MÓNICA MARIA JIMÉNEZ CORREA

Separação de cobre, níquel e cobalto de um licor produzido na lixiviação
de minério laterítico de níquel usando resinas quelantes

São Paulo
2019

MÓNICA MARIA JIMÉNEZ CORREA

Separação de cobre, níquel e cobalto de um licor produzido na lixiviação
de minério laterítico de níquel usando resinas quelantes

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Doutor em Ciências.

São Paulo
2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 11 de Novembro de 2019

Assinatura do autor: Mónica M^a Jiménez C.

Assinatura do orientador: [assinatura]

Catálogo-na-publicação

Jiménez Correa, Monica M

Separação de cobre, níquel e cobalto de um licor produzido na lixiviação de minério laterítico de níquel usando resinas quelantes / M. M. Jiménez Correa - versão corr. -- São Paulo, 2019.
177 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Resinas quelantes 2. Minério laterítico de níquel 3. Níquel 4. Cobre 5. Cobalto I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

MÓNICA MARIA JIMÉNEZ CORREA

Separação de cobre, níquel e cobalto de um licor produzido na lixiviação
de minério laterítico de níquel usando resinas quelantes

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Doutor em Ciências

Área de concentração: Engenharia Química

Orientadora: Prof. Dra. Denise Crocce
Romano Espinosa

Co-orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares
Tenório

São Paulo
2019

Dedico este trabalho aos meus pais Silvana, Héctor, ao meu marido Diego e às minhas irmãs Camila e Manuela.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me dar cada dia tudo o necessário para lutar por meus sonhos.

À minha orientadora, Profa. Dra. Denise Croce Romano Espinosa por me acompanhar, apoiar, guiar e incentivar, porque mais que uma orientadora tem sido uma grande amiga.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório pelos conselhos, correções e aportes.

Ao Prof. David Dreisinger por me receber no laboratório de hidrometalurgia da University of British Columbia, Canada.

Aos meus pais, Silvana e Héctor, por me apoiar sempre em todas as minhas decisões, pela confiança, paciência, amor e dedicação incondicional.

Ao meu marido Diego pela paciência, carinho, compreensão e amor em todas as etapas da minha vida.

Às minhas irmãs Camila e Manuela pela amizade, carinho, apoio e incentivo, que só as irmãs podem oferecer.

Aos meus amigos Paula Aliprandini, Flávia Silvas, Tatiana Scarazzato, Carlos Alvarez, Ana Fadel, Felipe Bertin, Rafaela Godoi, Isadora Dalpiaz, Alfonso Rodriguez e Monika Mendoza pelo carinho, apoio e companhia.

Aos colegas do LAREX: Adriana Murcia, Amilton Barbosa, Daniella Buzzi, Débora Cabral, Hugo Hashimoto, Isadora Dias, Jorge Coleti, Laura Hanada, Marcos Kohler, Solange Utimura, Thiago Abdul, Víctor Bridi e é claro a Viviane Tavares de Moraes.

Ao pessoal da Enviroleach Technologies: Angie Reid, Duane Nelson, Hanif Jafari, Lubos Miklosik e Mohammad Doostmohammadi por me receberem de braços abertos.

Ao Professor Marcello Veiga pelo apoio, conselhos e ajuda durante o final do doutorado.

Ao CNPq pelo apoio financeiro através da bolsa no país nº 141088/2015-0.

Ao governo Canadense pelo apoio financeiro através da bolsa outorgada pelo programa the Emerging Leaders in the Americas Program (ELAP).

Ao Instituto Tecnológico Vale (ITV) pela colaboração no desenvolvimento do trabalho.

"Nothing is absolute. Everything changes, everything moves, everything revolves, everything flies and goes away." (Frida Kahlo)

RESUMO

Na última década, os processos de mineração que envolvem a exploração de minérios lateríticos de níquel têm sido cada vez mais estudados. Devido ao declínio na disponibilidade de minérios sulfetados, várias técnicas hidrometalúrgicas têm sido pesquisadas para extrair o níquel e o cobalto de minérios lateríticos de níquel. Entre os processos mais conhecidos se encontram a lixiviação ácida sob pressão (HPAL), a lixiviação ácida sob pressão melhorada (EPAL) e a lixiviação ácida atmosférica (AL). Nos processos HPAL e EPAL, metais como ferro, alumínio e cromo são precipitados, e assim, os licores contêm menos impurezas do que o processo de AL. No entanto, o processo de AL é mais barato e mais fácil de desenvolver do que os outros dois processos de lixiviação, em consequência, o interesse por processos que envolvem a recuperação do níquel e do cobalto de licores de AL tem aumentado. Assim, o presente estudo pretendeu desenvolver um processo de separação de cobre, níquel e cobalto de um licor sulfúrico AL usando resinas quelantes. As resinas comerciais utilizadas no estudo foram a Dowex M4195, a Amberlite IRC 748 e a Lewatit TP207. Soluções sintéticas foram preparadas visando simular um licor sulfúrico. O processo de resina de troca iônica foi estudado utilizando três técnicas: batelada, carregamento contínuo em colunas e resina em polpa. Inicialmente, a resina e o licor foram caracterizados. As resinas foram analisadas por meio de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS), enquanto a concentração de licor foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF). O comportamento dos metais no processo de adsorção foi avaliado por meio da variação de parâmetros como pH, tempo de reação, concentração de metais em solução e temperatura. Modelos cinéticos, isotermas de equilíbrio de Langmuir e Freundlich e parâmetros termodinâmicos foram determinados para a adsorção de cobre, níquel e ferro nas três resinas. Isotermas de ruptura foram obtidas para a adsorção de cobre e níquel na resina Dowex M4195. Os resultados indicaram que a recuperação de cobre, níquel e cobalto do licor sulfúrico usando a resina quelante Dowex M4195 foi possível. Além disso, foi proposta uma rota de separação hidrometalúrgica de cobre, níquel e cobalto utilizando a resina quelante Dowex M4195.

Palavras chaves: Resinas quelantes, minério laterítico de níquel, hidrometalurgia, separação, níquel, cobre, cobalto.

ABSTRACT

In the last decade mining processes that involve the exploration of laterite nickel ore have been increasingly studied. The declining in the availability of sulfide nickel ores has promoted the interest to develop new process. Various hydrometallurgical techniques have been investigated to extract nickel and cobalt from laterite nickel ores. The most known processes include high-pressure acid leaching (HPAL), enhanced pressure acid leach (EPAL), and atmospheric acid leaching (AL). In the HPAL and EPAL processes, metals as iron, aluminum, and chromium are precipitated as a result, the liquors contain less impurities than the AL process. However, the AL process is cheaper and easier to develop, in consequence more attention has been given especially to the recovery of nickel and cobalt from AL liquors. Thereby, the present study intended to develop a separation process of copper, nickel and cobalt from an AL sulfuric liquor by using chelating resins. The commercial resins used in the study were the Dowex M4195, Amberlite IRC 748 and Lewatit TP207. Synthetic solutions were prepared aiming to simulate an AL sulfuric liquor. The ion exchange resin process was studied, using three different techniques: batch, continuous column loading, and resin in pulp. Initially, the resin and the liquor were characterized. The resin was analyzed by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and Scanning Electron Microscopy with energy dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM/EDS) while the liquor concentration was determined by energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (EDXRF). The metal behavior on the adsorption process was evaluated through the variation of parameters as pH, reaction time, metal concentration in solution, and temperature. Kinetic models, Langmuir and Freundlich equilibrium isotherms, and thermodynamic parameters were determined for the adsorption of copper, nickel and iron on the three resins. Breakthrough isotherms were obtained for the adsorption of copper and nickel onto the resin Dowex M4195. The results indicated that the recovery of copper, nickel and cobalt from the sulfuric liquor using the chelating resin DOWEX M4195 was suitable. Also, a hydrometallurgical separation route of copper, nickel and cobalt utilizing the chelating resin Dowex M4195 was proposed.

Keywords: Chelating resins, nickel lateritic ore, hydrometallurgy, separation, nickel, copper and iron

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Porcentagem do uso do níquel nos Estados Unidos em 2015.....	23
Figura 2. Perfil típico de minérios lateríticos	25
Figura 3. Estrutura química do hidróxido férrico	32
Figura 4. Precipitação da jarosita, goethita, para-goethita e hematita em diferentes temperaturas (0 a 200°C) e valores de pH entre 0 e 10	34
Figura 5. Fluxograma de precipitação induzida de jarosita usado no processo EPAL	37
Figura 6. Diagrama de precipitação de sulfetos a 25°C e 1atm	39
Figura 7. Diagrama de precipitação de hidróxidos de metais em 25°C e 1atm	41
Figura 8. Diagrama do processo de precipitação de hidróxido misto de níquel e cobalto (MHP) utilizado no processo Ravensthorpe	42
Figura 9. Diagrama do processo Murrin-Murrin.....	45
Figura 10. Formação do copolímero estireno-divinilbenzeno	55
Figura 11. Mecanismo de um íon metálico com uma resina funcionalizada com o grupo funcional (a) ácido iminodiacético e (b) com o ácido bis-(2-etil-hexil) fosfórico	56
Figura 12. Adsorção de um cátion metálico na resina quelante Dowex M4195	62
Figura 13. Diagrama esquemático das etapas estudadas.	70
Figura 14. Sistema utilizado nos ensaios de troca iônica em batelada.	74
Figura 15. Montagem esquemática dos experimentos de adsorção nas resinas.....	77
Figura 16. Montagem experimental utilizada nos ensaios de precipitação e resina em polpa.	82

Figura 17. (a) Grupo funcional e (b) espectro infravermelho da resina Dowex M4195.	87
Figura 18. (a) Grupo funcional da resina Amberlite IRC748 e Lewatit TP207, (b) espectro infravermelho da resina Amberlite IRC748 e (c) espectro infravermelho da resina Lewatit TP207.....	89
Figura 19. Imagens de elétrons retro espalhados obtidas por microscopia eletrônica de varredura da resina (a) Dowex M4195, (b) Amberlite IRC748 e (c) Lewatit TP207.	91
Figura 20. Espectro EDS das resinas (a) Dowex M4195, (b) Amberlite IRC748 e (c) Lewatit TP207.	93
Figura 21. Distribuição granulométrica das resinas (a) Dowex M4195, (b) Amberlite IRC748 e (c) Lewatit TP207.....	95
Figura 22. Porcentagem de adsorção de metais em função do pH para as resinas: (a) Dowex M4195; (b) Amberlite IRC748 e (c) Lewatit TP207 . Condições dos ensaios: 1g de resina, 60min de contato e temperatura de 20°C.....	99
Figura 23. Capacidade de adsorção de metais em função do pH para as resinas: (a) Dowex M4195; (b) Amberlite IRC748, e (c) Lewatit TP207 ; Condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; 60min. Q_e é capacidade de troca da resina.	101
Figura 24. Porcentagem de adsorção de metais (%) versus tempo (h) para as resinas: (a) Dowex M4195, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=0,5; (b) Amberlite IRC748, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=1,5; (c) Lewatit TP207 condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=1,5.....	103
Figura 25. Capacidade de adsorção de metais no equilíbrio versus tempo (h) para as resinas: (a) Dowex M4195, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=0,5; (b) Amberlite IRC748, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=1,5; (c) Lewatit TP207, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=1,5. Q_e refere-se à capacidade de troca de cada resina.	105

Figura 26. Adsorção de cobre, níquel e ferro na Dowex M4195, modelo matemático de (a)Pseudo-primeira ordem de Lagergren, (b) pseudo-segunda ordem tipo I,(c) pseudo-segunda ordem tipo II, (d) pseudo-segunda ordem tipo III e (e) pseudo-segunda ordem tipo IV 109

Figura 27. Adsorção do cobre, do níquel e do ferro na Amberlite IRC748, modelo matemático de (a)pseudo-primeira ordem de Lagergren, (b) pseudo-segunda ordem tipo I,(c) pseudo-segunda ordem tipo II, (d) pseudo-segunda ordem tipo III, e (e) pseudo-segunda ordem tipo IV 110

Figura 28. Adsorção do cobre, do níquel e do ferro na Lewatit TP207 modelo matemático de (a)pseudo-primeira ordem de Lagergren, (b) pseudo-segunda ordem tipo I,(c) pseudo-segunda ordem tipo II, (d) pseudo-segunda ordem tipo III, (e) pseudo-segunda ordem tipo IV. 111

Figura 29. Isoterma de adsorção do cobre para as resinas: (a) Dowex M4195, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=0,5; 2,5h ; (b) Amberlite IRC748, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=1,5; 1h, e (c) Lewatit TP207, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=1,5; 2,5h..... 115

Figura 30. Isoterma de adsorção do ferro para as resinas: (a) Dowex M4195, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=0,5; 2,5h ; (b) Amberlite IRC748, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=1,5; 1h, e (c) Lewatit TP207, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=1,5; 2,5h..... 117

Figura 31. Isoterma de adsorção do níquel para as resinas: (a) Dowex M4195, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=0,5; 2,5h ; (b) Amberlite IRC748, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=1,5; 1h, e (c) Lewatit TP207, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=1,5; 2,5h..... 119

Figura 32. Isoterma de adsorção ajustadas ao modelo de Langmuir para (a) o cobre, (b) o níquel e (c) o ferro na resina Dowex M4195. 122

Figura 33. Isotermas de adsorção de Langmuir (a) do cobre, (b) do níquel e (c) do ferro para as resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207. 124

Figura 34. Isotermas linearizadas de Freundlich para a adsorção a) do cobre, (b) do níquel e (c) do ferro na resina Dowex M4195.....	126
Figura 35. Isotermas linearizadas de Freundlich para a adsorção (a) do cobre, (b) do níquel e (c) do ferro nas resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207.....	128
Figura 36. Efeito da temperatura em função da capacidade de troca no equilíbrio para as resinas: (a) Dowex M4195, condições de ensaio: 1g de resina; pH 0,5 e 2,5h de contato; (b) Amberlite IRC748 condições de ensaio: 1g de resina; pH 1,5 e 1,0h de contato; (c) Lewatit TP207, condições de ensaio: 1g de resina; pH 1,5 e 2,0h de contato..	132
Figura 37. Energia livre de Gibbs do processo de adsorção do cobre, níquel e ferro na resina (a) Dowex M4195, (b) Amberlite IRC748 e (c) Lewatit TP207 em temperaturas entre 293 e 323K.....	135
Figura 38. Curvas de ruptura para a adsorção de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni e Zn na resina de troca iônica Dowex M4195 usando vazões de: (a) 1,0 VL/h, (b) 2,0VL/h e (c) 2,5VL/h. Condições dos ensaios: pH 0,5; temperatura 20°C.....	138
Figura 39. Perfil de eluição de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni e Zn com H ₂ SO ₄ 1M e temperatura 20°C. Resina Dowex M4195 vazões de: (a) 1,5 VL/h, (b) 2,0VL/h e (c) 2,5VL/h.....	140
Figura 40. Perfil de eluição de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni e Zn com NH ₄ OH 4M e temperatura 20°C. Resina Dowex M4195 vazões de: (a) 1,5 VL/h, (b) 2,0VL/h e (c) 2,5VL/h.....	142
Figura 41. Curvas de ruptura para a adsorção de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni na resina de troca iônica Dowex M4195 usando vazão de 1,0 VL/h, Condições dos ensaios: pH 1,5; temperatura 20°C..	145
Figura 42. Perfil de eluição de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni e Zn com H ₂ SO ₄ 0,05M e temperatura 20°C. Resina Dowex M4195, vazão de 2,0VL/h.	146
Figura 43. Perfil de eluição de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni e Zn com H ₂ SO ₄ 1M e temperatura 20°C. Resina Dowex M4195, vazão de 2,0VL/h.	147

Figura 44. Precipitação de metais usando Ca(OH)_2 20%*m/m* em temperatura de (a) 45°C, (b) 65°C e (c) 85°C..... 150

Figura 45. Porcentagem de metais adsorvidos pela resina Dowex M4195 usando-se a técnica de resina em polpa em pH 3,5 e temperatura de 85°C..... 151

Figura 46. Diagrama do processo proposto para separar seletivamente o cobre e o níquel de um licor sulfúrico obtido na lixiviação de um minério laterítico de níquel. 155

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Extratantes ácidos utilizados para separar seletivamente o níquel do cobalto.....	50
Tabela 2. Sistemas sinérgicos utilizados para separar e purificar licores sulfúricos provenientes de minérios lateríticos de níquel	52
Tabela 3. Modelos cinéticos de adsorção	57
Tabela 5. Isotermas de adsorção utilizadas no presente estudo	58
Tabela 6. Capacidade máxima de adsorção de níquel e cobalto de soluções sulfúricas utilizando diferentes resinas.....	65
Tabela 7. Concentrações dos padrões utilizados para construir a curva de calibração no espectrômetro Epsilon 3XL.	71
Tabela 8. Variáveis avaliadas nos ensaios em batelada de troca iônica usando resinas quelantes para soluções monoelementares de alumínio, cobre, cobalto, cromo, ferro, magnésio, manganês, níquel e zinco.....	75
Tabela 9. Caracterização do licor sulfúrico usando a técnica de análise química de espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX).....	85
Tabela 10. Parâmetros cinéticos de adsorção do cobre, níquel e ferro nas resinas Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207.	108
Tabela 11. Parâmetros calculados para as isotermas de Langmuir para o cobre, o níquel e o ferro nas resinas Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207 ...	121
Tabela 12. Constantes de Freundlich calculadas para a adsorção do cobre, do níquel e do ferro nas resinas Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207.....	129
Tabela 13. Parâmetros termodinâmicos de adsorção do cobre, do níquel e do ferro na resina Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207.....	134
Tabela 14. Concentração da solução eluída após ensaios de resina em polpa em pH 3,5 e temperatura 85°C usando-se 20% m/m Ca(OH) ₂	152

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1. Níquel	23
3.2. Minérios de níquel	24
3.3. Processamento de minérios lateríticos de níquel	25
3.3.1. Processos pirometalúrgicos	26
3.3.2. Combinação de processo pirometalúrgico e hidrometalúrgico	27
3.3.3. Processamento hidrometalúrgico	28
Processo de lixiviação ácida sob pressão (HPAL)	28
Processo de lixiviação ácida sob pressão otimizada (EPAL)	29
Lixiviação atmosférica (AL)	29
3.4. Separação e purificação de licores	30
3.4.1. Precipitação	30
Precipitação no processo de lixiviação ácida sob pressão (HPAL)	31
Precipitação no processo de lixiviação atmosférica (AL)	32
Precipitado misto de níquel e cobalto	37
Precipitação de sulfeto misto (MSP)	37
Precipitação de hidróxido misto (MHP)	40
Seleção do processo de precipitação mista de níquel e cobalto	42
3.4.2. Extração por solventes	45

Extratantes ácidos.....	47
Sistemas sinérgicos de extração por solventes.....	50
3.4.3. Resinas de troca iônica	52
Componentes das resinas de troca iônica.....	54
Modelamento cinético na adsorção de metais em resinas.....	56
Modelagem do processo de adsorção no equilíbrio	58
Termodinâmica do processo de adsorção.....	60
Resina de troca iônica na mineração do níquel e do cobalto	61
Resina em polpa	66
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	69
4.1. Caracterização	70
4.1.1. Caracterização do licor.....	70
4.1.2. Caracterização das resinas quelantes	71
Espectroscopia vibracional de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	72
Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS).....	72
Análise granulométrica	72
4.2. Ensaios de troca iônica com resinas quelantes	73
4.2.1. Pré-tratamento das resinas de troca iônica.....	73
4.2.2. Ensaios em batelada.....	74
4.2.3. Ensaios contínuos em colunas.....	75
4.3. Separação seletiva do cobre e do níquel.....	77
4.3.1. Separação seletiva do cobre.....	78

Carregamento	78
Eluição	78
4.3.2. Separação seletiva do níquel	79
Carregamento	79
Eluição	80
4.4. Separação seletiva do cobalto.....	80
4.4.1. Precipitação seletiva	80
4.4.2. Carregamento	82
4.4.3. Eluição	83
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
5.1. Caracterização	85
5.1.1. Caracterização química do licor sulfúrico.....	85
5.1.2. Caracterização das resinas quelantes	86
Espectroscopia vibracional de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	86
Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS).....	90
Análise granulométrica	94
5.2. Ensaio em batelada com soluções monoelementares.....	97
5.2.1. Avaliação do pH	97
5.2.2. Avaliação do tempo de contato	102
Modelamento cinético	106
5.2.3. Avaliação da concentração	113
Modelagem de adsorção no equilíbrio.....	120

• <i>Isoterma de adsorção de Langmuir</i>	120
• <i>Isoterma de adsorção de Freundlich</i>	125
5.2.4. Avaliação da temperatura	130
Parâmetros termodinâmicos	133
5.3. Ensaio em colunas.....	135
5.3.1. Separação do Cobre	136
Carregamento	136
Eluição	139
5.3.2. Separação do níquel	143
Carregamento	143
Eluição	145
5.4. Separação seletiva do cobalto.....	147
5.4.1. Precipitação seletiva	147
5.4.2. Carregamento e eluição da resina por meio da técnica de resina em polpa	150
5.5. Proposta do processo de separação	152
5.6. Discussão geral	156
6. CONCLUSÕES	158
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	161

1.INTRODUÇÃO

Embora a maior parte das reservas mundiais de níquel esteja associada aos minerais lateríticos (60%), os depósitos sulfetados (40%) são os mais explorados em virtude da menor complexidade e custos envolvidos no processamento destes minerais [1].

Em 2015, o preço do níquel caiu de US\$14 mil dólares para menos de US\$10mil por tonelada em decorrência da queda na produção de aço inox austenítico, da implantação de fundições para produção de ferro-níquel no Brasil e Nova Caledônia e, também, do aumento da disponibilidade de níquel no mercado ocasionada pelo comissionamento de refinarias em Madagascar e no Canadá [1].

Além disso, a exploração dos minérios sulfetados tem diminuído a disponibilidade deste tipo de depósito. Em consequência, os minérios lateríticos de níquel também estão sendo explorados com mais frequência [2]. O processamento dos depósitos lateríticos além de ter como vantagem a possibilidade de ser explorado por meio da mineração a céu aberto também tem como vantagem o teor de cobalto, já que este é maior do que o dos minérios sulfetados [3].

Desta forma, o processamento de minérios lateríticos de níquel tem aumentado e, portanto, o estudo de novos métodos hidrometalúrgicos tornou-se foco de várias pesquisas [3,4,5]. Assim, processos de extração de níquel como a lixiviação atmosférica sob pressão, a lixiviação atmosférica e a lixiviação ácida sob pressão melhorada tem sido estudados [4,6,7,8]. Dentro deste contexto a lixiviação ácida atmosférica (AL) pode vir a ser considerada como uma alternativa para o tratamento desses minérios. No entanto, o licor obtido mediante a aplicação desta técnica apresenta maior conteúdo de impurezas em comparação com outros processos de lixiviação [7,5].

Os processos de purificação e separação de metais visam obter um licor concentrado dos metais de interesse, além de diminuir a complexidade do licor a ser tratado [3,9].

Este licor tem na sua composição, além do níquel e cobalto, impurezas como ferro, alumínio, cromo, magnésio, cobre e manganês. Portanto, técnicas hidrometalúrgicas de separação devem ser utilizadas para recuperar seletivamente o níquel e o cobalto. Os métodos de separação comumente aplicados no processamento de minérios lateríticos são precipitação, extração por solventes e resinas de troca iônica [10].

Nesse sentido, foi desenvolvida uma rota hidrometalúrgica a fim de separar seletivamente o cobre, o níquel e o cobalto presentes no licor sulfúrico obtido na lixiviação atmosférica de um minério de níquel laterítico.

Dentre as opções para purificação do licor optou-se por utilizar o processo de troca iônica com o intuito de extrair seletivamente os metais de interesse por meio do uso de resinas sólidas que possuem íons trocáveis. Nesse estudo, utilizou-se resinas quelantes com grupamentos distintos: ácido iminodiacético (Amberlite IRC748 e Lewatit Monoplus TP 207) e 2 amino-metil piridina (Dowex M4195). Assim, a separação do cobre e do níquel foi feita em colunas recheadas com a resina Dowex M4195. Enquanto a separação do cobalto foi feita utilizando a técnica de resina em polpa.

2.OBJETIVOS

Estudar o processo de separação do cobre, do níquel e do cobalto de um licor sulfúrico de minério de níquel laterítico por meio da técnica de troca iônica com as resinas quelantes: Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207.

- Avaliar o comportamento da adsorção do cobre, níquel, ferro e cobalto nas resinas quelantes por meio de ensaios em batelada variando parâmetros como: pH, tempo, concentração e temperatura.
- Determinar os modelos cinéticos da adsorção, as isotermas de adsorção no equilíbrio e os parâmetros termodinâmicos para a adsorção do cobre, níquel e ferro nas resinas quelantes Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207.
- Selecionar a resina quelante adequada para separar seletivamente o cobre, o níquel e o cobalto do licor sulfúrico.
- Estabelecer uma rota de separação do cobre, níquel e cobalto de um licor sulfúrico de minério de níquel laterítico por meio da técnica de troca iônica, que possa:
 - Separar seletivamente o cobre e o níquel do licor sulfúrico por meio de troca iônica em colunas.
 - Separar o cobalto do licor sulfúrico utilizando a técnica de resina em polpa.

3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Níquel

O níquel encontra-se localizado entre o cobalto e o cobre na tabela periódica, indicando que suas propriedades químicas são similares às desses dois metais. Entre suas propriedades, se destaca sua relativa inércia química, uma vez que ácidos diluídos, como o ácido sulfúrico e o ácido acético não exercem uma ação perceptível nele [11,12].

O níquel é utilizado na fabricação de aço e aço inoxidável (~45%), na produção de ligas não ferrosas e superligas (~ 43%), na galvanoplastia (~7%) e em outros usos tais como fundição e na manufatura de baterias (~ 5%). Em 2015, o consumo de níquel primário nos Estados Unidos totalizou 1,04 milhão de toneladas, sendo seu uso principal nas áreas de transporte e defesa (Figura 1) [1].

Figura 1. Porcentagem do uso do níquel nos Estados Unidos em 2015, *adaptado de Kuck, P. 2016) [1].

3.2. Minérios de níquel

O níquel é encontrado principalmente em dois tipos de minério: minérios lateríticos e minérios sulfetados. Os minérios lateríticos contêm aproximadamente 60% dos recursos de níquel conhecidos, enquanto os minérios sulfetados contêm 40% [13]. No entanto, a produção de níquel tem sido tradicionalmente derivada de minérios sulfetados, uma vez que, em geral, os minérios sulfetados têm níveis mais altos de níquel do que os minérios lateríticos. Desta forma, para produzir certa quantidade de níquel é necessário processar maior quantidade de minério laterítico do que de minério sulfetado [2].

Os minérios sulfetados são normalmente derivados de depósitos vulcânicos ou processos hidrotérmicos da terra e podem conter, além do níquel, metais como cobre, ferro, cobalto, ouro, platina, paládio e ródio [14,15]. Durante o processamento desse minério, a flotação de sulfetos produz concentrados de níquel de aproximadamente 10-26% [16].

Os minérios lateríticos são formados próximos à superfície em climas tropicais, áridos e semiáridos como resultado do processo de erosão de rochas ultramáficas. Esses depósitos são encontrados principalmente ao redor do Equador, em regiões como o Brasil, oeste africano, Colômbia, Cuba, Indonésia, Filipinas, Nova Caledônia, Nordeste Australiano e Burundi. No entanto, alguns depósitos podem ser localizados em altas e baixas latitudes, como por exemplo no centro e sudeste da Austrália, Turquia, Oregon e Califórnia ou em áreas úmidas do leste Europeu [17,18]

Os minérios lateríticos são formados por várias estruturas geológicas tais como a ferricreta, a limonita, a nontronita, a saprolita e a peridotita alterada [7]:

- A saprolita é a camada mais profunda do minério e é composta principalmente por serpentitas ou silicatos de magnésio hidratados, tais como $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Além disso, moléculas de níquel podem substituir algumas moléculas de magnésio para formar garnierita $(\text{Mg},\text{Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [7].

