GUSTAVO COELHO FEIJOO

**APLICAÇÃO DA ELETRODIÁLISE PARA CONCENTRAÇÃO DE
METAIS DE UMA SOLUÇÃO SINTÉTICA MULTICOMPONENTE DE
UMA ROTA DE PROCESSAMENTO DE MINÉRIO LIMONÍTICO
VISANDO À RECUPERAÇÃO SELETIVA DE COBALTO**

**São Paulo
2019**

GUSTAVO COELHO FEIJOO

**APLICAÇÃO DA ELETRODIÁLISE PARA CONCENTRAÇÃO DE
METAIS DE UMA SOLUÇÃO SINTÉTICA MULTICOMPONENTE DE
UMA ROTA DE PROCESSAMENTO DE MINÉRIO LIMONÍTICO
VISANDO À RECUPERAÇÃO SELETIVA DE COBALTO**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
como requisito para obtenção do título de
Mestre em ciências**

**São Paulo
2019**

GUSTAVO COELHO FEIJOO

**APLICAÇÃO DA ELETRODIÁLISE PARA CONCENTRAÇÃO DE
METAIS DE UMA SOLUÇÃO SINTÉTICA MULTICOMPONENTE DE
UMA ROTA DE PROCESSAMENTO DE MINÉRIO LIMONÍTICO
VISANDO À RECUPERAÇÃO SELETIVA DE COBALTO**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
como requisito para obtenção do título de
Mestre em ciências**

Área de concentração: Engenharia Química

**Orientadora: Profa. Dra. Denise Crocce
Romano Espinosa**

Coorientadora: Dra. Tatiana Scarazzato

**São Paulo
2019**

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

São Paulo, ____ de ____ de ____.

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Feijoo, Gustavo Coelho

Aplicação da eletrodialise para concentração de metais de uma solução sintética multicomponente de uma rota de processamento de minério limonítico visando a recuperação seletiva de cobalto / G. C. Feijoo -- São Paulo, 2019.

165 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Hidrometalurgia 2.Cobalto 3.Eletrodialise 4.Eletrorrecuperação 5.Troca iônica I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Aos meus pais e irmãos, companheiros de sempre.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Denise Croce Romano Espinosa, pela inspiração, oportunidade e orientação durante todo o mestrado.

À Dra. Tatiana Scarazzato, pelo empenho, dedicação, paciência e orientação em todas as etapas do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, por me aceitar como integrante do grupo e por todos os ensinamentos compartilhados.

À empresa Votorantim Metais e ao Eng. Rogério Cannoni, pelos eletrodos de cobalto eletrolítico fornecidos.

À empresa De Nora do Brasil, pelos eletrodos de titânio disponibilizados.

À Elena Kalinin Toss, pela imensurável parceria pessoal e profissional durante a realização deste trabalho. Serei eternamente grato.

Ao técnico Luciano Amparo, pelo auxílio na montagem do sistema de eletrodiálise.

Ao doutorando Osmar Gomes, pelas recomendações e amizade durante o trabalho.

A todos os técnicos de laboratório da Escola Politécnica da USP, em especial ao Nilson Roberto e à Ana Dalsin, pela orientação e apoio durante as análises realizadas.

A toda equipe de funcionários e alunos do Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Metalurgia Extrativa (LAREX), e do Centro de Pesquisa em Meio Ambiente (CEPEMA), ambos da Escola Politécnica da USP, pelos ensinamentos, amizade e incentivo.

Aos meus familiares, pela força que me deram para seguir em frente, sem desistir.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo suporte financeiro do projeto de pesquisa 2012/51871-9.

A razão é o passo, o aumento da ciência o
caminho, e o benefício da humanidade é o fim.
(Thomas Hobbes).

RESUMO

Diante da redução dos teores de níquel em minérios sulfetados, novos estudos têm sido realizados para extração e processamento de minérios lateríticos. O processamento destes minérios gera soluções contendo cobalto, que poderia ser recuperado por extração por solventes. No entanto, esta tecnologia possui riscos com relação à saúde ocupacional e incêndios. Como possível alternativa, a eletrodialise é uma tecnologia utilizada para recuperação de metais de fontes líquidas, permitindo a separação de cátions e ânions pela aplicação de uma corrente elétrica em dois eletrodos. Quando comparada à extração por solventes, possui menor consumo de produtos químicos, pouca geração de resíduos e operação com menor dispêndio energético. O objetivo deste trabalho foi avaliar uma rota hidrometalúrgica para recuperação de uma solução sintética de sulfatos de cobalto (II), magnésio (II), manganês (II) e cromo (III), simulando concentrações obtidas numa etapa do processamento industrial de minérios lateríticos. Para tanto, foi construída uma unidade de eletrodialise em acrílico transparente, onde foram posicionadas as membranas de troca catiônicas e aniônicas. Nas extremidades da unidade foram posicionados eletrodos de titânio revestidos com óxido de titânio e óxido de rutênio ($70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$), para o cátodo e ânodo. Tanto as membranas quanto os eletrodos possuíram área de 16 cm^2 . Duas configurações de eletrodialise foram estudadas, uma visando à recuperação de íons e de ácido sulfúrico, e outra visando à concentração de íons. Posteriormente, a partir da solução concentrada, foi avaliada a recuperação do cobalto por três sistemas, eletrorrecuperação, precipitação e troca iônica. A eletrorrecuperação utilizou cátodos de cobalto, alumínio e aço inoxidável, e ânodos de titânio revestido ($70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$). A precipitação utilizou hidróxido de sódio e ditionito de sódio. A troca iônica foi realizada em batelada, utilizando cinco tipos de resinas. No caso do sistema com cinco compartimentos, após 64 h aplicando-se densidade de corrente de $6,25\text{ mA.cm}^{-2}$, os resultados indicaram extração aproximada de 76 % para Co^{2+} , 69 % para Mn^{2+} , 79 % para Mg^{2+} e 32 % para Cr^{3+} . A recuperação de ácido sulfúrico foi comprovada pelo aumento da concentração de H_2SO_4 de 0,01 para $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ no compartimento anódico. No caso do sistema com seis compartimentos, após 136 h aplicando-se densidade de corrente de $6,64\text{ mA.cm}^{-2}$, os resultados indicaram extração aproximada de 95 % para Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} , e de 85 % para Cr^{3+} . O aumento da concentração no compartimento concentrado foi de 178 % para Co^{2+} , 145 % para Mn^{2+} , 165 % para Mg^{2+} e 79 % para Cr^{3+} . A eletrorrecuperação de cobalto foi alcançada somente com cátodo de aço inoxidável, permitindo extração de 80 % do cobalto da solução, com densidade de corrente de 14,3 a $28,6\text{ mA.cm}^{-2}$. Não foi detectada deposição de cromo. A precipitação por hidróxido não permitiu a separação do cobalto do cromo, e a precipitação do cobalto por ditionito de sódio não foi detectada. A resina M4195 teve o melhor rendimento de adsorção para o cobalto em relação ao cromo, alcançando quase 40 % de extração. Os resultados confirmaram a viabilidade da eletrodialise para produzir soluções tratadas e soluções concentradas de íons. A troca iônica e a eletrorrecuperação tiveram os resultados mais promissores para recuperação de cobalto. Dessa forma, a rota proposta pode ser uma solução complementar para recuperação de cobalto advindo do processamento de minérios lateríticos, em relação à técnica de extração por solventes.

