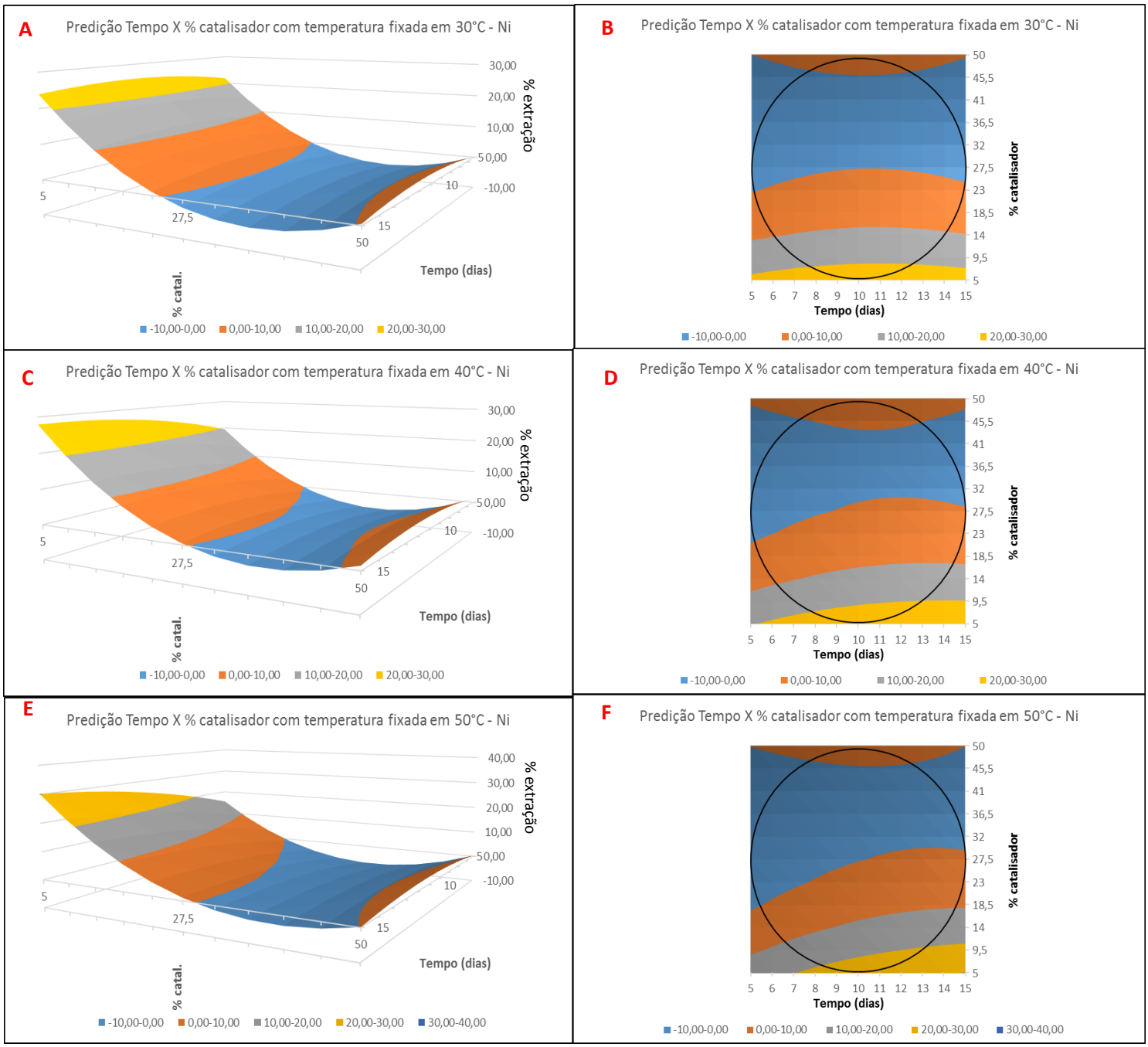


Figura 60: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de níquel (Ni) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F).

2.1.8. Estanho

Para Sn, o modelo inferiu que a lixívia bacteriana foi mais eficiente na extração do metal com tempo intermediário (10 dias) e menor concentração de catalisador (5 %) (**Figura 61**). Para este metal, a temperatura pareceu influenciar mais no processo de biolixiviação, com extração próxima a 100 % em 30°C, a 80 % em 40°C e a 40 % em 50°C. Estes resultados indicam que o aumento da temperatura diminui a solubilização de Sn na lixívia produzida por *A. thiooxidans*.

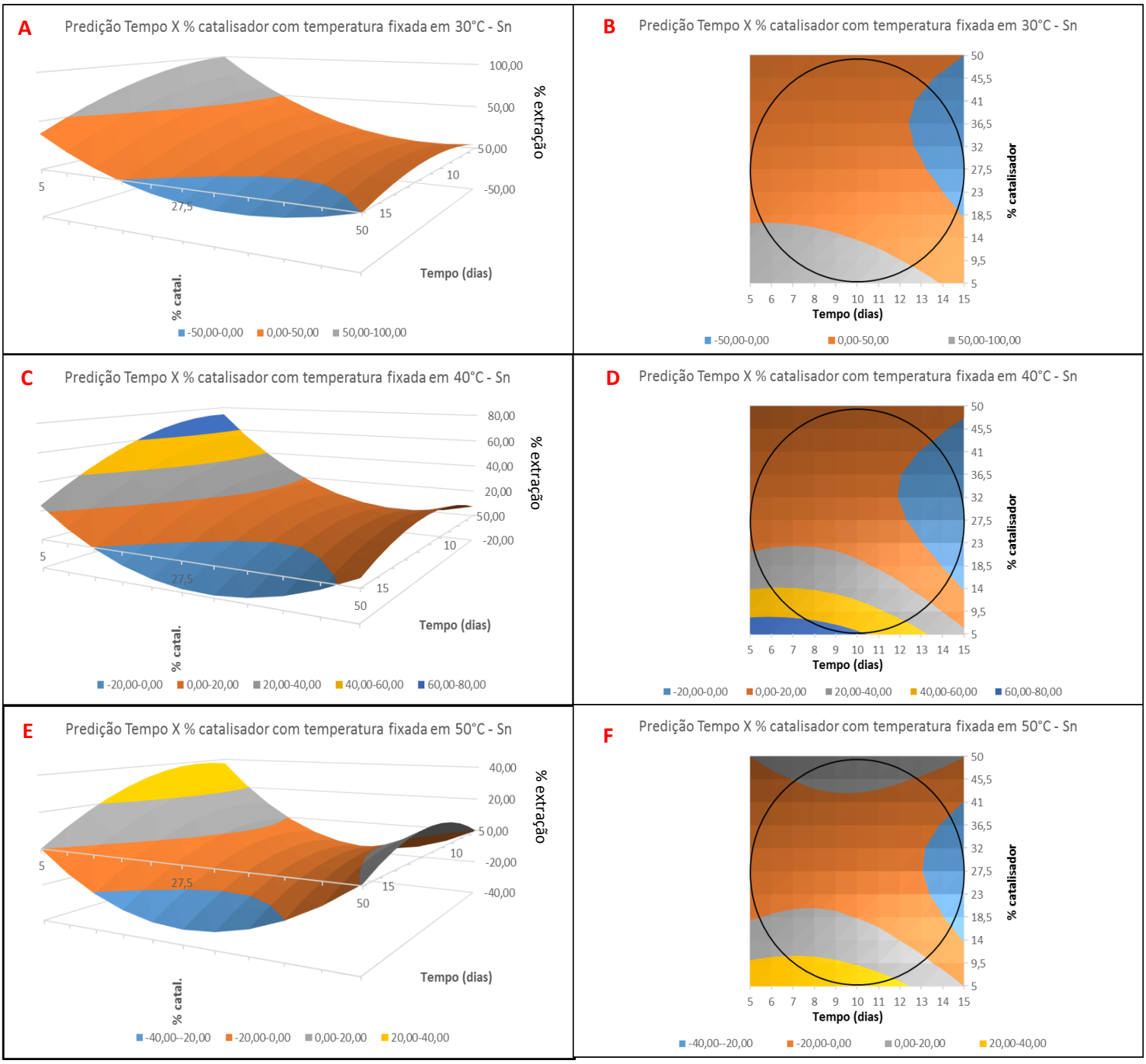


Figura 61: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de estanho (Sn) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F).

2.1.9. Cobre

A **Figura 62** mostra que houve maior eficiência na solubilização de cobre com tempo de processo intermediário (10 dias) e menor concentração de catalisador (5 %), com valores de extração próximos a 15 %. A temperatura, por sua vez, novamente não se mostrou como um parâmetro relevante ao processo.

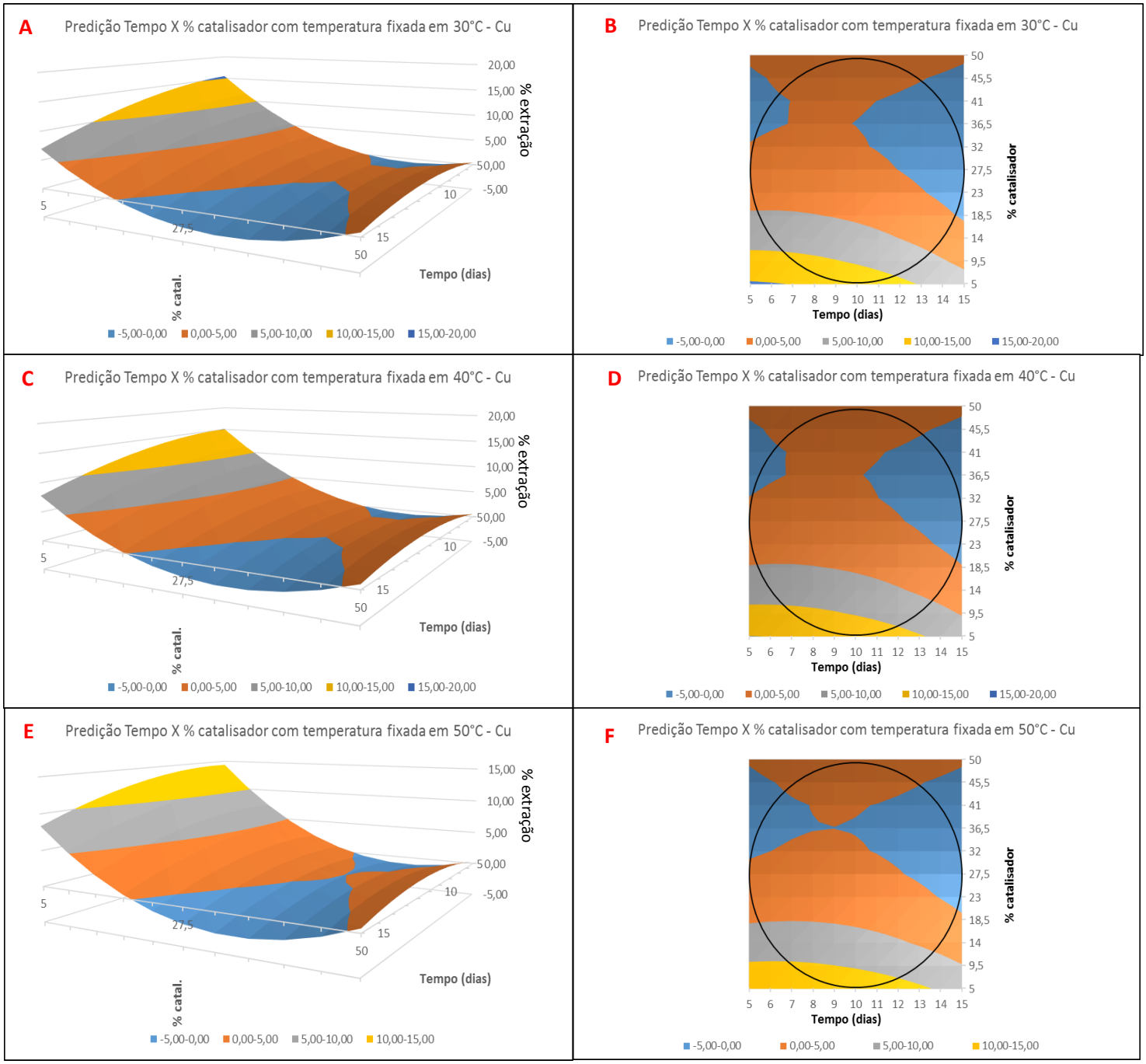


Figura 62: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de cobre (Cu) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F).

2.1.10. Zinco

A **Figura 63** indica um perfil ligeiramente diferente de extração de zinco a 50°C. No entanto, os resultados alcançaram 100% em toda a faixa de temperatura utilizada, com 5% de catalisador. O tempo, por sua vez, não apresentou grande influência no resultado, podendo ser atribuídos valores mais confiáveis nos experimentos com 10 dias.

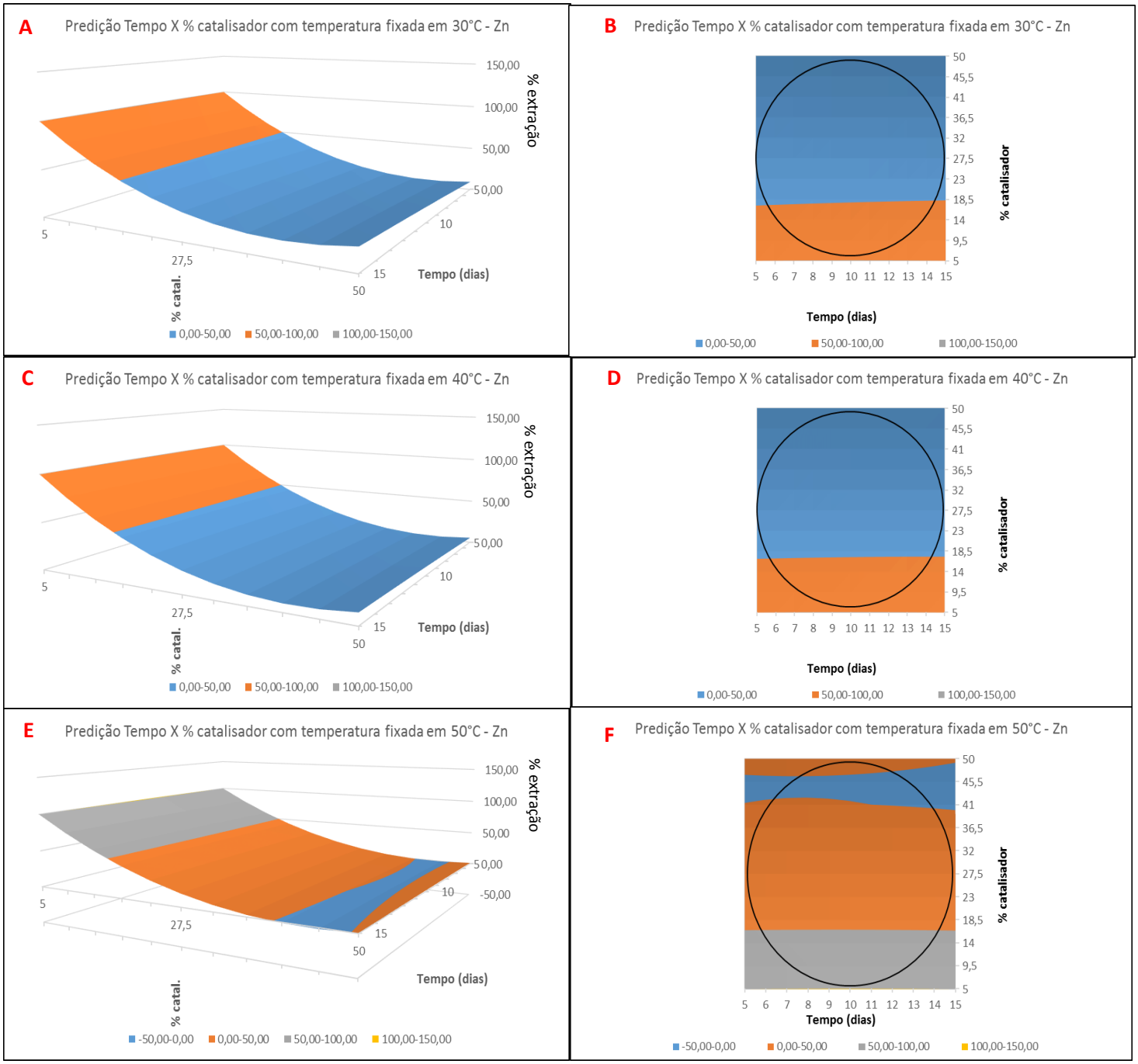


Figura 63: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de zinco (Zn) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F).