- Acima da saprolita, em áreas pouco drenadas, podem ser encontrados minerais verdes de nontronita ($\text{Na}_{0,3}\text{Fe}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Essa região é conhecida como zona de transição [7].
- Sobre a camada de nontronita está a limonita. Essa região é composta por goethita, cromita, óxido de manganês e cobalto e em algumas ocasiões, por gibsita. O níquel é principalmente concentrado nesta formação geológica. Porém, também pode ser encontrado em outras regiões como resultado do processo natural de erosão, no qual o níquel é lixiviado para regiões mais profundas como a zona de transição e a saprolita [7].
- A ferricrete é o principal constituinte da camada superficial do minério laterítico. Tem como principal função proteger o minério da erosão. No entanto, contém as menores concentrações de níquel e cobalto do minério [7].

Um perfil típico de um minério laterítico é apresentado na Figura 2.

Figura 2. Perfil típico de minérios lateríticos (Adaptado de Dalvi, D.A.D; et.al., 2004) [16].

Os minérios lateríticos têm duas vantagens em relação aos depósitos de sulfetos: i) estes minérios contêm um teor mais alto de cobalto e ii) podem ser processados através da mineração a céu aberto, uma vez que estão mais próximos da superfície [3].

3.3. Processamento de minérios lateríticos de níquel

Os minérios lateríticos de níquel podem ser processados através de técnicas pirometalúrgicas, hidrometalúrgicas ou a combinação delas. A pirometalurgia é a

técnica mais antiga e também a mais usada. Essa técnica obtém ao final do processamento ferro-níquel e mate de níquel [7]

A hidrometalurgia abrange principalmente dois processos: o processo de lixiviação ácida sob pressão (HPAL) e o processo Caron. No entanto, existem outros processos com custos menores aos dois anteriores, entre eles estão: o processo de lixiviação ácida a pressão atmosférica (AL) e o processo de lixiviação por pilhas (HL) [7].

3.3.1. Processos pirometalúrgicos

Os processos pirometalúrgicos são utilizados para o processamento de minérios lateríticos compostos principalmente de saprolita e garnierita. A principal característica desse tipo de minérios é possuir menor conteúdo de ferro e cobalto em comparação com minérios compostos por limonita. Normalmente a saprolita contém cerca de 2% de níquel, entre 13 e 20% de ferro e entre 10 e 15% de magnésio. Além disso, a relação Ni/Co na alimentação do forno de fusão deve ser mantida em aproximadamente 40. O ferro-níquel ou mate de níquel são obtidos logo após a etapa de fusão [7,16].

A produção de ferro-níquel envolve etapas de secagem, calcinação, fusão e refino. O processo tem início com a preparação da amostra, o minério é misturado com carvão ou coque. Posteriormente, o material segue para a etapa de secagem e calcinação, em forno rotativo em temperatura entre 900 e 1000°C. O material calcinado é levado para a etapa de fusão a 1500°C a fim de reduzir o ferro-níquel contendo aproximadamente 65% do ferro (Equações 1 e 2) para formar ferro-níquel [6].

Equação 1

Equação 2

O ferro-níquel continua para etapa de refino, na qual são removidas impurezas como cromo, fósforo e magnésio.

O processo de produção de mate de níquel é análogo ao processo de produção de ferro-níquel. No entanto, para o mate de níquel é necessário adicionar enxofre ou pirita ao minério na etapa de calcinação. Ao final do processo é obtido mate de níquel com 77-78% de níquel, 21-22% de enxofre e menos de 1% de ferro [6].

3.3.2. Combinação de processo pirometalúrgico e hidrometalúrgico.

O processo Caron é um exemplo de processo que emprega tanto técnicas pirometalúrgicas quanto técnicas hidrometalúrgicas. Desde 1944, o processo Caron tem sido aplicado comercialmente. O processo é utilizado amplamente no processamento de minério limonítico ou misturas de limonita com saprolita [7].

Inicialmente, o minério passa pelo processo de secagem e segue para etapa de redução. Nessa etapa o minério é misturado com um combustível a fim de atingir a temperatura de aproximadamente 740°C. A reação de redução que ocorre ao interior do forno é descrita pela Equação 3.

Equação 3

O minério calcinado é resfriado até aproximadamente 180 °C e segue para etapa de lixiviação com solução de carbonato de amônia. O processo de lixiviação amoniacal é definido pelas Equações 4 e 5 [19].

Equação 4

Equação 5

O licor obtido logo após a lixiviação contém níquel, cobalto, ferro e outras impurezas. A remoção do ferro é feita por precipitação e o níquel é separado do

cobalto através de extração por solventes tradicionalmente usando-se Cyanex 272 ou Lonquest 801 [19].

3.3.3. Processamento hidrometalúrgico

Processo de lixiviação ácida sob pressão (HPAL)

A tecnologia de lixiviação ácida sob pressão foi desenvolvida na década de 50 em Cuba, na mina Moa Bay. O processo é empregado principalmente para o processamento de minérios de limonita, com baixos teores de alumínio e magnésio. A lixiviação ácida é feita com ácido sulfúrico em autoclaves de titânio a temperaturas de 240 a 270°C, pressões superiores a 4,1MPa e por aproximadamente 80 minutos. O licor obtido nessa lixiviação contém aproximadamente 95% do cobalto e do níquel e 90% do magnésio e do manganês contidos no minério. Durante o processamento ocorre a precipitação do alumínio, do cromo, do ferro e da sílica, reduzindo a quantidade desses elementos no lixiviado. O processo de lixiviação do minério é descrito pelas Equações 6 e 7, enquanto a precipitação do ferro e o alumínio é descrita pelas Equações 8-11 [7,2,3].

Depois de obtido o licor da lixiviação é necessário realizar processos subsequentes de separação e purificação, os quais podem incluir técnicas como extração por solventes, precipitação e troca iônica [14].

Processo de lixiviação ácida sob pressão otimizada (EPAL)

Entre os anos 2001 e 2004, a empresa BHP-Billinton (Broken Hill Proprietary Company -Billinton) criou patentes para desenvolver o processo de lixiviação ácida sob pressão otimizada [4].

Pode-se dizer que este processo é híbrido, já que o níquel é inicialmente obtido da limonita por meio de lixiviação sob pressão. O rejeito produzido é misturado com a saprolita a fim de ser neutralizado e em seguida submetido a lixiviação atmosférica. Essa técnica reduz o consumo de ácido para o processamento de minérios lateríticos. Porém, a extração de níquel e cobalto por meio da lixiviação atmosférica é normalmente menor do que a extração através do processo HPAL [7,3].

Lixiviação atmosférica (AL)

A lixiviação ácida atmosférica (AL) vem sendo considerada como uma alternativa econômica para o tratamento de minérios limoníticos. Processos alternativos de lixiviação ácida atmosférica abrangem lixiviação direta com ácidos orgânicos e inorgânicos usando-se a técnica de lixiviação em pilhas ou lixiviação em tanques agitados [7,5]

A lixiviação em pilhas é utilizada, principalmente, no processo de lixiviação do cobre. Esse processo envolve a moagem do minério, a disposição do material em pilhas, a aspersão do ácido acima da pilha e a coleta da solução ácida após a lixiviação dos metais presentes no minério. A solução final obtida com os metais é finalmente tratada através de métodos de separação e purificação [5].

A lixiviação em tanques agitados é realizada logo após uma etapa de moagem. O processo é feito em tanques com agitação à temperatura ambiente ou com temperatura controlada, sendo que a cinética da reação aumenta com a elevação da temperatura [5].

3.4. Separação e purificação de licores

Em geral os processos de lixiviação hidrometalúrgicos não são completamente seletivos. Usualmente, os licores obtidos nos processos contêm, além dos metais de interesse, impurezas. Os processos de purificação e separação de metais visam obter um licor concentrado dos metais de interesse, além de diminuir a complexidade do licor a ser tratado [3,9].

Como discutido anteriormente, o licor obtido no processamento de minérios lateríticos de níquel tem na sua composição além do níquel e cobalto impurezas como ferro, alumínio, cromo, magnésio, cobre e manganês. Portanto, técnicas hidrometalúrgicas de separação devem ser utilizadas para recuperar seletivamente o níquel e o cobalto. Os métodos de separação comumente aplicados no processamento de minérios lateríticos são precipitação, extração por solventes e resinas de troca iônica [10].

3.4.1. Precipitação

Os metais podem ser removidos dos licores lateríticos por meio da técnica de precipitação. Nessa técnica, reagentes são adicionados ao licor para formar compostos insolúveis [9].

A precipitação de misturas de níquel e cobalto é frequentemente usada para recuperar Ni e Co como um produto intermediário conhecido como precipitado de hidróxido misto (MHP) ou precipitado de sulfeto misto (MSP). Esses precipitados podem ser refinados em etapas posteriores do processo, nas mesmas instalações ou enviados ou vendidos para refinaria de Ni/Co [7,17].

Precipitação no processo de lixiviação ácida sob pressão (HPAL)

O processo HPAL opera em temperaturas entre 250 e 270°C e a pressões entre 3620 e 5415kPa. Tais condições permitem a dissolução da goethita (Equação 6) seguida pela precipitação de ferro como hematita (Equação 9) e jarosita (Equação 10, página 28). Além disso, o alumínio precipita como alunita através da Equação 11 (página 28) [20,17].

Normalmente, a precipitação do ferro, do cromo e do alumínio tem um efeito positivo no processo de HPAL, uma vez que reduz o consumo de ácido. Além disso, as concentrações destes metais são reduzidas na solução resultando em um licor com menos impurezas [7].

Após a lixiviação, é realizada a etapa de neutralização seguida pelo processo de decantação em contracorrente (DCC). O objetivo é remover o ferro, o cromo e o alumínio remanescentes no licor. Finalmente, o licor é neutralizado com calcário até atingir pH de aproximadamente 3,0. Dessa forma, o ferro é hidrolisado como hidróxido de ferro (Equação 12) [7,21].

A precipitação do hidróxido férrico pode ser feita para remover quantidades inferiores a 2g/L de ferro (III). Contudo, o aumento do pH pode ter como consequência a formação de compostos amorfos tipo gel (Figura 3), os quais possuem propriedades que dificultam o processo de sedimentação e filtração. Além disso, esses géis podem co-precipitar metais de interesse, uma vez que eles podem ser absorvidos na estrutura do composto. Desta forma, a tendência na indústria é evitar a formação deste tipo de hidróxidos [22].

Figura 3. Estrutura química do hidróxido férrico [22].

A estrutura química na formação dos hidróxidos de ferro depende das condições utilizadas no processo de precipitação. Embora, não exista um consenso quanto ao tamanho e a composição dos precipitados de ferro, sua formação parece ser o resultado de processos hidrolíticos com formação intermediária de complexos polinucleares ligados a pontes -O- e -OH-. Uma forma de prevenir a formação de compostos amorfos tipo gel é por meio do uso de calcário a temperaturas superiores a 90°C e a pH básico com adições subsequentes de floculantes [21,22,23].

Precipitação no processo de lixiviação atmosférica (AL)

O processo de lixiviação atmosférica (AL) gera uma solução com mais impurezas do que o processo HPAL, uma vez que ferro, cromo e alumínio não são precipitados na etapa de lixiviação. Como consequência, métodos de separação e purificação têm sido desenvolvidos para remover impurezas, principalmente o ferro, principal constituinte do licor [4].

Desde o ano 1970, a precipitação do ferro tem sido estudada por meio da formação de goethita, hematita e jarosita [24,25,26]. As Equações 13–15 descrevem o processo de precipitação do ferro nos três diferentes compostos. Embora o ferro no minério limonítico esteja presente principalmente na sua forma férrica, algumas zonas erodidas da laterita podem apresentar aumento no teor do íon ferroso. Visto que o sucesso da precipitação de ferro depende da conversão do íon ferroso em íon férrico, é necessário garantir que a reação de oxidação ocorra antes da precipitação [27].

Formação da jarosita:

onde M pode ser algum dos seguintes íons: Na^+ , NH_4^+ , H_3O^+ , K^+

Formação da goethita:

Formação da hematita:

Além da precipitação do ferro na forma de jarosita, goethita e/ou hematita, existe outra técnica de precipitação de ferro em escala industrial, a qual é conhecida como o processo de para-goethita. Esse processo opera em pH em torno de 3,5 e temperaturas entre 80 e 90° C. O precipitado de ferro formado por este método é amorfo e suas fases ainda não foram identificadas. No entanto, a fórmula química do sólido parece ser semelhante à dos minerais schwertmannita ($Fe_{16}O_{16}(SO_4)_2(OH)_{12}$) e ferrihidrita ($5Fe_2O_3.9H_2O$) [27,28,29].

Basturkcu e Acarkan [30] (2016) estudaram o processo de precipitação do ferro presente no minério de níquel laterítico por meio do método de para-goethita. A solução de lixiviação utilizada foi produzida em um processo de lixiviação atmosférica (AL) com ácido sulfúrico foi composta de 2,62g/L de Ni; 54,28g/L de Fe e 0,14g/L de Co. Além disso, foi utilizada uma solução de $Ca(OH)_2$ como agente precipitante. No estudo, foi analisado o efeito de variáveis como tempo, pH, temperatura e concentração de metais na precipitação do ferro. Os resultados mostraram que 100% do ferro foi precipitado no processo. Porém 1,2% do níquel e 1,5% do cobalto também foram precipitados. Além disso, os pesquisadores verificaram que as menores perdas de níquel e cobalto por co-precipitação ocorreram em pH 3,0 em temperatura de 80°C após 60 min de reação [30].

Tal como foi descrito anteriormente, a precipitação e a estabilidade dos sólidos como jarosita, goethita, hematita e para-goethita depende de variáveis de operação como temperatura, pH e concentração. A Figura 4 apresenta as regiões de estabilidade para vários compostos de ferro em diferentes valores de pH e temperatura [27].

Figura 4. Precipitação da jarosita, goethita, para-goethita e hematita em diferentes temperaturas (0 a 200°C) e valores de pH entre 0 e 10 (Adaptado de Claussen et. al., 2002) [27].

Industrialmente, a precipitação de ferro foi inicialmente utilizada como técnica de purificação no refino do zinco. No entanto, também tem sido aplicada pela indústria do níquel para remover o ferro dos licores de laterita [31]. Chang et. al. (2010) desenvolveram um processo para remover o ferro de um licor produzido na lixiviação ácida de minério limonítico. O processo de lixiviação foi desenvolvido em um meio redutor, à temperatura ambiente e usando um procedimento com micro-ondas. Após a lixiviação, o teor de níquel e ferro no licor foi de 0,63 e 14g/L, respectivamente. A seguir, foram feitos ensaios de precipitação a temperatura constante (95°C), utilizando ar como agente oxidante, cobre como catalisador e carbonato de magnésio como agente neutralizante. Logo após os ensaios, foi determinado que tanto a oxidação do ferro quanto as perdas de níquel por co-precipitação aumentaram com o aumento do pH. Esse efeito de

co-precipitação foi observado, já que o níquel é adsorvido na superfície do precipitado de ferro. As perdas mínimas de níquel foram de 4,1% em pH 2,5-3,0, situação na qual a taxa de oxidação de íons ferrosos foi de 0,054g/L*min. Após o tratamento, a concentração de ferro no licor foi menor do que 1g/L [33].

Bhattacharjee et al. (2005) estudaram a separação do ferro por meio de duas etapas de precipitação. O licor utilizado no estudo foi obtido após sulfatação de um minério laterítico de baixo teor de níquel. O licor apresentava na sua composição 27,3g/L de ferro, 0,43g/L de níquel, 0,02g/L de cobalto e 0,58g/L de cromo. O primeiro estágio foi feito em pH 2,24 -2,5 usando CaCO_3 em temperatura de 90 a 95°C. Aproximadamente 80% do ferro foi precipitado, principalmente como hematita, enquanto a precipitação do níquel e do cobalto foi desprezível. No segundo estágio, foi feita uma oxidação seletiva do cobalto e do ferro remanescente na solução com Ca(OCl)Cl e NaOCl , separadamente. A oxidação do cobalto (II) a cobalto (III) com hipoclorito de cálcio e de sódio foi descrita pelas Equações 16 e 17, respectivamente. Devido a produção de íons H^+ durante as reações, foi realizada uma etapa de neutralização com Ca(OH)_2 e NaOH para obter a precipitação do Co(OH)_3 . Verificou-se que o hipoclorito de cálcio (Ca(OCl)Cl) proporcionou uma taxa de oxidação maior em comparação com a taxa de oxidação do hipoclorito de sódio NaOCl [34].

Loaiza Aguilar et al. (2015) desenvolveram um processo para remover íons férricos de uma solução de sulfato de níquel produzida na lixiviação atmosférica (AL) de minério laterítico de níquel. Inicialmente, a temperatura foi mantida constante em 90°C. A seguir o pH da solução foi ajustado para 2-3 com adições de calcário (CaCO_3) ou minério de saprolita. Finalmente, cristais de hematita foram adicionados à reação para induzir a precipitação da hematita. A vantagem da precipitação de ferro como hematita cristalina sobre outros processos é minimizar as perdas de níquel e cobalto e obter um resíduo sólido compacto. Embora que por meio deste processo, o ferro foi principalmente precipitado como hematita na forma cristalina,

outros sólidos de ferro também podem ser formados, como por exemplo: goethita e sólidos amorfos [35].

A empresa BHP Billinton desenvolveu a técnica de precipitação induzida de jarosita de um licor produzido na mineração de minério laterítico de níquel. O processo foi implementado no projeto Ravenstrop, também conhecido como processo de lixiviação ácida sob pressão aprimorada (EPAL). No projeto, a limonita é lixiviada sob pressão, enquanto a saprolita é tratada por meio de lixiviação atmosférica. O licor proveniente da lixiviação atmosférica possui mais de 20g/L de ferro e, portanto, é enviado para a fase de precipitação. Assim, a precipitação do ferro, na forma de jarosita, é feita a 95°C com adições de calcário até atingir pH 2,5. Além disso, nesta etapa o teor de ácido sulfúrico no licor é reduzido até 5g/L. Em seguida, outras duas etapas de neutralização são feitas com o intuito de: i) precipitar o ferro residual, ii) evitar perdas de níquel e cobalto e iii) eliminar outras impurezas como cromo, alumínio e sílica. A técnica de precipitação de jarosita induzida aplicada no processo EPAL é mostrada na Figura 5 [8].

Figura 5. Fluxograma de precipitação induzida de jarosita usado no processo EPAL (Adaptado de White, D. T. e Gillaspie, J. D; 2013) [8].

Precipitado misto de níquel e cobalto

Um produto intermediário de níquel e cobalto pode ser produzido após os processos HPAL e AL. O produto misto de níquel-cobalto pode ser obtido através de duas técnicas: precipitação de sulfeto misto (MSP) e precipitação de hidróxido misto (MHP) [7].

Precipitação de sulfeto misto (MSP)

O níquel e o cobalto podem ser seletivamente precipitados a partir de um licor contendo ferro, manganês, alumínio e cromo na forma de sulfetos metálicos. Nessa técnica o gás sulfeto de hidrogênio (H_2S) é dissolvido na solução aquosa (Equações

18-21) seguindo para a precipitação do sulfeto misto de níquel e cobalto (MSP) de acordo com as Equações 21 e 22 [17,36].

Onde M é o cátion metálico de níquel ou cobalto.

A solubilidade dos sulfetos metálicos está diretamente relacionada com o pH por meio da Equação 23. Além disso, para vários sulfetos metálicos, essa relação também pode ser representada pelo diagrama de precipitação de Monhemius (Figura 6), que define a solubilidade de um sulfeto de metal em qualquer valor de pH [37].

$$\log\{S^{2-}\} = 2pH + \log p_{H_2S} + \log K_{PO} \quad \text{Equação 23}$$

Na Equação 23, $\{S^{2-}\}$ é a atividade do sulfeto no equilíbrio, p é a pressão do H_2S no sistema e K_{po} é a constante de equilíbrio da dissociação de H_2S .

Figura 6. Diagrama de precipitação de sulfetos a 25°C e 1atm [37].

Com o intuito de se obter um precipitado livre de zinco e cobre, esses metais devem ser previamente removidos da solução. Esta remoção pode ser feita por meio do uso de resinas de troca iônica ou utilizando a técnica de precipitação seletiva de sulfetos, pois as solubilidades dos sulfetos de cobre e de zinco são menores do que as solubilidades dos sulfetos de níquel e cobalto. A precipitação dos sulfetos de cobalto e níquel é feita em pH 3,0-3,4, a 60°C e pressão de 10kPa. Obtém-se ao final do tratamento uma solução com concentrações de cobre e zinco menores do que 0,001g/L [7,38,39].

A precipitação do sulfeto misto de níquel e cobalto é feita em autoclave, em pH maior que 7,0, entre 90 e 120°C e, em alguns casos, sob pressões acima de 1000kPa. A precipitação do sulfeto de níquel e cobalto é inibida quando o pH do licor diminui, portanto, o pH deve ser mantido em valores superiores a 7,0. Além disso, essa precipitação é favorecida pelo aumento da temperatura e pelo aumento da concentração de H_2S na solução, a qual pode ser atingida pelo aumento da pressão do sistema. No final do processo, aproximadamente 99% do níquel e cobalto presentes em solução são precipitados. Caracteristicamente, o sólido obtido (MSP) é composto por aproximadamente 56% Ni, 5% Co, 1% Fe e 38% S [7,36,39].

Precipitação de hidróxido misto (MHP)

A precipitação do hidróxido misto de níquel-cobalto (Equações 24 e 25) é feita principalmente usando-se uma suspensão de óxido de magnésio (MgO). Com isso, o pH do licor aumenta e ocorre a precipitação seletiva do níquel e do cobalto de uma solução contendo manganês. No entanto, para garantir a seletividade do processo, metais como cobre, cromo, ferro e alumínio devem ser previamente removidos do licor [40].

A solubilidade dos hidróxidos de metais depende do pH da solução aquosa. A precipitação do ferro, alumínio, cobre e cromo ocorre em pH menores do que 6,0 (Figura 7). Portanto, a precipitação do hidróxido de níquel-cobalto pode ser feita controlando-se o pH do licor [37].

Figura 7. Diagrama de precipitação de hidróxidos de metais em 25°C e 1atm [37].

No processo utilizado pela BHP Billiton em Ravensthorpe (Figura 8), a precipitação do hidróxido misto de níquel-cobalto é feita a 50°C durante 3h. O sólido formado no processo é dividido em duas partes. Uma parte é utilizada como semente para aumentar a pureza e a qualidade do precipitado, enquanto a outra é lavada e enviada para etapa de refino. A solução obtida após a precipitação do hidróxido é enviada para uma fase de tratamento, na qual metais como magnésio e manganês são precipitados com cal hidratada e reutilizados na etapa de neutralização [41,42,43].

Figura 8. Diagrama do processo de precipitação de hidróxido misto de níquel e cobalto (MHP) utilizado no processo Ravensthorpe (Adaptado de Crudwell et al., 2011) [39].

Seleção do processo de precipitação mista de níquel e cobalto

Embora o níquel e cobalto possam ser obtidos na forma de hidróxidos ou sulfetos mistos, a seleção da técnica de precipitação deve considerar vários fatores. Em geral, o sólido formado na precipitação do hidróxido misto de níquel e cobalto contém entre 30-39% de níquel, 2-5% de cobalto, 1-4% de zinco, 1-4% de cobre, 4-9% de manganês, 3-5% de magnésio, 3-5% de enxofre, menos de 1% de ferro e alumínio, e 35-45% de umidade. O sólido produzido na precipitação do sulfeto misto é composto por 55-61% de níquel, 3-6% de cobalto, 2-6% zinco, 1-5% de cobre, 34-36% enxofre, menos de 2% de outros metais e 10-15% de umidade. Assim, uma tonelada de hidróxido misto pode conter 200kg de níquel, do mesmo modo que uma

tonelada de sulfeto misto pode conter 500kg de níquel. No entanto, o processo de precipitação de sulfeto misto (MSP) é mais caro do que o processo de precipitação de hidróxido misto (MHP), uma vez que o MSP é feito com aquecimento em reatores pressurizados. Além disso, o processo MSP possui restrições ambientais devido à geração de gases tóxicos e inflamáveis.

Em geral, o processo MSP pode ser utilizado quando se apresentar mais de um dos seguintes fatores:

- o minério ser de baixo teor de níquel (<2% níquel),
- o minério ser formado principalmente por ferro e alumínio,
- a relação entre o níquel e o manganês ser menor do que 3:1
- não existirem reagentes disponíveis para desenvolver o processo MHP, e
- os procedimentos ambientais estarem completamente padronizados [44].

Igualmente, o processo MHP pode ser aplicado no processamento se apresentar mais do que um dos seguintes fatores :

- o minério ser de baixo teor de alumínio, ferro e manganês (<10%),
- a relação entre o níquel e o manganês ser menor do que 3:1
- existir disponíveis *in situ* cal, soda caustica ou magnésia, e
- a planta possuir rotas que permitam o acesso até o local [44].

O preço dos produtos mistos é menor do que o de cada metal. No entanto, esses produtos são geralmente refinados a fim de obter o níquel e o cobalto separadamente [45]. Por exemplo, no processo Moay Bay o MSP gerado é transportado até Alberta (Canadá) onde o níquel e o cobalto são purificados na refinaria de Sherritt's Fort Saskatchewan [16]. O MSP produzido pela Coral Bay Nickel Corporation, é proveniente de um minério limonítico da mina Rio Tuba. Esse produto é vendido exclusivamente para a Shanghai Metals Market (SMM), a qual envia o sólido para tratamento na refinaria Nihana Nickel. A mina Taganito,

localizada nas Filipinas, também produz o MSP que igualmente é enviado para a Shanghai Metals Market (SMM) [46].

O processo Murrin-Murrin também produz o MSP. Este precipitado é dissolvido em um reator pressurizado em meio oxidante, no qual o oxigênio é adicionado. A seguir, a solução de níquel e cobalto é purificada usando-se a técnica de extração por solventes. Desta forma são obtidos dois licores concentrados: um de níquel e o outro de cobalto. Por meio de um sistema em paralelo de redução, o cobalto e o zinco são reduzidos e precipitados na forma metálica em autoclaves. No final do processo, os pós produzidos são convertidos em briquetes sinterizados de níquel ou cobalto com alto grau de pureza [16]. Um diagrama resumido do processo de extração do níquel e do cobalto pode ser observado na Figura 9.

Figura 9. Diagrama do processo Murrin-Murrin (Adaptado de Minara Resources, 2011) [47].

3.4.2. Extração por solventes

A técnica de extração por solventes permite separar seletivamente metais de uma solução aquosa. A fase orgânica ou solvente tem a capacidade de formar complexos metálicos solúveis, promovendo a separação das espécies metálicas em

solução. O complexo é formado por um metal (cátion) e um ligante (ânion ou doador neutro de elétrons). A Equação 26 apresenta a formação do complexo [48].

Onde M é o metal e A é a cadeia orgânica ou ligante.

A separação do níquel e do cobalto apresenta diversas dificuldades já que ambos os metais apresentam propriedades físicas e químicas similares. No entanto, a técnica de extração por solventes tem sido o método de separação mais utilizado industrialmente para separar o níquel do cobalto. A extração por solventes de um metal pode ser quantificada por meio de dois fatores, o coeficiente de distribuição (D) e a porcentagem de extração (%E). A seletividade pode ser determinada mediante o coeficiente de separação (SM1/M2). Quanto maior for o coeficiente de separação, mais seletivo é o extratante para o metal M1. O coeficiente de distribuição, a porcentagem de extração e o coeficiente de seletividade podem ser calculados pelas Equações 27, 28 e 29, respectivamente [49,50].

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{Aq}} \quad \text{Equação 27}$$

$$\%E = \frac{100D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \quad \text{Equação 28}$$

$$S_{M_1/M_2} = \frac{D_{M_1}}{D_{M_2}} = \frac{[M_1]_{org}/[M_1]_{Aq}}{[M_2]_{org}/[M_2]_{Aq}} \quad \text{Equação 29}$$

Nas equações 27, 28 e 29, $[M]_{org}$ e $[M]_{aq}$ são as concentrações dos cátions metálicos na fase orgânica e aquosa, respectivamente. V_{aq} e V_{org} são os volumes da fase aquosa e orgânica, respectivamente [49,50].