PALAVRAS-CHAVE: Hidrometalurgia; Cobalto; Eletrodialise; Eletrorrecuperação; Troca iônica.

ABSTRACT

Due to the depletion of nickel contents in sulfide ores, new studies have been carried out to extract and process lateritic ores. The processing of these ores generates solutions containing cobalt, which could be recovered by solvent extraction. However, this technology has occupational health and fire hazards. As a possible alternative, electrodialysis is a technology used for the recovery of metals from liquid sources, allowing the separation of cations and anions by the application of an electric current in two electrodes. When compared to solvent extraction, it has lower consumption of chemicals, less generation of waste and energy operation. The objective of this work was to evaluate a hydrometallurgical route to recover a synthetic sulfate solution containing cobalt (II), magnesium (II), manganese (II) and chromium (III), simulating concentrations obtained in one step of the industrial processing of lateritic ores. For this, a transparent acrylic electrodialysis unit was constructed, with cationic and anionic ion exchange membranes. At the extremities of the unit, titanium electrodes coated with titanium oxide and ruthenium oxide ($70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$), were positioned as the cathode and anode. Both the membranes and electrodes had 16 cm^2 of area. Two electrodialysis configurations were studied, one aiming at the recovery of ions and sulfuric acid, and the other aiming at the concentration of ions. Thereafter, from the concentrated solution, the cobalt recover was evaluated by three systems, electrowinning, precipitation and ion exchange. The electrowinning tests were performed with cobalt, aluminum and stainless steel cathodes. Titanium coated electrodes ($70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$) were used as anode. In the precipitation tests, sodium hydroxide and sodium dithionite were used. The ion exchange tests were performed in batch mode, using five types of resins. For the system with five compartments, after 64 h applying a current density of $6.25\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, the results indicated an approximate extraction of 76 % for Co^{2+} , 69 % for Mn^{2+} , 79 % for Mg^{2+} and 32 % for Cr^{3+} . The recovery of sulfuric acid in the anode compartment was confirmed by the increase of the H_2SO_4 concentration from 0.01 to $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. For the system with six compartments, after 136 h applying a current density of $6.64\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, the results indicated an approximate extraction of 95 % for Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} and SO_4^{2-} , and 85 % for Cr^{3+} . The concentration increase in the concentrate compartment was 178 % for Co^{2+} , 145 % for Mn^{2+} , 165 % for Mg^{2+} and 79 % for Cr^{3+} . The cobalt electrowinning was reached only with the stainless steel cathode, allowing an extraction of 80 % of the cobalt from the solution, with current density from 14.3 to $28.6\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. No chromium deposition was detected. Precipitation by hydroxide did not allow the separation of cobalt from chromium, and precipitation of cobalt by sodium dithionite was not detected. The M4195 resin had the best adsorption yield for cobalt over chromium, achieving almost 40 % extraction. The results confirmed the feasibility of the electrodialysis to produce treated solutions and concentrated solutions of ions. Ionic exchange and electrowinning had the most promising results for cobalt recovery. Thus, the application of the proposed route may be a complementary solution for the recovery of cobalt from lateritic ores processing, compared to solvent extraction.

KEY-WORDS: Hydrometallurgy; Cobalt; Electrodialysis; Electrowinning; Ion exchange.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura dos ensaios.	20
Figura 2 - Perfil e composições típicas de um depósito laterítico à direita, e foto da mina Plateau na Nova Caledônia à esquerda	27
Figura 3 - Produção mundial e preço nominal de minério de cobalto.....	29
Figura 4 - Produção mundial de minério de cobalto por país no ano de 2015	30
Figura 5 - Produção mundial de cobalto refinado por país no ano de 2015	31
Figura 6 - Mercado de aplicações de cobalto em 2015.....	33
Figura 7 - Parcelas de contribuição das principais fontes de extração de cobalto	33
Figura 8 - Diagrama com os principais minérios contendo cobalto	34
Figura 9 - Diagrama genérico com as principais etapas de processamento das frações limoníticas de minérios lateríticos	36
Figura 10 - Diagrama de precipitação para sulfetos de metais (a 25 °C e 1 atm de pH ₂ S).....	41
Figura 11 - Curvas da porcentagem de extração de metais para extratante Cyanex 272	46
Figura 12 - Etapas da técnica de extração por solventes.....	46
Figura 13 - Proposta teórica para separação do cobalto dos metais níquel, manganês e magnésio presentes em solução após extração utilizando Cyanex 272	49
Figura 14 - Uma configuração típica para sistema de ED com membranas de troca iônica	57
Figura 15 – Modelo típico de <i>stack</i> industrial de eletrodialise com membranas de troca iônica e espaçadores	58
Figura 16 – Planta de eletrodialise em escala industrial para tratamento de água ...	58
Figura 17 - Esquema da estrutura das membranas catiônicas e aniônicas	59
Figura 18 - Esquema da estrutura das membranas homogêneas e heterogêneas...	61
Figura 19 - Diagrama ilustrando a polarização por concentração numa membrana catiônica [.....	67
Figura 20 - CVC ou curva de polarização típica de uma membrana	68
Figura 21 - Indicação da determinação da densidade de corrente limite pela intersecção das duas retas da curva.	69
Figura 22 - Relação dos principais custos de unidades de eletrodialise	70
Figura 23 - Desenvolvimento dos processos com membranas de troca iônica	72
Figura 24 - Diagrama das etapas do trabalho	74
Figura 25 - Diagrama genérico do trabalho realizado por Aliprandini [13].....	75
Figura 26 - Membranas catiônicas HDX100 (A) e aniônicas HDX200 (B).....	77
Figura 27 - Configuração típica para construção de curvas corrente elétrica <i>versus</i> tensão elétrica (CVC).	79