2.1.11. Sódio

Para Na, o modelo inferiu que, nas condições laboratoriais testadas, toda a faixa experimental infere remoção próxima a 100 % do metal (**Figura 64**).

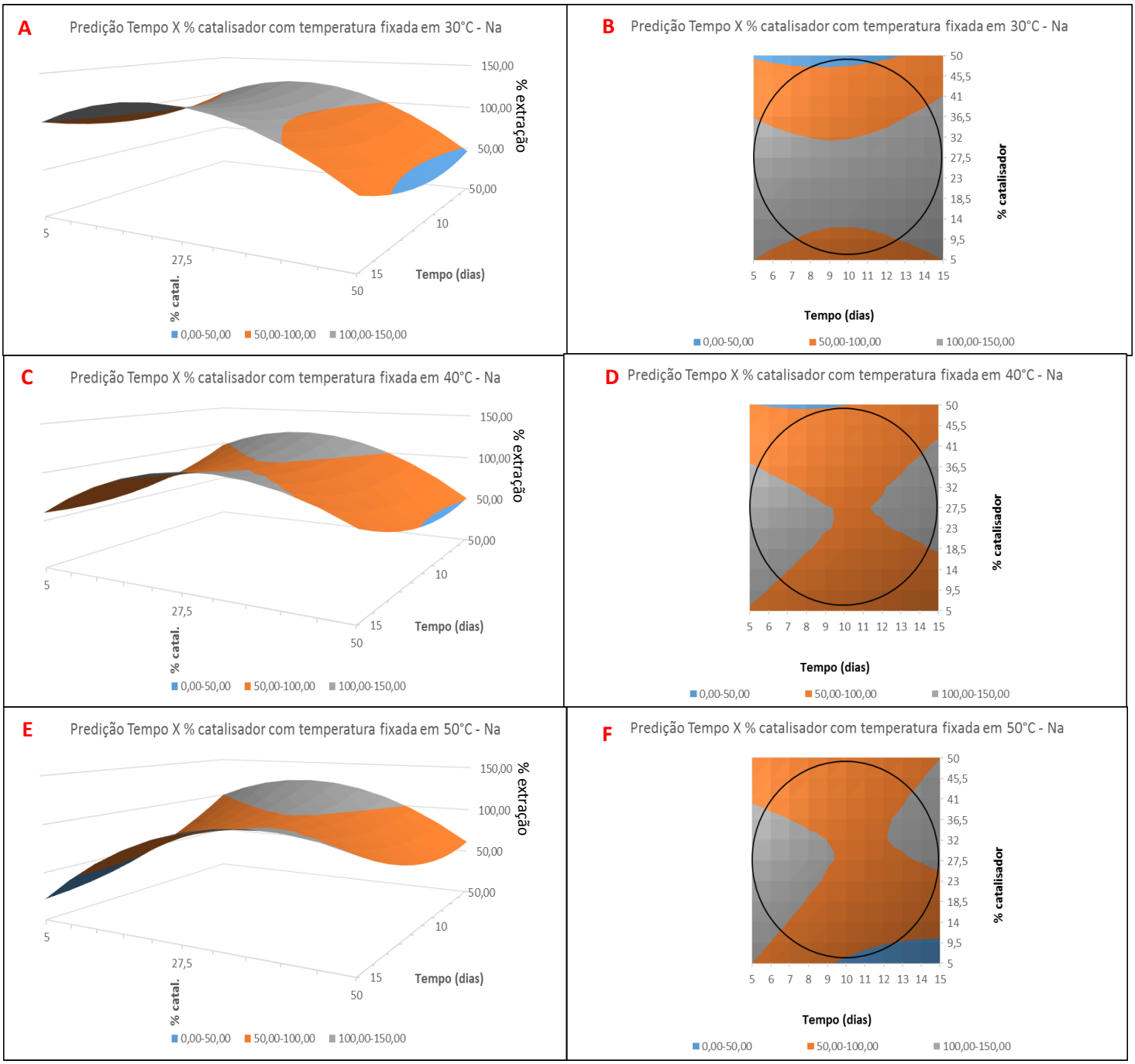


Figura 64: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de sódio (Na) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F).

2.1.12. Magnésio

A **Figura 65** mostra que, para magnésio, a ação da lixívia bacteriana foi diferente ao longo da faixa de temperatura utilizada em laboratório (30 a 50°C), inferindo em curvas com perfis distintos. No entanto, em relação à remoção do metal do catalisador UGH, houve extração próxima a 100% nas três temperaturas e em toda a faixa de tempo dos experimentos (5 a 15 dias). A concentração de catalisador, por outro lado, mostrou maior interferência na extração de Mg, com valores próximos a 100% de extração utilizando 5% de catalisador.

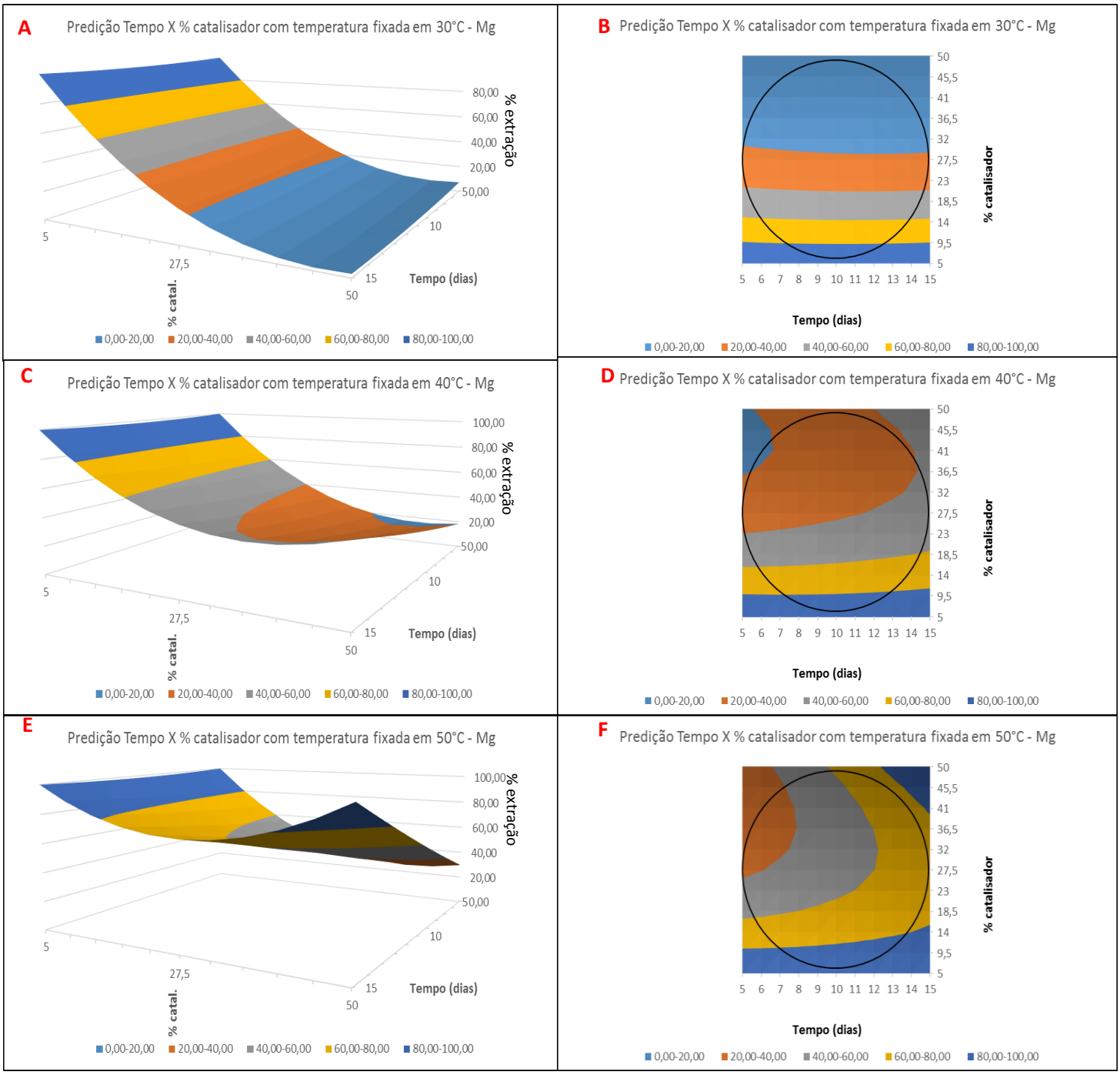


Figura 65: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de magnésio (Mg) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F).

2.1.13. Considerações parciais

A **Tabela 16** mostra um resumo das melhores condições do processo de biolixiviação, no que tange à solubilização de cada metal dissolvido, analisado na lixívia bacteriana. Os resultados equivalem apenas à temperatura de 30°C, uma vez que apresentaram valores maiores ou equivalentes às demais temperaturas. Além disso, considerando custos do processo, é mais viável, economicamente, o menor *input* de calor no sistema. Estes resultados levaram em consideração a confiabilidade nas predições inferidas pelo modelo, utilizando apenas as melhores condições inseridas na forma circunscrita dos gráficos em 2D.

Tabela 16: Melhores condições do processo de biolixiviação, obtidas a partir das predições do modelo de projeção linear aplicado às porcentagens de extração de metais.

Metais	Condição	% extração máxima
Al	10 dias / 5 % catalisador	15
As	10 dias / 5 % catalisador	40
Ba	10 dias / 5 % catalisador	8
Ca	10 dias / 5 % catalisador	8
Cd	10 dias / 5 % catalisador	60
Co	10 dias / 5 % catalisador	40
Ni	10 dias / 5 % catalisador	30
Sn	10 dias / 5 % catalisador	100
Cu	10 dias / 5 % catalisador	15
Zn	10 dias / 5 % catalisador	100
Na	todas as condições	100
Mg	10 dias / 5 % catalisador	100

Os resultados mostram que, para todos os metais analisados, a melhor condição para solubilização de metais, considerando as variáveis testadas em laboratório, bem como suas respectivas faixas de análise, foi a submissão de 5% de catalisador UGH gasto à lixívia de *A. thiooxidans*, com concentração de 0,1 mol/L de H_2SO_4, a 30°C, por 10 dias, com agitação de 150 rpm.

2.2. Analise química da superfície do catalisador UGH gasto em função do ataque da lixívia bacteriana

Neste item serão apresentados os resultados referentes às porcentagens de extração dos metais Al, Ni, Ca, K, Na e Mg do catalisador UGH gasto. Os dados referem-se à comparação das análises químicas da superfície do catalisador não cominuído, em MEV/EDS, antes e após os ensaios de delineamento experimental.

A **Tabela 17** mostra os p-valores relativos à significância estatística das variáveis utilizadas no processo, bem como as interferências de segunda e terceira ordens. O modelo utilizado para as análises dos dados foi o de projeção linear, análogo ao do item 2.1. As adequações do modelo linear aos resultados obtidos não foram estatisticamente significativas, com p-valores entre 92 e 50 %, indicando elevada aleatoriedade nos resultados obtidos.

Tabela 17: Significância das variáveis Temperatura, Tempo e % de catalisador sob o processo de biolixiviação em duas etapas, bem como as interferências de 2ª e 3ª ordens.

Variáveis	**Al**	**Ni**	**Ca**	**K**	**Na**	**Mg**
Temperatura	0,43	0,39	0,99	0,64	0,51	0,48
Tempo	0,13	0,85	0,77	0,16	0,51	0,48
% catalisador	0,43	0,98	0,10	**0,04**	0,51	0,06
Temperatura X tempo	0,43	0,66	0,68	0,09	0,51	0,48
Temperatura X % catalisador	0,13	0,15	0,12	0,32	0,51	0,48
Tempo X % catalisador	0,43	0,21	0,19	0,07	0,51	0,48
Temperatura X tempo X % catalisador	0,13	0,29	0,07	0,19	0,51	0,48

Os resultados mostram que, considerando a significância de 95%, apenas a variável “% de catalisador”, para K, teve interferência no processo de biolixiviação. Segundo MAGEE & DOLBEAR (1998), os sítios ativos do catalisador estão inserido em poros, no interior da estrutura do suporte de alumina. Os resultados que indicam elevada aleatoriedade do modelo (50-92%), somando-se à inexistência de um padrão aparente, pode estar relacionada à importância da agitação mecânica na remoção dos metais presentes na superfície do catalisados. Este parâmetro, no entanto, não foi analisado nos experimentos.

Além disso, a análise química elementar, por MEV/EDS tem a característica de ser semiquantitativa e pontual (DUARTE, et al., 2003). Devido a isto, erros de medições podem ocorrer, em decorrência da baixa possibilidade de replicabilidade da análise em toda a extensão da superfície do catalisador. Ainda assim, é interessante a análise dos resultados de extração de metais da superfície do catalisador, possibilitando um maior entendimento do mecanismo de ação da lixívia bacteriana sobre o catalisador UGH gasto.

As **Figuras 65** a **70** mostram as superfícies de resposta relativas aos valores preditos das porcentagens de extração dos metais Al, Ni, Ca, K, Na e Mg, presentes na superfície do catalisador UGH gasto. Tais representações

foram elaboradas a partir da análise elementar semiquantitativa, por MEV/EDS, da face externa dos catalisadores UGH, antes e após a biolixiviação em duas etapas.

As porcentagens de extração para cada experimento estão dispostas no APÊNDICE III, bem como os resultados obtidos na análise com MEV/EDS para as lixívias e para o catalisador UGH gasto. Os resultados estatísticos, incluindo as tabelas ANOVA completas podem ser consultadas no APÊNDICE IV.

2.2.1. Alumínio

A **Figura 66** mostra que, nas condições laboratoriais testadas, a temperatura de 30°C apresentou melhores valores, com aproximadamente 30 % de extração com 50 % de catalisador e 10 dias. A 40°C, houve extração de cerca de 15 % com estas mesmas condições. Já a temperatura de 50°C, apresentou um perfil diferenciado, com os melhores resultados, cerca de 15 % de extração, com 5 dias e 5 % de catalisador.

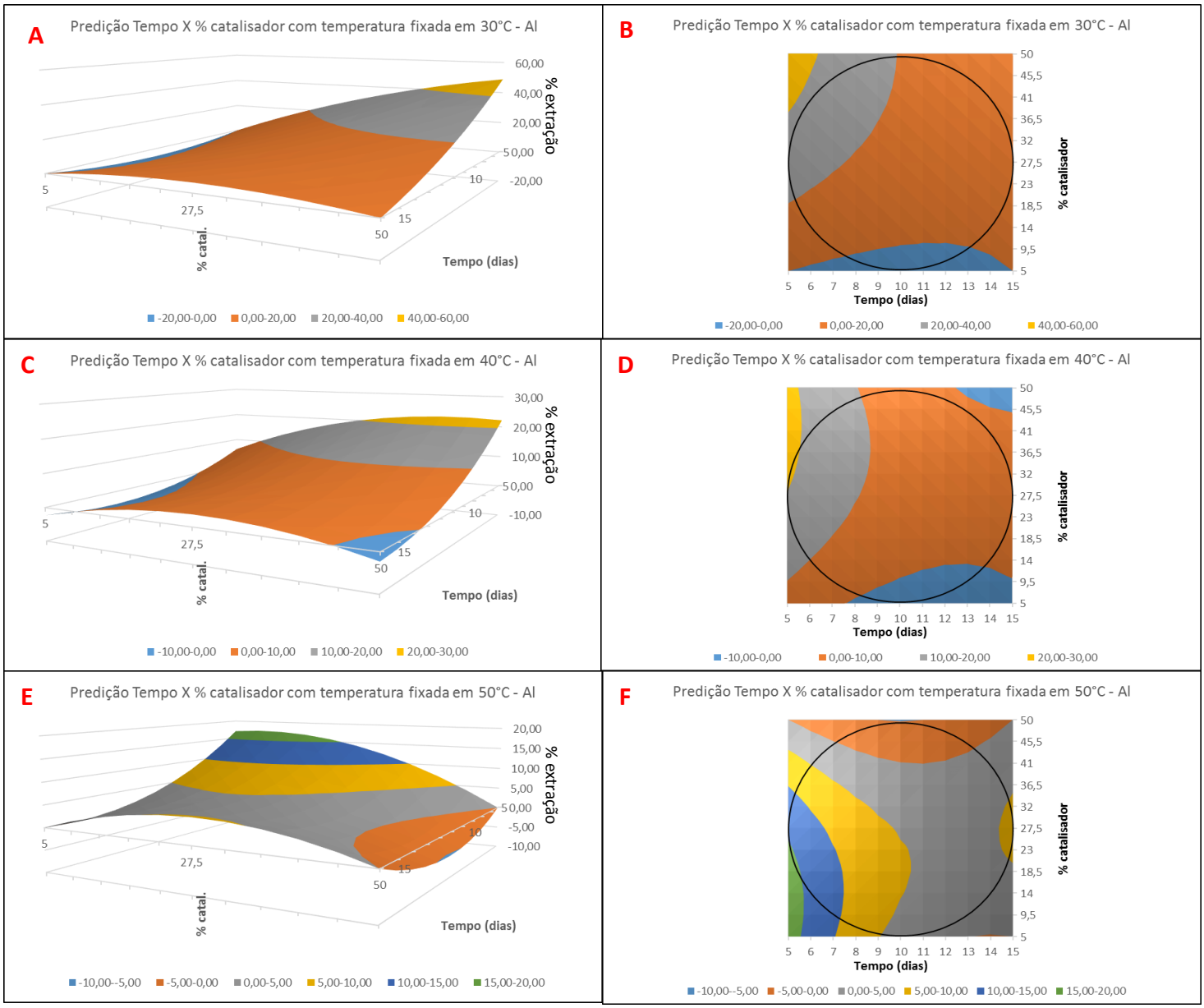


Figura 66: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de alumínio (Al) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F).