A técnica de extração por solventes de níquel e cobalto de licores de minérios lateríticos tem sido desenvolvida extraindo o cobalto da solução aquosa pelo contato com uma fase orgânica. Assim, a fase orgânica ou extrato é carregada com cobalto,

enquanto o níquel permanece na fase aquosa ou refinado. O processo de extração por solventes é basicamente feito em duas partes: extração e re-extração. Na etapa de extração o licor sulfúrico proveniente da etapa de lixiviação é misturado com uma fase orgânica composta por um extratante e um diluente. O cobalto é extraído do licor para a fase orgânica, enquanto o níquel é mantido na fase aquosa. A separação das fases é feita pela ação da gravidade, já que as fases possuem densidades diferentes e são imiscíveis. A fase aquosa segue para tratamento a fim de recuperar o níquel na forma metálica. Logo após a etapa de extração, é feita a etapa de re-extração, na qual a fase orgânica carregada com cobalto é colocada em contato com uma solução ácida com baixo teor de cobalto. Após o contato, a solução aquosa contendo cobalto é enviada para etapa de eletrorrecuperação e a fase orgânica é recirculada no processo [51].

O processamento de minérios lateríticos de níquel pode gerar vários licores, os quais podem ser purificados por meio da técnica de extração por solventes. Esses licores contendo níquel e cobalto são gerados na fase de precipitação de sulfetos mistos, na fase de precipitação de hidróxidos mistos ou na etapa de lixiviação [32].

A extração por solventes tem sido amplamente adotada como estágio de purificação de soluções de lixiviação derivadas de minérios de níquel laterítico. Por exemplo, o projeto Murrin usa o extratante Cyanex 272 para separar seletivamente o cobalto e o níquel do sulfeto misto. No processo, o zinco é extraído da solução e, em seguida o cobalto é extraído em um valor de pH maior. Finalmente, o níquel e o cobalto são recuperados pela técnica de redução por hidrogênio. O fluxograma de processamento usado no processo de Murrin Murrin é mostrado na Figura 9 [52].

Extratantes ácidos

Os extratantes mais utilizados para separar o níquel do cobalto apresentam átomos de fósforo em sua estrutura química e são conhecidos como extratantes fosfínicos. As Equações 30 e 31 descrevem a extração de ambos os metais [53].

Equação 30

A é o extratante orgânico

A seletividade de um extratante para extrair um metal depende da capacidade que esse possui para formar uma ligação química de substituição com o metal. Quando a ligação é estabelecida, o metal é extraído da fase aquosa para a fase orgânica na forma de um complexo metálico. Assim, a ordem de extração dos metais depende do tipo de extratante que é usado [54]. Por exemplo, Sole e Hiskey (1992) estudaram a separação de metais de uma solução contendo cobre, níquel, zinco, ferro e cobalto utilizando os extratantes Cyanex 301 e Cyanex 302. Ao finalizar o estudo, determinaram que a ordem de extração dos metais para o extratante Cyanex 301 foi: $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{3+} > Co^{2+} \sim Ni^{2+}$; e para o Cyanex 302 foi: $Cu^{2+} > Fe^{3+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ [53]. Já Flett (2005) estudou a separação por solventes do níquel e do cobalto de licores sulfúricos utilizando os extratantes D2EHPA, PC-88 e Cyanex 272. A ordem de extração encontrada para o D2EHPA foi: $Fe^{3+} > Zn^{2+} > Ca^{2+} > Cu^{2+} > Mg^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$; para o PC-88A: $Fe^{3+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ca^{2+} > Co^{2+} > Mg^{2+} > Ni^{2+}$ e para o Cyanex 272: $Fe^{3+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+}$ [54]. Preston (1985) pesquisou a separação de vários cátions metálicos usando o extratante Versatic 10. Ao final do estudo, foi reportado que a ordem de separação foi $Fe^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} \sim Mn^{2+} \sim Fe^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ [55].

Os extratantes à base de fósforo foram descobertos na década de 1970 e sua síntese é descrita pelas Equações 32 e 33. Porém, foi somente na década de 1980 que o extratante Cyanex 272 foi produzido. Esse extratante possui a capacidade de extrair seletivamente o cobalto, em pH entre 4 e 5, de uma solução contendo níquel. Assim, o Cyanex 272 começou a ser usado industrialmente no ano 1990 para separar o cobalto do níquel [56,54].

Na década de 1980, foram desenvolvidos vários estudos para aprimorar a extração por solventes de cobalto de soluções aquosas [57,58,59]. Os extratantes usados nos estudos foram o D2EHPA (ácido fosfórico di (2-etilhexil)), PC-88A ou lonquest 801 (ácido fosfônico 2-etilhexil mono-2-etilhexil éster) e Cyanex 272 (ácido fosfínico bis(2,4,4-trimetilpentil)). Os estudos reportaram que a seletividade dos extratantes pelo cobalto aumenta na seguinte ordem ácido fosfórico < ácido fosfônico < ácido fosfínico. Dessa forma, o D2EHPA apresentou a menor seletividade dos três extratantes para extrair o cobalto do níquel, sendo que o coeficiente de seletividade foi o menor dos três ($S_{Co/Ni}=14$). Neste caso, uma etapa de pré-concentração poderia ser necessária para aumentar a relação cobalto níquel na solução aquosa. Já a seletividade do extratante PC-88A para extrair o cobalto do níquel foi maior do que a do D2EHPA ($S_{Co/Ni}=280$). Contudo, tanto o D2EHPA quanto o PC-88A são deteriorados progressivamente já que estes coextraem cálcio, o qual forma precipitados na fase orgânica. Entretanto, o Cyanex 272 apresentou a maior seletividade dos três extratantes para extrair o cobalto, sendo que o coeficiente de seletividade ($S_{Co/Ni}$) foi de 7000. Além disso, o Cyanex 272 tem a capacidade de não extrair o cálcio e é quimicamente mais estável em relação à degradação oxidativa pelo cobalto. Dessa forma, o Cyanex 272 é o extratante mais utilizado na indústria de níquel [57,58,59].

Atualmente, aproximadamente 40% do cobalto produzido no mundo utiliza como extratante o Cyanex 272 [59,60]. A principal diferença entre os extratantes a base de fósforo é a ligação do radical hidrocarboneto (R) com o átomo de fósforo (Tabela 1). O Cyanex 272 é um ácido fosfínico no qual os dois radicais de hidrocarbonetos estão ligados no átomo de fósforo (R-P-R). Além das características estruturais, a seletividade do Cyanex 272 pelo cobalto também pode ser explicada pela característica hidrofóbica do complexo orgânico formado com o cobalto [59,61].

Tabela 1. Extratantes ácidos utilizados para separar seletivamente o níquel do cobalto.

Nome comercial	Nome químico	Estrutura	Massa molecular	Densidade (kg/m ³)	pH ₅₀ para o Co	pH ₅₀ para o Ni	Referência bibliográfica
Cyanex 301	ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico		322	950	1,3	2,4	[62]
Cyanex 302	ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) monotiofosfínico		306	930	4,0	6,6	[62]
Cyanex 272	Ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfínico		290	910	5,3	7,0	[62]
D2EHPA	Ácido di(2-etilhexil) fosfórico		322.4	960	3,7	4,1	[57,63]
PC-88A	Ácido 2-etilhexil 2-etilhexil fosfónico		306	946	3,9	5,1	[57,64]
Versatic 10	Ácido Neo-decanoico		172	910	6,5	6,3	[55,65]

Sistemas sinérgicos de extração por solventes

Atualmente, o desenvolvimento de novos extratantes para separar seletivamente o níquel e o cobalto é um desafio para a indústria do níquel. O desenvolvimento e a

comercialização de novos extratantes é custoso e representa risco de investimento. Vários estudos tem investigado a combinação de extratantes com o intuito de aumentar a extração de metais, obtendo-se um efeito sinérgico [66,67,68,69]. Os sistemas sinérgicos podem ser divididos em quatro tipos: i) ácidos carboxílicos-hidroximas, ii) ácidos organofosforados – hidroximas, iii) ácidos sulfônicos – N-donantes sinérgicos e iv) extratantes ácidos – piridinocarboxilatos ou alquil piridina. No entanto, os sistemas que usam ácidos carboxílicos são os mais utilizados [66].

Preston and Duprez (2000) desenvolveram um sistema sinérgico para separar o níquel de um licor sulfúrico contendo cálcio [67]. O licor tinha na sua composição 5g/L Ni; 5g/L Mg; 2g/L Mn; 0,5g/L Co; 0,5g/L Ca; 0,1g/L Cu e 0,1g/L Zn. A mistura de extratantes usada foi composta por 0,5M do ácido Versatic 10 e 0,5M 4-(5-nonyl)piridina dissolvidos com um diluente alifático. O estudo mostrou um efeito sinérgico para extrair o níquel com um aumento na porcentagem de extração de 0% para 50% em pH 4,2. Além disso, foi observado um efeito antagônico na extração do cálcio, uma vez que a porcentagem de extração diminuiu de 50% para 2% em pH 7,3. A ordem de extração do sistema sinérgico foi $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ [67].

Em estudo realizado por Cheng et al.(2016) foram analisadas varias misturas de extratantes com o intuito de recuperar seletivamente o níquel e o cobalto de licores sulfúricos. O primeiro sistema foi uma combinação dos extratantes Versatic 10 e Acorga CLX50. O sistema exibiu um efeito sinérgico sobre o níquel e um efeito antagônico sobre o cálcio quando foi utilizada a concentração de 10% v/v de Acorga CLX50. Com esta mistura a porcentagem de extração de níquel aumentou de 63,3% para 97,4% enquanto a extração do cálcio diminuiu de 3,5% para 3,0%. O segundo sistema sinérgico estudado foi uma combinação do Versatic 10 e do decil-4-piridina-carboxilato (4PC). Nesse caso, a separação de níquel e cobalto da solução aquosa aumentou pela adição de 10% de 4PC ao Versatic 10. O terceiro sistema foi formado pela mistura do Versatic 10 e do LIX63. A mistura de extratantes apresentou um efeito sinérgico sobre o cobalto em pH 4,6. A porcentagem de extração para este metal aumentou de 4% para 99% [68].

A Tabela 2 apresenta alguns sistemas sinérgicos de extração por solventes utilizados na separação de níquel e cobalto de licores sulfúricos

Tabela 2. Sistemas sinérgicos utilizados para separa e purificar licores sulfúricos provenientes de minérios lateríticos de níquel

Sistema sinérgico	Objetivo	Referência bibliográfica
Versatic 10 e 4-(5-nonil) piridina	Separar níquel do cálcio	[67]
Versatic 10 e Acorga CLX50	Separar níquel do cálcio	[68]
Versatic 10 e 4PC	Separar níquel e cobalto do manganês	[68]
Versatic 10 e LIX63	Separar níquel e cobalto do manganês, magnésio, e cálcio	[68]
Versatic 10, LIX 63, e TBP	Separar níquel e cobalto do manganês, magnésio, e cálcio	[68]
Cyanex272 e LIX 84	Separar o ferro, zinco, e cobre do níquel e cobalto	[66]

Embora os sistemas sinérgicos de extração de solventes tenham sido estudados por vários anos, sua aplicação em escala industrial ainda não foi desenvolvida. Isso se deve ao fato de que alguns parâmetros físicos e químicos necessitam ser aprimorados e entendidos, como por exemplo:

- estabilidade química,
- especiação dos complexos metálicos orgânicos,
- identificação dos mecanismos cinéticos de extração.

O desenvolvimento futuro inclui a purificação de soluções de cobalto por extração de níquel e a separação de níquel e cobalto de soluções de lixiviação concentradas com ferro e alumínio [66].

3.4.3. Resinas de troca iônica

A troca iônica pode ser definida como uma reação estequiométrica reversível que envolve a troca de íons a partir de uma solução aquosa (solução com eletrólitos) com íons de grupos funcionais contidos numa matriz sólida. Os íons removidos da

solução aquosa são substituídos por quantidades equivalentes de outros íons de mesma carga presentes na resina sólida [70].

Na Equação 34, pode ser observado o mecanismo de troca catiônica de uma resina R, na qual os cátions Y^+ são trocados por cátions metálicos (B^+) provenientes do licor de lixiviação. Já a Equação 35 apresenta o mecanismo de troca aniônica de uma resina R, na qual os íons X^- são trocados por ânions (A^-) provenientes do licor de lixiviação [71].

A troca iônica é fundamentalmente um fenômeno de interface, que envolve o contato, deslocamento e liberação do íon móvel. Assim, uma resina de troca catiônica possui íons móveis com carga positiva, enquanto uma resina aniônica possui íons móveis com carga negativa [71].

O comportamento das resinas de troca iônica pode ser representado por uma esponja. No modelo da esponja, a matriz é representada pela esponja, ao passo que os poros da esponja representam os sítios onde se encontram localizados os íons móveis. Por conseguinte, quando a esponja é submersa no licor, os íons dos poros são liberados e passam a formar parte da solução, enquanto os metais do licor são capturados dentro dos poros da esponja [72].

A adsorção de um metal numa resina pode ser quantificada por meio da capacidade de troca da resina (Equação 36) e pela porcentagem de íons removidos da solução (Equação 37).

$$Q = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad \text{Equação 36}$$

$$\%R = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad \text{Equação 37}$$

Nas equações 36 e 37, C_i é a concentração inicial de cátion metálico, e C_e é a concentração de cátion metálico em equilíbrio, m é a massa de resina (mg) e V é o volume da solução (L).

Componentes das resinas de troca iônica

As resinas de troca iônica são constituídas principalmente por uma matriz e um grupo funcional. A matriz pode ser feita de um material inorgânico, porém o mais comum é que seja feita de um polímero, o qual é produzido na forma de pérola com tamanho entre (0,5-2mm) [70,72]. As principais características de uma matriz ideal são [72]:

- sua estrutura deve ser hidrofílica, de forma regular e reproduzível,
- deve possuir uma capacidade de troca do íon de interesse que possa ser controlada,
- deve ser quimicamente estável,
- deve ser fisicamente estável (resistência mecânica e resistência ao atrito),
- deve ter estabilidade térmica,
- o tamanho e a superfície da partícula devem ser consistentes e compatíveis com os requerimentos hidráulicos do projeto em escala industrial,
- deve ser compatível tanto com grupos funcionais catiônicos, como aniônicos [72].

O copolímero poliestireno-divinil benzeno (Figura 10) é comumente usado como matriz nas resinas de troca iônica. Quando o estireno e o divinilbenzeno são usados unicamente na preparação das resinas, o resultado é uma resina tipo gel (resina microporosa), mas quando um material inerte, como o tolueno, é adicionado durante o processo de polimerização e evaporado após a formação das pérolas, uma resina macroporosa é produzida. A macroporosidade nas resinas favorece a cinética da reação de troca iônica [73].

Figura 10. Formação do copolímero estireno-divinilbenzeno [73].

O grupo funcional é o segundo componente da resina de troca iônica, o qual, dependendo da sua natureza química, pode ser classificado em:

- Resina catiônica de ácido forte e de ácido fraco: neste tipo de resinas a troca catiônica é feita usando-se ácidos fortes ou ácidos fracos. Por exemplo, em pH baixos ($\text{pH} < 4$) as resinas do tipo ácido forte que contém o grupo funcional HSO^{-3} conseguem extrair facilmente cátions, enquanto as resinas do tipo ácido fraco, com grupo funcional $-\text{CO}_2\text{H}$, conseguem extrair os cátions em pH maior que 4 e são mais seletivas que as com grupo funcional HSO^{-3} [72,73].
- Resina aniônica de base forte e de base fraca: este tipo de resinas contem como grupo funcional aminas ou seus derivados. As resinas do tipo base forte extraem ânions em todo o intervalo de pH (0-14). As resinas aniônica do tipo base fraca são mais seletivas do que as do tipo base forte, sendo os ânions típicos $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ e $-\text{NR}_2$ [71,73]
- Resina quelante: neste tipo de resina os íons bivalentes ou trivalentes em solução se ligam à resina por duas ou três ligações covalentes, respectivamente. Os principais átomos de coordenação presentes nas cadeias principais ou secundárias das resinas quelantes são: P, N, O e S na forma dos grupos funcionais: ácido iminodiacético, ácido aminofosfórico, amidoxima e tiol. A Figura 11 apresenta as interações entre um íon metálico e o grupo funcional (a) ácido iminodiacético e (b) o ácido bis-(2-etil-hexil) fosfórico contidos numa resina quelante [70,74].

Figura 11. Mecanismo de reação de um íon metálico com uma resina funcionalizada com o grupo funcional (a) ácido iminodiacético e (b) com o ácido bis-(2-etil-hexil) fosfórico [70].

A ordem de preferência de extração de um cátion metálico por uma resina iminodiacética é a seguinte [72]:

- Cátion monovalente: $Ag > Li > Na > K > Rb > Cs$
- Cátion bivalente: $Hg > U(VI) > Cu > Pb > Ni > Cd \approx Zn > Co > Fe > Mn > Ca > Mg > Ba > Sr$.
- Cátion trivalente: $Cr > In > Fe > Ce > Al > La$

Modelamento cinético na adsorção de metais em resinas

A cinética química permite explicar a natureza e a velocidade das reações químicas envolvidas na adsorção, e, portanto a determinação das constantes cinéticas permite entender a adsorção envolvida no processo [75].

A natureza do processo de adsorção depende principalmente das características físicas e químicas do adsorvente como também das condições do sistema e do

adsorvato. Além disso, estes modelos matemáticos permitem determinar o tipo de adsorção das resinas, sendo que esta pode ser de natureza física ou química dependendo das interações entre o adsorvente e o adsorvato [76]. A Tabela 3 apresenta alguns modelos cinéticos de adsorção de metais(Equações 7-11).

Tabela 3. Modelos cinéticos de adsorção [77,78].

Modelo cinético	Expressão não linear	Expressão linear	Equação
Lagergreen pseudo-primeira ordem	$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t)$	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t$	Equação 38
Pseudo-segunda ordem tipo 1	$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2$	$\frac{t}{Q_t} = \left(\frac{1}{k_2 Q_e^2}\right) + \frac{1}{Q_e}(t)$	Equação 39
Pseudo-segunda ordem tipo 2	$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2$	$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} + \left(\frac{1}{k_2 Q_e^2}\right)\left(\frac{1}{t}\right)$	Equação 40
Pseudo-segunda ordem tipo 3	$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2$	$\frac{1}{t} = \frac{k_2 Q_e^2}{Q_t} - \left(\frac{k_2 Q_e^2}{Q_e}\right)$	Equação 41
Pseudo-segunda ordem tipo 4	$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2$	$\frac{Q_t}{t} = k_2 Q_e^2 - \frac{k_2 Q_e^2}{Q_e}(Q_t)$	Equação 42

Q_e é a capacidade experimental da resina para adsorver o metal (mg/g), Q_t a capacidade teórica da resina para adsorver o metal, a qual é calculada por meio do modelo matemático (mg/g), t é o tempo (min), k_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}) e k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g/mg}\cdot\text{min}$) utilizada para determinar a velocidade de adsorção (h) dos metais na resina por meio da Equação 43.

$$h = k_2 Q_t^2 \quad \text{Equação 43}$$

O modelo matemático de pseudo-primeira ordem considera que a adsorção depende principalmente da capacidade que possui o sólido de adsorver o adsorvato

de uma solução. O modelo também assume que a velocidade de adsorção depende do número de sítios ativos que a resina possui [79,80]. Já o modelo de pseudo-segunda ordem considera que o processo de adsorção é o resultado de uma interação química, na qual são envolvidas forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. Além disso, o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser linearizado de várias formas dependendo das condições usadas, assim tem-se diferentes tipos de equações linearizadas, porém a equação não linear é a mesma para todas elas [80,81].

Modelagem do processo de adsorção no equilíbrio

As isotermas de equilíbrio de adsorção permitem descrever a relação entre o metal adsorvido na resina e a concentração na fase aquosa do mesmo metal quando o equilíbrio é atingido e as condições do meio (temperatura, pH, força iônica, etc.) são constantes. Os modelos de Langmuir e Freundlich são os modelos de adsorção mais conhecidos e são apresentados na Tabela 4 (Equações 44 e 45).

Tabela 4. Isotermas de adsorção utilizadas no presente estudo [82,83]

Modelo de adsorção	Expressão não linear	Expressão linear	Equação
Equilíbrio de Langmuir	$Q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0}$	Equação 44
Equilíbrio de Freundlich	$Q_e = k_f C_e^{1/n}$	$\log(Q_e) = \log(k_f) + \frac{1}{n} \log(C_e)$	Equação 45

C_e é concentração no equilíbrio do metais na solução, Q_e é a quantidade de metal adsorvida pela resina no equilíbrio (mg de metal/g de resina), Q_0 é a quantidade máxima de adsorção do metal (mg de metal/g de resina), b é a constante de interação metal/resina (L/mg); k_f e n são as constantes de Freundlich que permitem medir a capacidade e intensidade da adsorção, respectivamente.

A isoterma de Langmuir considera que o adsorvente possui um número definido de sítios, sendo que todos estes sítios têm energias equivalentes e que cada sítio pode exclusivamente conter uma molécula de adsorvato. O modelo estima que a adsorção é um fenômeno monocamada, ou seja, que acontece até que todos os sítios do sólido estejam completamente ocupados. Além disso, supõe que as moléculas adsorvidas não têm interação entre elas e nem trocam de sítio [83,84].

O modelo de Langmuir também permite calcular o parâmetro R_L , o qual é conhecido como o fator de separação ou o parâmetro de equilíbrio, calculado por meio da Equação 46.

$$R_L = \frac{1}{1 + bQ_0} \quad \text{Equação 46}$$

Por meio deste parâmetro, é possível definir quando a adsorção acontece. Assim, $R_L > 1$ indica que a adsorção não acontece, já que o adsorvato tem preferência pela fase líquida. Quando o valor de R_L é entre zero e um, a adsorção é favorável, portanto o adsorvato prefere a fase sólida. Valores de R_L iguais a um mostram que a adsorção é linear e quando são iguais a zero significa que a adsorção é irreversível [85].

O modelo de adsorção de Freundlich foi um dos primeiros modelos empíricos que relacionou a quantidade dos íons adsorvida com a sua concentração na solução. O modelo considera que o sólido ou adsorvente é heterogêneo e que seus sítios ativos possuem diferentes energias de adsorção e, portanto, a adsorção se dá na forma de multicamadas.

Para caracterizar os diferentes sítios ativos o modelo considera que a distribuição energética dos sítios é do tipo exponencial, ao contrário do modelo de Langmuir que considera a distribuição da energia como um processo uniforme [86,87].

As constantes de Freundlich k_f e n , obtidas por meio do modelo, permitem estabelecer se a adsorção acontece. Desta forma, quanto maior for o k_f a adsorção terá uma maior tendência a acontecer, quer dizer que o adsorvato apresenta uma

afinidade pelo adsorvente. Além disso, valores de n maiores do indicam um adsorção do tipo favorável [88].

Termodinâmica do processo de adsorção.

A influência da temperatura na adsorção dos metais nas resinas quelantes está associada com vários parâmetros termodinâmicos, como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. A determinação destes parâmetros permite determinar se o processo de adsorção é espontâneo, endotérmico ou exotérmico [70]. Valores negativos da energia livre de Gibbs indicam que a adsorção é favorável e espontânea enquanto valores positivos mostram que a adsorção não é favorável. Entretanto, valores negativos da entalpia indicam processos exotérmicos e, por sua vez, valores positivos mostram que o processo é endotérmico [89]. O cálculo destas variáveis termodinâmicas é feito por meio das Equações 47-48.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad \text{Equação 47}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Equação 48}$$

R é a constante dos gases (8.314 kJ/mol*K), T é a temperatura absoluta, ΔG° é a variação na energia livre de Gibbs padrão, ΔH° a variação na entalpia, ΔS° é a variação na entropia, e K_d é a constante de equilíbrio calculada por meio da Equação 49.

$$K_d = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \frac{V_s}{m_e} \quad \text{Equação 49}$$

Na equação 49, C_i é a concentração inicial do adsorvato na solução (antes do contato com a resina), C_f é a concentração final do adsorvato na solução, V_s é o volume da solução e m_e é a massa da resina ou adsorvente [70].

Logo após calculada a energia livre de Gibbs é possível determinar tanto a entalpia quanto a entropia do sistema, a qual é calculada por meio do levantamento da curva de energia livre de Gibbs em função da temperatura. No caso, a entalpia e a entropia correspondem à interseção e à inclinação da linha reta, respectivamente [90].

Resina de troca iônica na mineração do níquel e do cobalto

Embora a técnica de extração por solventes seja o método de separação mais utilizado para separar seletivamente o níquel e o cobalto em soluções aquosas, a técnica de resinas de troca iônica é outro método de separação que pode ser usado como alternativa para purificar licores obtidos na mineração do níquel e do cobalto.

A técnica de extração por solventes utiliza extratantes que são classificados como reagentes perigosos, pois estes são tóxicos e inflamáveis. No entanto, a técnica de resinas de troca iônica é classificada como uma técnica não perigosa uma vez que não utiliza materiais inflamáveis, tóxicos, corrosivos, radioativos além de não apresentar risco biológico para o meio ambiente. Contudo, as resinas de troca iônica são aplicadas para separar metais em soluções diluídas enquanto a técnica de extração por solventes é utilizada em soluções concentradas [91,92,93].

A técnica de resinas de troca iônica na separação do níquel e do cobalto de licores sulfúricos tem sido estudada utilizando principalmente resinas quelantes que possuem o grupo funcional ácido iminodiacético e o bispirolilamina [94,95,96]. Na Figura 12 pode ser observada a resina quelante Dowex M4195 (grupo funcional bispicolilamina) antes e depois da adsorção do metal.

Figura 12. Adsorção de um cátion metálico na resina quelante Dowex M4195 [97]

Rosato et al. (1984) estudaram a extração do níquel e do cobalto de uma solução sulfúrica usando uma resina quelante (Dowex XFS4195) contendo picolilamina como grupo funcional. A resina quelante Dowex XFS4195 foi colocada em colunas com diâmetro de 25mm e entre 0,6 e 1,5m de altura do leito. A seguir, o pH da solução contendo níquel e cobalto foi ajustado para 2,5. A solução foi continuamente alimentada a partir do topo da coluna e foram coletadas amostras na saída da coluna. Uma vez carregada com os metais, a resina foi eluída com ácido sulfúrico e enxaguada com água. Os parâmetros investigados foram temperatura, vazão da solução e concentração de níquel na solução. O estudo mostrou que a resina Dowex XFS4195 pode adsorver seletivamente o níquel de uma solução sulfúrica contendo cobalto. No entanto, a cinética de adsorção do níquel foi lenta e favorecida pelo aumento de temperatura e da concentração e pela diminuição nas vazões de alimentação da solução. As capacidades máximas de adsorção de níquel e cobalto em pH 2,5 foram de 21,4 e 6,3g/L, respectivamente. A eluição seletiva foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa o cobalto foi eluído com 25 g/L de H_2SO_4 , em seguida, o níquel foi recuperado com 50 g/L de H_2SO_4 [98].

Mendes e Martins (2004) investigaram a adsorção de níquel e cobalto a partir de soluções sintéticas obtidas no processo de lixiviação ácida sob pressão (processo HPAL) de um minério laterítico de níquel. As resinas utilizadas no estudo foram as resinas quelantes Dowex M4195, Amberlite IRC748R, Ionac SR-5R e Purolite S930R. A adsorção de níquel e cobalto foi avaliada em função do pH da solução (0-3), do tempo de contato (1-24h) e da razão Ni/Co na solução (01/10; 01/05 e 01/01). O estudo mostrou que, em pH ácido, a maior adsorção de níquel e cobalto

foi alcançada utilizando a resina Dowex M4195, a qual tem como grupo funcional a bis-picolilamina. Já as resinas Amberlite IRC748R, Ionac SR-5R e Purolite S930R, as quais possuem o ácido iminodiacético como grupos funcionais, apresentaram diferentes capacidades de adsorção entre elas. A adsorção de ambos os metais aumentou com o aumento do pH, no entanto, o níquel foi predominantemente adsorvido sobre o cobalto. A adsorção do níquel foi favorecida pelo aumento da taxa inicial de concentração de níquel/cobalto enquanto a sorção de cobalto foi reduzida. Além disso, a adsorção do cobalto pela resina diminuiu com o aumento do tempo, uma vez que os íons cobalto poderiam ser deslocados pelos íons de níquel devido à sua afinidade com a resina [96].

