

Udział grzybów w ługowaniu metali z tlenków

BOGUMIŁA ORŁOWSKA, ZBIGNIEW GOŁĄB, JAN STAROSTA

Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej

Orłowska B., Gołąb Z., Starosta J.: (Technical University of Wrocław, Institute of Inorganic Chemistry and Metallurgy of Rare Elements, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław), *The participation of fungi to leach the metals from their oxides*, Acta Mycol. 18(2):281-288, 1982(1986).

The possibility to apply fungi to leach the metals from their oxides has been investigated. Some oxides were found to biological leaching. The mechanism of this process is probably connected with production of oxalic acid by those organisms.

WSTĘP

Praktyczne wykorzystanie organizmów żywych w procesach hydrometalurgicznych ogranicza się obecnie do ługowania niskoprocentowych rud miedzi i uranu przy pomocy autotroficznych bakterii *Thiobacillus ferrooxidans* (Karavaiko, Kuzniecova, Golomzik 1972; Tuovinen, Kelly 1972). Podstawowym warunkiem do życia i działania tych bakterii jest kwaśny odczyn środowiska. Są one wybitnie acidofilne, optymalne pH dla ich wzrostu leży poniżej 3,0. Nie wszystkie surowce spełniają ten warunek i z tego względu ostatnio podejmuje się próby wykorzystania drobnoustrojów heterotroficznych w procesach hydrometalurgicznych. (Berthelin, Belgly, Magne 1977; Perkins, Novielli 1962; Silverman, Munoz 1971; Wenberg, Erbish, Violin 1974). Wiadomo bowiem, że niektóre z nich uczestniczą w transformacji minerałów powodując rozpad, wietrzenie bądź tworzenie nowych złóż (Berthelin, Boymond 1978). Z zastosowaniem organizmów heterotroficznych w hydrometalurgii wiąże się

również nadzieje na odzyskanie cennych metali rzadkich, występujących jako niewielkie domieszki w rudach innych metali lub w odpadach przemysłowych.

Wśród prac dotyczących tego zagadnienia spotyka się doniesienia na temat bakterii uczestniczących w przeprowadzaniu do roztworu złota (Pares 1968) i manganu (Perkins, Novielli 1962). Przedmiotem badań był też udział grzybów w uwalnianiu metali z minerałów. Wenberg i in. (1974), Harmanova i Kuhr (1974) przeprowadzili na skalę laboratoryjną ługowanie miedzi z minerałów za pomocą grzybów z rodzaju *Penicillium*. Ottow i Kłopotek (1969) wykorzystując grzyby m.in. z rodzaju *Fusarium* wykazali zjawisko redukcji żelaza w hematycie. Za pomocą grzybów próbowano również ługować tytan ze skał granitowych (Silverman, Munoz 1971).

Celem pracy było badanie zdolności ługowania metali z tlenków (będących często odpowiednikami minerałów naturalnych) przez niektóre gatunki grzybów.

MATERIAŁ I METODY

Do badań użyto *Alternaria alternata* (Fr.) Keissler i *Aspergillus niger* van Tieghem, *Penicillium* sp. i *Fusarium* sp. — szczepy muzealne oraz wyizolowane w naszym laboratorium (tab. 1).

Zastosowane do doświadczeń surowiec stanowiły związki syntetyczne reprezentujące tlenki metali grup głównych układu okresowego (Al_2O_3 , PbO_2 , Sb_2O_3) oraz tlenki metali przejściowych (TiO_2 , V_2O_5 , MnO_2 , Fe_2O_3 , NiO , Ni_2O_3 , Cu_2O , ZnO i CdO).

Doświadczenia polegały na hodowli drobnoustrojów w obecności tlenków w odpowiednich i zawsze jednakowych proporcjach fazy stałej i płynnej (50 mg tlenku, 500 cm³ podłoża). Do hodowli grzybów zastosowano pożywkę Czapka z amonową formą azotu z dodatkiem sacharozy (2^o/o). Ługowanie przeprowadzono w hodowlach stacjonarnych w temperaturze 310°K w ciągu 14 dni. Ilość metalu, który przeszedł z tlenku do roztworu, oznaczono metodą absorpcji atomowej na spektrofotometrze typu Perkin-Elmer.

Do identyfikacji wytworzonych kwasów organicznych posłużono się metodą chromatografii bibułowej, używając do rozwijania chromatogramu układu rozpuszczalników o składzie: etanol 96^o/o, woda, amoniak, w stosunku 100:12:16. Chromatogram wywołano 0,1^o/o roztworem błękitu bromotymolowego w alkoholu.