2.2.2. Níquel

Para Ni, as predições expostas na **Figura 67** mostraram perfis diferentes em função da temperatura. A 30°C, os melhores resultados estiveram na faixa de 5 dias e 50 % de catalisador, com até 60 % de remoção do metal. A 40°C, a região mais propícia à extração do metal foi com 27,5 % de catalisador, com 5 e 15 dias de biolixiviação, com até 40 % de remoção do metal. Já para 50°C, houve extração em toda a faixa de tempo, com valor ótimo utilizando 27,5 % de catalisador, com até 30 % de remoção do metal.

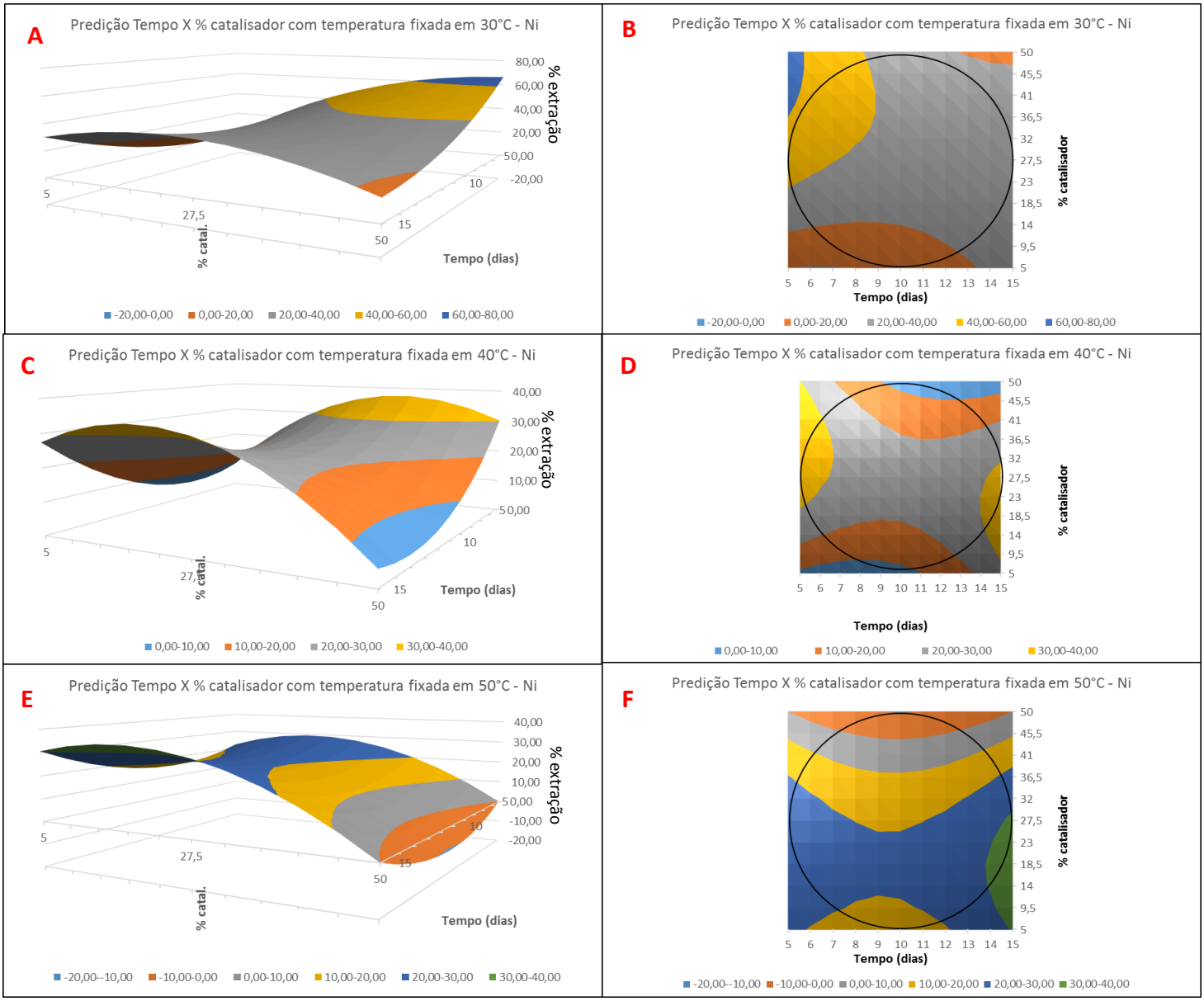


Figura 67: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de níquel (Ni) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F).

2.2.3. Cálcio

A **Figura 68** indica que as três temperaturas testadas apresentaram resultados semelhantes quanto à remoção de cálcio da superfície do catalisador UGH gasto (até 100 %), na condição de 10 dias e 5 % de catalisador.

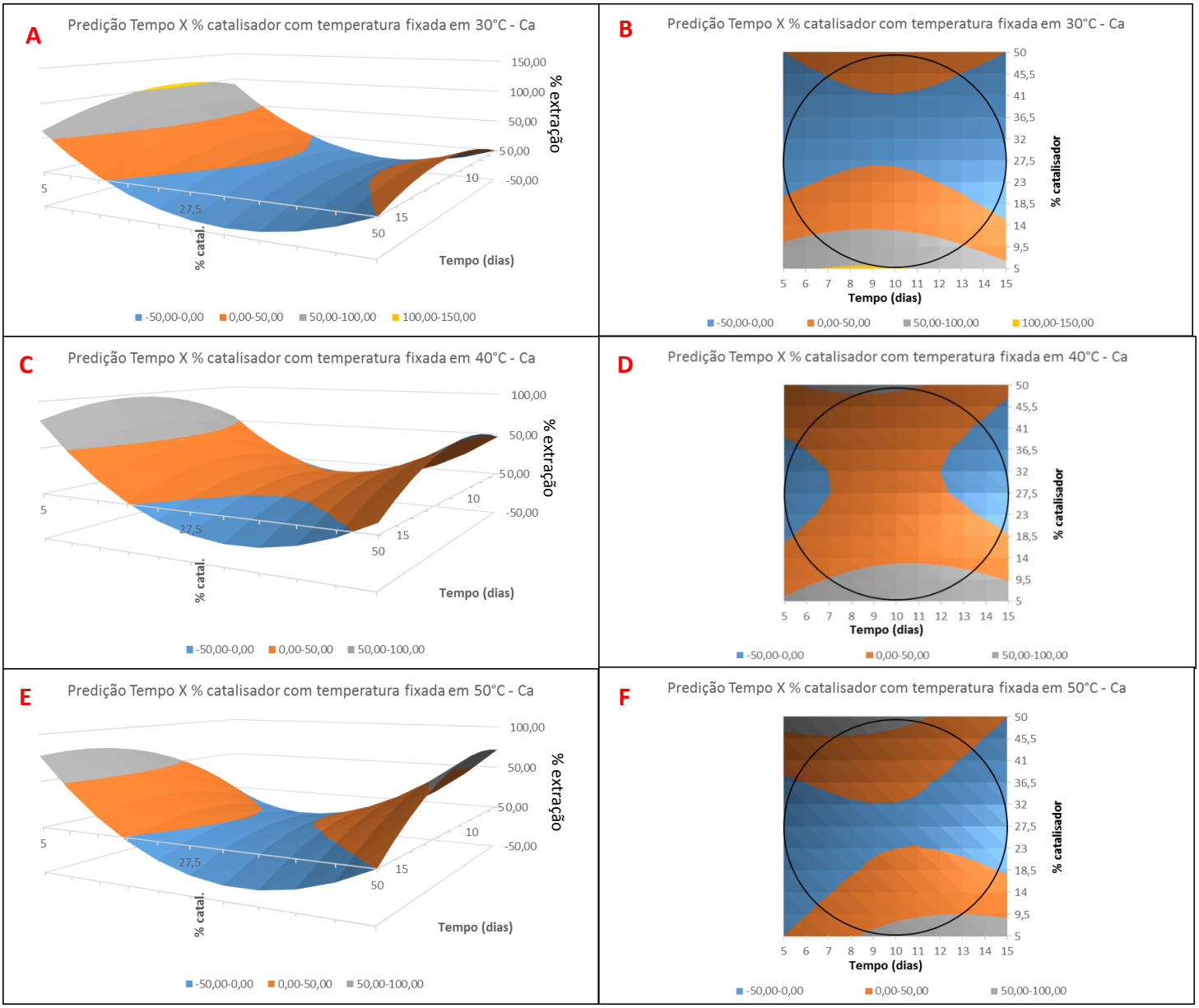


Figura 68: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de cálcio (Ca) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F).

2.2.4. Potássio

Para K, a **Figura 69** indica que as melhores condições do processo foi com 5 dias, para os experimentos com 40°C e 50°C. Em 30°C, houve bons resultados de extração (até 100 %) em 5 dias e 15 dias. A quantidade de catalisador ideal, para as temperaturas de 30°C e 40°C foi 27,5 % e, para 50°C, houve excelente taxa de remoção de K em toda a faixa de concentração do catalisador.

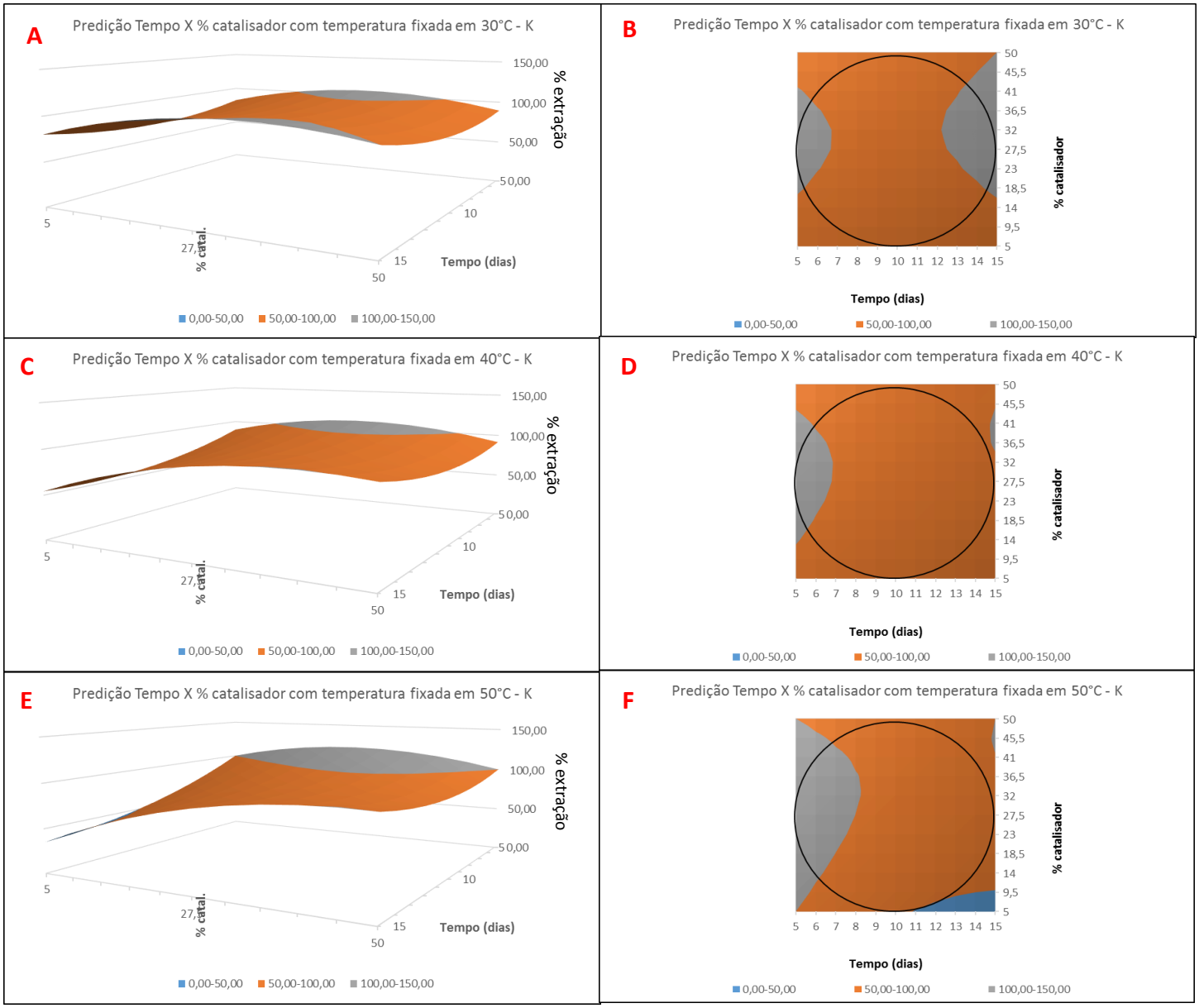


Figura 69: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de potássio (K) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F).

2.2.5. Sódio

Para remoção de Na, o parâmetro que parece ser mais importante é a temperatura, com valores de até 100 % de remoção em toda a faixa de tempo e quantidade de catalisador utilizado nos experimentos a 30°C e 50°C. Para a temperatura de 40°C, o tempo não parece interferir no processo, com valores máximos de remoção com 5 % de catalisador (**Figura 70**).

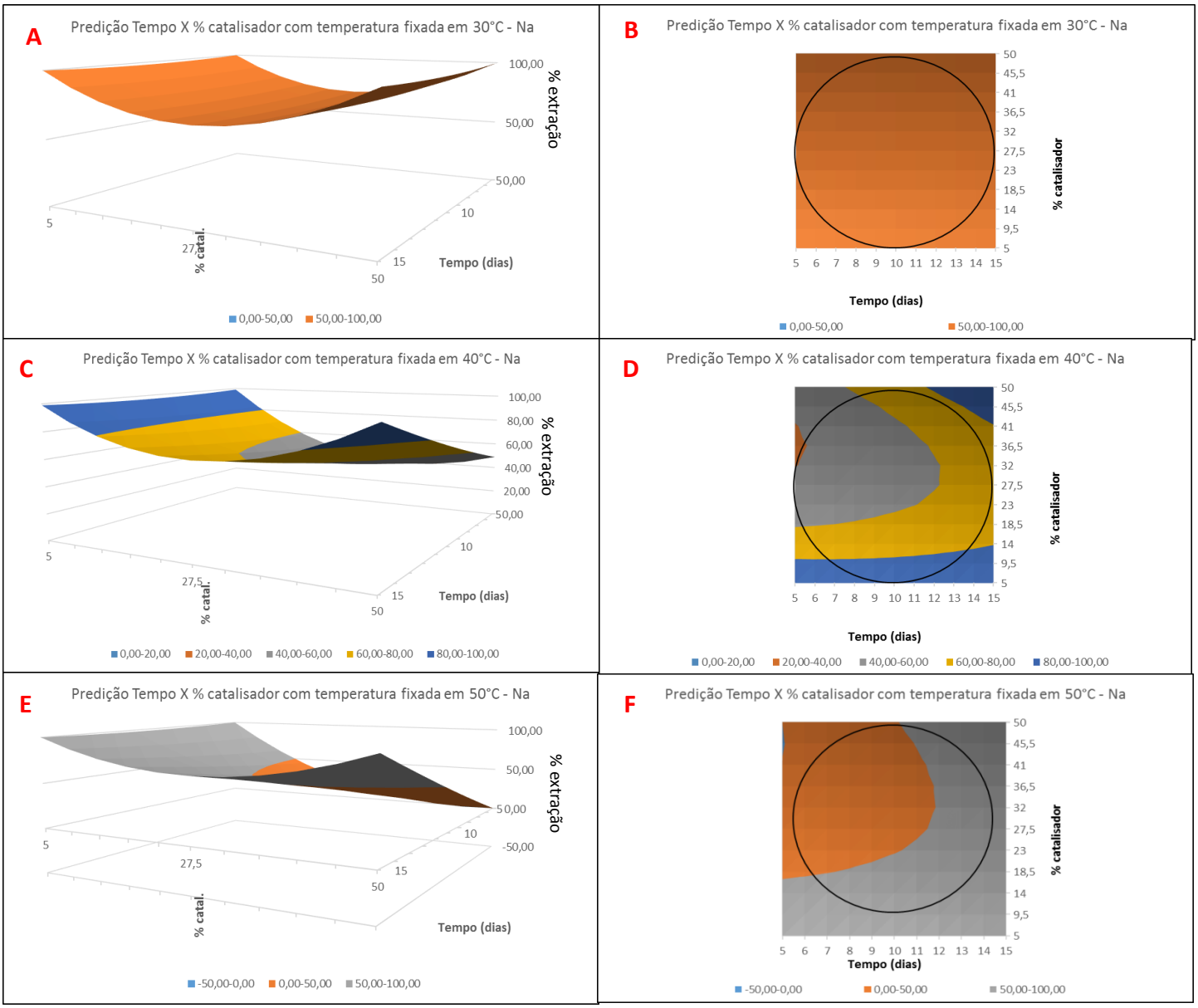


Figura 70: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de sódio (Na) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F).