A adsorção de Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} e Mg^{2+} na resina Amberlite IRC 748 (grupo funcional: ácido iminodiacético) foi estudada por Zainol e Nicol (2009). [95]. Os experimentos de adsorção foram feitos em batelada e foram analisadas variáveis como pH (3-5) e volume de resina (8-60mL). Já a eluição das resinas foi feita com ácido sulfúrico 1M. Segundo Zinol e Nicol a capacidade de adsorção da resina aumentou com o aumento do pH da solução aquosa, sendo que atingiu a adsorção máxima (~ 35g metal/L de resina) em pH 5, tanto para o níquel quanto para o cobalto. Também foi verificado que a adsorção de metais na resina não foi afetada pelo aumento da concentração de metais. Entretanto, a resina exibiu uma preferência para adsorver o níquel e o cobalto sobre o manganês e o magnésio em pH 4,0 e 5,0. Finalmente, a ordem de adsorção dos metais na resina foi a mesma que foi reportada pelo fabricante ($\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$) [95,100].

O licor obtido no processo de lixiviação sob pressão de um minério laterítico de níquel e cobalto foi utilizado para estudar a adsorção de níquel e cobalto pela resina quelante Amberlite IRC748. Esta adsorção foi afetada por parâmetros operacionais como pH, vazão e concentração de metais na solução de alimentação. No estudo, colunas de vidro com diâmetro interno de 4,5 cm e altura de 40 cm foram recheadas com a resina Amberlite IRC 748. O licor foi alimentado no topo da coluna e amostras foram coletadas na parte inferior para construir as curvas de ruptura da resina. Parâmetros como taxa de fluxo (1,7-11VL/h), concentração de níquel (1,5, 1,8, 7,3, 8,4g/L) e pH (2,0-4,0) foram variados na etapa de carregamento da resina para investigar seu efeito na adsorção do metal. Na etapa de eluição, foram feitos ensaios com ácido sulfúrico (7,5%, 10%v/v) e ácido clorídrico (6%, 10% e 15%v/v). Os

resultados mostraram que a resina pode separar seletivamente o níquel do licor sulfúrico. Além disso, ao final do processo pode ser obtida uma solução concentrada de níquel. A separação do níquel foi favorecida pelo aumento do pH e pela diminuição na vazão da alimentação. Por outro lado, a diminuição da concentração do níquel na solução reduz a seletividade, pois outros metais presentes no licor podem competir pelos sítios ativos da resina. Já na etapa de eluição, o níquel foi eluído tanto com ácido clorídrico quanto com ácido sulfúrico. No entanto, a eluição que atingiu a maior concentração de níquel do sistema foi a eluição com 10%v/v de ácido clorídrico, obtendo-se uma solução com 25 vezes mais níquel do que a solução de alimentação [10].

Uma comparação das capacidades máximas de adsorção de níquel e cobalto de soluções sulfúricas para diferentes resinas é mostrada na Tabela 5.

Tabela 5. Capacidade máxima de adsorção de níquel e cobalto de soluções sulfúricas utilizando diferentes resinas.

Nome comercial	Grupo funcional	Capacidade de troca para o Ni	Capacidade de troca para o Co	pH de adsorção	Referência bibliográfica
Dowex XFS 4195	Grupo Picolilamina	21,4g/L	6,3g/L	2,5	[98]
Amberlite IRC748	Grupo iminodiacético	35g/L	35g/L	5,0	[95]
CR-15	Grupo iminodiacético	141 mg/g	106mg/g	4,0	[101]
CR-10	Grupo iminodiacético	158.5mg/g	132mg/g	4,0	[101]
Dowex XFS 4195	Grupo Picolilamina	28mg/mL	22mg/mL	3,0	[102]
Amberlite IRC748	Grupo iminodiacético	117mg/g	-	3,0	[96]
Dowex M 4195	Grupo Bis-picolilamina	94mg/g	-	3,0	[96]
Ionac SR-5	Grupo iminodiacético	7 mg/g	-	3,0	[96]

Um processo para recuperar o níquel de um minério laterítico ou parcialmente oxidado foi desenvolvido e patenteado por Caceres et.al. (2013). Neste processo a técnica de troca iônica foi utilizada para recuperar seletivamente o níquel e o cobalto de um licor sulfúrico. O licor tinha na sua composição níquel, cobalto, cobre, magnésio, manganês, zinco, alumínio e ferro. Inicialmente o pH do licor foi ajustado para 2,0. O cobre foi adsorvido pela resina Dowex M4195 enquanto os outros metais permaneceram na solução. Em seguida, a solução foi circulada em uma nova coluna para adsorver o níquel e o cobalto enquanto as outras impurezas foram mantidas na solução. Finalmente, o níquel e o cobalto foram eluídos da resina com ácido

sulfúrico produzindo uma solução concentrada de níquel e cobalto. Essa solução seguiu para precipitação na forma de hidróxidos [103].

Resina em polpa

O processo de resina em polpa (RIP) permite a recuperação direta de metais a partir de lamas usando resinas de troca iônica. Uma vez carregadas com o metal, as resinas são separadas da lama por meio de peneiramento. Em seguida, as resinas carregadas são transferidas para colunas nas quais são eluídas para recuperar o metal ou metais [104].

A aplicação do processo RIP foi estudada para recuperar o níquel e o cobalto de lodos produzidos na mineração de lateritas de níquel [99,105,106]. As pesquisas têm sido desenvolvidas usando principalmente resinas quelantes com o grupo funcional ácido iminodiacético, uma vez que estas podem adsorver o níquel e o cobalto em pHs ácidos. Além disso, a etapa de eluição pode ser feita com ácidos diluídos [99,105,106].

Zainol e Nicol (2003) estudaram o processo RIP em escala laboratório e em uma planta piloto em contra-corrente. A resina utilizada no processo foi a Amberlite IRC748 enquanto a polpa foi produzida no processo de lixiviação ácida sob pressão de um minério laterítico de níquel. O licor recebeu um pré-tratamento, no qual foi atingida uma densidade de polpa de 35% e o pH foi aumentado para 4,0. A seguir, a polpa e a resina foram contatadas enquanto o pH da lama foi mantido em 4,0 durante todo o processo com adições de carbonato de cálcio. Logo após finalizado o processo RIP, a resina foi peneirada e transferida para uma coluna na qual foi eluída com ácido sulfúrico 1M. Os resultados mostraram que o equilíbrio de adsorção do níquel foi atingido após 4h e a capacidade de troca encontrada foi de 20g de níquel por litro de resina. No caso da planta piloto, as condições ótimas de operação foram determinadas: 80L/h de vazão de polpa, 0,96L/h vazão de resina, concentração de resina de 30g/L, carga de resina inicial de 3,2 L/tanque, 480mL de adição de resina fresca a cada 30 min. Após 10h de contato a porcentagem de extração de níquel foi de aproximadamente 100%, enquanto a recuperação de cobalto foi de 80% após 30h [105].

Um modelo matemático de adsorção de níquel na resina Lewatit TP207 foi desenvolvido por McKevitt e Dreisinger (2012). O modelo experimental foi projetado para aplicações no processo RIP. As concentrações de níquel nos ensaios de carregamento foram de 50, 100, 250, 500, 1000, 2500 e 5000ppm. Cada experimento foi realizado utilizando 500mL de solução a 30°C e 300rpm durante 20h enquanto o pH foi mantido constante em 4,0. O estudo constatou que o carregamento de níquel pode ser descrito por diferentes métodos de adsorção. No entanto, foi observado que os modelos existentes para concentrações entre 50 e 5000ppm não descrevem completamente a adsorção do níquel. Assim foi desenvolvida uma nova correlação que combina a abordagem quadrática de Vermeulen no equilíbrio e o modelo de núcleo decrescente, a qual conseguiu descrever a adsorção do níquel no processo RIP [107,108].

Mendes e Martins (2005) estudaram o processo RIP em contracorrente para recuperar níquel e cobalto com a resina Amberlite IRC748. No estudo, foram avaliados parâmetros como pH (2,0-4,0), tempo de contato (20, 45 e 120min), velocidade de agitação (100, 200 e 40rpm), temperatura (25 e 40°C) e a relação entre a quantidade resina e a quantidade de polpa. O estudo mostrou que a recuperação do níquel aumentou quando o pH e a relação resina/polpa foram aumentados. Entretanto, não foi observado nenhum efeito sobre a adsorção de níquel e cobalto quando os demais parâmetros foram alterados (velocidade de agitação, temperatura e tempo). A capacidade máxima de carregamento da resina (97,6mg Ni/g resina) foi atingida após oito estágios de resina. Enquanto 99,8% de níquel e 99% de cobalto foram adsorvidos após cinco e três estágios em contracorrente, respectivamente [106].

Adsorção de níquel e cobalto nas resinas quelantes iminodiacéticas Amberlite IRC 748, Lewatit TP 207 Lewatit TP208, Purolite S930 e Lewatit TP 207 Monoplus foi pesquisada por Zainol e Nicol (2009). A polpa utilizada no processo foi de aproximadamente 30-35%p/p de sólidos e seu pH foi ajustado pH 4,0 com adições de carbonato de cálcio. O ferro presente na polpa foi precipitado por meio de um processo de oxidação e usando temperatura de 60°C. Embora as resinas estudadas tenham o mesmo grupo funcional, várias diferenças foram encontradas nos ensaios cinéticos de adsorção de níquel. Estas diferenças foram encontradas devido às variações na estrutura da matriz das resinas, à densidade dos grupos funcionais, ao

tamanho das partículas e ao grau de reticulação das resinas. Assim, a resina Lewatit TP 207 Monoplus foi a que apresentou a maior capacidade de carga de níquel (16,2g de Ni/L de resina) das cinco resinas estudadas [99].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente estudo, foi utilizada uma solução sintética (SS) baseada nas concentrações de um licor produzido na mineração de níquel. O licor, fornecido por uma empresa brasileira, é resultado da lixiviação atmosférica com ácido sulfúrico de um minério laterítico.

O trabalho foi dividido em seis partes:

1. Caracterização do licor sulfúrico e das resinas de troca iônica Dowex M4195, Amberlite IRC 748 e Lewatit T207.
2. Avaliação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da troca iônica por meio de ensaios em batelada.
3. Avaliação da adsorção dos metais nas resinas por meio de ensaios contínuos em colunas.
4. Separação do cobre e do níquel usando ensaios contínuos em colunas com a resina Dowex M4195.
5. Avaliação da precipitação do ferro e do alumínio utilizando hidróxido de cálcio.
6. Separação do cobalto com a resina Dowex M4195 usando-se a técnica de resina em polpa.

A Figura 13 apresenta as etapas estudadas no presente estudo.

Figura 13. Diagrama esquemático das etapas estudadas.

4.1. Caracterização

A etapa de caracterização foi dividida em duas partes: i) caracterização do licor sulfúrico e ii) caracterização das resinas.

4.1.1. Caracterização do licor

Inicialmente, foi realizada a caracterização do licor sulfúrico. Esta caracterização foi realizada por meio da análise química que envolve a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX). O

equipamento utilizado foi o espectrômetro Epsilon 3XL da marca Panalytical equipado com um tubo de raios X com anodo de prata, janela de berílio com 50µm de espessura, 135eV de alta resolução, detector diodo de silício com janela de berílio com 8µm de espessura.

Foram usados 11 padrões de referência multi-elementares, de modo que a leitura da concentração de cada metal estivesse dentro da sua respectiva curva de calibração. Na Tabela 6, podem ser observadas as concentrações de cada padrão utilizado na caracterização das soluções.

Tabela 6. Concentrações dos padrões utilizados para construir a curva de calibração no espectrômetro Epsilon 3XL.

Metal	Padrão 1 (ppm)	Padrão 2 (ppm)	Padrão 3 (ppm)	Padrão 4 (ppm)	Padrão 5 (ppm)	Padrão 6 (ppm)	Padrão 7 (ppm)	Padrão 8 (ppm)	Padrão 9 (ppm)	Padrão 10 (ppm)	Padrão 11 (ppm)
Al	106,03	530,14	1060,28	1590,41	2120,55	2650,69	3180,83	3710,97	4241,11	4771,24	5301,38
Co	1,80	8,98	17,95	26,93	35,90	44,88	53,86	62,83	71,81	80,79	89,76
Cu	3,21	16,05	32,10	48,16	64,21	80,26	96,31	112,37	128,42	144,47	160,52
Fe	500,54	2502,71	5005,43	7508,14	10010,86	12513,57	15016,29	17519,00	20021,71	22524,43	25027,14
Mg	188,45	942,27	1884,55	2826,82	3769,09	4711,37	5653,64	6595,91	7538,19	8480,46	9422,73
Mn	8,75	43,75	87,51	131,26	175,01	218,77	262,52	306,28	350,03	393,78	437,54
Ni	58,48	292,42	584,85	877,27	1169,69	1462,11	1754,54	2046,96	2339,38	2631,80	2924,23
Zn	0,57	2,83	5,65	8,48	11,30	14,13	16,96	19,78	22,61	25,43	28,26

4.1.2. Caracterização das resinas quelantes

As resinas comerciais utilizadas foram Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewait monoplus TP207. Com o intuito de determinar a estrutura de cada uma delas, foram feitas análises de espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Já o tamanho das resinas foi estabelecido por meio de análise granulométrica.

Espectroscopia vibracional de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Amostras de aproximadamente 1g de cada resina foram secas em estufa a 60°C durante 24h. Em seguida, foram preparadas pastilhas de resina com brometo de potássio (0,2g de resina +0,5g KBr), que foram analisadas na região espectral de 4000 a 500cm⁻¹ com resolução de 4cm⁻¹.

As análises foram feitas utilizando o espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da marca Bruker, modelo Tensor 27.

Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS)

A morfologia de cada uma das resinas quelantes (Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207) foi analisada em microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS).

As amostras foram previamente secas em estufa a vácuo em temperatura de 60°C durante 1h.

As análises foram feitas em um microscópio eletrônico de bancada da marca Phenom ProX com voltagem de aceleração de 15kV e detector de elétrons retroespalhados. Já as análises qualitativas foram feitas utilizando o espectrômetro acoplado por dispersão de energia de raios X.

Análise granulométrica

Por meio do estudo granulométrico, foi possível conhecer a distribuição do tamanho das resinas. Assim, amostras de aproximadamente 50g das resinas Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207 foram secas em estufa durante 24h a 60°C. Em seguida, as amostras foram passadas por uma sequência de peneiras com aberturas de 125, 250, 500, 600, 850 e 1000µm durante 20min com agitação constante. Posteriormente, o material retido em cada fração foi pesado e as curvas de análise granulométrica construídas.

4.2. Ensaios de troca iônica com resinas quelantes

Foram realizados ensaios de troca iônica com resinas quelantes para estudar o efeito de variáveis como pH, temperatura, vazão e tempo no processo de adsorção e/ou de troca iônica. O estudo foi dividido em três etapas:

- Pré-tratamento das resinas
- Ensaios em batelada
- Ensaios em colunas

4.2.1. Pré-tratamento das resinas de troca iônica

Previamente aos ensaios em batelada e em coluna, foi feita uma etapa de pré-tratamento das resinas para retirar possíveis impurezas remanescentes da fabricação, além de obter como íons trocáveis nas resinas, os íons H^+ . Por conseguinte, o pré-tratamento foi feito em três partes:

- a) Inicialmente, a resina de troca iônica foi colocada em contato com água deionizada durante 2h.
- b) A seguir, as resinas foram filtradas e transferidas para um frasco sob agitação, no qual foi adicionado ácido clorídrico 6M. As resinas junto com o ácido foram agitadas ao longo de 1h e em seguida foram filtradas.
- c) Finalmente, as resinas filtradas e foram agitadas com água deionizada durante 2h.

O procedimento utilizado na etapa de pré-tratamento foi adaptado do desenvolvido pelo Abrão (2014) [109].

4.2.2. Ensaios em batelada

Os ensaios em batelada foram desenvolvidos visando estudar o comportamento dos metais presentes na solução sintética em diferentes valores de: pH, tempo, concentração e temperatura no processo de adsorção e/ou de troca iônica em resinas quelantes.

Após determinadas as concentrações de cada metal presente no licor, foram preparadas 8 soluções sintéticas monoelementares de alumínio, cobre, cobalto, cromo, ferro, magnésio, manganês, níquel e zinco, usando reagentes de pureza analítica dissolvidos em água deionizada. Os reagentes usados foram: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Os experimentos em batelada foram feitos em frascos agitados, nos quais foram colocados em contato 50mL de solução com 1g de resina quelante sólida. Durante todos os ensaios a agitação foi mantida constante em 200rpm por meio do uso de um agitador do tipo *shaker* (Figura 14). Logo após transcorrido o tempo de reação, cada frasco foi retirado do agitador e a resina foi separada da solução sintética por meio de uma filtração simples. Com o intuito de determinar a quantidade dos metais presentes nas soluções sintéticas após os ensaios, o líquido obtido da filtração simples foi caracterizado por meio de análise química que envolve a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (EDX).

Figura 14. Sistema utilizado nos ensaios de troca iônica em batelada. Solução=50mL, resina=1g.

Na Tabela 7 são indicadas as variáveis estudadas nos ensaios com soluções monoelementares. Cabe ressaltar que a variável concentração só foi avaliada para os metais que apresentaram adsorção nas resinas estudadas. Além disso, os valores utilizados foram escolhidos com base na capacidade de adsorção calculada.

Tabela 7. Variáveis avaliadas nos ensaios em batelada de troca iônica usando resinas quelantes para soluções monoelementares de alumínio, cobre, cobalto, cromo, ferro, magnésio, manganês, níquel e zinco.

Resina	pH	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Concentração (ppm)
Dowex M4195	0,5-2,0	0,5-18	20; 30;40;50	Cobre: 80- 2100
				Ferro: 20-800
				Níquel: 20-400
Amberlite IRC748	0,5-2,0	0,5-18	20; 30;40;50	Cobre: 80-800
				Ferro: 100-1500
				Níquel: 20-600
Lewait TP207	0,5-2,0	0,5-18	20; 30;40;50	Cobre: 80-800
				Ferro: 100-1500
				Níquel: 20-600

4.2.3. Ensaios contínuos em colunas

Inicialmente, foi preparada uma solução sintética (SS) baseada na concentração do licor obtido na etapa de caracterização (Tabela 9- página 85). Os parâmetros implementados nos ensaios em colunas foram previamente determinados com base nos resultados dos sistemas em batelada.

A resina utilizada nos ensaios em coluna foi a que mostrou o melhor resultado de capacidade de troca e separação seletiva nos ensaios em batelada.

Previamente aos ensaios, foi feita uma etapa de condicionamento da resina. Assim, as resinas foram condicionadas com ácido sulfúrico com pH 0,5 ou 1,5 dependendo do pH da solução sintética que iria ser alimentada nas colunas.

Os ensaios contínuos foram conduzidos em colunas de vidro encamisadas com diâmetro interno de 1cm. A altura do leito utilizada foi 30cm, resultando em um volume de resina de 23,6mL. A alimentação da solução sintética (SS) nas colunas foi feita no topo da coluna por meio do uso de uma bomba peristáltica da marca Watson and Marlow, modelo 323S/MC4. Com o intuito de manter constante a temperatura durante os ensaios, foi circulada água nas camisas de cada coluna, sendo que foi utilizado um banho termostático para evitar variações de temperatura que foi mantida a 20°C em todos os testes. A Figura 15 apresenta a montagem experimental utilizada nos ensaios contínuos em coluna.

Figura 15. Montagem esquemática dos experimentos de adsorção nas resinas.

4.3. Separação seletiva do cobre e do níquel

As etapas de separação do cobre e do níquel foram conduzidas em colunas de vidro encamisadas com diâmetro interno de 1cm.

No sistema de separação do cobre e do níquel, a solução sintética foi passada em fluxo descendente por uma primeira coluna com auxílio de uma bomba peristáltica, com o intuito de extrair o cobre. A seguir o fluxo de saída da primeira coluna foi utilizado para alimentar uma segunda coluna, para retirar o níquel. Finalmente, esta solução seguiu para tratamento usando-se a técnica de resina em polpa a fim de separar o cobalto.

4.3.1. Separação seletiva do cobre

A separação do cobre foi feita em duas etapas: uma etapa de carregamento e uma de eluição.

Carregamento

A etapa de carregamento do cobre da solução sintética (SS) foi feita por meio de ensaios contínuos em coluna recheada com a resina Dowex M4195. Previamente à separação, a resina foi submetida a pré-tratamento e condicionamento, tal como descrito nos itens 4.2.1 e 4.2.3, respectivamente. O pH da solução de condicionamento foi igual ao da solução sintética.

Inicialmente a solução sintética SS (pH=0,5) foi alimentada no topo da coluna e percolada através da resina. A vazão de alimentação da SS foi mantida constante em 2,5 volumes de leito por hora (VL/h) por meio do uso de uma bomba peristáltica. A temperatura permaneceu constante em 20°C devido à circulação de água refrigerada pela camisa da coluna.

Após iniciado o ensaio, foram coletadas aliquotas na saída da coluna (SSC1) até atingir 25volumes de leito (VL). A concentração das amostras coletadas durante o ensaio e da solução após os 25VL e foi determinada por meio da técnica de análise química espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX). Esta solução (SSC1) foi reservada a fim de realizar a separação do níquel na seguinte coluna de troca iônica.

Eluição

Posteriormente aos ensaios de carregamento, foi feita a etapa de eluição da resina Dowex M4195. Assim, visando à recuperação seletiva do cobre, a resina Dowex M4195 foi eluída em duas etapas. A primeira etapa foi feita com ácido sulfúrico 1M a fim de remover metais diferentes do cobre. A segunda etapa foi feita com hidróxido de amônia 4M, como intuito de recuperar seletivamente o cobre dos

demais metais. Ambas eluições foram feitas a temperatura de 20°C. A vazão de circulação da coluna foi variada entre 1,5 e 2,5 volumes de leito por hora (VL/h).

4.3.2. Separação seletiva do níquel

A separação do níquel foi feita a partir da solução obtida após carregamento da resina Dowex M4195 com cobre (solução SSC1). Porém, o pH da solução foi ajustado para 1,5 com adição de hidróxido de sódio 1M.

Da mesma forma que a separação do cobre, a recuperação do níquel foi efetuada em duas etapas: uma etapa de carregamento e uma de eluição. Além disso, a separação do níquel foi efetuada em uma segunda coluna de vidro encamisada.

Carregamento

Inicialmente, foi feita uma etapa de pré-tratamento da resina seguida por uma fase de condicionamento. Os procedimentos utilizados foram os mesmos descritos no item 4.2.1 para o pré-tratamento e no 4.2.3, para o acondicionamento. O pH do ácido sulfúrico utilizado para acondicionar a resina foi de 1,5, já que a adsorção do níquel é favorecida neste valor de pH.

Logo após da etapa de pré-tratamento e condicionamento da resina, a solução SSC1 com pH 1,5 foi alimentada na parte superior da coluna a uma vazão de 1,0VL/h usando-se uma bomba peristáltica. A solução de saída da coluna (SSC2) foi coletada e reservada para realizar a separação do cobalto. As concentrações dos metais presentes na solução foram determinadas usando-se a técnica de análise química por espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX).

Eluição

Com o intuito de separar o níquel dos demais metais em solução, a resina Dowex M4195 foi eluída seletivamente em duas etapas. A primeira etapa foi feita com ácido sulfúrico 0,05M a fim de remover o ferro presente na resina. A segunda etapa foi feita com ácido sulfúrico 1M para eluir o níquel da resina e obter uma solução concentrada de níquel.

A vazão de circulação das colunas foi mantida constante em 2,0 volumes de leito por hora (VL/h).

4.4. Separação seletiva do cobalto

A separação do cobalto foi feita utilizando-se a técnica de separação de resina em polpa. A solução utilizada foi proveniente dos ensaios de separação do níquel (solução SSC2), enquanto a resina empregada foi a Dowex M4195. Esta resina foi previamente submetida a pré-tratamento utilizando o mesmo procedimento descrito no item 4.2.1 .

A separação do cobalto foi feita em três etapas: i) precipitação seletiva para determinar as variáveis do processo de resina em polpa, ii) carregamento da resina e iii) eluição.

4.4.1. Precipitação seletiva

Foram feitos ensaios de precipitação de metais a fim de determinar as condições de separação do cobalto por meio da técnica de resina em polpa.

Para a realização dos experimentos de precipitação seletiva foi preparada uma solução sintética com as concentrações da solução de saída da coluna 2.

A solução sintética foi preparada diluindo-se sulfatos de cada metal em água deionizada e foi submetida a ensaios de precipitação seletiva com o propósito de retirar o ferro presente na solução sintética. Assim, foi preparada uma solução de hidróxido de cálcio 20% em massa e o pH foi variado entre 1,5 e 5,0 com incremento de 0,5. Com o intuito de precipitar seletivamente o ferro, os ensaios foram realizados em 45, 65 e 85°C, com agitação constante e gotejamento de Ca(OH)_2 na solução aquosa. Durante cada ensaio, foram coletadas alíquotas de 5mL da solução, as quais seguiram para análise química usando a técnica de espectroscopia de absorção atômica (AAS). Esta técnica de caracterização foi realizada por meio de um espectrômetro de absorção serie 280FS da marca Agilent equipado com lâmpada multielementar UltraAA de alta intensidade para análise de Co/Cr/Cu/Fe/Mn/Ni.

Os valores de pH escolhidos para precipitar o ferro foram determinados com o intuito de retirar a menor quantidade do níquel e do cobalto presentes na solução sintética. Segundo Gupta (2006), no pH entre 2,0 e 6,0 o ferro pode ser precipitado na forma de hidróxido sem precipitar os outros metais de interesse presentes na solução [95], a saber, níquel e cobalto. Portanto, os valores de pH avaliados nos experimentos de precipitação foram entre 1,5 e 5,5 com incrementos de 0,5.

Na Figura 16, é apresentado um esquema ilustrativo da montagem experimental utilizada nos ensaios de precipitação.

Figura 16. Montagem experimental utilizada em ambos os ensaios de precipitação e resina em polpa.

4.4.2. Carregamento

Inicialmente, na etapa de carregamento, a solução SSC2 foi aquecida a uma temperatura de 85°C e a agitação foi mantida constante em 400rpm durante todo o ensaio. A seguir foi gotejada uma solução de hidróxido de cálcio 20% em massa, com vazão de 4mL/min, até se atingir o pH de 3,5. Logo após, foram acrescentados 2g da resina Dowex M4195 a cada hora até completar 8h de ensaio. Além disso, antes de cada adição de resina, foram coletadas alíquotas de 5mL, as quais foram filtradas e seguiram para análise química, utilizando a técnica de absorção atômica(AAS).

Depois de finalizado o ensaio, a polpa restante foi filtrada em duas etapas. Na primeira etapa, a resina foi separada da lama utilizando-se uma membrana de nylon de 180µm. Assim, a resina retida na membrana foi enviada para a fase de eluição, enquanto a lama seguiu para a segunda etapa de filtração. Nesta etapa, a solução foi separada da lama por meio de uma filtração simples utilizando-se papel de filtro

quantitativo. A solução obtida após a filtração foi analisada por meio da técnica de absorção atômica.

Esta etapa foi feita utilizando-se uma chapa de aquecimento, um condensador, um termômetro, um agitador mecânico e um pH-metro, como pode ser observado na Figura 16.

Durante o ensaio, foram coletadas alíquotas da solução, as quais seguiram para análise química usando a técnica de espectroscopia de absorção atômica (AAS).

4.4.3. Eluição

Logo após a etapa de carregamento, foi feita a etapa de eluição visando à recuperação do cobalto. Assim, a resina Dowex M4195, carregada com metais, foi colocada em contato durante uma hora com uma solução de ácido sulfúrico 1M. Os ensaios foram feitos em temperatura de 20°C, em béquer de vidro, com agitação mecânica.

Ao final do ensaio a resina foi separada da solução por meio de filtração simples. A solução foi analisada usando-se a técnica de espectroscopia de absorção atômica (AAS).

Na Tabela 8 são apresentados os parâmetros utilizados na separação do cobre o níquel e cobalto da solução sintética.

Tabela 8. Condições utilizadas para separar seletivamente o cobre, o níquel e o cobalto.

