

Desenvolvimento de inovação em processos de hidrometalurgia para recuperação de metais estratégicos

Development of innovation in hydrometallurgy processes for the recovery of strategic metals

Kleby Soares do Nascimento

Bolsista PCI, Eng. Químico.

Ellen Cristine Giese (*in memoriam*)

Supervisora, Química, D.Sc.

Resumo

A aumento pela procura por Níquel (Ni) e Cobalto (Co) tem sido impulsionado principalmente pelas diversas aplicações no mercado de eletrônicos em produtos industriais e domésticos de alta tecnologia e uso cotidiano. Com isso, a indústria mineral tem sido estimulada na busca por novas tecnologias viáveis de extração e purificação desses metais. O Brasil possui grandes quantidades de Cobalto, geralmente associados a depósitos de Níquel que são fontes de pesquisas para o desenvolvimento de uma cadeia produtiva do metal. Assim, o presente projeto visa o desenvolvimento de tecnologias verdes para extração de Co e Ni a partir de lateritas brasileiras por bio-hidrometalurgia, como rota alternativa aos processos hidrometalúrgicos convencionais, buscando melhorar o aproveitamento dos recursos minerais através de tecnologias que minimizem a geração de resíduos e o consumo de energia. Espera-se avaliar a extração de Ni e Co por adsorção, através do material bioissorvente baseado em microcápsulas magnéticas de Alginato de Cálcio contendo o agente extratante Cyanex 272®.

Palavras-chave: bio-hidrometalurgia; lateritas; bioissorvente.

Abstract

The increase in demand for Nickel (Ni) and Cobalt (Co) has been driven mainly by the various applications in the electronics market in high-tech industrial and household products and everyday use. With this, the mineral industry has been stimulated in the search for new viable technologies for extraction and purification of these metals. Brazil has large amounts of Cobalt, generally associated with Nickel deposits that are sources of research for the development of a productive chain of the metal. Thus, this project aims to develop green technologies for extraction of Co and Ni from Brazilian laterites by bio-metallurgy, as an alternative route to conventional hydrometallurgical processes, seeking to improve the use of mineral resources through technologies that minimize waste generation and energy consumption. It is expected to evaluate the extraction of Ni and Co by adsorption, through biosorbent material based on magnetic microcapsules of Calcium Alginate containing the extracting agent Cyanex 272®.

Key words: biohydrometallurgy; laterality; biosorbent.

1. Introdução

Os processos biohidrometalúrgicos são baseados na atividade metabólica de microrganismos que, em grande maioria dos processos, catalisam a oxidação do ferro e de compostos de enxofre inorgânico reduzidos, produzindo ácido sulfúrico e ferro férrico. Estes agentes lixivantes contribuem para a dissolução de minerais sulfurados por oxidação, liberando metais para solução, resultando em uma tecnologia verde empregada mundialmente. Após a biossolubilização das lateritas, as espécies metálicas se encontram diluídas em solução, necessitando serem recuperadas.

O amplo uso de soluções de metais pesados em atividades industriais tem resultado na geração de grandes quantidades de efluentes que contêm altos níveis de metais pesados. A maioria deles são agentes tóxicos e carcinogênicos e sua presença no ecossistema aquático apresenta riscos a saúde humana devido a sua natureza persistente e não degradável. Conseqüentemente, normas regulamentadoras relativas à sua presença no ambiente aquático surgiram nos últimos anos, tornando o tratamento de efluentes industriais um tema desafiador na área ambiental. Desta forma, a adsorção pode ser uma tecnologia de tratamento de águas residuais adequada e competitiva com as tecnologias convencionais para remover metais pesados. Atualmente, a pesquisa está focada no uso de bioadsorventes por serem baratos, biodegradáveis e disponíveis em grandes quantidades para atender a demanda (NGOMSIK et al., 2009).

A busca por métodos econômicos e efetivos para remoção de metais tóxicos de sistemas aquosos, tem resultado no desenvolvimento de novas tecnologias como a biossorção, que é um processo alternativo de troca iônica que vem sendo testado na recuperação de metais a partir de soluções sintéticas, uma vez que os processos convencionais, como extração líquido-líquido (solventes) ou sólido-líquido (troca iônica), apresentam maior consumo de reagentes e energia, menor seletividade e maior custo operacional (HEIDELMANN et. al, 2019).