2.2.6. Magnésio

Para Mg, a **Figura 71** a biolixiviação a 30°C e 40°C alcançou remoção de até 100% entre 10 e e 15 dias, com 5% a 27,5% de catalisador. Para a temperatura de 50°C, o tempo não pareceu influenciar no processo, com valores máximos em toda a faixa experimental e na maior parte da faixa relativa à concentração do catalisador.

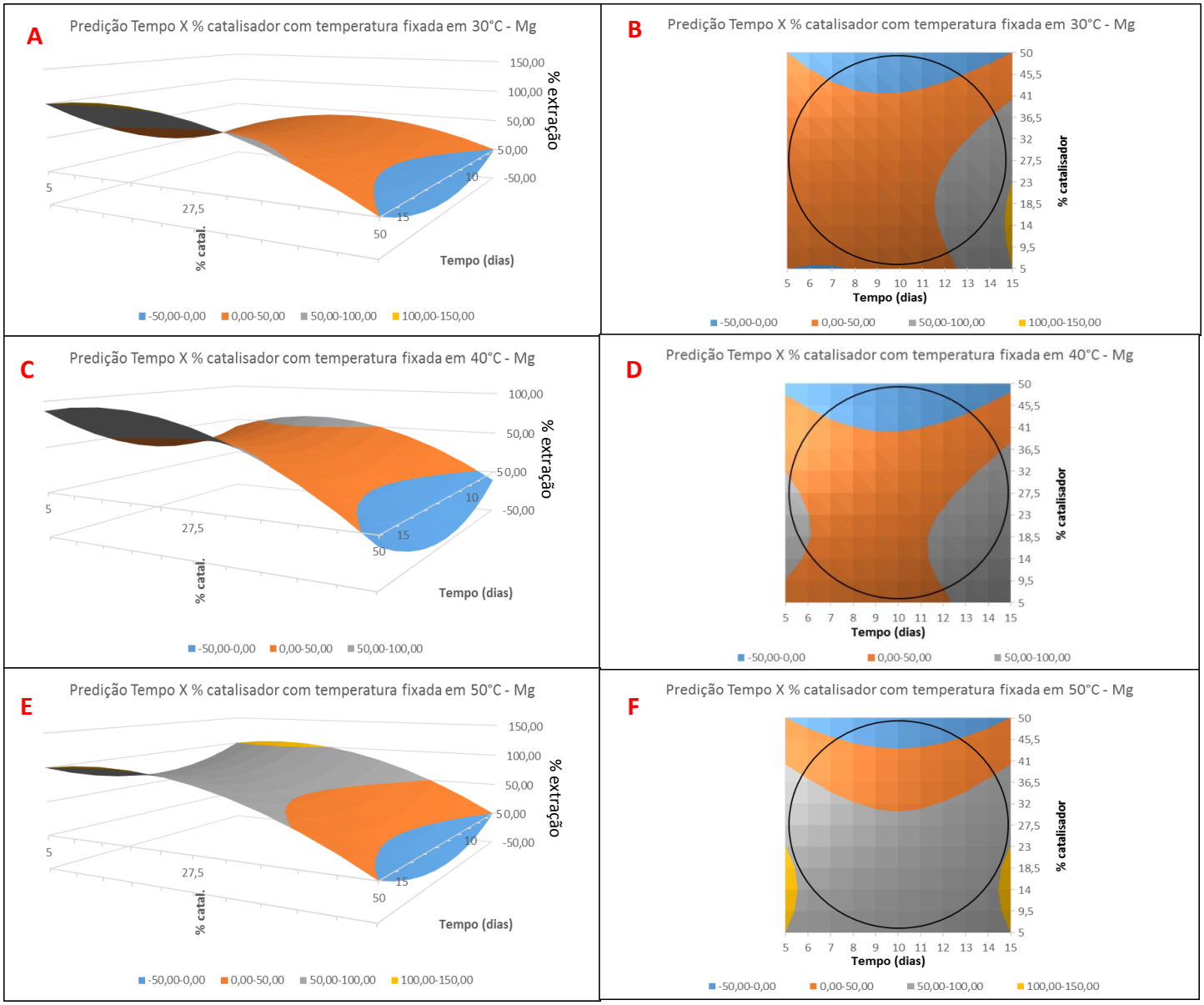


Figura 71: Superfícies de respostas dos valores preditos para extração de magnésio (Mg) – Tempo X % de catalisador, em 30°C (A e B), 40°C (C e D) e 50°C (E e F).

2.2.7. Considerações parciais

A **Tabela 18** mostra as melhores condições para remoção de metais da superfície do catalisador UGH gasto, por meio da lixívia de *A. thiooxidans*, sob as variáveis utilizadas. Os valores máximos de remoção estão relacionados ao processo com 30°C, visando à diminuição de custos, com menor *input* de calor no sistema.

Tabela 18: Melhores condições para o processo de biolixiviação em duas etapas, testadas em laboratório por ensaios de delineamento experimental, a partir de análise química da superfície do catalisador UGH gasto, em MEV/EDS.

Metais	Condição	% extração máxima
Al	5 dias / 27,5 % catalisador	40
Ca	10 dias / 5 % catalisador	100
Ni	5 dias / 27,5 % catalisador	60
Na	todas as condições	100
Mg	15 dias / 27,5 % catalisador	100

É possível observar que os resultados não apresentam uma tendência definida, cujas condições ótimas do processo diferiram para cada metal analisado. No entanto, é possível dizer que as melhores faixas para o processo de biolixiviação, utilizando lixívia de *A. thiooxidans*, nas condições laboratoriais anteriormente mencionadas, ficam entre 5 e 10 dias, com uma concentração máxima de 27,5 % de catalisador, com exceção do Mg, que teve sua extração máxima em 15 dias.

Os resultados indicam que a maior concentração de catalisador inferiu em menor eficiência do processo. Este aspecto pode ser atribuído ao aumento do pH do meio reacional nos experimentos com maior concentração de catalisador. A **Tabela 19** mostra o pH das lixívias após os experimentos de

biolixiviação em duas etapa. O pH do catalisador, que interfere no pH final da lixívia, parece ser um parâmetro importante para explicar o incremento no percentual de extração de metais analisados na superfície do catalisador quando comparado à quantificação dos metais dissolvidos na lixívia.

Tabela 19: pH das lixívias após os experimentos de biolixiviação.

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (dias)	[catalisador] (%)	pH
1	50	15	50	10,15
2	30	15	50	9,91
3	50	5	50	7,58
4	30	5	50	8,25
5	50	15	5	3,93
6	30	15	5	3,90
7	50	5	5	3,64
8	30	5	5	3,68
9	40	10	27,5	9,56
10	40	10	27,5	8,98
11	40	10	27,5	8,87
12	40	10	27,5	9,63
13	40	10	27,5	7,59
14	40	10	27,5	9,47

Comparando os resultados obtidos por ICP/MS e por MEV/EDS (**Tabelas 16** e **18**, respectivamente), é possível observar um acréscimo na remoção dos metais Al, Ca e Ni. Isto pode estar relacionado à diminuição da solubilização destes, em soluções com pH básico, quando há formação de sais de carbonato ou hidróxidos. O Al, por exemplo, precipita em pH superior a 5,4 (ERNANI et al., 2000).

Na e Mg apresentaram porcentagens de extrações similares em ambas as análises. Carbonato e hidróxido de sódio são solúveis em meio aquoso, sendo possível atribuir a esta característica a elevada remoção deste elemento na lixívia e na superfície do catalisador. Magnésio, apesar de insolúvel em meio aquoso, apresenta constante do produto de solubilidade maior que Al, Ca e Ni para sais de carbonato e hidróxido, excetuando o hidróxido de cálcio (SKOOG et al., 2006). Isto infere que Mg é mais solúvel em meio aquoso que os demais elementos supracitados.

Vale ressaltar que, durante os experimentos, foi observada a formação de substância gasosa quando o catalisador UGH gasto foi submetido à solução com ácido sulfúrico, sugerindo a formação de ácido carbônico segundo a reação: $2H^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightarrow H_2CO_3(g)$. Por isso foi levantada à hipótese de formação expressiva de sais de carbonato.

BRADY et al. (2000), falam sobre a solubilidade de compostos em meio aquoso. Esta obra explicita que sulfato de cálcio (possível produto da reação do Ca^{2+} com o ácido sulfúrico presente na lixívia) é insolúvel. Carbonatos também podem ser gerados durante o processo, levando em consideração as reações que ocorrem na etapa de geração de hidrogênio (GAUTO, 2016). Sais de carbonato, no geral, são insolúveis, com exceção de sódio e potássio (metais do grupo IA da tabela periódica).

Além disso, o fato de as amostras de catalisador UGH gasto serem oriundas de um processo em escala industrial deve ser considerado ao analisar os resultados. Discrepâncias podem ser justificadas pela possibilidade das amostras serem oriundas de locais distintos do reator, recebendo, consequentemente, carga de material diferente para catálise.

2.3. Análise da superfície do catalisador em Microscopia Eletrônica de Varredura

Este item mostra as diferenças entre as superfícies do catalisador UGH gasto após o tratamento com solução lixiviante biológica, nas diferentes condições experimentais, a partir da análise com MEV. Vale relembrar que a análise com MEV/EDS foi realizada levando em consideração a possibilidade de precipitação de formas metálicas, em pH alcalino. A técnica de ICP/MS quantificou apenas os metais dissolvidos na lixívia bacteriana, após os experimentos de biolixiviação em duas etapas. Já a técnica de MEV/EDS infere uma qualificação, ou semiquantificação, dos metais presentes na superfície do catalisador UGH gasto. Os resultados apresentados no item 2.2 indicou que alguns metais podem ter sofrido precipitação, não sendo quantificados por ICP/MS.

A **Figura 72** mostra as micrografias obtidas em MEV/EDS do catalisador gasto antes do processo de biolixiviação e do controle (extração com água destilada, por 5 dias / 30°C / 5% de catalisador e 10 dias / 40°C / 27,5% de catalisador).

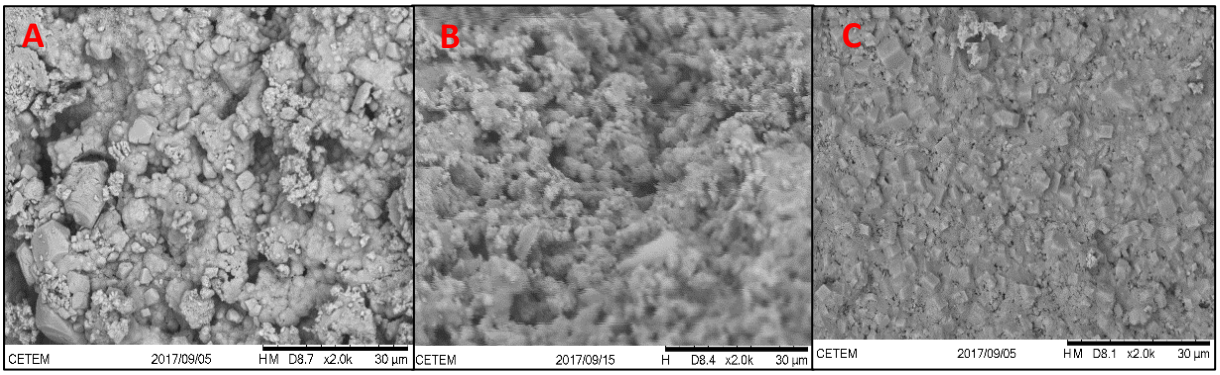


*Figura 72: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície do catalisador gasto antes da biolixiviação (**A**) e após lixiviação com água destilada (**B** – 5 dias, 30°C e 5 % de catalisador; **C** – 10 dias, 40°C, 27,5 % de catalisador), com um aumento de 2000 vezes.*

É possível observar uma diferença entre as superfícies do catalisador UGH gasto sem tratamento com solução lixiviante e com tratamento com água destilada (controles). Nota-se, ainda, que houve maior remoção de material superficial com o aumento do tempo, da temperatura e da concentração de catalisador. Esta tendência indica que ocorre remoção de sólidos aderidos ao catalisador, mesmo nos ensaios controle. No entanto, a quantificação de metais em solução nos ensaios do controle (**Figura 50**) mostrou que a solubilização de metais com água destilada como solução lixiviante é quase inexistente. Isto indica que o material aderido à superfície do catalisador pode não ser representativo quanto à sua composição metálica.

A **Figura 73** mostra as micrografias dos catalisadores após os experimentos de biolixiviação em duas etapas, realizados no delineamento experimental. É possível traçar um perfil comparativo com o catalisador gasto antes e depois do processo de biolixiviação. Para inferir uma tendência, deve ser considerada a homogeneidade da superfície, indicando maiores ou menores graus de ataque da lixívia bacteriana.