Tabela 1 — Table 1
 Mikrobiologiczne ługowanie tlenków metali głównych grup układu okresowego
 Microbiological leaching of nontransition metal oxides

Tlenki metali Metal oxides	Al ₂ O ₃		PbO ₂		Sb ₂ O ₃	
	mg/dm ³	%	mg/dm ³	%	mg/dm ³	%
Stężenie metali w roztworach hodowlanych po ługowaniu Concentration of metals in the broth culture after leaching						
Szczepy grzybów Strains of fungi	mg/dm ³	%	mg/dm ³	%	mg/dm ³	%
<i>Aspergillus niger</i> 1	18	3,5	46	5	282	34
<i>Aspergillus niger</i> 2	21	3,9	36	4	217	26
<i>Aspergillus niger</i> 3	13	2,5	69	8	334	40
<i>Aspergillus niger</i> 4	15	2,8	71	8,2	378	44
<i>Penicillium</i> sp. 1	8	1,5	15	0,5	40	4,8
<i>Penicillium</i> sp. 2	5	1	15	0,5	37	4,4
Kontrola — Control	0	0	1,5	0,5	11	1,4

OMÓWIENIE WYNIKÓW I DyskusJA

Przechodząc do omawiania wyników badań należy wyjaśnić, że w płynach hodowlanych prawie zawsze stwierdzano większą ilość pierwiastka niż w odpowiednich próbkach kontrolnych. Czasem były to różnice niewielkie, jak w przypadku tlenku wanadu, czy tytanu. Czasem różnice były znaczne, lecz ilość wyługowanego pierwiastka była bardzo mała, jak to było z tlenkiem żelazowym. W tabelach przedstawiono tylko te wyniki, które zdaniem autorów zasługują na omówienie i mogą w przyszłości okazać się przydatne lub przynajmniej wskazać kierunek poszukiwań.

Szczepy *Alternaria alternata* i *Fusarium* sp. okazały się w naszych doświadczeniach nieaktywne lub bardzo mało aktywne wobec wszystkich badanych tlenków, w związku z czym przedstawiono jedynie wyniki ługowania wybranych tlenków metali przez szczepy z rodzajów *Aspergillus* i *Penicillium*. W tabeli 1 zestawiono rezultaty ługowania tlenków metali grup głównych układu okresowego.

Tlenki glinu i ołowiu ługowane były słabo: niski stopień wydajności nie przekraczał kilku procent. Stosunkowo dobrze ulegał ługowaniu biologicznemu tlenek antymonu. W przypadku dwóch szczepów w płynie hodowlanym stwierdzano ponad 300 mg/dm³ tego pierwiastka, a wydajność osiągnęła 40 i ponad 40%.

Wyniki ługowania tlenków metali przejściowych: manganu, niklu, miedzi, cynku i kadmu przedstawiają się nieco inaczej (tab. 2).

Tlenek manganu roztwarzany był przez szczepy *Aspergillus niger* w znacznym stopniu, do roztworu hodowlanego przechodziło od 12 do 58% pierwiastka. Szczepy pędzlaków ługowały mangan słabo z wydajnością wynoszącą zaledwie kilka procent.

Z tlenków niklu łatwiej ulegał ługowaniu tlenek niklawy niż tlenek nikłowy. Trzy szczepy *Aspergillus niger* uwalniały z tlenku niklawego około 20% metalu; jeden ze szczepów był w ogóle nieaktywny; tlenek nikłowy okazał się bardziej odporny i do roztworu hodowlanego przechodziło tylko kilka procent niklu, chociaż w przypadku szczepu nr 1 osiągnięto 17% wyługowanie. Również w stosunku do tlenków niklu szczepy *Penicillium* sp. były mało aktywne.

Bardzo interesujące wydają się wyniki ługowania tlenku miedziawego, uzyskane w naszych doświadczeniach. Po pierwsze, istotny jest tu znaczny stopień wydajności, bo osiągający aż 70%. Ponadto wyniki te wskazują na możliwość ługowania na drodze mikrobiologicznej surowca neutralnego, co w związku z występowaniem na naszych terenach rud neutralnych i alkalicznych może znaleźć praktyczne zastosowanie. W stosunku do tlenku miedziawego grzyby z rodzaju *Peni-*

Tabela 2 — Table 2

Mikrobiologiczne ługowanie tlenków metali przejściowych
Microbiological leaching of transition metal oxides