Figura 28 - Disposição das membranas para o sistema com cinco compartimentos, com alimentação das soluções pela base e saída pelo topo. As membranas estão aparentes no topo da figura para facilitar a visualização.....	81
Figura 29 - Foto do sistema de ED montado na configuração de cinco compartimentos: cátodo (CAT), concentrado de cátions (CCAT), diluído (DIL), concentrado de ânions (CANO), e ânodo (ANO).	82
Figura 30 - Disposição das membranas para o sistema com seis compartimentos, com alimentação das soluções pela base e saída pelo topo. As membranas estão aparentes no topo da figura para facilitar a visualização.....	83
Figura 31 - Foto do sistema de ED montado na configuração com três frascos: concentrado (CON), diluído (DIL), e eletrodos (ELE).	84
Figura 32 - Aspecto visual e dimensões aproximadas do ânodo (a) e do cátodo de cobalto: face frente (b1) e verso (b2).	85
Figura 33 - Célula de eletrorrecuperação montada com os eletrodos (à esquerda), e detalhe da instalação para eletrorrecuperação (à direita). Um capilar de silicone de 1 mm, inserido em uma seringa, fez a conexão do eletrodo de referência com a interface do cátodo.	86
Figura 34 - Cátodo de aço inoxidável para ensaios de voltametria cíclica (CV).....	87
Figura 35 - Sistema para ensaio de precipitação por sulfeto.	90
Figura 36 - Frascos tipo Erlenmeyer para cada resina avaliada.	92
Figura 37 - Diagrama de especiação da solução em função do pH, obtido pelo programa Hydra-Medusa.....	94
Figura 38 – Média das CVCs para a membrana de troca catiônica (MTC) e para a membrana de troca aniônica (MTA), em duplicata. Sistema com cinco compartimentos.....	97
Figura 39 - Curva da resistência total do <i>stack</i> em função do inverso da densidade de corrente, para a configuração com cinco compartimentos, em duplicata.	98
Figura 40 - Comportamento do pH nos cinco compartimentos da unidade de eletrodialise, após 64 h de ensaio. As setas representam adição de ácido para controle do pH.	100
Figura 41 - Comportamento da condutividade elétrica dos cinco compartimentos da unidade de eletrodialise, após 64 h de ensaio.	101
Figura 42 – Média das CVCs para a membrana de troca catiônica (MTC), e para a membrana de troca aniônica (MTA), em duplicata. Sistema com seis compartimentos.....	105
Figura 43 - Curva da resistência total do <i>stack</i> em função do inverso da densidade de corrente, para a configuração com seis compartimentos, em duplicata.....	106
Figura 44 – Variação do pH dos três frascos do sistema com seis compartimentos, após 136 h. A seta representa adição de ácido para controle do pH. As retas verticais delimitam os ciclos do ensaio.....	109
Figura 45 - Condição das membranas: A) antes do ensaio e B) após 136 h.	110
Figura 46 - Imagem de elétrons retroespalhados referente à amostra da MTC após 136 h de ensaio, obtida por MEV (A). Espectro de EDS (B).	110

Figura 47 - Imagem de elétrons retroespalhados referente à amostra da MTA após 136 h de ensaio, obtida por MEV (A). Espectro de EDS (B).	111
Figura 48 - Potencial total do <i>stack</i> de ED durante 136 h de ensaio. As retas verticais delimitam os ciclos.	112
Figura 49 - Comportamento da condutividade elétrica e da taxa de desmineralização (TD) dos três frascos para o sistema com seis compartimentos, após 136 h de ensaio. A seta representa adição de ácido para controle do pH. As retas verticais delimitam os ciclos.	113
Figura 50 - Extração (%) para os principais íons da solução após três ciclos de ensaio.	114
Figura 51 - Aspecto visual das soluções após 136 h de ensaio: diluído no início (I), diluído no final (F) e concentrado no final (F).	115
Figura 52 - Extração (%) para os principais íons durante um ciclo de ensaio de 40 h.	117
Figura 53 - Diagrama de especiação da solução do compartimento diluído após 8 h de ensaio. O diagrama foi construído com auxílio do software Hydra-Medusa.	118
Figura 54 - Diagrama do potencial de redução dos metais em solução (<i>versus</i> EPH).	123
Figura 55 - Diagrama de Pourbaix para o cobalto, com a zona de deposição indicada.	124
Figura 56 - Diagrama de Pourbaix para o cromo, com a zona de deposição de cobalto indicada.	124
Figura 57 – Voltamograma para cátodo de cobalto eletrolítico, de -0,09 a -0,59 V <i>versus</i> EPH, com varredura de 5 mV.s ⁻¹ , em triplicata.	125
Figura 58 - Voltamograma para cátodo de aço inoxidável, de 1,11 a -0,69 V <i>versus</i> EPH, com varredura de 50 mV.s ⁻¹ , em triplicata.	126
Figura 59 - Voltamograma para cátodo de aço inoxidável, de 0,86 a -0,44 V <i>versus</i> EPH, com varredura de 25 mV.s ⁻¹ , em triplicata.	127
Figura 60 – Voltamograma para cátodo de aço inoxidável, de 0,21 a -0,44 V <i>versus</i> EPH, com varredura de 5 mV.s ⁻¹ , em triplicata.	128
Figura 61 – Voltamograma para cátodo de aço inoxidável, solução sintética em pH superior ao pH da solução concentrada por ED, de 0,31 a -1,04 V <i>versus</i> EPH, com varredura de 5 mV.s ⁻¹ , em triplicata.	129
Figura 62 - Corrente elétrica para redução de cobalto, em relação ao potencial medido (<i>versus</i> EPH).	130
Figura 63 - Aspecto visual após 5 h de deposição: ânodo (a) e do cátodo de cobalto: face frente (b1) e verso (b2). O brilho e o contraste das fotos foram ajustados para melhor visualização.	131
Figura 64 - Imagem de elétrons retroespalhados referente à amostra do cátodo de cobalto após 5 h de ensaio, obtida por MEV (A). Espectro de EDS (B).	132
Figura 65 - Aspecto visual do cátodo de Al antes (a) e após 5 h de deposição: vista frontal (b1) e lateral (b2). O brilho e o contraste das fotos foram ajustados para melhor visualização dos depósitos.	133