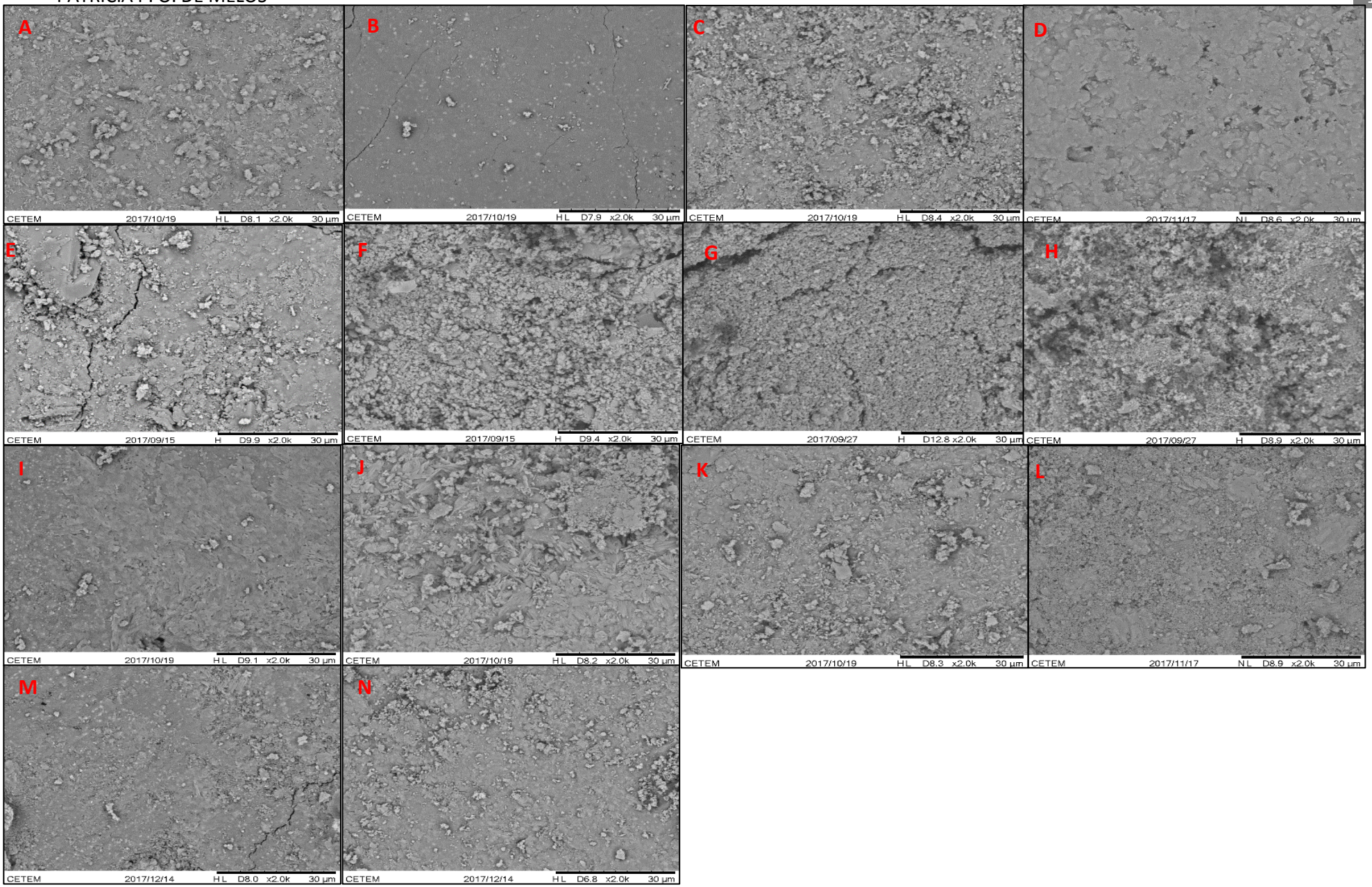


*Figura 73: Micrografia dos catalisadores UGH gastos após os experimentos de biolixiviação, com aumento de 2000 vezes. Imagens **A** a **N** correspondem aos experimentos 1 a 14, de modo que: **A** – 50°C / 15 dias / 50% catalisador; **B** - 30°C / 15 dias / 50% catalisador; **C** - 50°C / 5 dias / 50% catalisador; **D** - 30°C / 5 dias / 50% catalisador; **E** - 50°C / 15 dias / 5% catalisador; **F** - 30°C / 15 dias / 5% catalisador; **G** - 50°C / 5 dias / 5% catalisador; **H** - 30°C / 5 dias / 5% catalisador; **I** a **N** – 40°C / 10 dias / 27,5% catalisador.*

As micrografias mostram que, a remoção de material superficial está mais intrinsicamente relacionada à quantidade de catalisador utilizado no processo de extração. Os experimentos com 50% de catalisador (**Figura 73** (**A, B, C e D**)) apresentaram uma superfície mais homogênea, com menos depósito de material, quando comparados aos experimentos com 5 % de catalisador (**Figura 73** (**E, F, G e H**)). Os experimentos com concentração de 27,5% de catalisador (**Figura 73** (**I a N**)), por sua vez, apresentaram aspecto intermediário, no que tange à homogeneidade da superfície do catalisador. Isto pode ser explicado pelo fato de o catalisador possuir uma granulometria elevada e, sob sistema com agitação, ocorrerem desprendimentos mecanicamente forçados de sólidos superficiais.

A temperatura mostrou um maior efeito nos experimentos com 50 % de catalisador, havendo maior remoção de sólidos superficiais a 30°C (imagens 2 e 4). Nos experimentos com 5 % de catalisador, a diferença na homogeneidade superficial do catalisador não se apresentou de maneira tão evidente. Sabe-se que o aumento da temperatura do meio infere no deslocamento reacional no sentido de formação de produto (SKOOG *et al*., 2006), ou seja, remoção de substâncias da estrutura do catalisador. Neste sentido, com a maior concentração de sólidos em suspensão na lixívia bacteriana (experimentos com maior temperatura e maior concentração de catalisador), pode ter havido a tendência de precipitação ou deposição de material na superfície do catalisador.

O tempo do processo de biolixiviação não sugeriu diferença expressiva no aspecto da superfície dos catalisadores, podendo as variações da homogeneidade das micrografias da Figura 73 (A e B, E e F (experimentos com 15 dias) e C e D, G e H (experimentos com 5 dias)) serem melhor explicadas pela temperatura e concentração de catalisador, conforme sugerido anteriormente. Segundo BRADY et al. (2000), para que produtos sejam formados, é necessário tempo reacional suficiente. É possível, portanto, que o tempo de 5 dias de processo seja suficiente para remoção de substâncias da superfície do catalisador.

Estes resultados corroboram os apresentados anteriormente, em que a variável “% de catalisador” foi a indicada por influenciar, mais significativamente, na remoção de metais do catalisador UGH gasto.

2.4. Análise Global

A análise química de metais dissolvidos na lixívia bacteriana indicou que, para a maioria dos elementos, a melhor condição experimental, testada em laboratório, foi o processo de extração por 10 dias, com 5 % de catalisador. A análise química pontual da superfície do sólido, realizada em EDS, indicou que a maior concentração do catalisador interfere negativamente na remoção de metais.

Para explicar esta tendência, o pH do catalisador é um parâmetro imprescindível, em função de sua composição química. Os experimentos com concentração mais elevada de catalisador apresentaram o pH da lixívia, ao final da biolixiviação, com caráter básico. A elevada concentração de catalisador submetida à lixiviação por maior período de tempo (experimentos 1 e 2) implicou em maior elevação do pH, indicando que o tempo prolongado de contato da lixívia com o catalisador prejudica a eficiência de remoção de metais.

O processo de biolixiviação de metais é conhecido por formar sais metálicos solúveis, neste caso, sais de sulfato. No entanto, com o aumento do pH reacional, devido à constituição do catalisador UGH gasto, pode ocorrer competição para ligação química entre os ânions de caráter básico (CO_3^{2-}/HCO_3^- e OH^-) e o sulfato (SO_4^{2-}) com os cátions metálicos (JIMENEZ, DAL BOSCO & CARVALHO, 2004). Compostos metálicos de caráter básico (carbonato/bicarbonato e hidróxido), no geral, são insolúveis em meio aquoso, formando precipitados. Estes, por sua vez, não são quantificados por ICP/MS.

As análises concomitantes de ICP/MS e MEV/EDS auxiliaram no melhor entendimento do processo de extração dos metais, explicando a elevada significância da variável “% de catalisador” no processo. Esta apresenta uma relação intrínseca com o pH do meio e, consequentemente, com a solubilização dos metais, como mencionado no decorrer do trabalho.

CONCLUSÕES

O presente trabalho possibilitou concluir que:

- A prospecção tecnológica permitiu identificar a carência de artigos sobre aplicação da biolixiviação para remoção de metais de catalisador HDT e, sobretudo, UGH. Além disso, não foram encontradas patentes envolvendo a estratégia biotecnológica mencionada em catalisadores do refino de petróleo.

- A maior produção de H2SO4 por *A. thiooxidans* FG01 foi observada a partir do cultivo em 100 mL de meio T&K, com adição de enxofre elementar como fonte de energia, a 30°C, com agitação de 150 rpm, por 5 dias.

- O cultivo da cepa bacteriana na presença de catalisador, tanto HDT quanto UGH, mesmo em associação ao enxofre elementar, resultou em baixa atividade metabólica.

- A condução do processo de biolixiviação que se mostrou mais eficiente para remoção de metais de catalisador do refino de petróleo foi em frascos agitados, em comparação com sistema em coluna.

- A partir dos ensaios comparativos de extração de metais adsorvidos nos catalisadores HDT e UGH, optou-se pela utilização do catalisador UGH gasto para maximizar o processo, na etapa de delineamento experimental, devido à baixa solubilização de metais no ensaio controle. Além disso, a inexistência de publicações envolvendo a biolixiviação em catalisador UGH estimulou o interesse, contribuindo de maneira mais efetiva para o desenvolvimento científico.

- Com os ensaios de delineamento experimental foi possível definir a condições que inferem maior remoção de metais do catalisador UGH gasto, sendo elas: tempo: até 10 dias; Temperatura: 30°; Concentração de catalisador: até 27,5%.

- Nas condições experimentais definidas como ótimas, as eficiências de solubilização de metais foram: 8 % Ba, 8 % Ca, 15 % Al, 15 % Cu, 30 % Ni, 40 %

As, 40 % Co, 60 % Cd, 100 % Sn, 100 % Zn, 100 % Na, 100 % Mg (Ba=Ca<Al=Cu<Ni<As=Co<Cd<Sn=Zn=Na=Mg). Para a remoção de metais da superfície do catalisador, foram obtidas as eficiências máximas: 40 % Al, 60 % Ni, 100 % Ca, 100 % Na, 100 % Mg (Al<Ni<Ca=Na=Mg).

SUGESTÕES

O trabalho possibilitou levantar questões que, em consequência, culminaram nas seguistes propostas para trabalhos futuros:

- Realizar ensaios de delineamento experimental com o catalisador UGH gasto cominuído;
- Adicionar HNO_3 anteriormente à filtração da lixívia;
- Realizar ensaios de biolixiviação utilizando a lixívia bacteriana com células.
- Propor metodologia para separação das espécies metálicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO, J., LAJTER, K., & GOÉS, R. (1997). Recuperação de metais de catalisadores usados de hidrotratamento (NiMo E CoMo/Al2O3). *Química Nova, 20*(4), 349-355.

AKINCI, G., & GUVEN, D. (2011). Bioleaching of heavy metals contaminated sediment by pure and mixed cultures of Acidithiobacillus spp. *Desalination, 268*, 221-226.

ALVES, H., JUNIOR, C., NICLEVCZ, R., FRIGO, E., FRIGO, M., & COIMBRA-ARAÚJO, C. (2013). Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy, 38*(13), 5215-5225.

AMARI, F., MOUSAVI, S. M., & YAGMAEI, S. (2011a). Enhancement of bioleaching of a spent Ni/Mo hydroprocessing catalyst by Penicillium simplicissimum. *Separation and Purification Technology, 80*, 566-576.

AMARI, F., MOUSAVI, S., YAGHMAEI, S., & BARATI, M. (2012). Bioleaching kinetics of a spent refinary catalyst using Aspergillus niger at optimal conditions. *Biochemical Engeneering Journal, 67*, 208-2017.

AMARI, F., YAGHMAEI, S., MOUSAVI, S. M., & SHEIBANI, S. (2011b). Recovery of metals from spent refinery hydrocracking catalyst using adapted Aspergillus niger. *Hydrometallurgy, 109*, 65-71.

BARROS, E. V. (2007). A matriz energética mundial e a competitividade das nações : bases de uma nova geopolítica. *Engevista, 9*(1), 47-56.

BEEBE, J. L., & UMBREIT, W. W. (1971). Extracellular Lipid of Thiobacillus thiooxidans. *Journal. of bacteriology*, 612-614.

BHARADWAJ, A., & TING, Y. (2013). Bioleaching of spent hydrotreating catalyst by acidophilic thermophile Acidianus brierleyi: Leaching mechanism and effect of decoking. *Bioresource Technology, 130*, 673-680.

BHATTI, T. (2015). Bioleaching of organic carbon rich polymetallic black shale. *Hydrometallurgy, 157*, 246-255.

BRADY, J. E., RUSSELL, J. W., & HOLUM, J. R. (2000). *Química – A Matérias e Suas Transformações* (Vol. 2). LTC.

CAMARGO, P. R. (s.d.). Processos de refino.

CEPA - Centro De Ensino E Pesquisa Aplicada. (s.d.). *Petróleo*. Acesso em Agosto de 2017, disponível em CENTRO DE ENSINO E PESQUISA APLICADA: http://cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/indice.html

CLIFTON-BROWN, J., STAMPFL, P., & JONES, M. (2004). Miscanthus biomass production for energy in Europe and its potential contribution to decreasing fossil fuel carbon emissions. *Global Change Biology, 10*, 509-518.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., & MACHADO, G. (2007). *Micorscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras.* (C. d. IDEIA-PUCRS, Ed.) Porto Alegra: ediPUCRS.

DNPM. (2016). *Anuário Mineral Brasileiro - Principais substâncias metálicas.* Departamento Nacional de Produção Mineral.

DUARTE, L. C., JUCHEM, P. L., PULZ, G. M., BRUM, T. M., CHODUR, N., LICCARDO, A., . . . ACAUAN, R. B. (2003). Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. *Pesquisa em Geociências, 30*(2), 3-15.

EPA 6020 - Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. (1996). *Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods., I-B*. Laboratory manual.

ERNANI, P. R., NASCIMENTO, J. A., CAMPO, M. L., & CAMILLO, R. J. (2000). Influência da combinação de fósforo e calcário no rendimento de milho. *Revista Brasileira da Ciência do solo, 24*, 537-544.

FARIAS, R. F. (2008). *Introdução à química do petróleo* (1ª ed.). Ciência Moderna.

FERREIRA, P. F. (2010). *Recuperação de metais em catalisador HDT esgotado através da lixiviação química e microbiana.* Dissertação (Mestre em Ciências), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro.

FERREIRA, P. F., SÉRVULO, E. F., COSTA, A. C., FERREIRA, D. M., GODOY, M. L., & OLIVEIRA, F. J. (2017). Bioleaching of metals from a diesel hydrodesulfurization spent catalyst employing Acidithiobacillus thiooxidans FG-01. *Brazilian Journal Of Chemical Engineering, 13*, 119-129.

FERREIRA, P. F., SÉRVULO, E. F., FERREIRA, D. M., & OLIVEIRA, F. J. (2015). Assessment of metals recovery from raw hydrodesulfurization spent catalyst through bioleaching and chemical leaching. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas, 9*, 137-145.

FRENCH, R., STUNKEL, J., BLACK, S., MYERS, M., YUNG, M., & LISA, K. (2014). Evaluate Impact of Catalyst Type on Oil Yield and Hydrogen. *Energy & Fuels, 28*, 3086-3095.

GARCIA Jr, O. (1991). Isolation and purification of Thiobacillus ferrooxidans and Thiobacillus thiioxidans from some coal and uranium mines of Brazil. *Revista de Microbiologia, 22*, 1-6.

GAUTO, ,. M. (2016). *Petróleo e Gás: Princípios de exploração, produção e refino* (1ª ed.). Porto Alegre: Bookman.

GERAYELI, F., GHOJAVAND, F., MOUSAVI, S., WAGHMAEI, S., & AMARI, F. (2013). Screening and optimization of effective parameters in biological extraction of

heavy metals from refinery spent catalysts using a thermophilic bacterium. *Separation and Purification Technology, 118*, 151-161.

GHOLAMI, R. M., BORGHEI, S. M., & MOUSAVI, S. M. (2011). Bacterial leaching of a spent Mo-Co-Ni refinary catalyst using Acidithiobacillus ferrooxidans and Acidithiobacillus thiooxidans. *Hydrometallurgy, 106*, 26-31.

GHOLAMI, R. M., MOUSAVI, S. M., & BORGHEI, S. M. (2012). Process optimization and modeling of heavy metals extraction from a molybdenum rich spent catalyst by Aspergillus niger using response surface methodology. *Journal of Industrial and Engeneering Chemistry, 18*, 218-224.

IBRAM. (2012). *Informações e análise da economia mineral brasileira* (7ª ed.). Instituto Brasileiro de Mineração.

JIMENEZ, R. S., DAL BOSCO, S. M., & CARVALHO, W. A. (2004). Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do ph na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova, 27*(5), 734-738.

KIM, D., PRADHAN, D., AHN, J., & LEE, S. (2010). Enhancement of metals dissolution from spent refinery catalysts using adapted bacteria culture - Effects of pH and Fe(II). *Hydrometallurgy, 103*, 136-143.

LACERDA, L. d., & MARINS, R. (2006). Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. *Geochemica Brasiliensis, 20*(1), 120-132.

LATORRE, M., CORTÉZ, M., TRAVISANY, D., GENOVA, A., BUDINICH, M., REYES-JARA, A., . . . MAASS, A. (2016). The bioleaching potential of a bacterial consortium. *Bioresource Technology, 218*, 659-666.

LIU, J., FAN, K., TIAN, W., LIU, C., & RONG, L. (2012). Hydroprocessing of Jatropha oil over NiMoCe/Al2O3 catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy, 37*, 17731-17737.

MAGEE, J. S., & DOLBEAR, G. E. (1998). *Petroleum catalysis in nontechnical language.* South Sheridan: PennWell Publishing Company.