Metal separado	Técnica	pH	Vazão	Temperatura	Eluição
Cobre	Resinas de troca iônica em colunas	0,5	2,5VL/h	20°C	i) Fe e Ni eluídos com H ₂ SO ₄ 1M ii) Cu eluído com NH ₄ OH 4M.
Níquel	Resinas de troca iônica em colunas	1,5	1,0VL/h	20°C	i) Fe eluído com H ₂ SO ₄ 0,05M ii) Ni eluído com H ₂ SO ₄ 1M.
Cobalto	Resina em polpa	3,5	-	85°C	Co eluído com H ₂ SO ₄ 1M.

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

O licor utilizado no presente estudo foi fornecido por uma mineradora brasileira. Trata-se de um licor sulfúrico produzido a partir da lixiviação atmosférica de um minério laterítico de níquel. Assim, os ensaios de troca iônica foram realizados utilizando uma solução sintética preparada a partir da caracterização do licor sulfúrico real.

5.1. Caracterização

Esta etapa foi dividida em duas partes: i) caracterização do licor sulfúrico e ii) caracterização das resinas.

5.1.1. Caracterização química do licor sulfúrico

A etapa de caracterização permitiu determinar a composição do licor produzido na lixiviação sulfúrica do minério laterítico de níquel. O licor foi analisado utilizando a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX). Os resultados da análise mostraram que o licor era composto por alumínio, cobre, cobalto, cromo, ferro, magnésio, manganês, níquel e zinco. A Tabela 9 apresenta detalhadamente a composição do licor.

Tabela 9. Composição do licor sulfúrico caracterizado usando a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX).

Metal	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
Concentração (ppm)	4.101,5	78,1	195,2	146,9	18.713,5	7.774,5	397,2	2.434,2	36,7

Devido ao teor de ferro e das impurezas no licor sulfúrico foi possível determinar que o minério lixiviado se tratava de um minério laterítico. Além disso, a lixiviação foi feita por meio da técnica de lixiviação atmosférica.

De acordo com McDonald e Whittington, 2008 a lixiviação atmosférica de minérios lateríticos de níquel gera licores com maior teor de impurezas em comparação com os processo que usam a lixiviação ácida sob pressão. Isto porque no processo de lixiviação sob pressão o alumínio e o ferro são precipitados [4].

5.1.2. Caracterização das resinas quelantes

As resinas comerciais Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit Monoplus TP207 foram caracterizadas com o intuito de se determinar a estrutura, a composição química e o tamanho médio de cada uma delas..

Para tanto, foram feitas análises de espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR,) microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e análise granulométrica.

Espectroscopia vibracional de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas na superfície das resinas comerciais Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207.

A resina Dowex M4195 apresentou diferentes picos relacionados à estrutura da sua matriz e ao seu grupo funcional (Figura 17). O pico localizado no número de onda 3425cm^{-1} corresponde às bandas de vibração N-H e O-H. O pico localizado em 3030cm^{-1} representa as bandas de estiramento $-\text{CH}_2$ e o pico em 2922cm^{-1} representa a ligação $-\text{CH}$ de anéis aromáticos, referentes à matriz polimérica reticulada. Já o pico em 1620cm^{-1} refere-se ao grupo piridina, enquanto o pico observado na região próxima a 1437cm^{-1} corresponde ao grupos metileno – δ_{as} (CH_2). Finalmente, os picos observados em 1110 e 769cm^{-1} representam os grupos $-\text{CN}$ e $-\text{CH}$, respectivamente. Espectro similar foi encontrado por Kołodyńska et al. (2014) ao analisar a resina Dowex M4195 [110]. Assim foi confirmado que o grupo funcional da resina Dowex M4195 é a bispicolilamina e que a sua matriz é conformada pelo polímero reticulado divinilbenzeno (DVB). A Figura 17 (a) e (b) apresentam a estrutura do grupo funcional e o espectro da resina Dowex M4195, respectivamente.

Figura 17. (a) Grupo funcional [111] e (b) espectro infravermelho da resina Dowex M4195.

Da mesma forma que foi feito com a resina Dowex M4195, foram obtidos os espectros infravermelhos das resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207 (Figura 18 (b) e (c)). Ambos os espectros apresentaram picos em regiões próximas, indicando que tanto o grupo funcional quanto a matriz das resinas são similares. O pico em 3430cm^{-1} confirmou a presença dos grupos N-H e O-H nas duas resinas. As bandas de absorção na região próxima a 2900cm^{-1} representam a ligação -CH dos anéis aromáticos das matrizes poliméricas das resinas. Os picos em 1400cm^{-1} representam as ligações $-\text{CH}_2$ adjacentes ao grupo carbonila das resinas. Os picos nas bandas $1630\text{-}1640\text{cm}^{-1}$ correspondem à ligação $-\text{C}=\text{O}$, e os picos em 1320-

1325cm^{-1} são referentes à ligação C-O . Estas duas últimas regiões de absorção são características de ácidos carboxílicos. Desta forma foi confirmado que ambas as resinas possuem como grupo funcional o ácido iminodiacético (Figura 18 (a)), o qual pertence ao grupo de ácidos carboxílicos.

Atia, Donia e Yousif [112] estudaram a remoção de metais de uma solução aquosa usando a resina quelante Amberlite IRC748. No estudo, foi utilizada a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para analisar a resina antes e depois de fixar o grupo funcional na matriz polimérica. O espectro obtido no estudo depois de adicionado o ácido iminodiacético na resina foi similar ao obtido neste trabalho. Assim, pode-se confirmar que a resina Amberlite IRC748 e a Lewatit TP207 possuem como grupo funcional o ácido iminodiacético [112].

Figura 18. (a) Grupo funcional da resina Amberlite IRC748 e Lewatit TP207 [113], (b) espectro infravermelho da resina Amberlite IRC748 e (c) espectro infravermelho da resina Lewatit TP207.

Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS)

Análises de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS) foram realizadas para a resina Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207. As análises por EDS foram feitas em diversos pontos das resinas, algumas imagens são apresentadas na Figura 19.

O objetivo das análises foi visualizar a morfologia, o tamanho do grão e a identificação dos elementos químicos na superfície das resinas.

As três resinas possuem uma geometria esférica com superfície lisa. A resina que apresentou o maior diâmetro foi a Dowex M4195, com aproximadamente 650 μm , seguida pela resina Lewatit TP207 com diâmetro em torno de 610 μm e, finalmente, a resina com diâmetro menor foi a resina Amberlite IRC748, com 378 μm .

(a) **(b)** **(c)**

Figura 19. Imagens de elétrons retro espalhados obtidas por microscopia eletrônica de varredura da resina (a) Dowex M4195, (b) Amberlite IRC748 e (c) Lewatit TP207.

As análises por EDS permitiram determinar os elementos presentes nas resinas antes do contato com o licor. Assim, tal como foi encontrado nas análises de FTIR, foi observada a presença de três principais elementos: nitrogênio, carbono e oxigênio. O carbono é referente principalmente à matriz polimérica, o oxigênio corresponde tanto à matriz quanto ao grupo funcional e, finalmente, o nitrogênio está relacionado ao grupo funcional. O enxofre presente na resina Dowex M4195 e o cloro observado nas resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207 podem ter sido encontrados como produto do processo de sínteses das resinas. A Figura 20 apresenta os espectros EDS para cada uma das resinas estudadas.

Figura 20. Espectro EDS das resinas (a) Dowex M4195, (b) Amberlite IRC748 e (c) Lewatit TP207.

Análise granulométrica

Os ensaios de análise granulométrica foram feitos com o intuito de determinar a distribuição dos tamanhos de grão de cada uma das resinas estudadas e a suas respectivas áreas superficiais.

A Figura 21 apresenta a distribuição granulométrica das resinas Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207.

As resinas Dowex M4195 e Lewatit TP207 apresentaram distribuições granulométricas semelhantes. O maior acúmulo de massa de resina foi observado nos tamanhos de grão $>600\mu\text{m}$ e $>500\mu\text{m}$ para as resinas Dowex M4195 e Lewatit TP207, respectivamente. Já para a resina Amberlite IRC748 cerca de 50% da massa foi acumulada na fração $>500\mu\text{m}$. Desta forma, pôde-se determinar que a resina com menor tamanho de grão em média foi a Amberlite IRC748.

(a)

(b)

(c)

Figura 21. Distribuição granulométrica das resinas (a) Dowex M4195, (b) Amberlite IRC748 e (c) Lewatit TP207.

O tamanho de partícula de um sistema tem relação direta com a sua área superficial. Quanto menor for o tamanho de partícula de um sólido, maior será a sua área superficial por unidade de massa ou volume. A área superficial de um sistema pode ser calculada por meio da área superficial específica (Equação 50), a qual é definida como a razão entre a área superficial e a massa ou volume da partícula [114].

$$S = \frac{A}{m} \quad \text{Equação 50}$$

Onde, $S(\text{m}^2/\text{kg})$ é área específica superficial, m é a massa da partícula e A é área superficial da partícula. Dessa forma, a adsorção é favorecida com a diminuição do tamanho de grão da resina.

A área superficial específica para cada resina foi calculada assumindo como diâmetro das resinas os valores médios encontrados nas análises granulométricas: $600\mu\text{m}$ para a Dowex M4195, $600\mu\text{m}$ para a Lewatit TP207 e $250\mu\text{m}$ para a Amberlite IRC748. Além disso, foi observado, por meio das imagens obtidas no MEV, que as resinas possuíam uma geometria esférica. Deste modo, a área superficial e o volume (V) das resinas foram calculados utilizando as Equação 51 e 52, respectivamente.

$$A = 4\pi r^2 \quad \text{Equação 51}$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad \text{Equação 52}$$

Nas Equação 51 e 52, r é o raio da resina, e na Equação 52, V é o volume da resina.

A densidade para cada resina foi calculada por meio da Equação 53, resultando em 0,95g/mL para a Dowex M4195, 1,70g/mL para a Amberlite IRC748 e 1,10g/mL para a Lewatit TP207.

$$m = \rho V \quad \text{Equação 53}$$

Onde m é a massa da resina e ρ a densidade.

Por conseguinte, substituindo a Equação 52 na Equação 53, tem-se que:

$$m = \rho \frac{4}{3} \pi r^3 \quad \text{Equação 54}$$

Analogamente, substituindo-se a Equação 54 na Equação 50 pode-se determinar a área superficial específica, de acordo com a Equação 55.

$$S = \frac{4\pi r^2}{\rho \frac{4}{3} \pi r^3} = \frac{3}{\rho r} \quad \text{Equação 55}$$

Assim, a área superficial específica para a resina Dowex 4195 foi calculada em 105,3cm²/g. Para a resina Amberlite IRC748 o valor encontrado foi 141,18cm²/g e para a resina Lewatit TP207, 109,09cm²/g. Logo, a resina que possui maior área superficial é a resina Amberlite IRC748 e, portanto, em termos de área superficial esta resina é a que deverá possuir a maior capacidade de adsorção.

5.2. Ensaios em batelada com soluções monoelementares

5.2.1. Avaliação do pH

Inicialmente foram feitos ensaios em batelada a fim de se avaliar o efeito do pH no processo de troca iônica com resinas quelantes. Neste caso, o pH foi variado

entre 0,5 e 2,0, já que o pH inicial do licor sulfúrico era de 0,5 e o pH de precipitação do íon férrico é de 2,0.

Os experimentos foram realizados com as três resinas estudadas (Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207), em temperatura de 20°C, durante 1h e com agitação de 200rpm.

A Figura 22 apresenta os resultados obtidos após os ensaios de variação do pH para as três resinas estudadas.

Tal como pode ser observado na Figura 22 (a), (b) e (c) a adsorção dos metais nas resinas teve um comportamento similar, já que o cobre apresentou as maiores porcentagens de extração em comparação aos demais metais. A resina Dowex M4195 apresentou a maior porcentagem de extração do cobre com 99% em pH 2,0, seguida pela Amberlite IRC748 com 89% em pH 2,0 e por último a resina Lewatit TP207 com 72% também em pH 2,0.

(a)

(b)

(c)

Figura 22. Porcentagem de adsorção de metais em função do pH para as resinas: (a) Dowex M4195; (b) Amberlite IRC748 e (c) Lewatit TP207. Condições dos ensaios: 1g de resina, 60min de contato e temperatura de 20°C e 200rpm.

Além disso, foram calculadas as capacidades de troca para comprovar que o metal extraído preferencialmente pelas três resinas era o cobre. Porém, ao se analisar a capacidade de troca (Q_e) de cada uma das resinas (Figura 23) foi encontrado que o ferro foi o metal extraído em maior quantidade pelas resinas.

Embora a porcentagem de extração tenha indicado que o principal metal retido foi o cobre, a capacidade de troca das resinas mostrou que o ferro foi o metal com maior massa retida pelas resinas. As capacidades de troca calculadas para o ferro, em pH 2,0, foram 142,42 mg de ferro/g resina, 55,7 mg de ferro/g resina e 41,0 mg de ferro/g resina para a resina Dowex M4195, Lewatit TP207 e a Amberlite IRC748, respectivamente.

Segundo o fabricante a seletividade para a resina Dowex M4195 segue a seguinte ordem de adsorção: $\text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Fe}^{+3} > \text{Zn}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Fe}^{+2}$. Portanto, esperava-se obter uma extração seletiva do cobre frente ao ferro [115]. O fato de o ferro ter apresentado a maior massa adsorvida por unidade de massa da resina, principalmente pela resina Dowex M4195, pode ter sido ocasionado pela diferença de concentrações entre o ferro e cobre, pois a concentração de ferro no licor é aproximadamente 127 vezes maior do que a do cobre. Assim, a resina adsorveu o metal presente em maior quantidade na solução aquosa, independente da sua seletividade.

(a)

(b)

(c)

Figura 23. Capacidade de adsorção de metais em função do pH para as resinas: (a) Dowex M4195; (b) Amberlite IRC748, e (c) Lewatit TP207 ; Condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; 60min e 200rpm. Q_e é capacidade de troca da resina.

As resinas Amberlite IRC748 e a Lewatit TP207 possuem a mesma ordem de remoção de metais ($\text{Fe}^{+3} > \text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Fe}^{+2} > \text{Mn}^{+2} > \text{Mg}^{+2}$), devido ao fato de ambas possuírem como grupo funcional o ácido iminodiacético. Assim, a preferência de extração do ferro na presença dos demais era prevista para estas duas resinas [116,117].

O pH no qual a resina Dowex M4195 resultou ser mais seletiva para o cobre frente aos demais metais foi o pH igual a 0,5. Já para as resinas Amberlite IRC748 e a Lewatit TP207 foi escolhido o pH 1,5 como pH de trabalho, uma vez que quando o pH da solução aumenta a porcentagem de extração dos metais também aumenta, porém, a seletividade da resina decresce.

Por conseguinte, os valores de pH usados nas etapas posteriores foram pH igual a 0,5 para a resina Dowex M4195 e pH igual a 1,5 para as resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207.

5.2.2. Avaliação do tempo de contato

Nesta etapa do estudo, foi avaliado o efeito do tempo de contato das resinas com as soluções monoelementares de cada metal. Para tanto, variou-se o tempo entre 0,5h e 18h.

Os experimentos foram realizados a 20°C, com agitação de 200rpm. As soluções utilizadas possuíam composições iguais às do licor original. O pH foi ajustado para 0,5 nos ensaios usando a resina Dowex M4195, para 1,5 nos ensaios com as resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207.

A Figura 24 (a), (b) e (c), apresenta os resultados obtidos após os ensaios de variação do tempo para as três resinas estudadas. De forma análoga ao encontrado na avaliação do pH o cobre apresentou as maiores porcentagens de adsorção quando comparado com os demais metais. A primeira resina a atingir o equilíbrio foi a resina Amberlite IRC748, com a qual, após 1h de reação, obteve-se aproximadamente 80% de extração de cobre. Já a resina Lewatit TP207 alcançou o equilíbrio após cerca de 2h de ensaio, obtendo-se 99% de extração do cobre. A resina Dowex M4195 atingiu o equilíbrio depois de 2,5h de ensaio, alcançando 99% de extração de cobre.

(a)

(b)

(c)

Figura 24. Porcentagem de adsorção de metais (%) versus tempo (h) para as resinas: (a) Dowex M4195, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=0,5; (b) Amberlite IRC748, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=1,5; (c) Lewatit TP207 condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=1,5.

As capacidades de troca de todos os metais também foram calculadas para cada resina. Como pode ser observado na Figura 25 (a), (b) e (c), o ferro foi o principal metal adsorvido pelas três resinas. A resina que apresentou maior capacidade de extração do ferro foi a resina Amberlite IRC748 com aproximadamente 95,54mg de ferro por grama de resina. O segundo lugar na adsorção do ferro foi ocupado pela resina Lewatit TP207, com aproximadamente 55mg de ferro por grama de resina. Finalmente, a resina Dowex M4195 adsorveu, aproximadamente, 16,8mg de ferro por grama de resina. Esta adsorção pode ter sido menor devido a resina não ter preferência pelo ferro. Além disso, o pH dos ensaios usando a resina Dowex M4195 (pH=0,5) foi menor do que o pH dos ensaios com as resinas Amberlite IRC74 e Lewatit TP207 (pH=1,5). Como já havia sido discutido anteriormente, quanto menor o pH menor a capacidade de adsorção da resina.

As capacidades de troca para as três resinas para o cobre foram calculadas após atingido o equilíbrio. A capacidade de troca para a resina Dowex M4195 foi de 7,01mg de Cu/g de resina em pH 0,5, após 18h de ensaio. Já as resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207, ambas em pH 1,5 após 18h de contato, apresentaram capacidades de troca de aproximadamente 7,9 mg de Cu/g de resina e 6,6mg de Cu/g de resina, respectivamente. Assim, a maior capacidade de troca para o cobre foi obtida pela resina Amberlite IRC748, porém esta capacidade foi observada em pH 1,5, no qual a separação não é seletiva. Após analisados os resultados do efeito do tempo de contato, concluiu-se que as posteriores etapas de ensaios em bateladas seriam feitas usando os seguintes tempos de contato: 2,5h para a resina Dowex M4195 e Lewatit TP207, e 1h para a resina Amberlite IRC748. Esses tempos foram definidos com base na Figura 25, por meio da qual se observa que foram os tempos necessários para se atingisse o equilíbrio. Já as capacidades de adsorção do níquel nas resinas foram calculadas como sendo 11,5mg/g; 3,0mg/g e 2,4mg/g para as resinas Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207, respectivamente.

(a)

(b)

(c)

Figura 25. Capacidade de adsorção de metais no equilíbrio versus tempo (h) para as resinas: (a) Dowex M4195, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=0,5; (b) Amberlite IRC748, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=1,5; (c) Lewatit TP207, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=1,5. Q_e refere-se à capacidade de troca de cada resina.

Modelamento cinético

Os resultados obtidos pelos ensaios em batelada com variação do tempo foram usados para determinar o modelo matemático por meio do qual a adsorção nas resinas quelantes é descrita. Com o intuito de determinar as variáveis cinéticas envolvidas no processo de adsorção de metais nas resinas quelantes Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207, os modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem de Lagergren e de pseudo-segunda ordem tipo I-IV foram aplicados aos dados experimentais. A Tabela 3 apresenta tanto a expressão linear quanto a expressão não-linear dos modelos matemáticos usados no presente estudo.

Tabela 10. Modelos cinéticos de adsorção [77,78].

Modelo cinético	Expressão não linear	Expressão linear	Equação
Lagergreen pseudo-primeira ordem	$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t)$	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t$	Equação 56
Pseudo-segunda ordem tipo 1	$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2$	$\frac{t}{Q_t} = \left(\frac{1}{k_2 Q_e^2}\right) + \frac{1}{Q_e}(t)$	Equação 57
Pseudo-segunda ordem tipo 2	$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2$	$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} + \left(\frac{1}{k_2 Q_e^2}\right)\left(\frac{1}{t}\right)$	Equação 58
Pseudo-segunda ordem tipo 3	$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2$	$\frac{1}{t} = \frac{k_2 Q_e^2}{Q_t} - \left(\frac{k_2 Q_e^2}{Q_e}\right)$	Equação 59
Pseudo-segunda ordem tipo 4	$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2$	$\frac{Q_t}{t} = k_2 Q_e^2 - \frac{k_2 Q_e^2}{Q_e}(Q_t)$	Equação 60

Para todos os modelos, foram construídas curvas a fim de confirmar o ajuste dos dados às equações matemáticas, sendo que o seus arranjos devem ser lineares. Assim, além das constantes cinéticas, também foram calculados os coeficientes de determinação (R^2) para cada modelo. Desta forma, determinou-se que a adsorção dos metais seria descrita: i) pelo modelo que apresentasse o coeficiente de determinação mais próximo de 1 e ii) pelo modelo que apresentasse a

capacidade de adsorção teórica (Q_t) mais próxima da capacidade de adsorção experimental (Q_e).

A Figura 26, a Figura 27 e a Figura 28 apresentam os modelos de adsorção de pseudo-primeira ordem de Lagergren e de pseudo-segunda ordem tipos I-IV para as resinas Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207, respectivamente. Os modelos foram aplicados somente para o cobre, o níquel e o ferro, já que não foi observada adsorção dos demais metais presentes no licor. A Tabela 11 apresenta as constantes cinéticas calculadas por meio de cada modelo.

Tabela 11. Parâmetros cinéticos de adsorção do cobre, níquel e ferro nas resinas Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207.

Modelo cinético	Constante	Dowex M4195			Amberlite IRC 748			Lewatit TP207		
		Cu	Fe	Ni	Cu	Fe	Ni	Cu	Fe	Ni
Pseudo-primeira ordem	Qt	1,2	6,2	4,1	1,24	53,12	1,89	3,48	7,97	0,98
	Qe	7,0	16,75	11,47	7,88	95,54	2,99	6,6	55,42	2,42
	k1	$7,2 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$	$7,6 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-3}$
	r2	0,80	0,87	0,96	0,94	0,89	0,94	0,99	0,35	0,84
Pseudo-Segunda ordem tipo I	Qt	7,17	17,2	11,7	7,03	96,70	3,11	6,78	55,49	2,49
	Qe	7,0	16,8	11,5	7,88	95,54	2,99	6,6	55,42	2,42
	k2	$1,2 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$9,1 \times 10^{-3}$
	h	0,60	0,51	0,39	0,50	0,96	0,03	0,23	4,00	0,06
Pseudo-Segunda ordem tipo II	r2	0,999	0,9997	0,9998	0,9999	0,96	0,996	0,9997	0,999	0,999
	Qt	7,18	18,4	11,4	6,82	-1,02	2,67	6,35	6,55	2,29
	Qe	7,0	16,8	11,5	7,88	95,54	2,99	6,6	55,42	2,42
	k2	$1,2 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-2}$	2,0	$5,5 \times 10^{-3}$	$6,8 \times 10^{-3}$	$8,8 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-2}$
Pseudo-Segunda ordem tipo III	h	0,60	0,41	0,48	0,87	2,26	0,04	0,29	3,78	0,09
	r2	0,998	0,96	0,99	0,94	0,89	0,97	0,98	0,98	0,93
	Qt	7,19	18,8	11,4	6,85	79,2	2,72	6,28	56,3	2,24
	Qe	7,0	16,8	11,5	7,88	95,54	2,99	6,6	55,42	2,42
Pseudo-Segunda ordem tipo IV	k2	$1,2 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$6,6 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$
	h	0,60	0,39	0,48	0,82	2,03	0,07	0,29	3,80	0,05
	r2	0,998	0,96	0,99	0,94	0,91	0,97	0,9783	0,9839	0,9282
	Qt	7,21	18,1	11,5	6,87	87,58	2,72	6,33	56,24	2,13
Pseudo-Segunda ordem tipo IV	Qe	7,0	16,8	11,5	7,88	95,54	2,99	6,6	55,42	2,42
	k2	$1,2 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$
	h	0,60	0,42	0,47	0,94	1,59	0,03	0,26	3,16	0,06
	r2	0,996	0,90	0,99	0,92	0,71	0,92	0,9545	0,9685	0,8808

Figura 26. Adsorção de cobre, níquel e ferro na Dowex M4195, modelo matemático de (a) Pseudo-primeira ordem de Lagergren, (b) pseudo-segunda ordem tipo I, (c) pseudo-segunda ordem tipo II, (d) pseudo-segunda ordem tipo III e (e) pseudo-segunda ordem tipo IV

Figura 27. Adsorção do cobre, do níquel e do ferro na Amberlite IRC748, modelo matemático de (a) pseudo-primeira ordem de Lagergren, (b) pseudo-segunda ordem tipo I, (c) pseudo-segunda ordem tipo II, (d) pseudo-segunda ordem tipo III, e (e) pseudo-segunda ordem tipo IV

Figura 28. Adsorção do cobre, do níquel e do ferro na Lewatit TP207 modelo matemático de (a) pseudo-primeira ordem de Lagergren, (b) pseudo-segunda ordem tipo I, (c) pseudo-segunda ordem tipo II, (d) pseudo-segunda ordem tipo III, (e) pseudo-segunda ordem tipo IV.

A Figura 26 (a), a Figura 27 (a) e a Figura 28 (a) foram construídas usando os dados fornecidos pelo modelo linearizado de pseudo-primeira ordem. Assim, o eixo das abcissas exibe os valores de tempo enquanto o eixo das ordenadas exibe os de $\ln(Q_e - Q_t)$. A partir de cada curva, foram calculadas as constantes de velocidade (k_1), os coeficientes de determinação (r^2) e as capacidades teóricas de adsorção do cobre, do níquel e do ferro para cada resina. Como resultados, os coeficientes de determinação (r^2) foram os menores de todos os modelos usados (Tabela 11). Além disso, as capacidades teóricas de adsorção calculadas (Q_t) foram distantes das capacidades experimentais de adsorção (Q_e) obtidas nos experimentos. Portanto, a adsorção dos metais nas resinas Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207, não pode ser descrita pelo modelo de Pseudo-primeira ordem de Lagergren.

Este resultado era esperado, já que o modelo de pseudo-primeira ordem descreve, principalmente, os mecanismos de adsorção física, e as resinas quelantes também envolvem reações químicas no processo de adsorção. Além disso, o modelo de Lagergren é baseado na capacidade de adsorção que possui um sólido e não considera a concentração do adsorbato na solução [118,119].

A Figura 26 (b), a Figura 27 (b) e a Figura 28 (b) representam o modelo cinético de pseudo-segunda ordem tipo I para o Cu, o Ni e o Fe na resina Dowex M4195, na Amberlite IRC748 e na Lewatit TP207. Em cada figura, o eixo das abcissas representa o tempo(t) e o eixo das ordenadas representa a razão t/Q_t . A partir destas figuras foram obtidos a constante de velocidade de Pseudo-segunda ordem (K_2), a velocidade de adsorção (h), os coeficientes de determinação (r^2) e a capacidade teórica de adsorção (Q_t). Como pode ser observado na Tabela 11, as capacidades de adsorção teóricas calculadas por meio do modelo de pseudo-segunda ordem tipo I foram as mais próximas das capacidades experimentais para o Cu, para o Ni e para o Fe nas resinas. Além disso, os coeficientes de determinação (r^2) foram os mais próximos de 1, quando comparados com os demais modelos. Desta forma, foi determinado que o modelo de pseudo-segunda ordem tipo I foi o que descreveu melhor a adsorção do Cu, do Ni e do Fe na resina Dowex M4195, na Amberlite IRC748 e na Lewatit TP207.

Em geral, o processo de adsorção que segue o modelo cinético de pseudo-segunda ordem tipo I é controlado pela quimissorção. No caso, a adsorção acontece como resultado da troca ou compartilhamento de elétrons entre a superfície do adsorvente e a do adsorbato, resultando numa reação química [120,88].

Como pode ser observado na Tabela 11, a adsorção do níquel e do ferro nas resinas Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207 não pôde ser descrita pelos modelos de pseudo-segunda ordem tipo II, III e IV. Esta conclusão foi obtida após calculadas as capacidades de adsorção das resinas e seus respectivos coeficientes de determinação. As capacidades de adsorção obtidas por meio destes modelos foram distantes dos valores experimentais, enquanto os coeficientes de determinação foram menores do que os coeficientes calculados no modelo de pseudo-segunda ordem tipo I.

No caso do cobre, a adsorção foi mais bem descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem tipo I nas três resinas. Porém, as capacidades de adsorção na resina Dowex M4195 calculadas por meio dos quatro modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem foram próximos do valor experimental. Além disso, os coeficientes de determinação também foram próximos de 1 (Tabela 11). Este comportamento permite confirmar que a adsorção para o cobre envolve o processo de quimissorção, já que a resina Dowex M4195 é uma resina que possui afinidade pelo cobre por causa do grupo funcional bispicolilamina.