Figura 66 - Voltamogramas para cátodo de aço inoxidável, com varredura de 50 mV.s ⁻¹ , em triplicata: linha contínua, sem ácido bórico, de 1,11 V <i>versus</i> EPH a -0,69 V <i>versus</i> EPH; linha pontilhada, com ácido bórico, de -0,99 V <i>versus</i> EPH a 1,41 V <i>versus</i> EPH.	134
Figura 67 - Voltamograma para cátodo de aço inoxidável de -1,79 a 2,21 V <i>versus</i> EPH, com varredura de 100 mV.s ⁻¹ , em triplicata.	135
Figura 68 - Aspecto visual do cátodo (a) e do ânodo (c) antes do ensaio, e após o ensaio: b1) após 20 h com -100 mA; b2) e d) após 20 h com -200 mA.	136
Figura 69 - Difratoograma do cátodo de aço inoxidável após deposição de cobalto, obtido por DRX.	137
Figura 70 - Imagem de elétrons retroespalhados referente à amostra da primeira precipitação por hidróxido, obtida por MEV (A). Espectro de EDS (B).	141
Figura 71 - Imagem de elétrons retroespalhados referente à amostra da segunda precipitação por hidróxido, obtida por MEV (A). Espectro de EDS (B).	142
Figura 72 - Imagem de elétrons retroespalhados referente à amostra do ensaio de precipitação por sulfeto, obtida por MEV (A). Espectro de EDS (B).	144
Figura 73 - Porcentagem de metal adsorvido e dessorvido pelas resinas de troca iônica avaliadas.	145
Figura 74 - Fluxograma proposto para processamento de minério limonítico visando a produção e recuperação dos metais, englobando processos convencionais e a proposta deste trabalho.	147

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais metais produzidos e seus respectivos metais subprodutos.....	23
Tabela 2 - Reservas mundiais em 2016.....	28
Tabela 3 - Concentração dos metais no licor de lixiviação sulfúrica	48
Tabela 4 - Relação de potenciais de eletrodo padrão (ORP) para algumas reações eletroquímicas.	52
Tabela 5 - Principais parâmetros utilizados na eletrorrecuperação de cobalto a partir de soluções de cloretos e sulfatos	55
Tabela 6 – Propriedades das membranas HDX100 (MTC) e HDX200 (MTA) [102]..	77
Tabela 7 - Propriedades das resinas de troca iônica	91
Tabela 8 - Concentração de SO_4^{2-} nos compartimentos, antes e após 64 h.....	102
Tabela 9 - Concentrações de cátions no compartimento DIL, no início e final do ensaio após 64 h. Extração alcançada (%) e coeficiente de difusão.....	103
Tabela 10 - Valores de I_{lim} da literatura, determinados pelo método CVC, em <i>stack</i> de acrílico, eletrodos de Ti revestidos ($\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$) e membranas heterogêneas com 16 m^2	108
Tabela 11 - Concentração das soluções diluídas ao final de cada ciclo do ensaio, e padrões de lançamento estipulados pelas resoluções CONAMA 357/2005 [15] e CONAMA 430/2011 [16].....	114
Tabela 12 - Concentrações de íons no compartimento concentrado, no início e final do ensaio após 136 h. Aumento (%) e coeficiente de difusão.....	115
Tabela 13 - Concentração dos principais íons após 8 h de ensaio, pela Figura 53.	118
Tabela 14 - Eficiência de corrente (%) calculada para as principais espécies iônicas do compartimento diluído, após 40 h.	119
Tabela 15 - Consumo energético (W.h.g^{-1}) calculado para as principais espécies iônicas do compartimento diluído, após 40 h.	120
Tabela 16 - Parâmetros utilizados para cálculo do potencial de redução.	122
Tabela 17 - Concentrações de cobalto, manganês e cromo antes e após o ensaio de deposição com cátodo de cobalto.	133
Tabela 18 - Massa dos eletrodos antes e após duas etapas, com 20 h cada.....	137
Tabela 19 – Composição qualitativa da amostra analisada por DRX.....	138
Tabela 20 – Porcentagem de recuperação de cobalto, manganês e cromo após o ensaio de eletrorrecuperação com cátodo de aço inoxidável.....	138
Tabela 21 - Eficiência de corrente (ECC) e consumo energético (CE) estimados. .	139
Tabela 22 - Valores de pH calculados para os hidróxidos dos metais da solução concentrada por ED.	140
Tabela 23 – Precipitação seletiva dos metais da solução concentrada pós ED.....	141
Tabela 24 - Porcentagem de extração para cobalto, manganês e cromo após o ensaio de precipitação.	142
Tabela 25 - Volume de ditionito de sódio adicionado.	143

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

a	Atividade química	-
C	Concentração	mol.L ⁻¹
D	Coeficiente de difusão	m ² .s ⁻¹
TD	Taxa de desmineralização	%
E	Consumo energético para eletrodialise	W.h
E _p	Porcentagem de extração	%
F	Constante de Faraday	s.A.mol ⁻¹
I	Corrente elétrica	A
i	Densidade de corrente	mA.cm ⁻²
L _{pl}	Comprimento de platô	V
M	Massa molar	g.mol ⁻¹
PC	Porcentagem de concentração	%
R	Constante universal dos gases	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
T	Temperatura	K
t_j^m	Número de transporte dos contraíons na membrana	-
t_j^s	Número de transporte dos contraíons na solução	-
t	tempo	h
U	Diferença de potencial elétrico	V
V	Volume	L
z	carga	-
δ	Espessura da camada de difusão	μm
A	Área de membrana	cm ²
Λ	Condutividade molar	m ² .S.mol ⁻¹
λ	Condutividade elétrica	mS.cm ⁻¹
ρ	Massa específica	Kg.m ⁻³
μ	Viscosidade dinâmica	kg.m ⁻¹ .s ⁻¹
R _a	Resistência aparente	Ω
Re	Número de Reynolds	-
φ(t)	Eficiência de corrente para eletrodialise	-