MARIANO, J. B. (2001). *Impactos Ambientais do Refino de Petróleo.* Dissertação (Mestre em Planejamento Energético), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MEYER, T. N., & SILVA, A. L. (1999). Resposta celular ao estresse. *Rev. Assoc. Med. Bras., 45*(2), 181-188.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. (01 de Dezembro de 2016). *Participação de renováveis na matriz energética brasileira é três vezes superior ao indicador mundial*. Acesso em Agosto de 2017, disponível em Ministério de Minas e Energia: http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticas/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/participacao-de-renovaveis-na-matriz-energetica-brasileira-e-tres-vezes-superior-ao-indicador-mundial

MISHRA, D. D., RALPH, D., AHN, J., & RHEE, Y. (2007). Bioleaching of vanadium rich spent refinery catalysts using sulfur oxidizing lithotrophs. *Hydrometallurgy, 88*, 202-209.

MOTAGHED, M., MOUSAVI, S. M., RASTEGAR, S. O., & SHOJAOSADATI, S. A. (2014). Platinum and rhenium extraction from a spent refinery catalyst using Bacillus megaterium as a cyanogenic bacterium: Statistical modeling and process optimization. *Bioresource Technology, 171*, 401-409.

NAHAR, G., MOTE, D., & DUPONT, V. (2017). Hydrogen production from reforming of biogas: Review of technological advances and an Indian perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 76*, 1032-1052.

OLIVEIRA, D. M. (2009). *Potencialidade do tensoativo biológico (ramnolipídio) comercial na biolixiviação de minério primário de cobre.* Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnlogia de Processos Químicos e Bioquímicos. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro.

PATHAK, A., SRICHANDAN, H., & KIM, D. (2014). Fractionation Behavior of Metals (Al, Ni, V, and Mo) During Bioleaching and Chemical Leaching of Spent Petroleum Refinery Catalyst. *Water Air Soil Pollut, 225*(1893), 1-10.

PEÑA, M., GÓMEZ, J., & FIERRO, J. (1996). New catalytic routes for syngas and hydrogen production. *Applied Catalysis A: General, 144*(1-2), 7-57.

PEREIRA, B., RODRIGUES E SILVA, F., & MELOS, M. (2017). *Avaliação da utilização dos processos de hidrotratamento no petróleo extraído da Bacia de Campos.* TCC, Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Niterói.

PETROBRAS. (s.d.). *Áreas de atuação*. Acesso em Agosto de 2017, disponível em PETROBRAS: http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/refino/

PRADHAN, D., KIM, D., AHN, J., CHAUDHURY, G. R., & LEE, S. (2010b). Kinetics and statistical behavior of metals dissolution from spent petroleum catalyst using acidophilic iron oxidizing bacteria. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 16*, 866-871.

PRADHAN, D., MISHRA, D., KIM, D. J., AHN, J. G., CHAUDHURY, G. R., & LEE, S. W. (2010a). Bioleaching kinetics and multivariate analysis of spent petroleum catalystdissolution using two acidophiles. *Journal of Hazardous Materials, 175*, 267-273.

PRADHAN, D., MISHRA, D., KIM, D., AHN, J., CHAUDHURY, G., & SEOUNG, W. (2010). Bioleaching kinetics and multivariate analysis of spent petroleum catalyst dissolution using two acidophiles. *Journal of Hazardous Materials, 175*, 267-273.

PRADHAN, D., PATRA, A. K., KIM, D., CHUNG, H., & LEE, S. (2013). A novel sequential process of bioleaching and chemical leaching for dissolving Ni, V,

and Mo from spent petroleum refinery catalyst. *Hydrometallurgy, 131-132*, 114-119.

PSTROWSKA, K., WALENDZIEWSKI, J., LUZNY, R., & STOLARSKI, M. (2014). Hydroprocessing of rapeseed pyrolysis bio-oil over NiMo/Al2O3. *Catalysis Today, 223*, 54-65.

RASTEGAR, S., MOUSAVI, S., SHOJAOSADATI, S., & MAMOORY, R. (2015). Bioleaching of V, Ni, and Cu from residual produced in oil fired furnaces using Acidithiobacillus ferrooxidans. *Hydrometallurgy, 157*, 50-59.

RODRIGUES, M. I., & IEMMA, A. F. (2014). *Planejamento de experimentos e otimização de processos.* (3ª ed.). Editora Cárita.

SHAHRABI-FARAHANI, M., YAGHMAEI, S., MOUSAVI, S. M., & AMARI, F. (2014). Bioleaching of heavy metals from a petroleum spent catalyst using Acidithiobacillus thiooxidans. *Separation and Purification Technology, 132*, 41-49.

SHRIVER, D., & ATKINS, P. (2008). *Química Inorgânica* (4ª ed.). Porto Alegre: Bookman.

SKOOG, WEST, HOLLER, & CROUCH. (2006). *Fundamentos de Química Analítica* (Tradução da 8ª Edição Norte-americana ed.). São Paulo: Thomson.

SRICHANDAN, H., PATHAK, A., SINGH, S., & BLIGHT, K. (2014). Sequential leaching of metals fromspent refinery catalyst in bioleaching–bioleaching and bioleaching–chemical leaching reactor: Comparative study. *Hydrometallurgy, 150*, 130-143.

SRICHANDAN, H., PATHAK, A., SINGH, S., BLIGHT, K., KIM, D.-J., & LEE, S. (2014). Sequential leaching of metals from spent refinery catalyst in bioleaching–bioleaching and bioleaching–chemical leaching reactor: Comparative study. *Hydrometallurgy, 150*, 130-143.

SRICHANDAN, H., SINGH, S., BLIGHT, K., PATHAK, A., KIM, D. J., LEE, S., & LEE, S. W. (2015). An integrated sequential biological leaching process for enhanced recovery of metals from decoked spent petroleum refinery catalyst: A comparative study. *International Journal of Mineral Processing, 134*, 66-73.

SZKLO, A., & ULLER, V. C. (2008). *Fundamentos do refino de petróleo* (2ª ed.). Rio de Janeiro: Editora Interciência.

TEST METHOD 3051A, S. W. (2007). *Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils.* Acesso em 2017, disponível em EPA, Environmental Protection Agency: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf

VALDÉZ, J., PEDROSO, I., QUATRINI, R., & HOLMES, D. (2008). Comparative genome analysis of Acidithiobacillus ferrooxidans, A. thiooxidans and A. caldus : Insights into their metabolism and ecophysiology. *Hydrometallurgy, 94*, 180-184.

VYAS, S., & TING, Y. (2016). Sequential biological process for molybdenum extraction from hydrodesulphurization spent catalyst. *Chemosphere, 160*, 7-12.

YANG, Y., XU, S., LI, Z., WANG, J., ZHAO, Z., & XU, Z. (2016). Oil removal of spent hydroteating catalyst CoMo/Al2O3 via a facile method with enhanced metal recovery. *Journal of Hazardous Materials, 318*, 273-231.

APÊNDICE I

A Tabela 1 (A e B) mostra as concentrações de metais dissolvidos nas lixívias bacterianas, após cada ensaio do delineamento experimental. As quantificações de metais expressas neste anexo foram realizadas em ICP/MS. A Tabela 2 contém o resultado da extração, em porcentagem, de cada metal analisado estatísticamente.

Tabela 1A: Quantificação de metais na lixívia bacteriana, após os ensaios de biolixiviação do delineamento experimental.

Ensaios	**1**		**2**		**3**		**4**		**5**		**6**		**7**	
Metais	**Conc. (mg/L)**	**SD**	**Conc. (mg/L)**	**SD**	**Conc. (mg/L)**	**SD**	**Conc. (mg/L)**	**SD**	**Conc. (mg/L)**	**SD**	**Conc. (mg/L)**	**SD**	**Conc. (mg/L)**	**SD**
Al	147,00	2,00	419,00	4,00	163,00	1,00	76,70	0,20	739,00	8,00	725,00	3,00	1476,00	30,00
As	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00
Ba	0,04	0,00	0,05	0,00	0,07	0,00	0,07	0,00	0,02	0,00	0,07	0,00	0,08	0,01
Ca	182,80	0,40	400,00	5,00	199,00	2,00	199,00	3,00	178,00	4,00	199,00	3,00	217,00	4,00
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Co	0,06	0,00	0,16	0,00	0,12	0,00	0,15	0,00	0,72	0,01	0,41	0,00	0,24	0,00
Cr	0,03	0,00	$<1,3x10^{-3}$		0,09	0,01	0,04	0,00	$<1,3x10^{-3}$		$<1,3x10^{-3}$		0,06	0,02
Fe	1,11	0,01	3,27	0,07	1448,00	0,00	1,73	0,05	1,50	0,10	1,57	0,05	6,50	0,20
Ni	39,40	0,20	167,00	1,00	92,00	1,00	24,60	0,20	1212,00	19,00	961,00	3,00	616,00	10,00
Pb	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00
Sb	0,00	0,00	$<4x10^{-4}$		0,00	0,00	0,00	0,00	$<4x10^{-4}$		0,00	0,00	0,00	0,00
Se	$<8x10^{-4}$		0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	$<8x10^{-4}$		$<8x10^{-4}$		0,01	0,00
Sn	0,03	0,00	$<10^{-3}$		$<10^{-3}$		0,16	0,00	$<10^{-3}$		0,13	0,02	0,13	0,03
Be	$< 10^{-4}$		$<10^{-4}$		$< 10^{-4}$		$<10^{-4}$		0,00	0,00	$<10^{-4}$		$<10^{-4}$	
Mn	0,04	0,00	0,11	0,00	0,30	0,04	0,12	0,00	0,90	0,01	0,74	0,01	0,82	0,01

Tl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,03	0,00	0,04	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,05	0,00	0,04	0,00	0,09	0,00
V	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Zn	0,08	0,00	5,13	0,03	0,32	0,00	2,10	0,02	3,30	0,10	2,31	0,02	5,60	0,10
Na	61,70	0,50	40,50	0,30	37,80	0,10	28,80	0,30	4,10	0,10	18,70	0,20	10,60	0,20
Mg	1594,00	0,00	4,12	0,01	53,10	0,20	13,02	0,04	65,00	1,00	52,10	0,20	52,00	1,00
Ag	0,09	0,00	0,18	0,02	0,30	0,00	0,10	0,00	0,05	0,01	$<2,3x10^{-4}$		0,01	0,00
Bi	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mo	0,09	0,00	0,59	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,52	0,00	0,46	0,00	1,10	0,30

Tabela 1B: Quantificação de metais na lixívia bacteriana, após os ensaios de biolixiviação do delineamento experimental (Continuação).

Ensaios	**8**		**9**		**10**		**11**		**12**		**13**		**14**	
Metais	**Conc. (mg/L)**	**SD**	**Conc. (mg/L)**	**SD**	**Conc. (mg/L)**	**SD**	**Conc. (mg/L)**	**SD**	**Conc. (mg/L)**	**SD**	**Conc. (mg/L)**	**SD**	**Conc. (mg/L)**	**SD**
Al	1369,00	9,00	3,70	0,30	93,00	1,00	1,28	0,02	0,99	0,02	1014,00	0,00	0,69	0,01
As	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ba	0,07	0,00	0,03	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,04	0,00	0,05	0,00
Ca	213,00	3,00	204,00	1,00	306,00	4,00	192,00	1,00	187,00	4,00	188,00	1,00	183,00	3,00
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	0,27	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00
Cr	0,05	0,02	0,03	0,00	0,03	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00
Fe	6,93	0,04	1,15	0,03	1,97	0,02	1,21	0,02	0,94	0,01	1,14	0,05	1017,00	0,01
Ni	878,00	11,00	4,10	0,40	81,40	0,70	0,50	0,01	439,00	8,00	5,70	0,04	382,00	2,00
Pb	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Se	<8x10-4		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<8x10-4	
Sn	0,04	0,01	0,29	0,01	0,16	0,00	<10-3		0,25	0,00	0,19	0,00	0,18	0,00
Be	< 10-4		<10-4		0,00	0,00	<10-4		<10-4		<10-4		<10-4	
Mn	0,72	0,01	0,03	0,00	0,13	0,00	0,01	0,00	0,62	0,01	0,10	0,00	0,63	0,01
Tl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,09	0,00	0,03	0,00	0,08	0,00	0,02	0,00	0,05	0,00	0,03	0,00	0,04	0,00
V	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	5,46	0,07	5,50	0,03	1,49	0,02	0,02	0,00	3,23	0,06	3,28	0,02	3,23	0,04
Na	6,30	0,06	49,50	0,10	36,00	0,50	34,30	0,20	36,90	0,50	43,70	0,30	34,90	0,40
Mg	52,00	1,00	35,70	0,10	24,00	0,30	7,73	0,10	56,00	1,20	49,40	0,20	56,00	1,00
Ag	0,09	0,00	0,01	0,00	0,40	0,00	0,17	0,00	0,13	0,01	0,08	0,00	0,20	0,01
Bi	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mo	0,70	0,10	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00

Tabela 2: Porcentagens de extração de metais pelos ensaios de biolixiviação do delineamento experimental.

Ensaios / Metais	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Al	0,20	0,09	17,68	16,40	0,18	0,50	8,85	8,68	0,01	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00
As	0,71	0,34	40,00	41,82	0,25	1,07	16,73	15,45	0,14	1,92	0,14	0,37	0,14	0,31
Ba	0,79	0,79	8,47	7,54	0,48	0,54	2,09	8,02	0,69	0,95	0,01	1,33	0,78	0,89
Ca	0,83	0,83	9,04	8,88	0,76	1,67	7,42	8,29	1,49	2,24	1,40	1,37	1,37	1,34
Cd	0,25	0,39	75,00	50,00	0,88	5,00	56,25	51,75	0,55	0,99	0,37	1,03	0,53	0,70
Co	0,83	1,00	16,04	18,05	0,37	1,08	48,32	27,45	0,00	0,87	0,01	1,22	0,04	0,95
Cr	0,18	0,07	1,20	1,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,09	0,12	0,06	0,07	0,07	0,07
Fe	2,71	0,00	0,12	0,13	0,00	0,01	0,03	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	3,34
Ni	0,23	0,06	15,34	21,87	0,10	0,42	30,19	23,93	0,02	0,36	0,00	1,92	0,02	1,67
Pb	0,02	0,02	0,56	0,60	0,02	0,05	0,94	1,22	0,05	0,11	0,00	0,03	0,02	0,03
Sb	0,00	0,00	0,08	0,10	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Se	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sn	0,00	4,46	37,14	114,29	0,77	0,00	0,00	37,14	14,54	8,12	0,00	12,63	9,47	9,17
Be	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,02	0,01	0,60	0,53	0,00	0,01	0,66	0,55	0,00	0,02	0,00	0,08	0,01	0,08
Tl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,27	0,42	14,33	15,50	0,54	0,66	8,33	6,92	0,83	2,31	0,48	1,52	0,91	1,19
V	0,06	0,03	1,43	0,86	0,05	0,21	0,46	0,39	0,02	0,16	0,01	0,02	0,03	0,04
Zn	1,42	9,33	248,89	242,67	0,35	22,80	146,67	102,67	42,88	11,62	0,15	25,19	25,58	25,19
Na	60,97	46,45	170,97	101,61	99,52	65,32	66,13	301,61	140,07	101,87	97,06	104,41	123,66	98,75
Mg	29,66	7,27	290,50	290,50	890,50	2,30	363,13	291,06	34,99	23,52	7,58	54,89	48,42	54,89
Ag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Bi	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

APÊNDICE II

As **Tabelas 1** a **12** mostram os resultados da estatística de regressão (A), a tabela ANOVA (B) e as significâncias (C) das variáveis utilizadas nos ensaios de biolixiviação do delineamento experimental, para as análises de metais realizadas em ICP/MS.

Tabela 1A: Estatística de regressão para o modelo de projeção linear para Al.

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,852538382
R-Quadrado	0,726821692
R-quadrado ajustado	0,408113666
Erro padrão	4,942437706
Observações	14

Tabela 1B: Tabela ANOVA para Al.

	gl	*SQ*	*MQ*	*F*	*F de significação*
Regressão	7	389,9558	55,70796	2,280525	0,167313125
Resíduo	6	146,5661	24,42769		
Total	13	536,5219			

Tabela 1C: Significância das variáveis utilizadas nos ensaios de biolixiviação, para Al.