5.2.3. Avaliação da concentração

A fim de avaliar o efeito da concentração do cobre, do ferro e do níquel nas resinas, foram feitos ensaios variando-se a concentração de cada metal das soluções monoelementares.

Os experimentos foram realizados a 20°C e com agitação magnética fixada em 200rpm. O pH foi ajustado para 0,5 nos ensaios usando as resinas DowexM4195, e para 1,5 nos ensaios utilizando as resinas Amberlite IRC 748 e Lewatit TP 207. Além disso, o tempo de contato das resinas Dowex M4195 e Lewatit TP207 com as

soluções monoelementares foi de 2,5h; enquanto o tempo de contato para a resina Amberlite IRC 748 foi de 1h.

Variou-se a concentração da solução monoelementar de cobre entre 120ppm e 2100ppm para os ensaios usando a resina Dowex M4195, pois esta resina apresentou a maior capacidade de troca para o cobre. No caso da resina Amberlite IRC748 e da resina Lewatit TP207, a concentração de cobre foi variada entre 80ppm e 800ppm.

Na Figura 29 (a), (b) e (c), podem ser observados os resultados obtidos após os ensaios, variando-se a concentração de cobre para as resinas Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207.

Os resultados obtidos mostram que a resina Dowex M4195 atingiu uma capacidade de troca de aproximadamente 50mg de cobre por grama de resina, em pH de 0,5. A resina Amberlite IRC748 e a resina Lewatit TP207 tiveram capacidades de troca de aproximadamente 17mg de cobre por grama de resina em pH 1,5. Ambas as capacidades de troca foram aproximadamente iguais, pois as duas resinas possuem o mesmo grupo funcional.

A resina Dowex M4195 resultou ser a resina com a maior capacidade de troca de cobre das três resinas avaliadas. Este efeito já era esperado, pois esta resina possui como grupo funcional a bis-picolilamina, a qual apresenta seletividade para o cobre frente aos outros metais presentes em solução como, por exemplo, o ferro [115].

(a)

(b)

(c)

Figura 29. Isotherma de adsorção do cobre para as resinas: (a) Dowex M4195, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=0,5; 2,5h ; (b) Amberlite IRC748, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=1,5; 1h, e (c) Lewatit TP207, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=1,5; 2,5h. Q_e e C_e representam a capacidade de troca da resina e a concentração no equilíbrio do metal, respectivamente.

Na avaliação do efeito da concentração de ferro na adsorção do metal nas resinas, os valores utilizados foram entre 100ppm e 1300ppm para as resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207, e entre 40ppm e 800ppm para a Dowex M4195. O intervalo de estudo das resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207 foi maior do que o usado para a resina Dowex M4195, já que as duas primeiras resinas possuem maior capacidade de troca para o ferro quando comparadas com a capacidade de troca da Dowex M4195. A Figura 30 apresenta as isotermas de adsorção do ferro para as resinas Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207.

Como pode ser observado na Figura 30 (b), no equilíbrio, a resina Amberlite IRC748 teve uma capacidade de troca de cerca de 30mg de ferro por grama de resina. A resina Lewatit TP207 atingiu uma capacidade de troca de, aproximadamente, 25mg de ferro por grama de resina (Figura 30 (c)). Ambas foram avaliadas em pH 1,5. A resina Dowex M4195 apresentou a menor capacidade de troca das três resinas analisadas, sendo 1,2mg de ferro por grama de resina (Figura 30 (a)). Portanto, pode se concluir que, das três resinas estudadas, a resina Amberlite IRC748 apresentou a maior capacidade de adsorção de ferro. O resultado confirma que a resina Amberlite IRC748 possui uma maior preferência de adsorção do ferro quando comparada com a resina Dowex M4195. Embora as resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207 possuam o mesmo grupo funcional, a Amberlite IRC748 possui um tamanho de grão menor, o que facilita a adsorção do metal na superfície da resina e, por tanto, a transferência do metal para a fase sólida (resina) aumenta.

(a)

(b)

(c)

Figura 30. Isotherma de adsorção do ferro para as resinas: (a) Dowex M4195, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=0,5; 2,5h ; (b) Amberlite IRC748, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=1,5; 1h, e (c) Lewatit TP207, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=1,5; 2,5h. Q_e e C_e representam a capacidade de troca da resina e a concentração no equilíbrio do metal, respectivamente.

O efeito da concentração do níquel na adsorção de metais foi analisado nos seguintes intervalos: 20-150ppm para a resina Dowex M4195 e 20-500ppm tanto para a Amberlite IRC748, quanto para a Lewatit TP207. Na Figura 31 (a), (b) e (c), podem ser verificadas as capacidades de troca das resinas Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207, frente ao níquel, no equilíbrio. A diferença na concentração das soluções usadas foi devida as capacidades de adsorção encontradas para o níquel em cada resina. Assim, as capacidades de adsorção do níquel nas resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207 foram maiores do que a da Dowex M4195 e, portanto, a concentração das soluções sintéticas para estas duas resinas foi maior.

Verificou-se que a capacidade de adsorção da resina Dowex M4195 foi de aproximadamente 0,5mg de níquel por grama de resina, em pH igual a 0,5. A resina Amberlite IRC748 teve uma capacidade de adsorção de, aproximadamente, 0,45mg de níquel por grama de resina, em pH 1,5, enquanto a Lewatit TP207 alcançou uma capacidade de troca de quase 0,40mg de níquel por grama de resina, também em pH 1,5. Assim, a resina que apresentou a maior capacidade de troca das três resinas usadas foi a resina Dowex M4195, em pH 0,5. Segundo o reportado na literatura, as resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207 apresentam o pH de extração de níquel acima de 3,0. Entretanto, o licor possui 20g/L de íon férrico (Fe^{3+}) e o pH dos ensaios não pode ultrapassar o valor de 2,0 [96,99,106], que é o pH de precipitação do Fe^{3+} . Portanto, é recomendável trabalhar em pH menor do que 2,0.

(a)

(b)

(c)

Figura 31. Isotherma de adsorção do níquel para as resinas: (a) Dowex M4195, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=0,5; 2,5h ; (b) Amberlite IRC748, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=1,5; 1h, e (c) Lewatit TP207, condições de ensaio: 20°C; 1g de resina; pH=1,5; 2,5h. Q_e e C_e representam a capacidade de troca da resina e a concentração no equilíbrio do metal, respectivamente.

Modelagem de adsorção no equilíbrio

A relação entre o metal adsorvido na resina e a concentração na fase aquosa, quando o equilíbrio é atingido e as condições do meio são constantes, pode ser descrita por meio das isotermas de equilíbrio de adsorção [82,83].

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para descrever a adsorção do cobre, do níquel e do ferro nas resinas Dowex M4915, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207.

- ***Isoterma de adsorção de Langmuir***

O modelo de Langmuir foi aplicado aos dados experimentais para as três resinas estudadas.

A avaliação da capacidade de adsorção do cobre, do níquel e do ferro na resina Dowex M4195 foi realizada com as soluções sintéticas monoelementares, em pH 0,5 e variando-se a concentração inicial do cobre entre 100 e 2100ppm, a do níquel entre 21 e 400ppm e a do ferro entre 40 e 800ppm. Estas concentrações foram escolhidas baseadas na capacidade de adsorção nos ensaios prévios de avaliação de pH e temperatura. A Tabela 12 apresenta as constantes de Langmuir do cobre, do níquel e do ferro nas resinas estudadas. Na Figura 32, são apresentadas as isotermas de adsorção dos três metais para a resina Dowex M4195.

Tabela 12. Parâmetros calculados para as isotermas de Langmuir para o cobre, o níquel e o ferro nas resinas Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207

Resina	Metal	Constantes de Langmuir			
		Q_0	b	R_L	R^2
Dowex M4195	Cu	56,62	0,01	0,57	0,99
	Ni	0,68	0,03	0,98	1,00
	Fe	1,46	0,01	0,99	1,00
Amberlite IRC 748	Cu	21,07	0,01	0,80	0,97
	Ni	0,64	0,01	1,00	0,98
	Fe	28,84	0,02	0,70	0,99
Lewatit TP207	Cu	21,94	0,01	0,77	0,98
	Ni	0,58	0,00	1,00	0,92
	Fe	25,47	0,01	0,85	0,96

(a)

(b)

(c)

Figura 32. Isoterma de adsorção ajustadas ao modelo de Langmuir para (a) o cobre, (b) o níquel e (c) o ferro na resina Dowex M4195.

Após traçadas as isotermas de Langmuir para o cobre, para o níquel e para o ferro para a adsorção na resina Dowex M4195, foi observado que os dados experimentais se ajustaram à forma linear do modelo. Desta forma, foi possível calcular as constantes de adsorção do modelo de Langmuir, as quais foram previamente apresentadas na Tabela 12.

De acordo com os dados apresentados na Figura 32 e na Tabela 12 a resina Dowex M4195 apresentou uma capacidade máxima de adsorção de aproximadamente 56,62mg de Cu/g de resina; 0,68mg de Ni/g de resina e 1,46mg de Fe/g de resina, ou seja, a resina apresentou maior afinidade de adsorção para o cobre. Este comportamento foi confirmado por meio do cálculo do fator de separação ou o parâmetro de equilíbrio (R_L), sendo encontrado o valor de 0,58 para o cobre. Como o valor encontrado está entre 0 e 1, a sua adsorção é considerada favorável. Já para o níquel e para o ferro foi encontrado que adsorção é favorecida porem é linear, dado que os valores foram próximos da unidade. Para o níquel o R_L foi 0,98 e para o ferro 0,99.

Além disso, foi observado que os valores do coeficiente de determinação (R^2) para todos os metais foram próximos à unidade, confirmando que os dados de adsorção se ajustaram ao modelo de Langmuir.

A capacidade de adsorção do cobre, do níquel e do ferro pelas resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207 foi avaliada em pH 1,5 usando-se o modelo de Langmuir. Assim, a concentração inicial do cobre foi variada entre 80 e 800ppm, a do níquel, entre 20 e 600ppm e a do ferro, entre 100 e 1500ppm. Estas concentrações foram escolhidas baseadas na capacidade de adsorção obtida nos ensaios prévios de avaliação de pH e temperatura. A adsorção dos metais nestas duas resinas teve um comportamento similar, o qual pode ter sido ocasionado pelo fato de as duas resinas possuírem o mesmo grupo funcional. A Figura 33 apresenta as isotermas de adsorção de Langmuir do cobre do níquel e do ferro tanto para a resina Amberlite IRC748, quanto para a Lewatit TP207. Já as constantes do modelo de Langmuir foram previamente apresentadas na Tabela 12.

(a)

(b)

(c)

Figura 33. Isothermas de adsorção de Langmuir (a) do cobre, (b) do níquel e (c) do ferro para as resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207.

Após traçadas as isothermas de Langmuir linearizadas para o cobre, para o níquel, e para o ferro, para as resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207, verificou-se que os dados experimentais se ajustam ao modelo de Langmuir. Este comportamento foi verificado por meio do cálculo do coeficiente de determinação (R^2), o qual foi maior do que 0,9 para todos os metais em ambas as resinas. Por isso, foi possível calcular as constantes do modelo, que foram apresentadas na Tabela 12.

As capacidades máximas de adsorção calculadas tanto para a resina Amberlite IRC748 quanto para a Lewatit TP207 foram próximas entre si. Assim, a capacidade máxima de adsorção do cobre na resina Amberlite IRC748 foi 21,07mg Cu/g resina enquanto para a resina Lewatit TP207 foi 21,94 mg Cu/g resina. No caso do níquel, as capacidades máximas de adsorção na resina Amberlite IRC748 e na Lewatit TP207 foram 0,64 e 0,58 mg Ni/g de resina, respectivamente. O ferro apresentou a maior diferença máxima entre as capacidades máximas de adsorção das resinas, sendo que para a Amberlite IRC748 o valor foi de 28,84mg Fe/g de resina e para a Lewatit TP207, 25,47mg Fe/g de resina.

O fator R_L permitiu verificar que a adsorção do cobre e do ferro em ambas as resinas foi favorável, já que os valores de R_L (aproximadamente 0,8) se localizaram entre 0 e 1. Entretanto o R_L para o níquel foi 1, o que significa que a adsorção do metal apresenta um comportamento linear.

- ***Isoterma de adsorção de Freundlich***

O modelo de adsorção no equilíbrio de Freundlich foi aplicado aos dados experimentais para adsorção do cobre, do níquel e do ferro nas três resinas estudadas.

Na Figura 34 podem ser observadas as isotermas linearizadas de Freundlich para a adsorção do cobre, do níquel e do ferro na resina Dowex M4195. A avaliação da capacidade de adsorção dos três metais na resina foi feita com soluções sintéticas monoelementares em pH 0,5 e variando-se a concentração inicial do cobre entre 100 e 2100ppm, a do níquel entre 21 e 400ppm e a do ferro entre 40 e 800ppm. A Figura 33 apresenta as isotermas de adsorção do cobre, do níquel e do ferro na resina Dowex M4195.

(a)

(b)

(c)

Figura 34. Isothermas linearizadas de Freundlich para a adsorção a) do cobre, (b) do níquel e (c) do ferro na resina Dowex M4195.

As constantes de Freundlich, calculadas para as três resinas avaliadas são apresentadas na Tabela 13 (página 129). Como pode ser observado os valores de R^2 para a as isotermas de Freundlich (aproximadamente 0,96) para a adsorção dos três metais na resina Dowex M4195 foram menores do que os R^2 (aproximadamente 1,0) da isoterma de Langmuir. Porém, os R^2 calculados para as isotermas de Freundlich foram próximos da unidade. Consequentemente, pode se dizer que o modelo de Freundlich também pode descrever a adsorção dos metais na resina Dowex M4195.

Por conseguinte, foram calculadas as constantes de Freundlich para a adsorção do cobre, do níquel e do ferro na resina Dowex M4195 (Tabela 13, página 129). Os valores de k_f encontrados foram: 4,11 para o cobre; 0,11 para o níquel e 0,10 para o ferro. Assim, constatou-se que o maior k_f calculado para os metais foi o k_f do cobre, o que indica que a adsorção do cobre na resina acontece preferencialmente.

Da mesma forma foram calculados os valores de n para os três metais e foi comprovado novamente que a adsorção do cobre foi a mais favorecida, já que o valor de n para o cobre foi o maior dos três ($n=5,90$ para o cobre, $n=3,31$ para o níquel e $n=2,49$ para o ferro).

As isotermas de Freundlich também foram traçadas para a adsorção do cobre, do níquel e do ferro nas resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207 em pH 1,5 e podem ser observadas na Figura 35. Isotermas linearizadas de Freundlich para a adsorção (a) do cobre, (b) do níquel e (c) do ferro nas resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207

(a)

(b)

(c)

Figura 35. Isotermas linearizadas de Freundlich para a adsorção (a) do cobre, (b) do níquel e (c) do ferro nas resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207

Tal como pode ser observado na Figura 35 os dados experimentais da adsorção do cobre, níquel e ferro foram ajustados pelo modelo de Freundlich, sendo que as constantes R^2 foram próximas de 1 para todos os metais nas duas resinas. Por isso, foram calculadas as constantes de Freundlich para os três metais (Tabela 13).

Tabela 13. Constantes de Freundlich calculadas para a adsorção do cobre, do níquel e do ferro nas resinas Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207.

Resina	Metal	Constantes de Freundlich		
		kf	n	R2
Dowex M4195	Cu	4,11	5,90	0,99
	Ni	0,11	3,31	0,94
	Fe	0,10	2,49	0,96
Amberlite IRC 748	Cu	1,05	2,05	0,99
	Ni	0,01	1,65	0,95
	Fe	2,66	2,80	0,93
Lewatit TP207	Cu	0,92	1,81	1,00
	Ni	0,01	1,35	0,93
	Fe	2,21	2,95	0,98

Similarmente ao encontrado para o modelo de Langmuir, as constantes de adsorção de Freundlich para os três metais foram próximas entre si. Assim, o kf do ferro foi o maior calculado para os três metais nas duas resinas. Esta constante permitiu identificar que, ao contrário do encontrado pelo modelo de Langmuir, o ferro

foi o metal que apresentou uma maior preferência a ser adsorvido por ambas as resinas pelo modelo de Freundlich.

Logo após calculada a constante n para a adsorção dos três metais nas resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207, foi constatado que o valor foi maior do que 1 para a adsorção do ferro. Desta forma, foi constatado que ambas as resinas tem uma preferência pela adsorção do ferro frente aos demais metais segundo este modelo.

Em síntese, a adsorção do cobre, do níquel e do ferro nas resinas Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207 foi descrita tanto pelo modelo de Langmuir quanto pelo modelo de Freundlich. Este fato indicou que a adsorção dos metais aconteceu como resultado da formação de um monocamada ao redor do adsorvente. Além disso, permitiu determinar que a superfície da resina ou adsorvente é heterogênea [121].

Resultado similar foi encontrado por Figueiredo (2014), que estudou a adsorção do manganês na superfície de uma zeólita sintética. No estudo, 0,5g da zeólita foram agitados com 100mL de soluções sintéticas de manganês em concentrações entre 50 e 120ppm. Foram aplicados os métodos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais e foi verificado que a adsorção poderia ser descrita pelos dois modelos [122].

5.2.4. Avaliação da temperatura

O efeito da temperatura na adsorção do cobre, do ferro e do níquel nas resinas Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207 foi estudado no intervalo entre 20 e 50°C.

Os experimentos foram desenvolvidos usando soluções sintéticas monoelementares com concentração dos metais iguais às do licor fornecido, sob agitação de 200rpm. O pH da solução foi ajustado para 0,5 nos ensaios usando a resina Dowex M4195, e para pH 1,5 nos ensaios com as resinas Amberlite IRC 748 e Lewatit TP207. Os tempos de contato das resinas Dowex M4195 e Lewatit TP207

com as soluções monoelementares foi de 2,5h; já o tempo de contato para a resina Amberlite IRC 748 foi de 1h.

Os resultados mostram que o aumento da temperatura ocasionou um aumento da adsorção de níquel e ferro na resina Dowex M4195, como pode ser observado na Figura 36 (a). Este comportamento pode significar que a reação de adsorção é endotérmica [10,99]. No caso do ferro, a 20°C, a capacidade de troca foi de cerca de 5mg de ferro por grama de resina, enquanto a 50°C, a adsorção aumentou para 20mg de ferro por grama de resina. O níquel apresentou, aproximadamente, 4 e 15mg de níquel por grama de resina a 20 e 50°C, respectivamente. No caso do cobre, a adsorção não foi afetada pelo aumento da temperatura. Visto que o cobre foi adsorvido completamente pela resina em temperatura de 20°C, a sua adsorção se manteve em 7mg de cobre por grama de resina.

As resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207 exibiram um comportamento similar entre si, ou seja, o incremento da temperatura resultou em um aumento na adsorção do ferro para ambas as resinas. A extração do ferro foi de, aproximadamente, 40mg de ferro por grama de resina a 20°C, aumentando para cerca de 80mg de ferro por grama de resina a 50°C. Das três resinas avaliadas, a Amberlite IRC748 obteve a maior adsorção do ferro (86mg de Fe/g de resina). A adsorção do níquel e do cobre atingiu, aproximadamente, 10mg de metal por grama de resina, mantendo-se constante no intervalo de temperatura estudado.

Entre os fatores avaliados, aquele que mais afeta a capacidade de adsorção do metal pela resina é a concentração do íon em solução. Quanto maior a concentração, maior a quantidade de metal adsorvido por grama de resina. O pH também interfere na adsorção dos íons metálicos. Quanto maior o pH da solução, maior a captação do metal pela resina, no entanto, menor a sua seletividade. Além disso, no caso da resina Dowex M4195, o aumento da temperatura resulta em um aumento na adsorção de Ni.

(a)

(b)

(c)

Figura 36. Efeito da temperatura em função da capacidade de troca no equilíbrio para as resinas: (a) Dowex M4195, condições de ensaio: 1g de resina; pH 0,5 e 2,5h de contato; (b) Amberlite IRC748 condições de ensaio: 1g de resina; pH 1,5 e 1,0h de contato; (c) Lewatit TP207, condições de ensaio: 1g de resina; pH 1,5 e 2,0h de contato. Q_e é capacidade de troca da resina.

Parâmetros termodinâmicos

A influência da temperatura na adsorção dos metais nas resinas quelantes está associada a vários parâmetros termodinâmicos, como a entalpia, a entropia e a energia livre de Gibbs. Com o intuito de calcular a entalpia e a entropia do sistema, foram calculadas as energias livres de Gibbs em diferentes temperaturas para a adsorção do cobre, do níquel e do ferro nas resinas Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207. A Figura 37 apresenta as curvas da energia livre de Gibbs em função da temperatura, enquanto os parâmetros termodinâmicos são apresentados na Tabela 14.

Observou-se que a adsorção do cobre e do níquel nas resinas Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207 foi um processo favorável e espontâneo, já que todos os valores da energia livre de Gibbs foram negativos (Figura 37). Porém, a adsorção do cobre foi mais beneficiada, dado que as energias livres de Gibbs foram mais negativas quando comparadas às do níquel e o ferro. Já a adsorção do ferro resultou ser favorável apenas nas resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207, visto que os valores da energia livre de Gibbs foram negativos, porém foi desfavorável na resina Dowex M4195, já que exibiu valores positivos.

Na Tabela 14, os valores positivos de entalpia da adsorção do cobre, do níquel e do ferro nas três resinas indicam que o processo é endotérmico, ou seja a adsorção foi favorecida pelo aumento da temperatura.

Tabela 14. Parâmetros termodinâmicos de adsorção do cobre, do níquel e do ferro na resina Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207.

Resina	Metal	R ²	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/Kmol)
Dowex M4195	Cu	0,996	26,52	0,14
	Ni	0,99	17,9	0,07
	Fe	0,96	10,12	0,03
Amberlite IRC748	Cu	0,92	28,49	0,14
	Ni	0,96	28,67	0,1
	Fe	0,92	38,43	0,13
Lewatit TP207	Cu	0,97	68,51	0,27
	Ni	0,95	14,46	0,006
	Fe	0,90	30,64	0,10

(a)

(b)

(c)

Figura 37. Energia livre de Gibbs do processo de adsorção do cobre, níquel e ferro na resina (a) Dowex M4195, (b) Amberlite IRC748 e (c) Lewatit TP207 em temperaturas entre 293 e 323K.

Após realizados os ensaios em batelada verificou-se que a resina Dowex M4195 resultou ser mais seletiva para o cobre frente aos demais metais em pH 0,5. Além disso, também apresentou as maiores porcentagens de adsorção em diferentes pHs para o ferro e o níquel frente as resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207. Portanto, esta resina foi utilizada para separar seletivamente o cobre e o níquel nos ensaios em colunas.

5.3. Ensaios em colunas

Com o intuito de recuperar seletivamente o cobre, o níquel e o cobalto do licor sulfúrico foram feitos ensaios contínuos em colunas com leito fixo de resina e ensaios de resina em polpa. Foi utilizada uma solução sintética multielementar preparada com base nas concentrações encontradas na etapa de caracterização, na Tabela 9 (página 85).

A resina utilizada para desenvolver os experimentos foi a resina Dowex M4195, já que esta apresentou a maior capacidade de troca e a maior seletividade para o cobre entre as três resinas estudadas.

A fim de recuperar os metais de interesse, foi estabelecida a ordem de separação dos metais em: cobre, níquel e cobalto. Assim o cobre foi adsorvido em uma primeira coluna em pH 0,5. A solução proveniente da primeira coluna foi coletada, o pH foi ajustado para 1,5 e a solução foi alimentada em uma segunda coluna, na qual o níquel foi adsorvido. Finalmente, a solução proveniente da segunda coluna foi coletada e seguiu para ensaios de resina em polpa a fim de recuperar o cobalto seletivamente (Figura 13).

As etapas de separação do cobre, do níquel e do cobalto são apresentadas nos capítulos 5.3.1, 5.3.2 e 5.4.2, respectivamente.

5.3.1. Separação do Cobre

A separação do cobre foi feita em duas partes: i) carregamento e ii) eluição.

Carregamento

As condições dos ensaios foram escolhidas com base nos resultados obtidos dos ensaios em batelada. Assim, o pH da solução foi mantido em 0,5, enquanto a temperatura foi mantida constante em 20°C. A vazão de circulação da coluna foi variada entre 1,0 e 2,5 volumes de leito por hora (VL/h) e foi estabelecido um total de 25VL por ensaio.

Na Figura 38 (a), (b) e (c) podem ser observadas as curvas de ruptura para os diferentes metais presentes no licor sulfúrico durante o carregamento da resina Dowex M4195 para todas as vazões analisadas. Assim, verificou-se que o aumento da vazão, no intervalo analisado, não teve impacto na extração dos metais, uma vez que a adsorção dos metais pode ser considerada como sendo a mesma para as vazões entre 1,0 e 2,0VL/h.

A sequência de afinidade aparente da resina com os metais de interesse foi encontrada como sendo: Cu>>>Ni>Fe> Co. Sequência similar foi reportada em estudo desenvolvido por Diniz, C.V., Ciminelli V.S.T e Doyle, F.M. (2002), no qual foi analisada a adsorção de metais de um licor clorídrico na resina Dowex M4195. O

licor tinha na sua composição metais como: cobre, cobalto, ferro, níquel, chumbo e manganês. A ordem de adsorção estabelecida foi: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Mn}$ [94].

Além disso, na Figura 38 pode-se observar a seletividade da resina Dowex M4195 pelo cobre frente aos demais metais presentes na solução. Em pH de 0,5 e após 25VL o cobre não atingiu seu ponto de ruptura. O restante dos metais atingiu o ponto de ruptura depois de 1VL, porém o níquel apresentou menor inclinação da curva quando comparado com os demais metais. Este comportamento indica que, após o cobre, a resina possui uma tendência maior a adsorver o níquel frente aos demais metais presentes em solução. Contudo, a concentração do ferro na solução é 100 vezes maior que a do cobre e 8 vezes maior que a do níquel. A curva de ruptura apresenta a relação entre a concentração final (C) e a concentração inicial (C_0) dos metais na solução. Assim, observando-se apenas a curva de ruptura, a adsorção do ferro na resina pode parecer imperceptível, pois a massa adsorvida é muito menor do que a concentração inicial do ferro em solução. No entanto, na prática, a massa adsorvida de ferro pode ser maior do que a dos metais de interesse. Além disso, o cobalto não foi adsorvido nas condições usadas na primeira coluna. Este comportamento pode ter sido ocasionado tanto pelo pH abaixo de 1,0 quanto pela presença do cobre na solução.

A solução coletada na saída da coluna (SSC1), após a adsorção do cobre, seguiu para a etapa de recuperação do níquel, em uma segunda coluna.

(a)

(b)

(c)

Figura 38. Curvas de ruptura para a adsorção de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni e Zn na resina de troca iônica Dowex M4195 usando vazões de: (a) 1,0 VL/h, (b) 2,0VL/h e (c) 2,5VL/h. Condições dos ensaios: pH 0,5; temperatura 20°C. C_0 e C representam a concentração dos metais na entrada e saída da coluna, respectivamente.

Eluição

Posteriormente aos ensaios de carregamento, foram feitos ensaios de eluição. A resina Dowex M4195 foi eluída em duas etapas. A primeira etapa foi feita com ácido sulfúrico 1M visando a remoção dos metais diferentes do cobre. A segunda etapa foi feita com hidróxido de amônia 4M, a fim de separar o cobre seletivamente dos demais metais. Ambas eluições foram feitas a temperatura de 20°C. A vazão de circulação da coluna foi variada entre 1,5 e 2,5 volumes de leito por hora (VL/h) e foi estabelecido um total de 10VL por ensaio.

A Figura 39 apresenta os resultados obtidos para a primeira etapa de eluição (eluição com H_2SO_4 1M) da resina Dowex M4195. Segundo o reportado na literatura, as soluções mais usadas para eluir a resina Dowex M4195, quando esta se encontra carregada com metais de transição são: ácido sulfúrico (0,5–1 mol/L), ácido clorídrico (6mol/L), ácido nítrico (1 mol/L) e hidróxido de amônia (2–5 mol/L) [90,110,123]. No presente estudo, optou-se por utilizar como eluente do níquel e do ferro o ácido sulfúrico 1M, seguido de uma solução de hidróxido de amônia 4M para eluir o cobre.