A biossorção é um processo alternativo de troca-iônica que vem sendo testado na recuperação de elementos químicos como, por exemplo, terras-raras, a partir de soluções sintéticas. Este processo consiste na remoção de íons através de interações eletrostáticas, formação de complexos, troca iônica e reações de precipitação que podem ocorrer na superfície celular. As algas possuem um revestimento celular constituído de polissacarídeos e proteínas, os quais apresentam grupos carboxílicos aniônicos, grupos sulfatos e grupos fosfatos que podem se ligar passivamente a estes elementos. Esses microorganismos têm sido estudados quanto a sua capacidade de biossorção de elementos como, por exemplo, metais pesados. Elas possuem um revestimento celular constituído de polissacarídeos e proteínas que apresentam grupos carboxílicos aniônicos, grupos sulfatos e grupos fosfatos que podem se ligar passivamente a estes elementos. A adsorção pelo revestimento celular destes micro-organismos ocorre através do deslocamento de cátions como, por exemplo, de íons Ca^{2+} (HEIDELMANN et. al, 2017).

Segundo Ngomsik (2009), um bioadsorvente muito promissor é o alginato, um polissacarídeo natural extraído de algas marrons, que foi preferido em relação a outros materiais devido às suas várias vantagens, como biodegradabilidade, propriedades hidrofílicas, origem natural, abundância e presença de sítios de ligação devido às suas funções carboxilato. Os grupos carboxila do polímero podem formar géis biodegradáveis na presença de cátions multivalentes e mais especificamente com íons de cálcio por meio de interações iônicas. Os grânulos de alginato são amplamente utilizados para a remoção de metais pesados de águas residuais, no campo ambiental.

Alginato de sódio é um polissacarídeo abundante de origem natural, inodoro e não tóxico, podendo ser extraído das algas marinhas marrons (*Phaeophyceae*) e de certas espécies de bactérias. É um polímero de cadeias lineares solúveis em meio aquoso e é constituído por várias unidades de sais de ácido β -D-manurônico (M) e α -L-gulurônico (G) unidas por ligações glicosídicas. O polímero possui características que permitem aplicações industriais, como: ação geleificante e espessante, biodegradabilidade, biocompatibilidade, capacidade de retenção de água e ausência de toxidez. É utilizado nas indústrias de cosméticos; na área agrícola como agente de liberação de pesticidas e nutrientes e; na indústria alimentícia como filmes comestíveis protetores, agente espessante com sabor neutro e, na presença de íons de cálcio, como agente geleificante e também na indústria farmacêutica em processos de encapsulação e liberação de princípios ativos (MACIEL 2013).

De acordo com Maciel (2013), isso ocorre devido ao fácil processo de reticulação que o polímero é submetido por meio de um método simples e de baixo custo, a gelatinização iônica que está representada na Figura 1.

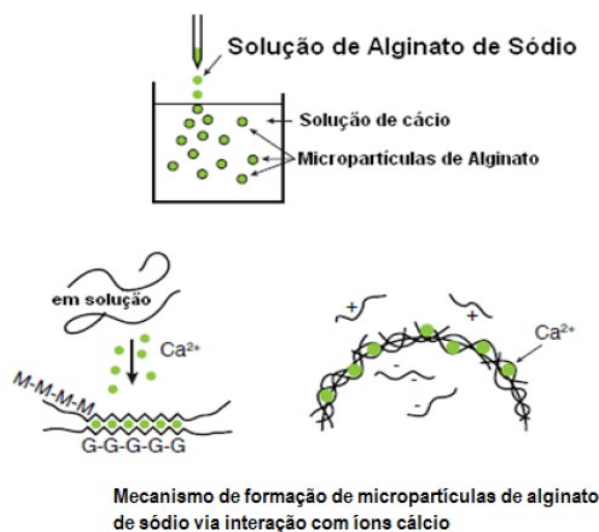


Figura 1. Esquema de formação das micropartículas de alginato via técnica de gelatinização iônica.

Uma tecnologia promissora que tem sido utilizada como técnica de purificação por não produzir contaminantes como floculantes, com capacidade de tratar uma grande quantidade de água residual em um curto período é a utilização de materiais magnéticos para separação magnética de poluentes de efluentes. Além disso, esta técnica é apropriada quando o problema de separação é complexo, i.e., quando efluente contém resíduos sólidos que não permitem o seu tratamento em coluna devido aos riscos saturação (NGOMSIK et al., 2006).