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BGS	British Geological Survey
CE	Consumo energético para deposição
CDI	Cobalt Development Institute
CNRH	Conselho Nacional de Recursos Hídricos
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CP	Cronopotenciometria
CV	Voltametria cíclica
CVC	Curvas de corrente elétrica <i>versus</i> tensão elétrica
DBL	Camada limite de difusão
DRX	Difração de raios X
ECC	Eficiência de corrente para deposição
ED	Eletrodiálise
EDI	Eletrodeionização
EDR	Eletrodiálise reversa
EDS	Espectrômetro de Energia Dispersiva de raios X
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
GCL	Camada de Gouy-Chapman
HEDP	Ácido 1, hidroxietano-1,1-difosfônico
HDL	Dupla camada de Helmholtz
IC	Cromatografia de íons
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
IUPAC	International Union of Pure Applied Chemistry
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MTA	Membrana trocadora de ânions
MTC	Membrana trocadora de cátions
NBR	Norma brasileira
OR	Osmose reversa
ORP	Potencial padrão de Oxidação/Redução de eletrodo
RIR	Razão das Intensidades de Referência
USGS	United States Geological Survey

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. ESTRUTURA DOS ENSAIOS REALIZADOS.....	20
1.2. OBJETIVOS	21
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	22
2.1. MINERAÇÃO	22
2.1.1. Metais subprodutos	22
2.2. MINÉRIOS CONTENDO COBALTO	24
2.2.1. Depósitos lateríticos de níquel contendo cobalto.....	25
2.3. MINERAÇÃO DE COBALTO	27
2.3.1. Produção mundial de minério de cobalto.....	28
2.3.2. Produção mundial de cobalto refinado	30
2.3.3. Produção de cobalto no Brasil.....	31
2.4. APLICAÇÕES E PROPRIEDADES DO COBALTO	32
2.5. PROCESSAMENTO DE MINÉRIOS CONTENDO COBALTO	33
2.5.1. Processamento de minérios lateríticos contendo cobalto.....	35
2.6. TECNOLOGIAS TRADICIONAIS PARA PROCESSAMENTO DE MINÉRIOS LATERÍTICOS	40
2.6.1. Precipitação.....	40
2.6.1.1. Produção de cobalto por precipitação	41
2.6.1.2. Desvantagens da precipitação	42
2.6.2. Troca iônica com resinas.....	43
2.6.2.1. Produção de cobalto por troca iônica	44
2.6.2.2. Desvantagens da troca iônica	45
2.6.3. Extração por solventes	45
2.6.3.1. Produção de cobalto por extração por solventes	47
2.6.3.2. Desvantagens da extração por solventes.....	49
2.6.4. Eletrorrecuperação	50
2.6.4.1. Avaliação da oxidação/redução de um sistema	54
2.6.4.2. Eletrorrecuperação de cobalto	54
2.7. ELETRODIÁLISE (ED)	56
2.7.1. Processo de ED.....	56
2.7.2. Sistema de ED.....	57
2.7.3. Membranas íon seletivas.....	59
2.7.4. Transporte iônico	61
2.7.5. Parâmetros de projeto para Eletrodiálise.....	63
2.7.5.1. Depósitos orgânicos e inorgânicos nas membranas	64
2.7.5.2. Polarização por concentração	66
2.7.6. Determinação da densidade de corrente limite	68
2.7.6.1. Curva de resistência em função do inverso da densidade de corrente	69
2.7.7. Custos do processo de eletrodiálise.....	69
2.7.8. Aplicações e estudos utilizando ED.....	71
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	74

3.1.	AVALIAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TRABALHO	75
3.2.	MONTAGEM DO SISTEMA DE ED	76
3.2.1.	<i>Determinação da densidade de corrente limite</i>	<i>78</i>
3.3.	ENSAIO PARA RECUPERAÇÃO DE ÍONS E DE ÁCIDO SULFÚRICO	80
3.4.	ENSAIO PARA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS.....	82
3.5.	ENSAIO DE ELETRORECUPERAÇÃO DO COBALTO	85
3.5.1.	<i>Parâmetros para os ensaios de voltametria cíclica (CV)</i>	<i>86</i>
3.5.2.	<i>Parâmetros para os ensaios de eletrorecuperação</i>	<i>88</i>
3.6.	ENSAIOS DE PRECIPITAÇÃO	89
3.6.1.	<i>Precipitação por hidróxido</i>	<i>89</i>
3.6.1.	<i>Precipitação por sulfeto</i>	<i>90</i>
3.7.	ENSAIOS COM RESINAS DE TROCA IÔNICA.....	91
3.8.	PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE	92
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
4.1.	AVALIAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TRABALHO	94
4.2.	ENSAIO PARA RECUPERAÇÃO DE ÍONS E DE ÁCIDO SULFÚRICO	95
4.2.1.	<i>Determinação da densidade de corrente limite para stack com cinco compartimentos</i>	<i>96</i>
4.2.2.	<i>Eletrodialise para a recuperação de íons e de ácido sulfúrico.....</i>	<i>99</i>
4.3.	ENSAIO PARA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS.....	104
4.3.1.	<i>Determinação da densidade de corrente limite para stack com seis compartimentos</i>	<i>105</i>
4.3.2.	<i>Eletrodialise para a concentração de íons.....</i>	<i>109</i>
4.3.3.	<i>Concentração de íons – cálculo da eficiência de corrente e do consumo energético.....</i>	<i>116</i>
4.4.	ENSAIO PARA ELETRORECUPERAÇÃO DE COBALTO	121
4.4.1.	<i>Voltametria cíclica.....</i>	<i>125</i>
4.4.2.	<i>Eletrorecuperação</i>	<i>130</i>
4.5.	ENSAIOS DE PRECIPITAÇÃO	139
4.5.1.	<i>Precipitação por hidróxido</i>	<i>140</i>
4.5.2.	<i>Precipitação por sulfeto</i>	<i>143</i>
4.6.	ENSAIOS COM RESINAS DE TROCA IÔNICA.....	145
4.7.	FLUXOGRAMA PROPOSTO	146
4.8.	DISCUSSÃO GERAL	148
5.	CONCLUSÕES	152
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	154

1. INTRODUÇÃO

Diante da redução dos teores de níquel em minérios sulfetados [1,2], o que encarece seu processamento pela rota pirometalúrgica, novos estudos têm sido realizados para extração e processamento de minérios lateríticos. Apesar destes minérios representarem 70 % das reservas mundiais de níquel, somente 45 % do metal produzido advém destes minérios [1,2]. Isto devido ao maior gasto energético na quebra das ligações químicas existentes nos lateríticos quando comparado com os minérios sulfetados [3,4]. Apesar do seu processamento ser mais complexo, os minérios lateríticos de níquel situam-se próximos à superfície terrestre, possuindo maiores teores de cobalto, que agrega valor ao seu processamento [5–7].