	Coeficientes	*Erro padrão*	*Stat t*	*valor-P*	*95% inferiores*	*95% superiores*	*Inferior 95,0%*	*Superior 95,0%*
Interseção	3,770714286	1,320922	2,854608	0,029006	0,538534493	7,002894078	0,538534493	7,002894078
Variável X 1 temp.	0,155	1,747416	0,088702	0,932205	-4,120771962	4,430771962	-4,120771962	4,430771962
Variável X 2 tempo	-2,02	1,747416	-1,15599	0,291631	-6,295771962	2,255771962	-6,295771962	2,255771962
Variável X 3 catal	-6,33	1,747416	-3,62249	0,011064	-10,60577196	-2,054228038	-10,60577196	-2,054228038
Variável X 4 (temp.tempo)	-0,1925	1,747416	-0,11016	0,915873	-4,468271962	4,083271962	-4,468271962	4,083271962
Variável X 5 (temp.catal)	-0,2075	1,747416	-0,11875	0,909352	-4,483271962	4,068271962	-4,483271962	4,068271962
Variável X 6 (tempo.catal)	2,1175	1,747416	1,21179	0,271145	-2,158271962	6,393271962	-2,158271962	6,393271962
Variável X 7 (temp.tempo.catal)	0,085	1,747416	0,048643	0,962782	-4,190771962	4,360771962	-4,190771962	4,360771962

Tabela 2A: Estatística de regressão para o modelo de projeção linear para As.

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,873116
R-Quadrado	0,762332
R-quadrado ajustado	0,485052
Erro padrão	10,63473
Observações	14

Tabela 2B: Tabela ANOVA para As.

	gl	*SQ*	*MQ*	*F*	*F de significação*
Regressão	7	2176,588	310,9411	2,749321	0,11935
Resíduo	6	678,5844	113,0974		
Total	13	2855,172			

Tabela 2C: Significância das variáveis utilizadas nos ensaios de biolixiviação, para As.

	Coeficientes	*Erro padrão*	*Stat t*	*valor-P*	*95% inferiores*	*95% superiores*	*Inferior 95,0%*	*Superior 95,0%*
Interseção	8,527857	2,84225	3,000389	0,023996	1,573121	15,48259	1,573121	15,48259
Variável X 1 temp.	-0,12375	3,759944	-0,03291	0,974812	-9,324	9,076501	-9,324	9,076501
Variável X 2 tempo	-6,17125	3,759944	-1,64131	0,151841	-15,3715	3,029001	-15,3715	3,029001
Variável X 3 catal	-13,9538	3,759944	-3,71116	0,009956	-23,154	-4,7535	-23,154	-4,7535
Variável X 4 (temp.tempo)	0,23875	3,759944	0,063498	0,951432	-8,9615	9,439001	-8,9615	9,439001
Variável X 5 (temp.catal)	0,01125	3,759944	0,002992	0,99771	-9,189	9,211501	-9,189	9,211501
Variável X 6 (tempo.catal)	6,23875	3,759944	1,659267	0,148133	-2,9615	15,439	-2,9615	15,439
Variável X 7 (temp.tempo.catal)	-0,53625	3,759944	-0,14262	0,891258	-9,7365	8,664001	-9,7365	8,664001

Tabela 3A: Estatística de regressão para o modelo de projeção linear para Ba.

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,879426
R-Quadrado	0,77339
R-quadrado ajustado	0,509012
Erro padrão	2,164606
Observações	14

Tabela 3B: Tabela ANOVA para Ba.

	gl	*SQ*	*MQ*	*F*	*F de significação*
Regressão	7	95,9464	13,70663	2,925316	0,106015
Resíduo	6	28,11312	4,68552		
Total	13	124,0595			

Tabela 3C: Significância das variáveis utilizadas nos ensaios de biolixiviação, para Ba.

	Coeficientes	*Erro padrão*	*Stat t*	*valor-P*	*95% inferiores*	*95% superiores*	*Inferior 95,0%*	*Superior 95,0%*
Interseção	2,383571	0,578515	4,120152	0,006215	0,967995	3,799148	0,967995	3,799148
Variável X 1 temp.	-0,6325	0,765304	-0,82647	0,440159	-2,50513	1,240131	-2,50513	1,240131
Variável X 2 tempo	-0,8075	0,765304	-1,05514	0,331986	-2,68013	1,065131	-2,68013	1,065131
Variável X 3 catal	-2,94	0,765304	-3,84161	0,008543	-4,81263	-1,06737	-4,81263	-1,06737
Variável X 4 (temp.tempo)	-0,865	0,765304	-1,13027	0,301511	-2,73763	1,007631	-2,73763	1,007631
Variável X 5 (temp.catal)	0,6175	0,765304	0,806869	0,450533	-1,25513	2,490131	-1,25513	2,490131
Variável X 6 (tempo.catal)	0,6675	0,765304	0,872203	0,416631	-1,20513	2,540131	-1,20513	2,540131
Variável X 7 (temp.tempo.catal)	0,85	0,765304	1,11067	0,309227	-1,02263	2,722631	-1,02263	2,722631

Tabela 4A: Estatística de regressão para o modelo de projeção linear para Ca.

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,871337
R-Quadrado	0,759228
R-quadrado ajustado	0,478326
Erro padrão	2,4249
Observações	14

Tabela 4B: Tabela ANOVA para Ca.

	gl	*SQ*	*MQ*	*F*	*F de significação*
Regressão	7	111,251	15,893	2,702827	0,123234
Resíduo	6	35,28084	5,880139		
Total	13	146,5318			

Tabela 4C: Significância das variáveis utilizadas nos ensaios de biolixiviação, para Ca.

	Coeficientes	*Erro padrão*	*Stat t*	*valor-P*	*95% inferiores*	*95% superiores*	*Inferior 95,0%*	*Superior 95,0%*
Interseção	3,352143	0,648082	5,172407	0,00207	1,766344	4,937942	1,766344	4,937942
Variável X 1 temp.	-0,2025	0,857332	-0,2362	0,821136	-2,30031	1,895315	-2,30031	1,895315
Variável X 2 tempo	-0,18	0,857332	-0,20995	0,840652	-2,27781	1,917815	-2,27781	1,917815
Variável X 3 catal	-3,6925	0,857332	-4,30697	0,005054	-5,79031	-1,59469	-5,79031	-1,59469
Variável X 4 (temp.tempo)	-0,2425	0,857332	-0,28285	0,786793	-2,34031	1,855315	-2,34031	1,855315
Variável X 5 (temp.catal)	-0,025	0,857332	-0,02916	0,977683	-2,12281	2,072815	-2,12281	2,072815
Variável X 6 (tempo.catal)	0,3725	0,857332	0,434488	0,679125	-1,72531	2,470315	-1,72531	2,470315
Variável X 7 (temp.tempo.catal)	0,015	0,857332	0,017496	0,986608	-2,08281	2,112815	-2,08281	2,112815

Tabela 5A: Estatística de regressão para o modelo de projeção linear para Cd.

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,836272
R-Quadrado	0,699351
R-quadrado ajustado	0,348594
Erro padrão	22,10847
Observações	14

Tabela 5B: Tabela ANOVA para Cd.

	gl	*SQ*	*MQ*	*F*	*F de significação*
Regressão	7	6821,885	974,555	1,993833	0,209347
Resíduo	6	2932,708	488,7846		
Total	13	9754,593			

Tabela 5C: Significância das variáveis utilizadas nos ensaios de biolixiviação, para Cd.

	Coeficientes	*Erro padrão*	*Stat t*	*valor-P*	*95% inferiores*	*95% superiores*	*Inferior 95,0%*	*Superior 95,0%*
Interseção	17,40643	5,908738	2,945879	0,02575	2,948268	31,86459	2,948268	31,86459
Variável X 1 temp.	3,155	7,816526	0,403632	0,700475	-15,9713	22,28135	-15,9713	22,28135
Variável X 2 tempo	-1,47	7,816526	-0,18806	0,857026	-20,5963	17,65635	-20,5963	17,65635
Variável X 3 catal	-28,31	7,816526	-3,62181	0,011073	-47,4363	-9,18365	-47,4363	-9,18365
Variável X 4 (temp.tempo)	-3,06	7,816526	-0,39148	0,708969	-22,1863	16,06635	-22,1863	16,06635
Variável X 5 (temp.catal)	-4,22	7,816526	-0,53988	0,608717	-23,3463	14,90635	-23,3463	14,90635
Variável X 6 (tempo.catal)	2,78	7,816526	0,355657	0,734268	-16,3463	21,90635	-16,3463	21,90635
Variável X 7 (temp.tempo.catal)	2,065	7,816526	0,264184	0,800478	-17,0613	21,19135	-17,0613	21,19135

Tabela 6A: Estatística de regressão para o modelo de projeção linear para Co.

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,874471
R-Quadrado	0,7647
R-quadrado ajustado	0,490183
Erro padrão	10,31402
Observações	14

Tabela 6B: Tabela ANOVA para Co.

	gl	*SQ*	*MQ*	*F*	*F de significação*
Regressão	7	2074,319	296,3313	2,785618	0,116428
Resíduo	6	638,2739	106,379		
Total	13	2712,593			

Tabela 6C: Significância das variáveis utilizadas nos ensaios de biolixiviação, para Co.

	Coeficientes	*Erro padrão*	*Stat t*	*valor-P*	*95% inferiores*	*95% superiores*	*Inferior 95,0%*	*Superior 95,0%*
Interseção	8,302143	2,756537	3,011801	0,023646	1,557139	15,04715	1,557139	15,04715
Variável X 1 temp.	2,2475	3,646556	0,616335	0,560315	-6,6753	11,1703	-6,6753	11,1703
Variável X 2 tempo	5,1625	3,646556	1,415719	0,206611	-3,7603	14,0853	-3,7603	14,0853
Variável X 3 catal	-13,3225	3,646556	-3,65345	0,010662	-22,2453	-4,3997	-22,2453	-4,3997
Variável X 4 (temp.tempo)	2,7925	3,646556	0,765791	0,47284	-6,1303	11,7153	-6,1303	11,7153
Variável X 5 (temp.catal)	-2,4675	3,646556	-0,67667	0,523833	-11,3903	6,455302	-11,3903	6,455302
Variável X 6 (tempo.catal)	-5,2575	3,646556	-1,44177	0,199455	-14,1803	3,665302	-14,1803	3,665302
Variável X 7 (temp.tempo.catal)	-2,9275	3,646556	-0,80281	0,452702	-11,8503	5,995302	-11,8503	5,995302

Tabela 7A: Estatística de regressão para o modelo de projeção linear para Ni.

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,857898
R-Quadrado	0,735989
R-quadrado ajustado	0,427975
Erro padrão	8,243769
Observações	14

Tabela 7B: Tabela ANOVA para Ni.

	gl	*SQ*	*MQ*	*F*	*F de significação*
Regressão	7	1136,714	162,3877	2,38947	0,154209
Resíduo	6	407,7584	67,95973		
Total	13	1544,472			

Tabela 7C: Significância das variáveis utilizadas nos ensaios de biolixiviação, para Ni.

	Coeficientes	*Erro padrão*	*Stat t*	*valor-P*	*95% inferiores*	*95% superiores*	*Inferior 95,0%*	*Superior 95,0%*
Interseção	6,866429	2,20324	3,116514	0,020676	1,475295	12,25756	1,475295	12,25756
Variável X 1 temp.	-0,0525	2,914613	-0,01801	0,986213	-7,1843	7,0793	-7,1843	7,0793
Variável X 2 tempo	2,1425	2,914613	0,735089	0,490008	-4,9893	9,2743	-4,9893	9,2743
Variável X 3 catal	-11,315	2,914613	-3,88216	0,00815	-18,4468	-4,1832	-18,4468	-4,1832
Variável X 4 (temp.tempo)	1,5375	2,914613	0,527514	0,616765	-5,5943	8,6693	-5,5943	8,6693
Variável X 5 (temp.catal)	0,015	2,914613	0,005146	0,996061	-7,1168	7,1468	-7,1168	7,1468
Variável X 6 (tempo.catal)	-2,085	2,914613	-0,71536	0,501262	-9,2168	5,0468	-9,2168	5,0468
Variável X 7 (temp.tempo.catal)	-1,66	2,914613	-0,56954	0,589658	-8,7918	5,4718	-8,7918	5,4718

Tabela 8A: Estatística de regressão para o modelo de projeção linear para Sn.

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,959914
R-Quadrado	0,921435
R-quadrado ajustado	0,829775
Erro padrão	11,15174
Observações	14

Tabela 8B: Tabela ANOVA para Sn.

	gl	*SQ*	*MQ*	*F*	*F de significação*
Regressão	7	8751,264	1250,181	10,05281	0,006018
Resíduo	6	746,1675	124,3612		
Total	13	9497,431			

Tabela 8C: Significância das variáveis utilizadas nos ensaios de biolixiviação, para Sn.

	Coeficientes	*Erro padrão*	*Stat t*	*valor-P*	*95% inferiores*	*95% superiores*	*Inferior 95,0%*	*Superior 95,0%*
Interseção	16,67429	2,980427	5,594596	0,001388	9,381443	23,96713	9,381443	23,96713
Variável X 1 temp.	-12,9613	3,942734	-3,28738	0,016668	-22,6088	-3,31373	-22,6088	-3,31373
Variável X 2 tempo	-12,9613	3,942734	-3,28738	0,016668	-22,6088	-3,31373	-22,6088	-3,31373
Variável X 3 catal	-21,1313	3,942734	-5,35954	0,001729	-30,7788	-11,4837	-30,7788	-11,4837
Variável X 4 (temp.tempo)	3,86875	3,942734	0,981235	0,364371	-5,77877	13,51627	-5,77877	13,51627
Variável X 5 (temp.catal)	12,03875	3,942734	3,053401	0,022414	2,391226	21,68627	2,391226	21,68627
Variável X 6 (tempo.catal)	12,03875	3,942734	3,053401	0,022414	2,391226	21,68627	2,391226	21,68627
Variável X 7 (temp.tempo.catal)	-2,56125	3,942734	-0,64961	0,54	-12,2088	7,086274	-12,2088	7,086274

Tabela 9A: Estatística de regressão para o modelo de projeção linear para Cu.

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,888702
R-Quadrado	0,789792
R-quadrado ajustado	0,544549
Erro padrão	3,574767
Observações	14

Tabela 9B: Tabela ANOVA para Cu.

	gl	*SQ*	*MQ*	*F*	*F de significação*
Regressão	7	288,0781	41,15401	3,220451	0,087715
Resíduo	6	76,67375	12,77896		
Total	13	364,7518			

Tabela 9C: Significância das variáveis utilizadas nos ensaios de biolixiviação, para Cu.

	Coeficientes	*Erro padrão*	*Stat t*	*valor-P*	*95% inferiores*	*95% superiores*	*Inferior 95,0%*	*Superior 95,0%*
Interseção	3,872143	0,955397	4,052917	0,006704	1,534372	6,209914	1,534372	6,209914
Variável X 1 temp.	-0,00375	1,263871	-0,00297	0,997729	-3,09633	3,088831	-3,09633	3,088831
Variável X 2 tempo	-1,75875	1,263871	-1,39156	0,213457	-4,85133	1,333831	-4,85133	1,333831
Variável X 3 catal	-5,39875	1,263871	-4,2716	0,005254	-8,49133	-2,30617	-8,49133	-2,30617
Variável X 4 (temp.tempo)	0,32625	1,263871	0,258136	0,804928	-2,76633	3,418831	-2,76633	3,418831
Variável X 5 (temp.catal)	-0,06375	1,263871	-0,05044	0,961409	-3,15633	3,028831	-3,15633	3,028831
Variável X 6 (tempo.catal)	1,88625	1,263871	1,492439	0,186189	-1,20633	4,978831	-1,20633	4,978831
Variável X 7 (temp.tempo.catal)	-0,31875	1,263871	-0,2522	0,809302	-3,41133	2,773831	-3,41133	2,773831

Tabela 10A: Estatística de regressão para o modelo de projeção linear para Zn.

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,886168
R-Quadrado	0,785294
R-quadrado ajustado	0,534804
Erro padrão	27,89429
Observações	14

Tabela 10B: Tabela ANOVA para Zn.

	gl	*SQ*	*MQ*	*F*	*F de significação*
Regressão	7	17075,38	2439,34	3,13503	0,092555
Resíduo	6	4668,548	778,0914		
Total	13	21743,92			

Tabela 10C: Significância das variáveis utilizadas nos ensaios de biolixiviação, para Zn.

	Coeficientes	*Erro padrão*	*Stat t*	*valor-P*	*95% inferiores*	*95% superiores*	*Inferior 95,0%*	*Superior 95,0%*
Interseção	40,32214	7,455062	5,408693	0,00165	22,08026	58,56402	22,08026	58,56402
Variável X 1 temp.	-3,795	9,862121	-0,38481	0,713652	-27,9267	20,33674	-27,9267	20,33674
Variável X 2 tempo	1,55	9,862121	0,157167	0,880269	-22,5817	25,68174	-22,5817	25,68174
Variável X 3 catal	-45,7625	9,862121	-4,64023	0,00354	-69,8942	-21,6308	-69,8942	-21,6308
Variável X 4 (temp.tempo)	-1,8175	9,862121	-0,18429	0,859856	-25,9492	22,31424	-25,9492	22,31424
Variável X 5 (temp.catal)	-3,795	9,862121	-0,38481	0,713652	-27,9267	20,33674	-27,9267	20,33674
Variável X 6 (tempo.catal)	1,55	9,862121	0,157167	0,880269	-22,5817	25,68174	-22,5817	25,68174
Variável X 7 (temp.tempo.catal)	-1,8175	9,862121	-0,18429	0,859856	-25,9492	22,31424	-25,9492	22,31424

Tabela 11A: Estatística de regressão para o modelo de projeção linear para Na.