Desta forma, o objetivo deste projeto é desenvolver tecnologias verdes para extração de Co e Ni (cobalto e níquel) a partir de lateritas brasileiras por biohidrometalurgia, utilizando grânulos de alginato magnético obtidos por encapsulamento dentro de uma matriz de Alginato de Cálcio, nanopartículas magnéticas e Cyanex 272®, um extratante comumente conhecido na extração líquido / líquido por sua boa afinidade com o cobalto (II). Em aplicações ambientais, o uso de grânulos de alginato magnético é pouco comum. No entanto, a incorporação de partículas magnéticas em uma matriz de polímero pode fornecer várias vantagens, como a facilidade de remover grânulos do efluente para reutilizá-los após sua regeneração.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Avaliar a recuperação de níquel e cobalto por adsorção visando o desenvolvimento de tecnologias verdes para extração de Co e Ni a partir de lateritas brasileiras por bio-hidrometalurgia.

2.2. Objetivos Específicos

- Preparar microcápsulas de Alginato contendo agentes extratantes e nanopartículas magnéticas.
- Determinar os parâmetros de equilíbrio e cinética de adsorção de níquel e cobalto em soluções ácidas diluídas.

3. Material e Métodos

3.1. Biopolímero

O biopolímero alginato de sódio, disponível como sal de sódio, possui pureza de 98% e foi fornecido pela Sigma-Aldrich com massa molecular 140 kg/mol. O Cloreto de Cálcio foi fornecido pela Exôdo e o agente extratante utilizado foi o Cyanex 272®.

3.2. Microcápsulas de Alginato

O material bioissorvente baseado em microcápsulas de alginato foi preparado usando técnicas adaptadas de acordo com Ngomsik et al. (Journal of Hazardous Materials, 166, 2009, 1043-1049).

O preparo da solução de alginato de sódio foi feito dissolvendo o alginato em um volume conhecido de água deionizada e autoclavando a solução para solubilização total do material. Com o intuito de otimizar o processo de produção das microcápsulas de alginato de cálcio foram realizados ensaios preliminares para testar diferentes concentrações de soluções de Alginato de Sódio (0,5%; 0,75%; 1%; 1,25%; 2,0% e 2,25% m/v) e de Cloreto de Cálcio (0,5M; 1M; 2M; 3M e 5M) no processo de obtenção do material bioissorvente desejado, antes da adição do agente extratante.



Figura 2. Microcápsulas de alginato de sódio 1,25% e cloreto de cálcio 0,5M.



Figura 3. Microcápsulas de alginato de sódio 0,5 % e cloreto de cálcio 0,5M.



Figura 4. Microcápsulas de alginato de sódio 2% e cloreto de cálcio 0,5M.



Figura 5. Microcápsulas de alginato de sódio 2% e cloreto de cálcio 1M

Após os testes para obtenção das concentrações ideais para formação das microcápsulas de alginato e cálcio, o biossorvente foi preparado misturando-se de 2,0 g de alginato de sódio em 100 ml de água (2 % m/v) e autoclavando para possibilitar solubilização total, resultando em uma solução viscosa amarelada. A solução de alginato de sódio foi mantida sob agitação e com o auxílio de uma bomba peristáltica, foi gotejada em uma solução de Cloreto de cálcio 1M também sob agitação.

As microcápsulas de alginato são obtidas por meio de um fenômeno de superfície, devido à interação da solução polimérica (solução de alginato) e o meio coagulante (solução de cloreto de cálcio), ocorre a precipitação da membrana polimérica. As microcápsulas obtidas foram armazenadas na solução restante de CaCl_2 na geladeira.



Figura 6. Esquema de formação das micropartículas de alginato via técnica de gelatinização iônica.

Em seguida, foi adicionado o agente extratante Cyanex 272® a solução de alginato de sódio para obtenção das microcápsulas. A solução contendo o extratante e o alginato foi mantida sob agitação por 12h para homogeneização completa antes de iniciar o gotejamento.

- Alginato de sódio 2%;
- Cloreto de Cálcio 1M; e
- Cyanex 272®.



Figura 6. Microcápsulas de alginato de sódio, Cloreto de Cálcio e Cyanex 272®.

3.3. Ensaios de biossorção com Níquel e Cobalto

Os testes de biossorção em batelada foram realizados a partir de soluções sintéticas de Nitrato de Níquel e Cobalto. Nesses ensaios, foram realizados testes em duplicata em Erlenmeyers de 250 mL contendo 6,23 g de material biossorvente em 100 mL de solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com concentrações de íons Ni ou Co em 500 mg/L e pH inicial das soluções ótimo utilizado foi de 5,5. Os frascos foram agitados em shaker a 100 rpm e 25 °C e após o tempo de contato estabelecido, as amostras foram filtradas e armazenadas na geladeira para análise separadas de íons Co e Ni por ICP-OES.