Na primeira etapa de eluição, além do ferro e do níquel também foram retirados os metais residuais adsorvidos previamente na resina. O ferro foi extraído em maior concentração do que o níquel, uma vez que o ferro foi o metal presente em maior quantidade na solução e, portanto, foi adsorvido em maior proporção do que o níquel. O eluído de ácido sulfúrico, composto principalmente por níquel e ferro, pode ser circulado em outra coluna para adsorver seletivamente o níquel presente na solução. A solução concentrada de níquel obtida no final pode ser submetida a ensaios de precipitação para obter hidróxido de níquel, ou pode seguir para uma etapa de eletrodeposição a fim de recuperar o níquel no seu estado metálico.

Após eluição, os metais residuais apresentaram concentrações em solução inferiores a 20ppm. Além disso, como observado na Figura 39 o aumento da vazão de eluição teve como resultado a diminuição da concentração dos metais na solução eluída.

(a)

(b)

(c)

Figura 39. Perfil de eluição de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni e Zn com H_2SO_4 1M e temperatura 20°C. Resina Dowex M4195 vazões de: (a) 1,5 VL/h, (b) 2,0VL/h e (c) 2,5VL/h.

Os resultados obtidos após a segunda etapa de eluição (eluição com NH_4OH 4M) da resina Dowex M4195 são apresentados na Figura 40, a qual apresenta a

concentração dos metais na saída da coluna em função do volume de leito percorrido pelo licor na coluna. Como pode ser observado, o principal constituinte na segunda eluição foi o cobre, indicando que este foi o metal adsorvido preferencialmente pela resina Dowex M4195, mesmo em pH 0,5. Desta forma, a eluição usando NH_4OH 4M mostrou ser seletiva para o cobre frente aos demais metais, desde que seja feita uma eluição previa com ácido sulfúrico para retirar impurezas. O cobre foi concentrado entre 20 e 30 vezes a mais do que se encontra na solução de alimentação. Além disso, o aumento da vazão de eluição teve como resultado a diminuição da concentração de cobre na solução eluída. Outros estudos, também tem mostrado que o cobre pode ser eluído da resina Dowex M4195 usando soluções de NH_4OH [90,124].

A solução concentrada de cobre pode seguir para uma etapa de precipitação na qual o cobre é recuperado na forma de sulfeto de cobre. Esta etapa envolve a adição de tiosulfato de sódio seguida da evaporação da amônia [125].

(a)

(b)

(c)

Figura 40. Perfil de eluição de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni e Zn com NH_4OH 4M e temperatura 20°C . Resina Dowex M4195 vazões de: (a) 1,5 VL/h, (b) 2,0VL/h e (c) 2,5VL/h.

5.3.2. Separação do níquel

A separação do níquel foi feita em uma segunda coluna e foi dividida em duas etapas: i) carregamento e ii) eluição, sendo que a solução utilizada foi proveniente da saída da primeira coluna após carregamento do cobre. Desta forma a solução alimentada na segunda coluna apresentou na sua composição teor de cobre inferior a 5ppm.

Carregamento

Ensaio contínuos em coluna foram feitos, a fim de separar seletivamente o níquel dos demais metais presentes na solução (SSC1). As condições dos ensaios foram escolhidas com base nos resultados dos ensaios em batelada. Assim, o pH da SSC1 foi ajustado para 1,5 após a saída da primeira coluna, enquanto a temperatura foi mantida constante, em 20°C. A vazão de circulação da coluna foi de 1,0 volume de leito por hora (VL/h) e foi estabelecido um total de 18VL por ensaio utilizando a resina Dowex M4195.

Na Figura 41, podem ser observadas as curvas de ruptura para os diferentes metais presentes no licor sulfúrico durante o carregamento da resina Dowex M4195 para a vazão de 1,0VL/h.

Na segunda coluna, a sequência de afinidade aparente da resina com os metais de interesse foi estabelecida em: Ni>Fe> Co. Sequência similar foi reportada em um estudo desenvolvido por Diniz et al (2004), no qual foi analisada a adsorção de metais de um licor clorídrico pela resina Dowex M4195. O licor tinha na sua composição metais como: cobre, cobalto, ferro, níquel, chumbo e manganês. Ao final da pesquisa, a ordem de adsorção estabelecida pelos autores foi: Cu>Ni>Pb>Fe>Co>Mn [126].

A adsorção do níquel teve um comportamento aproximado a uma função sigmóide, o que indica que o processo de troca iônica é controlado pelo mecanismo de difusão intrapartícula [127]. Além disso, a completa saturação da resina foi atingida após de cerca de 15VL. Subsequentemente, a remoção dos metais

decreceu como resultado da saturação progressiva dos sítios ativos disponíveis na resina [90,123].

Na Figura 41, pode-se observar a seletividade da Dowex M4195 pelo cobre residual e pelo níquel frente aos demais metais presentes na solução, mesmo em pH de 1,5. Assim, o níquel atingiu o seu ponto de ruptura após aproximadamente 5VL. Já o restante dos metais atingiu o ponto de ruptura depois de 1VL, com exceção do cobre residual que foi atingido em 18VL. Este comportamento indica que, após o cobre, a resina possui uma tendência maior a adsorver o níquel frente aos demais metais presentes em solução. Logo após de adsorvido o níquel, a solução na saída da segunda coluna (SSC2) seguiu para ensaios de extração do cobalto utilizando a técnica de resina em polpa.

Embora a curva de ruptura indique que os principais metais retidos pela resina foram o cobre e o níquel, o cálculo da capacidade de troca mostrou que o ferro foi o metal com maior massa retida pela resina. Segundo o fabricante, a seletividade para a resina Dowex M4195 segue a seguinte ordem de adsorção: $\text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Fe}^{+3} > \text{Zn}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Fe}^{+2}$, portanto esperava-se obter uma extração seletiva do cobre. A extração do ferro pode ter sido ocasionada pela diferença de concentrações, pois a concentração de ferro no licor é aproximadamente 8 maior do que a do níquel. Assim, a resina adsorveu o metal presente em maior quantidade na solução aquosa, independente da ordem de seletividade teórica da resina [115].

Além disso, foi observado que 5% do cobalto foi adsorvido na segunda coluna. Resultado similar foi reportado por Mendes e Martins (2004), no qual a adsorção do cobalto foi favorecida pelo aumento do pH. Porém, a presença do níquel em concentrações maiores do que as do cobalto teve como consequência a diminuição na adsorção do cobalto devido à preferência da resina pelo níquel [96].

Após a adsorção do níquel, foi coletada a solução da saída da coluna 2 (SSC2), a qual seguiu para ensaios de adsorção do cobalto.

Figura 41. Curvas de ruptura para a adsorção de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni na resina de troca iônica Dowex M4195 usando vazão de 1,0 VL/h, Condições dos ensaios: pH 1,5; temperatura 20°C. C_0 e C_e representam a concentração dos metais na entrada e saída da coluna, respectivamente.

Eluição

Após a etapa de carregamento, foram feitos ensaios de eluição da coluna. Assim, a resina Dowex M4195 foi eluída em duas etapas. A primeira etapa foi realizada com ácido sulfúrico 0,05M, visando a remoção dos metais diferentes do níquel, especificamente o ferro. A segunda etapa foi feita com ácido sulfúrico 1M, para obter uma solução concentrada de níquel. Ambas eluições foram feitas a temperatura de 20°C, utilizando-se uma vazão de 2,0VL/h.

A Figura 42 apresenta os resultados obtidos para a primeira etapa de eluição (eluição com H_2SO_4 0,05M) da resina Dowex M4195. Segundo o reportado na literatura, as soluções mais usadas para eluir a resina Dowex M4195, quando esta está carregada com metais de transição são o ácido sulfúrico (0,5–1 mol/L), o ácido clorídrico (6mol/L), o ácido nítrico (1 mol/L) e o hidróxido de amônia (2–5 mol/L) [110,128,129]. Optou-se por utilizar como eluente o ácido sulfúrico em diferentes concentrações para cada metal de interesse, já que é tem o menor custo..

Na primeira etapa, o ferro foi o primeiro metal a ser eluído pelo ácido sulfúrico, atingindo sua maior concentração (1370ppm) aproximadamente após 4min de ensaio. Já o níquel foi o segundo metal a ser eluído pelo ácido sulfúrico, alcançando sua máxima concentração (550ppm) em torno de 7min. Mesmo obtendo a eluição dos dois metais, o ferro foi extraído em maior concentração do que o níquel, uma

vez que o ferro estava em maior quantidade no licor e, portanto, foi adsorvido em maior proporção.

Tal como pode ser observado na Figura 42, se o ferro for eluído completamente, 600ppm de níquel, que correspondem a 26% do níquel alimentado na segunda coluna, seriam eluídos conjuntamente. Porém se a eluição é feita até atingir 3VL (ponto máximo de eluição do ferro) o níquel perdido será menor a 10% do níquel alimentado na segunda coluna.

Figura 42. Perfil de eluição de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni e Zn com H_2SO_4 0,05M e temperatura 20°C. Resina Dowex M4195, vazão de 2,0VL/h.

Os resultados obtidos após a segunda etapa de eluição (eluição com H_2SO_4 1M) são apresentados na Figura 43, a qual apresenta a concentração dos metais na saída da coluna em função do tempo de eluição da coluna. A eluição usando H_2SO_4 1M mostrou ser seletiva para o níquel frente aos demais metais, desde que seja feita uma eluição prévia com ácido sulfúrico 0,05M para retirar impurezas. O níquel foi concentrado aproximadamente 3,5 vezes em relação à solução de alimentação e a concentração na solução foi de 5,6g/L. Foi encontrado que o a maior impureza foi o ferro, sendo que a concentração foi de 780ppm de ferro. Além disso, o cobalto adsorvido na coluna foi eluído e sua concentração na solução foi 13ppm.

Em geral, a técnica de recuperação de níquel por meio de eletrodeposição é aplicada para soluções com pH entre 3-4 e concentrações superiores a 10g/L [130].

No caso de concentrações de níquel inferiores é necessário o ajuste do pH para valores entre 10 e 11 com hidróxido de sodio a fim de inibir a produção de hidrogen que dificultaria a eletrodeposição [130]. Tal e como foi mencionado anteriormente, a concentração do níquel na solução foi de 5,6g/L, por tanto o níquel pode ser recuperado por meio de precipitação na forma de hidróxido ou concentrado na forma de hidróxido para logo ser eletrodepositado.

Figura 43. Perfil de eluição de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni e Zn com H_2SO_4 1M e temperatura 20°C. Resina Dowex M4195, vazão de 2,0VL/h.

5.4. Separação seletiva do cobalto

A separação do cobalto foi feita utilizando-se a técnica de separação de resina em polpa. A solução utilizada foi proveniente dos ensaios de separação do níquel (solução SSC2), enquanto a resina empregada foi a Dowex M4195.

5.4.1. Precipitação seletiva

Previamente aos ensaios de separação do cobalto por meio da técnica de resina em polpa, foram feitos ensaios de precipitação de metais. Estes ensaios foram realizados a fim de determinar as condições de separação do cobalto por meio da técnica de resina em polpa, ou seja, o comportamento dos metais durante a precipitação foi estudado, porém a separação dos metais foi realizada por meio da técnica de resina em polpa.

Os ensaios foram realizados a 45, 65 e 85°C, com agitação constante e gotejamento de Ca(OH)_2 na solução aquosa para o ajuste do pH. O licor utilizado nos ensaios foi uma solução sintética cuja composição foi baseada na solução após adsorção do níquel (solução de saída da coluna 2-SSC2).

Os valores de temperatura e pH escolhidos para os ensaios de precipitação foram determinados com o intuito de se retirar a menor quantidade do cobalto e níquel presentes na solução aquosa. Segundo a Figura 7 (página 41), obtida por Gupta [37], em valores de pH próximos de 2,0 o ferro pode ser precipitado na forma de hidróxido sem precipitar os outros metais de interesse presentes na solução sintética. No entanto variáveis como concentração e presença de outros íons metálicos em solução podem afetar a precipitação seletiva de metais [37].

A Figura 44 apresenta a porcentagem de precipitação de metais usando uma solução de hidróxido de cálcio 20%*m/m* em temperatura entre 45 e 85°C. O objetivo de precipitar o ferro foi atingido em pH próximo a 2,0 em todas as temperaturas avaliadas. Porém a influência da temperatura foi observada, já que em 45°C, a porcentagem de precipitação foi de 85%, enquanto a 65°C e 85°C foram atingidas porcentagens de extração de 95 e 100%, respectivamente. No entanto, nesse mesmo valor de pH, também foram co-precipitados aproximadamente de 20 e 15% do cobalto em temperatura de 45 e 65°C, respectivamente. Já em temperatura de 85°C, não foi observada precipitação do cobalto em pH de 2,0.

A Figura 44 mostra que, quando o ferro começa a precipitar os outros metais da solução também são precipitados. Este efeito de co-precipitação pode ser ocasionado pela concentração do ferro (12,5g/L) e pela formação de hidróxidos amorfos que encapsulam outros metais presentes na solução. Estes sólidos são formados em temperaturas inferiores a 90°C e, portanto, a precipitação de ferro deve ser desenvolvida preferencialmente em temperaturas maiores de 90°C [21,22,23].

Em suma, pode-se dizer que o incremento da temperatura teve um efeito positivo na seletividade da precipitação do ferro. Além disso, segundo dados proporcionados pelo fabricante da resina, a adsorção do cobalto acontece em pH superiores a 2,0 sendo que o aumento do pH favorece a adsorção do metal na

resina. Em valores de pH superiores a 3,5 (Figura 44-c), foi observada a co-precipitação do cobalto, portanto optou-se por realizar os ensaios de resina em polpa em pH de 3,5.

Após os ensaios de precipitação, foram determinadas as condições para a recuperação do cobalto por meio da técnica de resina em polpa como sendo temperatura de 85°C e pH de 3,5.

(a)

(b)

(c)

Figura 44. Precipitação de metais usando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 20% m/m em temperatura de (a) 45°C, (b) 65°C e (c) 85°C.

5.4.2. Carregamento e eluição da resina por meio da técnica de resina em polpa

Logo após determinadas as condições dos ensaios para a separação do cobalto, foi realizada a etapa de carregamento da resina utilizando-se a solução SSC2, a qual foi aquecida a uma temperatura de 85°C. Como agente precipitante, foi gotejada uma solução de hidróxido de cálcio 20% m/m até se atingir o pH de 3,5. Após a solução atingir a temperatura e pH desejados, foram acrescentados 2g da resina Dowex M4195 a cada hora até completar 8h de ensaio. A Figura 45 apresenta os metais adsorvidos pela resina em função da quantidade de resina adicionada ao processo.

Figura 45. Porcentagem de metais adsorvidos pela resina Dowex M4195 usando-se a técnica de resina em polpa em pH 3,5 e temperatura de 85°C.

Pela Figura 45, verificou-se que a adsorção do níquel, do zinco e do cobalto na resina Dowex M4195 foi beneficiada pela aplicação da técnica de resina em polpa. A porcentagem de adsorção do zinco na resina Dowex M4195 foi de 82%, a do níquel, 77%, e a do cobalto, 87%. Tal como pode ser observado na Figura 45, o aumento na quantidade de resina no processo ocasionou o aumento na adsorção do níquel, do zinco e do cobalto. Porém, para quantidades de resina superiores a 10g, a adsorção dos metais permaneceu constante. Além disso, foi identificado que a ordem de adsorção da resina seguiu o comportamento descrito pelo fabricante, ou seja: $Ni^{+2} > Zn^{+2} > Co^{+2}$ [115].

O ferro e o alumínio nas condições adotadas, foram precipitados na forma de hidróxidos enquanto o manganês e o magnésio permaneceram em solução. O níquel, o zinco e o cobalto residuais foram co-precipitados com o ferro e o alumínio. Tal como foi explicado na seção de precipitação (seção 5.4.1), o ferro não pode ser

precipitado seletivamente, já que foi observado o fenômeno de co-precipitação do cobalto.

O processo de resina em polpa para minérios lateríticos de níquel visa a recuperação do cobalto do licor sulfúrico. Na técnica, existe uma competição entre as forças de adsorção do cobalto na resina e a co-precipitação dos metais ocasionada pelo ferro e o alumínio [130]. Porém, no estudo foi comprovado que a adsorção do cobalto na resina Dowex M4195 prevaleceu sobre o fenômeno de co-precipitação.

Logo após a etapa de carregamento, foi feita a etapa de eluição. Assim, a resina, carregada com metais, foi colocada em contato com uma solução de ácido sulfúrico 1M durante uma hora. Os ensaios foram feitos em temperatura de 20°C, em béquer de vidro com 300rpm de agitação mecânica. A composição da solução eluída é apresentada na Tabela 15. Como pode ser observado o cobalto foi concentrado aproximadamente 3,0 vezes em relação à solução de alimentação.

Tabela 15. Concentração da solução eluída após ensaios de resina em polpa em pH 3,5 e temperatura 85°C usando-se Ca(OH)_2 20% m/m

Zn (ppm)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Fe (ppm)	Al (ppm)
108,64	379,68	236,32	20,04	52,1

Como pode ser observado na Tabela 15, mesmo que o cobalto tenha sido concentrado no eluído, o metal presente em maior concentração foi o níquel. Portanto, a fim de recuperar o cobalto a solução deve ser submetida a um tratamento posterior para a obtenção de sulfeto ou hidróxido misto de níquel e cobalto.

5.5. Proposta do processo de separação

A partir dos resultados dos ensaios utilizando as resinas de troca iônica Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207, foi estabelecida uma rota de

separação do cobre, do níquel e do cobalto utilizando a técnica de troca iônica com resinas quelantes.

A resina escolhida para separar os metais foi a Dowex M4195, já que esta apresentou a melhor seletividade das três resinas estudadas, tanto para o cobre quanto para o níquel. Assim, a rota proposta é apresentada na Figura 46 e segue a seguinte ordem:

- i. O licor sulfúrico foi circulado pela primeira coluna a fim de adsorver o cobre. As condições de operação escolhidas foram: pH= 0,5; T= 20°C e vazão de 2,5VL/h. O licor foi circulado até atingir 150 volumes de leito.
- ii. Na saída da coluna 1 o licor foi coletado e o pH foi ajustado para 1,5 com NaOH 1M.
- iii. A fim de adsorver o níquel seletivamente, o licor foi alimentado na coluna 2 usando-se uma vazão de 1,0VL e temperatura de 20°C até atingir 7 volumes de leito.
- iv. O licor de saída da coluna 2 foi coletado e seguiu para etapa de recuperação do cobalto usando resina em polpa.
- v. Com o intuito de adsorver seletivamente o cobalto, a solução proveniente da coluna 2 foi aquecida a uma temperatura de 85°C e foi gotejada uma solução de hidróxido de cálcio 20%(m/m) até se atingir o pH de 3,5. Em seguida, foi acrescentada a resina Dowex M4195 e foi misturada com a lama formada até se atingir o equilíbrio. Depois de finalizado o ensaio, a polpa foi filtrada e a resina foi separada da lama.
- vi. A coluna 1 foi eluída em duas etapas: a) Para retirar as impurezas adsorvidas pela coluna, foi circulado ácido sulfúrico 1M até atingir 2 volumes de leito. As condições de operação escolhidas foram: T= 20°C e vazão de 2,5 VL/h. Esta corrente pode ser circulada na segunda coluna para recuperar o níquel adsorvido pela primeira coluna. b) O cobre foi eluído seletivamente usando-se uma solução 4M de NH₄OH até atingir 3 volumes de leito. As condições de operação escolhidas foram: T= 20°C e vazão de 2,5 VL/h.

vii. A segunda coluna também foi eluída em duas etapas. Na primeira etapa uma solução de ácido sulfúrico 0,05M foi circulada pela coluna para retirar o ferro adsorvido pela resina. Esta solução foi coletada na saída da coluna e seguiu para etapa de precipitação do ferro. Na segunda etapa da eluição, foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico 1M para eluir seletivamente o níquel. As condições de operação escolhidas para as duas etapas foram: $T = 20^{\circ}\text{C}$ e vazão de 2,0 VL/h.

viii. A resina utilizada nos ensaios de resina em polpa foi eluída com uma solução de ácido sulfúrico 1M durante uma hora em temperatura de 20°C e agitação de 300rpm.

Na Tabela 16 são apresentadas as composições de cada corrente obtida no processo de separação seletiva de cobre, níquel e cobalto.

Tabela 16. Concentrações das correntes do processo de separação seletiva de níquel, cobre e ferro.

Corrente	Concentrações (ppm)							
	Al	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
Alimentação coluna 1	4101,5	78,1	146,9	18713,5	7774,5	397,2	2434,2	36,7
Saída coluna 1	4099,1	76,4	5,1	18611,5	7770,3	394,5	2413,9	34,0
Eluído H_2SO_4 Coluna 1	55,3	45,1	50,0	1598,1	116,3	72,2	774,6	70,2
Eluído NH_4OH coluna 1	43,3	15,9	6579,2	47,0	37,2	25,7	498,4	30,0
Alimentação coluna 2 - $\text{pH}=1,5$	3901,2	72,7	4,8	17713,3	7395,3	375,4	2297,4	32,3
Saída coluna 2	3405,8	71,3	0,0	13018,7	7356,0	368,3	170,2	32,1
Eluído 0,05 M H_2SO_4 Coluna 2	875,4	0,0	0,0	1461,0	67,3	11,5	200,6	0,4
Eluído 1M H_2SO_4 Coluna 1	0,0	4,6	14,8	782,1	0,0	1,5	6801,5	0,0
Alimentação resina em polpa	3405,8	71,3	0,0	13018,7	7356,0	368,3	170,2	32,1
Solução após resina em polpa	136,5	0,3	0,0	7,2	7316,0	210,8	0,0	0,3
Eluído resina em polpa	52,1	236,3	0,0	20,0	0,0	0,0	379,7	108,6

Figura 46. Diagrama do processo proposto para separar seletivamente o cobre e o níquel de um licor sulfúrico obtido na lixiviação de um minério laterítico de níquel.

5.6. Discussão geral

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver um processo de separação de cobre, níquel e cobalto de um licor sulfúrico proveniente da lixiviação atmosférica de um minério limonítico de níquel utilizando a técnica de resinas quelantes. O estudo foi dividido em quatro partes principais. Na primeira parte, foram caracterizadas tanto as resinas quanto o licor utilizando as técnicas analíticas de espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A caracterização do licor permitiu conhecer as espécies e as concentrações dos metais presentes no licor sulfúrico, enquanto a caracterização da resina permitiu conhecer os grupos funcionais e as matrizes das resinas utilizadas no estudo. Na segunda parte, foi estudado o efeito do pH, da temperatura, do tempo e da concentração dos metais na adsorção do cobre, níquel e cobalto nas resinas quelantes Dowex M4195, Amberlite IRC 748 e Lewatit TP207. Além disso, a afinidade da resina pelos íons presentes na solução foi analisada por meio de ensaios em batelada, a partir dos quais foi possível verificar que a resina Dowex M4195 apresentou a maior capacidade de adsorção dos metais a partir da solução monoelementar, e portanto, foi selecionada para separar seletivamente o cobre, níquel e cobalto do licor sulfúrico. Estes ensaios também permitiram determinar que a separação do cobre e níquel pudesse ser atingida em temperatura ambiente, e em pH 0,5 e 1,5, respectivamente.

Na terceira parte, foram desenvolvidos ensaios em coluna com o intuito de separar seletivamente o cobre e o níquel do licor sulfúrico multielementar. Nesta coluna, foi adsorvido o cobre seletivamente em pH 0,5. A seguir, a solução tratada na primeira coluna foi coletada, o pH foi ajustado para 1,5, e foi alimentada numa segunda coluna para adsorver o níquel. A primeira coluna foi eluída duas vezes sendo que na primeira eluição, impurezas como o ferro foram retiradas com ácido sulfúrico 1M, enquanto na segunda foi eluído o cobre com uma solução de NH_4OH , obtendo-se uma solução 20 vezes mais concentrada do que a concentração inicial. A segunda coluna também foi eluída duas vezes. Na primeira eluição foi retirado

principalmente o ferro com ácido sulfúrico 0,05M. Já na segunda foi concentrado o níquel, sendo que a concentração foi 2 vezes maior do que a concentração inicial.

Na quarta parte, além dos ensaios de resina em polpa também foram realizados ensaios de precipitação de metais a fim de determinar as condições para realizar a separação do cobalto por meio da técnica de resina em polpa. A partir dos resultados dos ensaios de precipitação, foi verificado que o aumento do pH e da temperatura favorece a precipitação dos metais. Além disso, foi observado que o ferro precipitou na forma de hidróxido e, como consequência, o cobalto co-precipitou. Foram identificadas as melhores condições para desenvolver a resina em polpa como sendo pH 3,5, e temperatura 85°C. Os ensaios de resina em polpa foram feitos utilizando a solução proveniente da segunda coluna, na qual o níquel foi adsorvido e foram feitos em pH 3,5, 85°C. Como agente precipitante foi utilizada uma solução de hidróxido de cálcio 20% em massa. Após finalizado o ensaio, a resina foi separada da polpa por meio de uma filtração simples e seguiu para etapa de eluição com ácido sulfúrico 1M, na qual a concentração do cobalto foi 3 vezes maior do que o valor inicial.

Os resultados encontrados no presente estudo indicaram que a separação do cobre, níquel e cobalto pode ser feita por meio da técnica de adsorção com resinas quelantes. Além disso, o presente processo de separação pode ser utilizado como alternativa a o processo tradicional de extração por solventes.

6. CONCLUSÕES

Após analisar os resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que:

Ensaio em batelada com soluções monoelementares:

- 6.1.** O aumento do pH teve como consequência o aumento na porcentagem de adsorção de todos os metais presentes na solução monoelementar tanto para a resina Dowex M4195, quanto para a Amberlite IRC748 e a Lewatit TP207. Porém, foi observado que o cobre pode ser seletivamente separado dos demais metais em pH 0,5, enquanto o pH de separação para o níquel foi determinado sendo 1,5.
- 6.2.** O equilíbrio foi atingido após 1h de reação para a resina Amberlite IRC748, após 2h para a resina Lewatit TP207, e após 2,5h para a resina Dowex M4195. Contudo, a resina Dowex M4195 apresentou a maior porcentagem de adsorção do cobre (99%) em comparação com 80% e 95% para as resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207, respectivamente.
- 6.3.** O modelo cinético que descreveu a adsorção do cobre, do níquel e do ferro nas resinas Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207 foi o modelo de Lagergren de Pseudo-segunda ordem tipo I, quer dizer que o processo de adsorção é controlado pela quimissorção. No caso, a adsorção aconteceu como resultado de uma reação química entre o grupo funcional da resina e o íon metálico.
- 6.4.** A resina Dowex M4195 atingiu capacidade de troca de aproximadamente 50 mg de cobre por grama de resina, em pH 0,5. As resinas Amberlite IRC748 e Lewatit TP207 apresentaram capacidades de troca de, aproximadamente, 17mg de cobre por grama de resina em pH 1,5, sendo que para ambas a capacidade de troca foi similar, pois as duas possuem o mesmo grupo funcional.

Assim, das resinas estudadas, a resina Dowex M4195 apresentou a maior afinidade pelo cobre .

- 6.5.** A adsorção do cobre, do níquel e do ferro nas resinas Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207 foi descrita tanto pelo modelo de Langmuir quanto pelo modelo de Freundlich. Isso significa que a adsorção dos metais ocorreu como resultado da formação de um monocamada ao redor do adsorvente.
- 6.6.** A adsorção do cobre e do níquel nas resinas Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Lewatit TP207 foi um processo favorável e espontâneo já que todos os valores da energia livre de Gibbs foram negativos.
- 6.7.** O valor da entalpia para a adsorção dos metais na resina Dowex M4195 foi de 26,56kJ/mol para o cobre, 17,9kJ/mol para o níquel e 10,13kJ/mol para o ferro. A entalpia de adsorção na resina Amberlite IRC748 foi de 28,49kJ/mol para o cobre, 28,67kJ/mol para o níquel e 38,43kJ/mol para o ferro. A entalpia de adsorção na resina Lewatit TP207 foi de 68,51kJ/mol para o cobre, 14,46kJ/mol para o níquel e 30,64kJ/mol para o ferro. Estes valores positivos de entalpia da adsorção do cobre, do níquel e do ferro nas três resinas indicam que o processo é favorecido pelo aumento da temperatura.