A rota mais utilizada para o processamento de minérios lateríticos é a hidrometalurgia [2,5,8]. Isto é devido principalmente aos menores teores de níquel por volume, comparado aos minérios sulfetados [8,9]. Além disso, a distribuição de níquel é dispersa ao longo da estrutura molecular das partículas dos minérios lateríticos, o que dificultaria sua concentração e o beneficiamento do minério antes das etapas de calcinação e fundição, empregadas na pirometalurgia [2,5,8]. Dessa forma, caso fossem processados por pirometalurgia, maiores volumes de minério laterítico teriam que ser processados para se obter a mesma quantidade de metal, produzindo mais rejeitos a serem tratados e descartados, e ocasionando maiores investimentos e custos de operação [2,3,5,8,9].

O ácido sulfúrico é o agente lixiviante mais utilizado industrialmente para a lixiviação de minérios lateríticos [2,6,10]. Na etapa de refino de níquel e cobalto, a extração por solventes é uma das únicas técnicas viáveis comercialmente para a separação dos dois metais presentes na fase aquosa lixiviada, pois eles apresentam propriedades químicas similares entre eles [11,12]. No entanto, esta tecnologia possui riscos com relação à saúde ocupacional e proteção contra incêndios, o que encarece seu investimento e os custos de operação. Isto restringe sua aplicação para um teor mínimo de 1,5 % de níquel presente no minério [12,13].

Dependendo da composição do minério laterítico, várias etapas de extração por solventes podem ser requeridas para recuperação dos metais. Por exemplo, a extração de traços de cobalto de outros metais contidos numa fase líquida [14]. A recuperação de traços de metais pode ser relevante do ponto de vista econômico e

ambiental, em atendimento às exigências para o descarte de efluentes contendo metais. No Brasil, as principais regulamentações para atender estes objetivos são as resoluções nº 357/2005 [15] e nº 430/2011 [16], do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Estas resoluções dispõem sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes para seu enquadramento, estabelecendo condições e padrões de lançamento de efluentes.

Como possível solução complementar à extração por solventes na recuperação de traços de cobalto, a eletrodialise pode ser utilizada para a recuperação de metais e para o tratamento de efluentes [17]. Quando comparada à extração por solventes, possui menor consumo de produtos químicos, menor geração de resíduos e operação com menor dispêndio energético [11]. No entanto, as diferentes composições dos minérios impedem que a eletrodialise substitua a extração por solventes. Por exemplo, os minérios lateríticos de níquel normalmente contêm ferro em concentrações que promovem a formação de espécies químicas com os metais presentes, dificultando sua separação por eletrodialise [18]. Por outro lado, nas últimas etapas de extração por solventes, os metais remanescentes podem ser recuperados com auxílio da eletrodialise. Nos estudos realizados por Aliprandini [13,19], após a separação do níquel por extração por solventes, o refinado isento de ferro continha 50 ppm de cobalto, além de manganês, cromo e magnésio. Nestes casos, a eletrodialise poderia ser aplicada para concentração dos metais, facilitando sua recuperação seletiva posteriormente, por eletrorrecuperação ou precipitação, por exemplo.

Diante do exposto, o presente trabalho buscou apresentar uma solução complementar à extração por solventes para recuperação de traços de cobalto de um refinado obtido por Aliprandini [13,19]. A presença de cátions metálicos em diferentes ordens de grandeza na solução sintética trouxe informações relevantes para a aplicação da técnica com eletrólitos multicomponentes. Além disso, por se tratar de um licor sulfúrico, a possibilidade de se recuperar o ácido sulfúrico também foi avaliada. Para isso, duas configurações de sistema de eletrodialise foram propostas: a primeira visando a recuperação de íons e do ácido sulfúrico, e a segunda objetivando a concentração de íons. Nas duas configurações, a partir de uma solução inicial, duas novas soluções foram geradas, uma mais concentrada de íons e outra menos concentrada. Posteriormente, avaliou-se a recuperação de cobalto por três métodos: eletrorrecuperação, precipitação química e troca iônica.

1.1. ESTRUTURA DOS ENSAIOS REALIZADOS

Os ensaios foram divididos conforme mostra a Figura 1. Antes da eletrodialise, foi realizada a determinação da densidade de corrente elétrica limite, a partir da qual ocorre diminuição do rendimento do sistema. A partir da definição da densidade de corrente elétrica operacional, foram realizados dois ensaios de eletrodialise independentes. O primeiro objetivou a recuperação de íons e de ácido sulfúrico da solução de trabalho, e o segundo visou a concentração de íons da solução contendo metais. Os resultados dos dois sistemas foram comparados.

A partir da solução concentrada resultante da eletrodialise, três alternativas foram eleitas para recuperação do cobalto: a eletrorrecuperação, a precipitação química e a troca iônica com resinas. Os resultados foram avaliados em termos de quantidade de cobalto recuperado, comparando-se o desempenho das três técnicas.

Figura 1 - Estrutura dos ensaios.

1.2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a aplicação da eletrodialise para concentração de íons de uma solução sintética contendo cobalto, magnésio, manganês e cromo, simulando concentrações obtidas em uma etapa da rota hidrometalúrgica de processamento de níquel laterítico.

Como objetivos específicos:

- Estudar a aplicação da eletrodialise para processar soluções com concentração de cátions metálicos acima de 300 ppm por cm^2 de área de membrana, e condutividade elétrica maior do que 25 mS/cm;
- Determinar e comparar a densidade de corrente limite para duas configurações de eletrodialise: para recuperação de íons e de ácido sulfúrico, e para concentração de íons;
- Avaliar a recuperação de íons e de ácido sulfúrico na configuração do sistema de eletrodialise com cinco compartimentos, separando cátions e ânions em compartimentos independentes;
- Concentrar os íons da solução sintética na configuração com seis compartimentos, conectados a três reservatórios (diluído, concentrado e eletrodos);
- Avaliar a recuperação de cobalto por três métodos: eletrorrecuperação, precipitação química e troca iônica.