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,864698
R-Quadrado	0,747703
R-quadrado ajustado	0,453356
Erro padrão	18,93344
Observações	14

Tabela 11B: Tabela ANOVA para Na.

	gl	*SQ*	*MQ*	*F*	*F de significação*
Regressão	7	6374,223	910,6032	2,540212	0,138183
Resíduo	6	2150,852	358,4753		
Total	13	8525,074			

Tabela 11C: Significância das variáveis utilizadas nos ensaios de biolixiviação, para Na.

	Coeficientes	*Erro padrão*	*Stat t*	*valor-P*	*95% inferiores*	*95% superiores*	*Inferior 95,0%*	*Superior 95,0%*
Interseção	85,01357	5,060175	16,80052	2,84E-06	72,63177	97,39537	72,63177	97,39537
Variável X 1 temp.	-3,645	6,693983	-0,54452	0,605714	-20,0246	12,73459	-20,0246	12,73459
Variável X 2 tempo	-2,5575	6,693983	-0,38206	0,715583	-18,9371	13,82209	-18,9371	13,82209
Variável X 3 catal	-6,2325	6,693983	-0,93106	0,387751	-22,6121	10,14709	-22,6121	10,14709
Variável X 4 (temp.tempo)	-7,275	6,693983	-1,0868	0,318847	-23,6546	9,104586	-23,6546	9,104586
Variável X 5 (temp.catal)	15,825	6,693983	2,364063	0,055973	-0,55459	32,20459	-0,55459	32,20459
Variável X 6 (tempo.catal)	16,9125	6,693983	2,526523	0,04489	0,532914	33,29209	0,532914	33,29209
Variável X 7 (temp.tempo.catal)	12,195	6,693983	1,821785	0,118327	-4,18459	28,57459	-4,18459	28,57459

Tabela 12A: Estatística de regressão para o modelo de projeção linear para Mg.

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,864975
R-Quadrado	0,748182
R-quadrado ajustado	0,454394
Erro padrão	28,61
Observações	14

Tabela 12B: Tabela ANOVA para Mg.

	gl	*SQ*	*MQ*	*F*	*F de significação*
Regressão	7	14591,73	2084,533	2,546673	0,137545
Resíduo	6	4911,192	818,532		
Total	13	19502,93			

Tabela 12C: Significância das variáveis utilizadas nos ensaios de biolixiviação, para Mg.

	Coeficientes	*Erro padrão*	*Stat t*	*valor-P*	*95% inferiores*	*95% superiores*	*Inferior 95,0%*	*Superior 95,0%*
Interseção	54,53714	7,646344	7,132447	0,000382	35,82721	73,24707	35,82721	73,24707232
Variável X 1 temp.	15,01125	10,11516	1,484035	0,188331	-9,73966	39,76216	-9,73966	39,7621602
Variável X 2 tempo	8,17125	10,11516	0,807822	0,450025	-16,5797	32,92216	-16,5797	32,9221602
Variável X 3 catal	-32,5963	10,11516	-3,22251	0,01808	-57,3472	-7,84534	-57,3472	-7,845339799
Variável X 4 (temp.tempo)	9,41375	10,11516	0,930657	0,387943	-15,3372	34,16466	-15,3372	34,1646602
Variável X 5 (temp.catal)	15,01125	10,11516	1,484035	0,188331	-9,73966	39,76216	-9,73966	39,7621602
Variável X 6 (tempo.catal)	8,17125	10,11516	0,807822	0,450025	-16,5797	32,92216	-16,5797	32,9221602
Variável X 7 (temp.tempo.catal)	9,41375	10,11516	0,930657	0,387943	-15,3372	34,16466	-15,3372	34,1646602

APÊNDICE III

A Tabela 1 mostras as concentrações de metais no Catalisador UGH gasto, antes de submetido ao processo de biolixiviação. As quantificações de metais expressas neste anexo foram realizadas em MEV/EDS. A Tabela 2 contém os resultados da extração, em porcentagem, de cada metal analisado estatísticamente.

Tabela 1: Quantificação de metais presentes no catalisador gasto da Unidade Geradora de Hidrogênio, por MEV/EDS.

Elemento	Conc. Atom (%)
Oxygen	51,13
Aluminium	18,32
Nickel	4,585
Carbon	21,595
Calcium	4,365
K	0,86
Na	0,565
Mg	0,16

Tabela 2: Porcentagem de extração de elementos após os ensaios de biolixiviação do delineamento experimental, em MEV/EDS.

Ensaios / **Elementos**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**
Oxigênio	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	30,14	0,00	9,64	0,00	0,00	0,00
Alumínio	60,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Níquel	72,08	9,92	70,34	60,09	38,93	77,10	0,00	0,00	0,00	55,73	24,54	60,31	19,52	0,00
Carbono	24,98	69,76	83,47	43,51	43,51	90,18	100,00	100,00	0,00	57,35	21,60	42,16	65,13	49,76
Cálcio	0,00	7,22	0,00	0,00	0,00	0,00	92,44	77,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Potássio	100,00	86,05	94,19	94,19	100,00	100,00	100,00	100,00	91,86	100,00	100,00	84,88	86,05	56,98
Sódio	100,00	96,46	100,00	23,89	23,89	0,00	100,00	100,00	0,00	98,23	71,68	0,00	100,00	100,00
Magnésio	0,00	0,00	100,00	87,50	100,00	0,00	0,00	100,00	0,00	75,00	100,00	0,00	100,00	100,00

APÊNDICE IV

As Tabelas 1 a 6 mostram os resultados da estatística de regressão (A), a tabela ANOVA (B) e as significâncias (C) das variáveis utilizadas nos ensaios de biolixiviação do delineamento experimental, para as análises de metais realizadas em MEV/EDS.

Tabela 1A: Estatística de regressão para o modelo de projeção linear para Al.

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,818034
R-Quadrado	0,66918
R-quadrado ajustado	0,283223
Erro padrão	13,27427
Observações	14

Tabela 1B: Tabela ANOVA para Al.

	gl	*SQ*	*MQ*	*F*	*F de significação*
Regressão	7	2138,57	305,51	1,733822	0,259768
Resíduo	6	1057,237	176,2061		
Total	13	3195,807			

Tabela 1C: Significância das variáveis utilizadas nos ensaios de biolixiviação, para Al.

	Coeficientes	*Erro padrão*	*Stat t*	*valor-P*	*95% inferiores*	*95% superiores*	*Inferior 95,0%*	*Superior 95,0%*
Interseção	7,435278	3,547697	2,095804	0,080946	-1,24562	16,11618	-1,24562	16,11618
Temperatura (°C)	-3,98472	4,693162	-0,84905	0,428424	-15,4685	7,499037	-15,4685	7,499037
Tempo (dias)	-8,24236	4,693162	-1,75625	0,129566	-19,7261	3,241395	-19,7261	3,241395
[catalisador] (%)	3,984716	4,693162	0,849047	0,428424	-7,49904	15,46847	-7,49904	15,46847
Temp.Tempo	3,984716	4,693162	0,849047	0,428424	-7,49904	15,46847	-7,49904	15,46847
Temp.catal	-8,24236	4,693162	-1,75625	0,129566	-19,7261	3,241395	-19,7261	3,241395
tempo.catal	-3,98472	4,693162	-0,84905	0,428424	-15,4685	7,499037	-15,4685	7,499037
temp.tempo.catal	8,242358	4,693162	1,756248	0,129566	-3,24139	19,72611	-3,24139	19,72611

Tabela 2A: Estatística de regressão para o modelo de projeção linear para Ni.

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,736584
R-Quadrado	0,542557
R-quadrado ajustado	0,008873
Erro padrão	22,47721
Observações	14

Tabela 2B: Tabela ANOVA para Ni.

	gl	*SQ*	*MQ*	*F*	*F de significação*
Regressão	7	3595,372	513,6246	1,016626	0,500153
Resíduo	6	3031,349	505,2249		
Total	13	6626,721			

Tabela 2C: Significância das variáveis utilizadas nos ensaios de biolixiviação, para Ni.

	Coeficientes	*Erro padrão*	*Stat t*	*valor-P*	*95% inferiores*	*95% superiores*	*Inferior 95,0%*	*Superior 95,0%*
Interseção	21,82583	6,007287	3,633226	0,010923	7,126529	36,52513	7,126529	36,52513
Temperatura (°C)	-7,37459	7,946893	-0,92798	0,389222	-26,8199	12,07076	-26,8199	12,07076
Tempo (dias)	-1,56761	7,946893	-0,19726	0,850136	-21,013	17,87774	-21,013	17,87774
[catalisador] (%)	-0,17721	7,946893	-0,0223	0,982932	-19,6226	19,26814	-19,6226	19,26814
Temp.Tempo	3,639586	7,946893	0,457988	0,663079	-15,8058	23,08493	-15,8058	23,08493
Temp.catal	-13,0725	7,946893	-1,64498	0,151076	-32,5179	6,372828	-32,5179	6,372828
tempo.catal	-11,1914	7,946893	-1,40827	0,208699	-30,6367	8,253962	-30,6367	8,253962
temp.tempo.catal	9,119411	7,946893	1,147544	0,294845	-10,3259	28,56476	-10,3259	28,56476

Tabela 3A: Estatística de regressão para o modelo de projeção linear para Ca.

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,840937
R-Quadrado	0,707175
R-quadrado ajustado	0,365546
Erro padrão	28,39814
Observações	14

Tabela 3B: Tabela ANOVA para Ca.

	gl	*SQ*	*MQ*	*F*	*F de significação*
Regressão	7	11685,57	1669,368	2,070009	0,196972
Resíduo	6	4838,727	806,4545		
Total	13	16524,3			

Tabela 3C: Significância das variáveis utilizadas nos ensaios de biolixiviação, para Ca.

	Coeficientes	*Erro padrão*	*Stat t*	*valor-P*	*95% inferiores*	*95% superiores*	*Inferior 95,0%*	*Superior 95,0%*
Interseção	24,75045	7,589723	3,261048	0,017226	6,179067	43,32183	6,179067	43,32183
Temperatura (°C)	-0,14318	10,04026	-0,01426	0,989084	-24,7108	24,42445	-24,7108	24,42445
Tempo (dias)	-3,00687	10,04026	-0,29948	0,774676	-27,5745	21,56076	-27,5745	21,56076
[catalisador] (%)	-19,4731	10,04026	-1,9395	0,100512	-44,0407	5,094549	-44,0407	5,094549
Temp.Tempo	4,32417	10,04026	0,430683	0,68174	-20,2435	28,8918	-20,2435	28,8918
Temp.catal	18,15578	10,04026	1,808298	0,120559	-6,41185	42,72342	-6,41185	42,72342
tempo.catal	-15,0057	10,04026	-1,49456	0,185653	-39,5734	9,561903	-39,5734	9,561903
temp.tempo.catal	-22,3368	10,04026	-2,22472	0,067756	-46,9044	2,230861	-46,9044	2,230861

Tabela 4A: Estatística de regressão para o modelo de projeção linear para K.

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,884796
R-Quadrado	0,782863
R-quadrado ajustado	0,529538
Erro padrão	12,63671
Observações	14

Tabela 4B: Tabela ANOVA para K.

	gl	*SQ*	*MQ*	*F*	*F de significação*
Regressão	7	3454,401	493,4859	3,090341	0,095227
Resíduo	6	958,1193	159,6865		
Total	13	4412,52			

Tabela 4C: Significância das variáveis utilizadas nos ensaios de biolixiviação, para K.

	Coeficientes	*Erro padrão*	*Stat t*	*valor-P*	*95% inferiores*	*95% superiores*	*Inferior 95,0%*	*Superior 95,0%*
Interseção	87,7907	3,377304	25,99431	2,14E-07	79,52673	96,05466	79,52673	96,05466
Temperatura (°C)	-2,18023	4,467753	-0,48799	0,642874	-13,1124	8,751965	-13,1124	8,751965
Tempo (dias)	-7,12209	4,467753	-1,59411	0,162021	-18,0543	3,810105	-18,0543	3,810105
[catalisador] (%)	11,48256	4,467753	2,570097	0,042329	0,55036	22,41476	0,55036	22,41476
Temp.Tempo	-9,15698	4,467753	-2,04957	0,086293	-20,0892	1,775221	-20,0892	1,775221
Temp.catal	4,796512	4,467753	1,073585	0,324277	-6,13569	15,72871	-6,13569	15,72871
tempo.catal	9,738372	4,467753	2,179702	0,072091	-1,19383	20,67057	-1,19383	20,67057
temp.tempo.catal	6,540698	4,467753	1,463979	0,193536	-4,3915	17,4729	-4,3915	17,4729

Tabela 5A: Estatística de regressão para o modelo de projeção linear para Na.

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,600662
R-Quadrado	0,360794
R-quadrado ajustado	-0,38495
Erro padrão	50,82985
Observações	14

Tabela 5B: Tabela ANOVA para Na.

	gl	*SQ*	*MQ*	*F*	*F de significação*
Regressão	7	8750	1250	0,483807	0,817907
Resíduo	6	15502,04	2583,673		
Total	13	24252,04			

Tabela 5C: Significância das variáveis utilizadas nos ensaios de biolixiviação, para Na.

	Coeficientes	*Erro padrão*	*Stat t*	*valor-P*	*95% inferiores*	*95% superiores*	*Inferior 95,0%*	*Superior 95,0%*
Interseção	73,07206	13,58485	5,378939	0,001697	39,83114	106,313	39,83114	106,313
Temperatura (°C)	-12,5	17,97106	-0,69556	0,512728	-56,4736	31,47361	-56,4736	31,47361
Tempo (dias)	12,5	17,97106	0,695563	0,512728	-31,4736	56,47361	-31,4736	56,47361
[catalisador] (%)	-12,5	17,97106	-0,69556	0,512728	-56,4736	31,47361	-56,4736	31,47361
Temp.Tempo	12,5	17,97106	0,695563	0,512728	-31,4736	56,47361	-31,4736	56,47361
Temp.catal	-12,5	17,97106	-0,69556	0,512728	-56,4736	31,47361	-56,4736	31,47361
tempo.catal	12,5	17,97106	0,695563	0,512728	-31,4736	56,47361	-31,4736	56,47361
temp.tempo.catal	12,5	17,97106	0,695563	0,512728	-31,4736	56,47361	-31,4736	56,47361

Tabela 6A: Estatística de regressão para o modelo de projeção linear para Mg.

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,768683
R-Quadrado	0,590873
R-quadrado ajustado	0,113558
Erro padrão	46,51649
Observações	14

Tabela 6B: Tabela ANOVA para Mg.

	gl	*SQ*	*MQ*	*F*	*F de significação*
Regressão	7	18750	2678,571	1,237911	0,405335
Resíduo	6	12982,7	2163,783		
Total	13	31732,7			

Tabela 6C: Significância das variáveis utilizadas nos ensaios de biolixiviação, para Mg.

	Coeficientes	*Erro padrão*	*Stat t*	*valor-P*	*95% inferiores*	*95% superiores*	*Inferior 95,0%*	*Superior 95,0%*
Interseção	36,16071	12,43205	2,908668	0,027027	5,740574	66,58085	5,740574	66,58085
Temperatura (°C)	12,5	16,44606	0,76006	0,476013	-27,7421	52,74206	-27,7421	52,74206
Tempo (dias)	12,5	16,44606	0,76006	0,476013	-27,7421	52,74206	-27,7421	52,74206
[catalisador] (%)	-37,5	16,44606	-2,28018	0,062784	-77,7421	2,742063	-77,7421	2,742063
Temp.Tempo	-12,5	16,44606	-0,76006	0,476013	-52,7421	27,74206	-52,7421	27,74206
Temp.catal	-12,5	16,44606	-0,76006	0,476013	-52,7421	27,74206	-52,7421	27,74206
tempo.catal	-12,5	16,44606	-0,76006	0,476013	-52,7421	27,74206	-52,7421	27,74206
temp.tempo.catal	12,5	16,44606	0,76006	0,476013	-27,7421	52,74206	-27,7421	52,74206