Ensaio em colunas com solução multielementar:

- 6.8.** A separação do cobre e do níquel pode ser desenvolvida em colunas utilizando-se a resina Dowex M4195, já que apresentou os maiores valores de adsorção em diferentes pHs.
- 6.9.** O cobre foi adsorvido seletivamente na primeira coluna utilizando-se como condições de operação: pH= 0,5; T= 20°C e vazão de 2,5VL/h. A eluição do cobre foi realizada utilizando-se uma solução de

NH_4OH 4M, $T = 20^\circ\text{C}$ e vazão de 2,5 VL/h. A porcentagem de recuperação do cobre utilizando-se o presente processo foi de 93%.

6.10. O níquel foi extraído seletivamente na segunda coluna utilizando-se uma vazão de 1,0VL, pH 1,5 e $T = 20^\circ\text{C}$. O níquel foi eluído com uma solução de ácido sulfúrico 1M, $T = 20^\circ\text{C}$ 1M e vazão de 2,0 VL/h. No processo foi recuperado 96% do níquel presente na solução sintética.

Ensaio de resina em polpa

6.11. O cobalto foi extraído seletivamente do licor proveniente da segunda coluna utilizando-se a técnica de resina em polpa, na qual foi recuperado 97% do cobalto presente na solução sintética.

6.12. Ao final do estudo, foi determinada uma rota de separação do cobre, do níquel e do cobalto utilizando a técnica de troca iônica com a resina quelante Dowex M4195.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KUCK, P. **Nickel. U.S. Geological Survey**. Mineral Commodity Summaries, p. 114-115. 2016.
- [2] MUDD, G. M. Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites., 2010. 38(1–2): p. 9-26. **Ore Geology Reviews**, v. 38 (1-2), p. 9-26, 2010.
- [3] NORGATE, T.; JAHANSHAHI, S. Assessing the energy and greenhouse gas footprints of nickel laterite processing. **Minerals Engineering**, v. 24(7), p. 698-707, 2011.
- [4] MCDONALD, R. G.; WHITTINGTON, B. I. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review: Part I. Sulphuric acid technologies. **Hydrometallurgy**, v. 91 (1-4), p. 35-55, 2008.
- [5] BÜYÜKAKINCI, E. **Extraction of nickel from lateritic ores**. Middle East Technical University. Turkey, p. 19-20. 2008.
- [6] BERGMAN, R. A. Nickel Production from Low-Iron Laterite Ores: Process Descriptions. **CIM Bulletin** , v. 26 (1072), p. 127-130, 2003.
- [7] KYLE, J. **Nickel laterite processing technologies – where to next?** ALTA 2010-Nickel/Cobalt/Copper. Perth, Australia: [s.n.]. 24-27 May, 2010.
- [8] WHITE, D. T.; GILLASPIE, J. D. **Acid Leaching of Nickel Laterites with Jarosite Precipitation**. Ni–Co 2013. [S.I.]: John Wiley & Sons, Inc. 2013. p. 74-95.
- [9] JACKSON, E. **Hydrometallurgical Extraction and Reclamation**. Chichester, UK. Southampton: Ellis Horwood series Industrial metals, 1986. 78-201 p.
- [10] MENDES, F. D.; MARTINS, A. H. Selective nickel and cobalt uptake from pressure sulfuric acid leach solutions using column resin sorption. **International Journal of Mineral Processing**, v. 77 (1), p. 53-63, 2005.

- [11] BEREKOSKI, V.; KISTIAKOVSKI, B. **Metalurgia del Cobre y del Níquel**. Rusia: Moscu, 1974.
- [12] CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Livros Técnicos e Científicos. [S.l.]: Livros Técnicos e Científicos, 202.
- [13] MCRAE, M. E. **Nickel, U.S. Geological Survey**. Mineral Commodity Summaries. [S.l.], p. 112-113. January, 2018.
- [14] NALDRETT, A. J. **Requirements for forming giant Ni-Cu sulfide deposits**. 3rd, Giant Ore Deposit Workshop. Tasmania: [s.n.]. 2002. p. 195-204.
- [15] HOATSON, D. M.; JAIRETH, S.; JAQUES, A. L. Nickel sulfide deposits in Australia: Characteristics, resources, and potential. **Ore Geology Reviews**, v. 29 (3-4), p. 177-241, 2006.
- [16] DALVI, D. A. D.; BACON, D. W. G.; OSBORNE, M. R. C. **The Past and the Future of Nickel Laterites**. The Prospectors & Developers Association of Canada (PDAC) International Convention. Toronto, Canada: [s.n.]. 2004. p. 27.
- [17] ELIAS, M. Nickel laterite deposits—geological overview, resources and exploitation. **Giant ore deposits: Characteristics, genesis and exploration. CODES Special Publication**, v. 4, p. 205-220, 2002.
- [18] BUTT, C.; CLUZEL, D. Nickel Laterite Ore Deposits: Weathered Serpentinities. **Elements**, v. 9(2), p. 123-128, 2013.
- [19] RHAMDHANI, M. A. et al. **Advances in research on nickel production through the Caron process**. European Metallurgical Conference. Innsbruck, Austria: [s.n.]. 2009. p. 899-913.
- [20] LEWIS, A. E. Review of metal sulphide precipitation. **Hydrometallurgy**, v. 104 (2), p. 222-234, 2010.
- [21] GIESSEN VAN DER, A. A. **Chemical and physical properties of iron (III)-**

oxide hydrate. [S.I.]: [s.n.], v. 12, 1968. 1-4 p.

- [22] DUTRIZAC, J. E. **An overview of iron precipitation in hydrometallurgy.** Proceedings of the International Symposium of Crystallization and Precipitation. Saskatchewan, Canada: [s.n.]. 1987. p. 259-283.
- [23] DINARDO, O. et al. **Study on metals recovery/recycling from acid minedrainage phase IA: Literature survey.** Ottawa, Canada. M. T. Committee. Mine Environment Neutral Drainage (MEND). Ottawa, Ontario, p. 1-47. 1991.
- [24] ALLEN, R.; HAIG, C.; HAMDORF, C. **An improved method of removing dissolved ferric iron from iron-bearing solution.** Australian Patent number. 424, 095., 1970.
- [25] MEALEY, M. Hydrometallurgy plays a big role in Japan's new zinc smelter. , v. 174, p. 82-84, 1973.
- [26] HAIGH, C. J.; PICKERING, R. W. **Treatment of zinc plant residue at the Risdon Works of the Electrolytic Zinc Company of Australasia Ltd.** AIME World Symposium on the Mining and Metallurgy of Lead and Zinc. St. Luis, New York: [s.n.]. 1970. p. 423.
- [27] CLAASSEN, J. O. et al. Iron precipitation from zinc-rich solutions: defining the Zincor Process. **Hydrometallurgy**, v. 67 (1–3), p. 87-108, 2002.
- [28] PATRIZI, A.; PERSIA, G.; PESCE TELLI, A. **"The new electrolytic zinc plant at Porto Vesme, Italy"**. Proc. International Symposium on Extractive Metallurgy of Zinc, The Mining and Metallurgical Institute of Japan (M.M.I.J.). Tokio: [s.n.]. 1985. p. 413-434.
- [29] LOAN, M. **The Paragoethite Process:** Fundamentals of Ferrihydrite, Shwertmannite and Goethite Precipitation. Perth, Australia: Curtin University of Technology., 2004.
- [30] BASTURKCU, H.; ACARKAN, N. Selective nickel-iron separation from

atmospheric leach liquor of a lateritic nickel ore using the para-goethite method. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 53 (1), p. 216-226, 2016.

- [31] WANG, K. et al. The effect of iron precipitation upon nickel losses from synthetic atmospheric nickel laterite leach solutions: Statistical analysis and modelling. **Hydrometallurgy**, v. 109(1-2), p. 140-152, 2011.
- [32] CHENG, C. Y. et al. Recovery of nickel and cobalt from laterite leach solutions using direct solvent extraction: Part 1 — selection of a synergistic SX system. **Hydrometallurgy**, v. 104(1), p. 42-52, 2010.
- [33] CHANG, Y. et al. Removal of iron from acidic leach liquor of lateritic nickel ore by goethite precipitate. **Hydrometallurgy**, v. 101(1), p. 84-87, 2010.
- [34] BHATTACHARJEE, S. et al. Separation of Iron, Nickel, and Cobalt from Sulphated Leach Liquor of Low Nickel Lateritic Oxide Ore. **Separation Science and Technology**, v. 39(2), p. 413-429, 2005.
- [35] LOAIZA AGUILAR, R. A. et al. **Removal of ferric iron as hematite at atmospheric pressure**. United States Patents US 2015/0152519, 2015.
- [36] KARBANEE, N.; VAN HILLE, R. P.; LEWIS, A. E. Controlled Nickel Sulfide Precipitation Using Gaseous Hydrogen Sulfide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47(5), p. 1596-1602, 2008.
- [37] MONHEMIUS, A. Precipitation diagrams for metal-hydroxides, sulfides, arsenates and phosphates. **Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C-Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 86, p. C202-C206.

- [38] MOLINA, N. **Nickel and cobalt sulphide precipitation, a proven method of selective metal precipitation in laterite process flowsheets.** Hydrometallurgy of Nickel and Cobalt 2009. Sudbury, Canada: [s.n.]. 2009. p. 271-281.
- [39] CRUNDWELL, F. K. et al. **Precipitation of Nickel-Cobalt Sulfide.** Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals. [S.l.]: Elsevier. 2011. p. 135-145.
- [40] HARVEY, R.; HANNAH, R.; VAUGHAN, J. Selective precipitation of mixed nickel–cobalt hydroxide. **Hydrometallurgy**, v. 105(3-4), p. 222-228, 2011.
- [41] VAUGHAN, J.; HAWKER, W.; WHITE, D. **Chemical aspects of mixed nickel-cobalt hydroxide precipitation and refining.** ALTA - Nickel-Cobalt-Copper Conference. Perth, Australia: [s.n.]. 2011. p. 81-91.
- [42] CRUNDWELL, F. K. et al. Overview of the Hydrometallurgical Processing of Laterite Ores. In: _____ **Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals.** [S.l.]: Elsevier: Oxford, 2011. Cap. 10, p. 117-122.
- [43] MAYHEW, K. et al. **Nickel and cobalt recovery from Mesaba concentrate.** ALTA-Nickel and Cobalt. Perth, Australia: [s.n.]. p. 231-246.
- [44] WILLIS, B. **Downstream Processing Options for Nickel Laterite Heap Leach Liquors.** ALTA 2007 Nickel- Cobalt Conference. Perth, Australia: [s.n.]. 2007. p. 11-25.
- [45] FISCHMANN, A. et al. **Hydrometallurgical nickel laterite processing: a review of current SX flowsheets and industry trends.** Ni–Co 2013. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc. 2013. p. 391–403. <https://doi.org/10.1002/9781118658826.ch32>.
- [46] NAC. Nickel Asia Corporation (2016) Downstream processing. Disponível em: <<https://www.nickelasia.com/our-business/downstream-processing>>. Acesso em: 29 Setembro 2018.

- [47] MINARA RESOURCES. Murrin Murrin process and technology flow chart., 2011. Disponivel em: <http://www.minara.com.au/files/docs/411_Murrin_Murrin_Process_and_Tech_Flow_Chart_FINAL_-_8_August_2011.pdf>. Acesso em: 27 Março 2018.
- [48] RYDBERG, J. et al. **Solvent extraction principles and practice**. [S.l.]: CRC Press, 2004.
- [49] KISLIK, V. S. **Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches**. First. ed. Great Britain: Elsevier, 2012.
- [50] KANG, J. et al. Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272. **Hydrometallurgy**, 2010, v. 100(3–4), p. 168-171.
- [51] CRUNDWELL, F. K. et al. Separation of Nickel and Cobalt by Solvent Extraction. In: _____ **Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals**. [S.l.]: Elsevier, 2011. p. 315-326.
- [52] YITZHAK, M.; SENGUPTA, A. K. . Ion exchange and solvent extraction: a series of advances. [S.l.]: CRC Press, v. 15, 2001. p. 169-182.
- [53] SOLE, K.; C.; HISKEY, J. B. Solvent extraction characteristics of thiosubstituted organophosphinic acid extractants. **Hydrometallurgy**, v. 20(1-3), p. 345-365, 1992.
- [54] FLETT, D. S. Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 690(10), p. 2426-2438, 2005.
- [55] PRESTON, J. S. Solvent extraction of metals by carboxylic acids. **Hydrometallurgy**, v. 14(2), p. 171-188, 1985.
- [56] BACON, I. Solvent extraction as an enabling technology in the nickel industry. **Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, v.

102(8), p. 435-443, 2002.

- [57] PRESTON, J. S. Solvent extraction of cobalt and nickel by organophosphorus acids I. Comparison of phosphoric, phosphonic and phosphonic acid systems. **Hydrometallurgy**, v. 9(2), p. 115-133, 1982.
- [58] DANESI PIER, R. et al. Selectivity-structure trends in the extraction of Co(ii) and Ni(ii) by dialkyl phosphoric, alkyl alkylphosphonic, and dialkylphosphinic acids. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v. 3(4), p. 435-452, 1985.
- [59] RICKELTON, W. A.; FLETT, D. S.; WEST, D. W. Cobalt-nickel separation by solvent extraction with bis(2,4,4 trimethylpentyl)phosphinic acid. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v. 2(6), p. 815-838, 1984.
- [60] AY, O. S. et al. Application of Cyanex extractant in cobalt/nickel separation process by solvent extraction. **International Journal of Physical Sciences**, Boca Raton- Florida, v. 8(3), p. 89-97, 2013.
- [61] SOLE, K. C.; HISKEY, J. B. Solvent extraction characteristics of thiosubstituted organophosphinic acid extractants. **Hydrometallurgy**, v. 30(1-3), p. 345-365, 1992.
- [62] TAIT, B. K. Cobalt-nickel separation: the extraction of cobalt(II) and nickel(II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272. **Hydrometallurgy**, v. 32(3), p. 365-372, 1993.
- [63] KOEKEMOER, L. R.; BADENHORST, M. J. G.; EVERSON, R. C. Determination of Viscosity and Density of Di-(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid + Aliphatic Kerosene. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 50(2), p. 587-590, 2005.
- [64] SARKAR, S. G.; BANDEKAR, S. V.; DHADKE, P. M. Solvent Extraction Separation of Th(IV) and U(VI) with PC-88A. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 243(3), p. 803-807, 2000.
- [65] TSAKIRIDIS, P. E.; AGATZINI-LEONARDOU, S. Process for the recovery of

- cobalt and nickel in the presence of magnesium from sulphate solutions by Cyanex 272 and Cyanex 302. **Minerals Engineering**, v. 17(7-8), p. 913-923, 2004.
- [66] CHENG, C. Y. et al. Synergistic Solvent Extraction of Nickel and Cobalt: A Review of Recent Developments. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v. 29(5-6), p. 719-754, 2011.
- [67] PRESTON, J. S.; C., D. P. A. Separation of nickel and calcium by solvent extraction using mixtures of carboxylic acids and alkylpyridines. **Hydrometallurgy**, v. 58(3), p. 239-250, 2000.
- [68] CHENG, C. Y. et al. Recovery of nickel, cobalt, copper and zinc in sulphate and chloride solutions using synergistic solvent extraction. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24(2), p. 237-248, 2016.
- [69] ZHANG, W. et al. Recovery of Nickel and Cobalt Directly from Leach Solutions Containing Iron and Aluminium Using a New DSX Process. **ALTA 2016-Nickel-Cobalt session**, Perth, Australia, p. 255-268, 2016.
- [70] NASEF, M.; UJANG, Z. Introduction to Ion Exchange Processes. In: LUQMAN, D. A. M. **Ion Exchange Technology I**. Netherlands: Springer , 2012. p. 1-39.
- [71] HABASHI, F. Principles of Extractive Metallurgy. New York: CRC-Taylor & Francis Group, v. II, 2009. p. 290-295.
- [72] HARLAND, C. E. Ion Exchange: Theory and Practice. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1994. p. 46-47.
- [73] DREISINGER, D. B. Introduction to Ion Exchange. Vancouver: University of British Columbia, 1990. p. 1-17.
- [74] ELDRIDGE, R. J. Chelating ion exchange resins. In: WILSON, I. D. **Encyclopedia of Separation Science**. [S.I.]: Academic Press: Oxford., 2000. p. 2271-2279.

- [75] WAWRZKIEWICZ, M.; HUBICKI, Z. Removal of tartrazine from aqueous solutions by strongly basic polystyrene anion exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164(2-3), p. 502-509, 2007.
- [76] MCKAY, G. **Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater**. United States of America: CRC Press, 1995. 186 p.
- [77] LAGERGREN, S. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. **Handlingar, Band**, v. 24 (4), p. 1-39, 1898.
- [78] LOW, M. J. D. Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids. **Chemical Reviews**, v. 60(3), p. 267-312, 1960.
- [79] HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of copper(II) from aqueous solution by peat. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 158(1), p. 77-97, 2004.
- [80] COELHO, G. F. et al. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, Umuarama, v. 3, p. 291-317, 2014.
- [81] KUMAR VASANTH, K. Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137(3), p. 1538-1544, 2006.
- [82] FREUNDLICH, H. M. Over the Adsorption in Solution. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 57, p. 385-470, 1906.
- [83] LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38(6), p. 1145-1156, 1916.
- [84] REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. **Unit operations and processes in environmental engineering**. Boston: PWS publishing company, 1995.
- [85] KOWANGA, K. D. et al. Kinetic, sorption isotherms, pseudo-first-order model

and pseudo-second-order model studies of Cu(II) and Pb(II) using defatted *Moringa oleifera* seed powder. **The Journal of Phytopharmacology**, v. 5(2), p. 71-78, 2016.

- [86] FEBRIANTO, J. . K. A. N. . S. J. . J. Y. H. . I. N. A. I. S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 2009.
- [87] COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC:Press, 1999.
- [88] DO NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014. 14 p.
- [89] WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling**. [S.l.]: De Gruyter, 2012. 2-3 p.
- [90] DIZGE, N.; KESKINLER, B.; BARLAS, H. Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167(1-3), p. 915-926, 2009.
- [91] DOMIC M, E. M. **Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones**. Santiago de Chile : [s.n.], 2001.
- [92] LI, X. et al. Silica-based iminodiacetic acid functionalized adsorbent for Ni hydrometallurgical extraction of nickeliferous laterite. **AIChE Journal**, v. 58(12), p. 3818-3824, 2012.
- [93] ALYÜZ, B.; VELI, S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins., 2009. 167(1–3): p. 482-488. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167(1-3), p. 482-488, 2009.

- [94] DINIZ, C. V.; DOYLE, F. M.; CIMINELLI, V. S. T. Effect of pH on the adsorption of selected heavy metal ions from concentrated chloride solutions by the chelating resin Dowex M-4195. **Separation Science and Technology**, v. 37(14), p. 3169-3185, 2002.
- [95] ZAINOL, Z.; NICOL, M. J. Ion-exchange equilibria of Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} and Mg^{2+} with iminodiacetic acid chelating resin Amberlite IRC 748. **Hydrometallurgy**, v. 99(3-4), p. 175-180, 2009.
- [96] MENDES, F. D.; MARTINS, A. H. Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins. **International Journal of Mineral Processing**, v. 74(1-4), p. 359-371, 2004.
- [97] DAVE, R. S. . D. G. B. . M. V. P. Removal of copper ions from electroplating waste water by weakly basic chelating anion exchange resins: Dowex 50 X 4, Dowex 50 X 2 and Dowex M-4195. **Der Pharma Chemica**, North, v. 2 (2), p. 327-335, 2010.
- [98] ROSATO, L.; HARRIS, G. B.; STANLEY, R. W. Separation of nickel from cobalt in sulphate medium by ion exchange. **Hydrometallurgy**, v. 13(1), p. 33-44, 1984.
- [99] ZAINOL, Z.; NICOL, M. J. Comparative study of chelating ion exchange resins for the recovery of nickel and cobalt from laterite leach tailings. **Hydrometallurgy**, v. 96(4), p. 283-287, 2009.
- [100] LENNTECH. Ion exchange resins. **Lenntech**. Disponível em: <<https://www.lenntech.com/Data-sheets/Amberlite-IRC748-L.pdf>>. Acesso em: 15 set. 2018.
- [101] DINU, M. V. . D. E. S. Heavy metals adsorption on some iminodiacetate chelating resins as a function of the adsorption parameters.. **Reactive and Functional Polymers**, v. 68(9), p. 1346-1354, 2008.
- [102] GRINSTEAD, R. R. Selective absorption of copper, nickel, cobalt and other

transition metal ions from sulfuric acid solutions with the chelating ion exchange resin XFS 4195. **Hydrometallurgy**, v. 12(3), p. 387-400, 1984.

- [103] CACERES HERNANDEZ, O. Y. C. et al. **Nickel recovery from a high ferrous content laterite ore**. Patent US 8758479 B2., 2014.
- [104] LITTLEJOHN, P.; VAUGHAN, J. Recovery of nickel and cobalt from laterite leach tailings through resin-in-pulp scavenging and selective ammoniacal elution. **Minerals Engineering**, v. 54, p. 14-20, 2013.
- [105] NICOL, M. J.; ZAINOL, Z. The development of a resin-in-pulp process for the recovery of nickel and cobalt from laterite leach slurries. **International Journal of Mineral Processing**, v. 72(1-4), p. 407-415, 2003.
- [106] MENDES, F. D.; MARTINS, A. H. Recovery of nickel and cobalt from acid leach pulp by ion exchange using chelating resin. , 2005. 18(9): p. 945-954. **Minerals Engineering**, v. 18(9), p. 945-954, 2005.
- [107] MCKEVITT, B.; DREISINGER, D. Development of an engineering model for nickel loading onto an iminodiacetic resin for resin-in-pulp applications: Part I— Method development and discussion of rate limiting factors. **Hydrometallurgy**, v. 121-124, p. 35-44, 2012.
- [108] MCKEVITT, B.; DREISINGER, D. Development of an engineering model for nickel loading onto an iminodiacetic resin for resin-in-pulp applications: Part II — Evaluation of existing models and their extension into a hybrid correlation. **Hydrometallurgy**, v. 125-126, p. 1-7, 2012.
- [109] ABRÃO, A. **Operações de troca iônica**. São Paulo: Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN), 2014. Anexo A1 p.
- [110] KOŁODYŃSKA, D. et al. DOWEX M 4195 and LEWATIT® MonoPlus TP 220 in Heavy Metal Ions Removal from Acidic Streams. **Separation Science and Technology**, v. 49:13, p. 2003-2015, 2014.
- [111] DUTRA MENDES, F.; VALENTIM BERNI, T. **Hydrometallurgical process for**

the separate recovery of nickel and cobalt using ion exchange resins.
US20090056502A1, 05 mar. 2009.

- [112] ATIA, A. A.; DONIA, A. M.; YOUSIF, A. M. Removal of some hazardous heavy metals from aqueous solution using magnetic chelating resin with iminodiacetate functionality. **Separation and Purification Technology**, v. 61 (3), p. 348-357, 2008.
- [113] NAKAMOTO, K.; MORIMOTO, Y.; MARTELL, A. E. Infrared Spectra of Aqueous Solutions. II. Iminodiacetic Acid, N-Hydroxyethyliminodiacetic Acid and Nitrilotriacetic Acid. **Jorunal of The American Chemical Society**, v. 84 (11), p. 2081–2084, 1962.
- [114] JURY, W. A.; HORTON, R. **Soil Physics**. Sixth Edition. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. 15-16 p.
- [115] LENNTECH. Dowex M4195. Chelating resin for copper, nickel and cobalt. **Lanntech. Data sheets**, 2019. Disponivel em: <<https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dowex-M-4195-L.pdf>>.
- [116] LENNTECH. Amberlite IRC748- Data Sheet. Disponivel em: <<https://www.lenntech.com/Data-sheets/Amberlite-IRC-748-L.pdf>>. Acesso em: 30 July 2018.
- [117] LANXESS. Lewatit TP207-Product information, 2016. Disponivel em: <<http://lpt.lanxess.com/en/products-lpt/product-key-word-search/lewatit-tp-207/>>. Acesso em: 20 Novembro 2018.
- [118] HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59(1), p. 171-177, 2004.
- [119] QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, v. 10 (5), p. 716-724, 2009.
- [120] MACK, C. L. et al. A kinetic study of the recovery of platinum ions from an artificial aqueous solution by immobilized *Saccharomyces cerevisiae* biomass.

Minerals Engineering, v. 21(1), p. 31-37, 2008.

- [121] TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. R. Removal of Mn^{2+} from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite.. **Minerals Engineering**, v. 23(14), p. 1131-1138, 2010.
- [122] FIGUEIREDO, R. D. S. Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética. **Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Ouro Preto**, p. 58-61, 2014.
- [123] POPURI, S. R. et al. Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads. **Bioresource Technology**, v. 100(1), p. 2003-2015, 2009.
- [124] DEMIRBAS, A. et al. Adsorption of $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Ni(II)$, $Pb(II)$, and $Cd(II)$ from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 282(1), p. 20-25, 2005.
- [125] FORWARD, F. A. . M. V. N. Chemistry of the Ammonia Pressure Process for Leaching Ni, Cu, and Co from Sheritt Gordon Sulphide Concentrates. **The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)**, v. 7 (3), p. 457-463, March 1955.
- [126] DINIZ, C. V.; CIMINELL, V. S. T. I.; DOYLE, F. M. The use of the chelating resin Dowex M-4195 in the adsorption of selected heavy metal ions from manganese solutions. **Hydrometallurgy**, v. 78(3–4), p. 147-155, 2005.
- [127] CAVACO, S. A. et al. Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144(3), p. 634-638, 2007.
- [128] MIJANGOS ANTON, F. G. I.; APEZTEGUIA SALVADOR, P. I.; DIAZ FERNANDEZ, M. Recuperacion de metales pesados con resinas selectivas. **Afinidad XLVIII**, v. 343, p. 227-231, 1991.

- [129] SAYGI, K. O. et al. Chromium speciation by solid phase extraction on Dowex M 4195 chelating resin and determination by atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153(3), p. 1009-1014, 2008.
- [130] ZHU, Z.; PRANOLO, Y.; CHENG, Y. C. **Recovery of Nickel and Cobalt from Leach Solutions Containing Iron and Aluminium Using Ion Exchange Resins**. ALTA 2013 Nickel-Cobalt. Perth: [s.n.]. 2013. p. 159-168.
- [131] NICKEL ASIA CORPORATION-NAC. Downstream processing, 2016. Disponível em: <<https://www.nickelasia.com/our-business/downstream-processing>>. Acesso em: 28 March 2018.
- [132] KING, M. G. Nickel laterite technology—Finally a new dawn? **The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society: JOM**, v. 57(7), p. 35-39, 2005.
- [133] CHENG, C. Y. Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA. **Hydrometallurgy**, v. 56(3), p. 369-386, 2000.
- [134] DREISINGER, D. B. The solvent extraction separation of cobalt, nickel and other metals using 2-ethyl hexyl phosphonic acid mono 2-ethyl hexyl ester: equilibrium and kinetic studies. **Diss. Abstr. Int.**, v. 4(11), 1985.
- [135] DREISINGER, D. B.; COOPER, W. C. The solvent extraction separation of cobalt and nickel using 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester. **Diss. Abstr. Int.**, 1985. 45(11). **Hydrometallurgy**, v. 12(1), p. 1-20, 1984.
- [136] TSAKIRIDIS, P. E.; AGATZINI, S. L. Simultaneous solvent extraction of cobalt and nickel in the presence of manganese and magnesium from sulfate solutions by Cyanex 301. , 2004. **Hydrometallurgy**, v. 72(3-4), p. 269-278, 2004.
- [137] LENNTECH. Ion exchange resins. **Lenntech**. Disponível em: <<https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dowex-M-4195-L.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2018.

- [138] MCCABE, W. L. M.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Operaciones Unitarias en Ingenieria**. Spain: Edigrafos, S.A, 1998.
- [139] FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162(2-3), p. 616-645, 2009.
- [140] CHEN, A. H.; CHEN, S. M. Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosans. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172(2-3), p. 1111-1121, 2009.