A partir dos resultados obtidos, buscou-se avaliar a viabilidade da técnica proposta como solução complementar para a recuperação de cobalto advindo do processamento de minérios lateríticos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. MINERAÇÃO

A disponibilidade de metais é crucial para o desenvolvimento e sustentação da sociedade, tanto para a evolução tecnológica como para a atividade econômica. Com a industrialização e a evolução da tecnologia, juntamente com o crescimento populacional, a demanda crescente por metais esbarra, principalmente, na redução de seus teores e no aumento da complexidade das composições dos minérios em que eles estão contidos [20].

Processos geoquímicos resultaram na formação de depósitos minerais com concentrações maiores que a média na crosta terrestre, possibilitando a classificação destes depósitos em duas categorias: reservas e recursos. Os recursos são depósitos minerais que, até o momento da avaliação, não são economicamente viáveis, mas com potenciais chances de o serem no futuro. Já as reservas são depósitos que já se enquadram como viáveis tecnicamente e economicamente [20]. A quantidade das reservas minerais é dinâmica, podendo diminuir ou aumentar por influência de fatores como: condições de mercado, custos de manutenção, mão de obra e energia, grau de complexidade no processamento dos minérios e problemas sociais como a exploração de áreas de preservação e de áreas de conflito [21]. No entanto, observa-se que há tendência de aumento das reservas, ao passo que novas tecnologias sejam viabilizadas para exploração de depósitos existentes, ou para recuperação de resíduos e efluentes.

2.1.1. Metais subprodutos

Durante a maior parte da história da humanidade, somente alguns metais eram utilizados, como ferro, cobre, estanho e chumbo. Estes metais estão presentes na crosta terrestre em concentrações variadas, o que explica sua produção e utilização tanto por civilizações antigas quanto modernas. Nas últimas décadas, com o advento de novas tecnologias como painéis solares, ligas metálicas, computadores, celulares

e baterias, houve um crescimento da utilização de elementos menos abundantes, com concentrações inferiores a 0,1 % [22]. Estes metais e metaloides são considerados subprodutos pois raramente formam depósitos próprios, sendo encontrados normalmente nos veios de minérios de metais mais abundantes, que possuem propriedades físicas e químicas semelhantes. Alguns autores referenciam estes metais como companheiros (*companion metals*), em contraste com os chamados metais hospedeiros (*host metals*) [6,20–22]. A relação entre os principais metais (hospedeiros), e seus respectivos metais subprodutos (companheiros), pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais metais produzidos e seus respectivos metais subprodutos [21,22] (adaptado).

Principal metal produzido	Metais subprodutos
Ni	Sc, Co, Ru, Rh, Pd, Os, Ir
Cu	Co, As, Se, Mo, Ag, Te, Re, Au
Fe	V, Sc, La, Ce, Pr, Nd
Zn	Ge, Ag, Cd, In, Tl
Pb	Ag, Sb, Tl, Bi
Al	V, Ga
Ti	Zr, Hf
Elementos de Terras Raras	Y, Th
Mo	Re
Au	Ag

Alguns minérios podem conter mais de um metal principal em sua composição, sendo então denominados de coprodutos, como Cu-Au, Pb-Zn, Ni-Cu.

Pela Tabela 1, observa-se que o cobre, níquel, ferro e zinco são os metais principais com o maior número de elementos associados. De acordo com diferentes autores [22,23], os suprimentos dos metais subprodutos não são influenciados diretamente por mudanças na sua demanda. Em vez disso, sua produção é dependente da demanda de seu respectivo metal principal, fazendo com que os suprimentos dos metais subprodutos sejam relativamente inflexíveis. Especificamente no caso do cobalto, subproduto do processamento de cobre e níquel, o aumento da sua demanda pode viabilizar sua recuperação de rejeitos e ampliar sua reciclagem. No entanto, estima-se que sua produção continue dependente majoritariamente da demanda de níquel e cobre [24–28].

Segundo Mudd et al. [6,21], a viabilidade da exploração dos metais companheiros depende do tipo e tamanho da jazida de metal hospedeiro, da tecnologia utilizada para processamento, do teor e da atratividade econômica do metal companheiro. Ou seja, para que estes metais sejam produzidos em quantidades suficientes para atender às demandas da sociedade, as tecnologias existentes devem ser otimizadas, ou então alternativas para extração e processamento deverão ser avaliadas, dado que a tendência mundial é a redução dos teores e volumes de novas jazidas mineralógicas.

2.2. MINÉRIOS CONTENDO COBALTO

Dentre os principais metais subprodutos ou companheiros, o cobalto se destaca por sua versatilidade de aplicações, o que motiva sua demanda mundial (Item 2.3). Por apresentar propriedades siderófilas e calcófilas similares ao níquel e ao cobre, o cobalto é normalmente encontrado em conjunto com estes metais, ligados preferencialmente ao ferro e ao enxofre, em vez do oxigênio [29,30]. Dentre os minerais de cobalto, predominam-se os sulfetos, sulfoarsenietos e arsenietos, como a carrolita (CuCo_2S_4), linarita $(\text{Co,Ni})_3\text{S}_4$, cobaltita $(\text{Co,Fe})\text{AsS}$, saflorita $(\text{Co,Fe,Ni})\text{As}_2$ e skutterudita $(\text{Co,Fe,Ni})\text{As}_3$ [29].

Apesar de sua abundância média na crosta terrestre de 15 a 30 ppm [29], diferentes processos geológicos permitiram que o cobalto fosse concentrado para sua exploração econômica. Os principais depósitos e seus respectivos processos são [29,31]:

- Hidrotermais – depósitos contendo principalmente sulfetos, sulfoarsenietos e arsenietos, derivados de bacias sedimentares formadas pela interação de fluidos hidrotermais com rochas máficas¹ e ultramáficas²;
- Magmáticos – depósitos predominantemente sulfetados, formados pela ascensão de magmas máficos e ultramáficos, particularmente durante o

¹ Rochas máficas possuem minerais com Fe e Mg (olivinas, piroxênios, anfibólios). O termo aplica-se também para rochas magmáticas ou delas derivadas [30].

² Rochas ultramáficas são compostas predominantemente por minerais ferromagnesianos como a olivina, a augita, o hiperstênio [30].

início da formação da Terra, e caracterizados por baixo teor de sílica e alto teor de magnésio;

- Lateríticos – depósitos superficiais derivados do intemperismo³ pervasivo⁴ de rochas ultramáficas em regiões tropicais e subtropicais. Predominam em sua composição silicatos hidratados e argilosos, óxidos de ferro, alumínio e magnésio.