Tlenki metali Metal oxides	MnO ₂		NiO		Ni ₂ O ₃		CuO		ZnO		CdO	
	mg/dm ³	%	mg/dm ³	%	mg/dm ³	%	mg/dm ³	%	mg/dm ³	%	mg/dm ³	%
Stężenie metali w roztworach hodowlanych po ługowaniu Concentration of metals in the broth culture after leaching												
Szczepy grzybów Strains of fungi	mg/dm ³	%	mg/dm ³	%	mg/dm ³	%	mg/dm ³	%	mg/dm ³	%	mg/dm ³	%
<i>Aspergillus niger</i> 1	367	58	159	20	120	17	390	49	200	25	423	48
<i>Aspergillus niger</i> 2	165	26	184	23	68	10	570	71	643	80	398	45
<i>Aspergillus niger</i> 3	261	41	161	21	52	7	306	38	512	64	118	14
<i>Aspergillus niger</i> 4	76,5	12	15	2	22	5	168	21	647	80	139	16
<i>Penicillium</i> sp. 1	20	3	53	7	25	4	161	20	192	24	130	15
<i>Penicillium</i> sp. 2	23	4	49	7	18	3	154	20	161	20	27	3
Kontrola — Control	0,8	0,1	15	2	6	1	1	1	62	1	19	2

cillium sp. dały wyższą wydajność niż w przypadku poprzednio omawianych związków.

Bardzo dobrze ługowały cynk dwa spośród szczepów *Aspergillus niger* (nr 2 i 4), przeprowadzając do roztworu aż 80% metalu. Mniejszą aktywność wykazał szczep nr 2, dając wydajność 65-procentową, podczas gdy szczep nr 1 okazał się najmniej aktywny. Na wzmiankę zasługują tu również szczepy *Penicillium* sp., które — podobnie jak w przypadku miedzi — przeprowadzały do roztworu ponad 20% cynku.

Interesująco przedstawiają się wyniki ługowania tlenku kadmu przez szczepy *Aspergillus niger*. W płynach hodowlanych dwóch szczepów wykryto około 400 mg/dm³ tego metalu, co stanowi prawie 50-procentową wydajność. Dwa pozostałe szczepy były mniej aktywne, ługując zaledwie 15% tego metalu. Mało aktywne wobec tlenku kadmu okazały się szczepy *Penicillium* sp.

Podjęto również próbę wyjaśnienia mechanizmu ługowania metali przez szczepy *Aspergillus niger*. Za pomocą chromatografii bibułowej i analizy chemicznej w płynach hodowlanych tych grzybów stwierdzono obecność kwasu szczawiowego. Sugerowałoby to, że ługowanie polega na tworzeniu się rozpuszczalnych kompleksów metali z kwasem szczawowym. Jak wiadomo, kwas szczawowy jest silnym czynnikiem kompleksującym i wydaje się, że w naszym układzie odgrywa on główną rolę czynnika chelatującego. Niewykluczone jednakże, że i inne metabolity biorą udział w omawianym procesie. Wyjaśnienie tego problemu wymaga dalszych badań.

Praktyczne znaczenie zaprezentowanych wyników w chwili obecnej może być dyskusyjne. Jednakże dalsze prace prowadzone w kierunku intensyfikacji procesu ługowania i minimalizacji pożywek mogą w przyszłości doprowadzić do praktycznego wykorzystania grzybów w hydrometalurgicznym odzysku cennych metali.

LITERATURA

- Berthelin J., Belgly G., Magne R., 1977, Some aspects of the mechanisms of solubilization and insolubilization of uranium from granites by heterotrophic microorganisms. Conference Bacterial Leaching. G.B.F. Monogr. Ser. 4. Verl. Chemie, p. 251-260, Weinheim New York.
- Berthelin J., Boymond D., 1978, Some aspects of role of heterotrophic microorganisms in the degradation of minerals in waterlogged acid soils. Environ. Biogeochem. Geol., III Intern. Symp. on Environm. Biochem. 2 : 659-673.
- Harmanova V., Kuhr J., 1974, Copper leaching by lower fungi. Rudy, 22 : 234-238.
- Karavaiko I. Ö., Kuzniecov S. S., Golomzik I. A., 1972, Rol mikroorganizmow vyščelačivani j metalov iz rud. Nauka, Moskva.

- Kuzniecov S. M., Ivanov N. N., Lialikova N. N., 1962. Vviedienije v geologičeskiju mikrobiologiju. A.N. SSSR, Moskva.
- Ottov J. C. G., von Klopotek A., 1969, Enzymatic reduction of iron oxide by fungi. Appl. Microbiol. 18:41-43.
- Pares Y., 1968, Solvent extraction of gold by bacteria. Rev. Industrie Miner. 50:408-415.
- Perkins E. C., Novielli F., 1962, Bacterial leaching of manganese ores. R. I. Bureau of Mine Raport of Invest. 610:1-11.
- Silverman W. P., Munoz E. F., 1971, Fungal leaching of titanium from rock. Appl. Microbiol. 22:923-924.
- Touvinen H., Kelly D. P., 1972, Biology of *Thiobacillus ferroxidans* in relation to the microbiological leaching of sulphide ores. Z. Allg. Microbiol. 12:311-346.
- Wenberg G. M., Erbish F. H., Volin M., 1974, Leaching of copper by fungi. Trans. Soc. Mining. Eng. AIME, 250:207-212.