4. Resultados e Discussão

Os ensaios de biossorção realizados até o momento estão apresentados nos gráficos da figuras 9 e 10 a seguir.

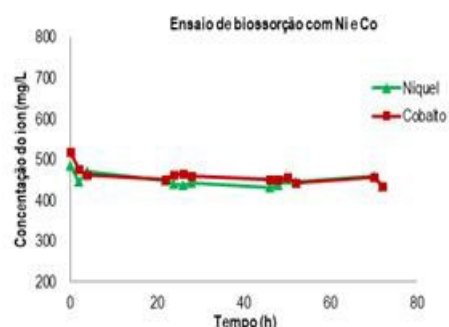


Figura 7. Gráfico do ensaio cinético de 0 a 180 minutos para adsorção Ni e Co.

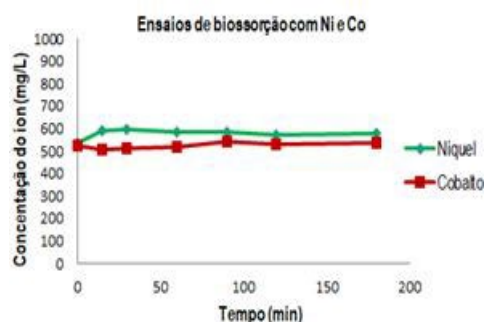


Figura 8. Gráfico do ensaio cinético de 72h para adsorção Ni e Co.

A realização dos ensaios de biossorção com Ni e Co tem por finalidade de avaliar a adsorção dos metais pelas microcápsulas de alginato de cálcio com o agente extratante Cyanex 272®. Os ensaios iniciais não mostraram

resultados de adsorção esperados tanto para o Níquel quanto para o Cobalto, uma vez que o agente extratante Cyanex 272® é comumente conhecido por sua boa afinidade com o cobalto.

Acredita-se que os resultados inesperados ocorreram devido a degradação do extratante utilizado nos experimentos, impossibilitando assim, a adsorção dos íons Ni e Co durante os ensaios de biossorção. Com isso, novos ensaios serão realizados com novas amostras de Cyanex 272® com o intuito de observar a adsorção de Ni e Co pelas microcápsulas de Alginato de Cálcio.

5. Conclusão

Com o desenvolvimento do projeto espera-se avaliar a eficiência no processo de adsorção de Ni e Co através das microcápsulas contendo Alginato de Cálcio, Cyanex 272® e nanopartículas magnéticas e determinar os parâmetros de equilíbrio cinético de adsorção de níquel e cobalto em soluções ácidas diluídas. Portanto, a síntese das microcápsulas de alginato magnético é primordial no processo de extração por adsorção de Níquel e Cobalto de lateritas.

6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida; ao CETEM pela oportunidade e infraestrutura; à D.Sc. Ellen Giese (*in memoriam*) pelos ensinamentos, supervisão e constante auxílio na realização do trabalho e aos demais funcionários do centro pela colaboração.

7. Referências Bibliográficas

Heidelmann GP, Egler SG, Nascimento M, Giese EC. **Estudos Do Equilíbrio De Biossorção De Terras-Raras Por Ankistrodesmus Falcatus.** XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Belo Horizonte, novembro, 2019.

HEIDELMANN, G.P.; ROLDÃO, T.M.; EGLER, S.G.; NASCIMENTO, M.; GIESE, E.C. **Uso de biomassa de microalga para biossorção de lantanídeos.** HOLOS, v. 6, p. 170-179, 2017.

MACIEL, Ágatha do Nascimento. **Influência do Íon Ca²⁺ No Desenvolvimento De Micropartículas De Alginato De Sódio Preparadas Por Gelatinização Iônica.** Orientador: Alexandre Luis Parize. 2013. TCC (Graduação) – Curso de Licenciatura em ciências naturais, Universidade de Brasília, Planaltina, 2013.

NASCIMENTO, M.; SOARES, P.S.M. Cobalto no Brasil: metalurgia extrativa, ocorrências e projetos. **Série Estudos e Documentos (100).** Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2019, p.35.

Ngomsik, A.F.; A. Bee, J.M. Siaugue, V. Cabuil, G. Cote, Co(II) removal by magnetic alginate beads containing Cyanex 272®, **Journal of Hazardous Materials** 166 (2009) 1043-1049.

Ngomsik, A.F.; A. Bee, J.M. Siaugue, V. Cabuil, G. Cote, Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant, **WaterRes.** 40 (2006)1848-1856.