Apesar de ainda pouco exploradas economicamente, outras possíveis fontes de cobalto compreendem recursos no fundo dos oceanos [29,31]:

- Nódulos de Manganês – depósitos solidificados em torno de grãos minerais, partículas de rocha ou fragmentos de nódulos preexistentes em ambientes marinhos. Envolvem a oxidação de manganês (II) para espécies tetravalentes;
- Crostras de ferromanganês – depósitos formados pela precipitação hidrogenética⁵ e hidrotérmica⁶ no fundo dos oceanos. O cobalto é concentrado nestes depósitos pela oxidação da forma Co^{+2} para a forma menos solúvel Co^{+3} .

2.2.1. Depósitos lateríticos de níquel contendo cobalto

Os minérios lateríticos de níquel representam de 60 a 70% das reservas mundiais de níquel e possuem cerca de 0,025 a 0,18% de cobalto [29,32]. Foram formados pelo intemperismo pervasivo de rochas ultramáficas, sendo encontrados principalmente em regiões tropicais da Austrália, Indonésia, Nova Caledônia e Brasil. Fatores como a temperatura, índice pluviométrico, relevo e vegetação influenciam o grau de intemperismo, o que explica a predominância dos depósitos lateríticos em regiões tropicais. Apesar de possuírem composições variáveis dependendo do grau

³ Intemperismo é o conjunto de processos mecânicos, químicos e biológicos que ocasionam a desintegração e a decomposição das rochas [30].

⁴ Pervasivo é uma estrutura não discreta que ocorre em todas as partes da rocha [30].

⁵ Precipitação hidrogenética ocorre em metais coloidais da água do mar, propiciando a acreção (crescimento) de crostras e nódulos [175].

⁶ Precipitação hidrotermal ocorre em metais contidos em minerais próximos a fontes termais [30,176].

de intemperismo que sofreram, os minérios lateríticos normalmente possuem cinco camadas principais [1,9,13,20,29,32–34]:

- Ferricreto ou ferricrosta – Camada de topo ferruginosa, resultante do intemperismo de chuvas e da decomposição de vegetação, que lixiviaram a magnésia (MgO) e a sílica (SiO₂). Protege o perfil laterítico da erosão, sendo considerada normalmente como fração estéril do minério. Possui teores de níquel e cobalto não econômicos;
- Limonita – Camada superficial contendo de 40 a 50% de Fe e 0,5 a 5% de magnésia (MgO). Prevaecem óxidos de ferro hidratados com níquel e cobalto associados, como a goetita (Fe,Ni,Co)OOH;
- Transição – Em regiões mais secas, como na Austrália, pode ser encontrada uma camada de transição abaixo da camada de limonita, contendo argilas de esmectita/nontronita (Na_{0,3}Fe₂(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂.nH₂O) e garnierita (Mg[Ni,Co])₃Si₂O₅(OH)₄;
- Saprolita – Ao contrário da limonita, a camada de saprolita contém menos ferro (10 a 25%) e maior teor de MgO (15 a 35%). Rochas desta camada sofrem menor efeito do intemperismo, favorecendo a precipitação do ferro e níquel. O principal mineral é a garnierita (Mg[Ni,Co])₃Si₂O₅(OH)₄;
- Serpentina – Camada abaixo da camada de saprolita, formada principalmente por silicato de magnésio hidratado Mg₃Si₂O₅(OH)₄.

A Figura 2 mostra o perfil típico de um minério laterítico e suas composições aproximadas [9,32–38].

Figura 2 - Perfil e composições típicas de um depósito laterítico à direita [9,32–38], e foto da mina Plateau na Nova Caledônia à esquerda [39] (adaptado)

Pela Figura 2, observa-se que o teor de ferro aumenta progressivamente das camadas inferiores para as superiores. Já o teor de magnésio, de forma inversa, diminui nas camadas mais próximas à superfície. Este comportamento é esperado devido ao efeito do intemperismo, que é mais intenso nas camadas superficiais, favorecendo a troca iônica do magnésio por ferro e níquel. Consequentemente, o magnésio é lixiviado carregando a maior parte da sílica (SiO_2). Já em regiões com menos chuvas, como na Austrália, os teores de MgO e SiO_2 tendem a ser maiores [1,33,34,40].

2.3. MINERAÇÃO DE COBALTO

Estima-se que os recursos mundiais de cobalto identificados em terra totalizem 25 milhões de toneladas, e nos oceanos 120 milhões de toneladas [41,42]. Já as reservas totalizaram 7 milhões de toneladas em 2016, conforme mostra a Tabela 2, retirada do *United States Geological Survey* (USGS), sendo as maiores reservas no Congo, Austrália e Cuba [41].

Tabela 2 - Reservas mundiais em 2016 [41] (adaptado)

Países	Reservas (Ton)
República democrática do Congo	3.400.000
Austrália	1.000.000
Cuba	500.000
Filipinas	290.000
Canadá	270.000
Zâmbia	270.000
Rússia	250.000
Madagascar	130.000
Outros	890.000
Total	7.000.000

2.3.1. Produção mundial de minério de cobalto

A produção de cobalto cresceu no século XX, em especial após a Segunda Guerra Mundial com o aumento da demanda de superligas, ímãs e catalisadores. Este crescimento da demanda fez com que países consumidores se tornassem dependentes dos maiores produtores de minério de cobalto, em especial da República Democrática do Congo, que, conforme a Tabela 2, possui uma reserva três vezes maior que a do segundo colocado, Austrália. O histórico da produção mundial e do preço nominal de minério de cobalto pode ser observado na Figura 3 [6,43].

Figura 3 - Produção mundial e preço nominal de minério de cobalto [6,43] (adaptado)

Pela Figura 3, pode-se destacar um pico do preço do minério em 1979, devido a uma guerra civil chamada de “Incidente Shaba”, ocorrida no Zaire, atual República Democrática do Congo. Esse evento desencadeou temores globais quanto ao suprimento de cobalto, encarecendo seu preço de \$5,00 para \$40,00 por kg. Com isso, a substituição do cobalto na cadeia produtiva se tornou inevitável, o que atenuou sua demanda mundial da década de 80 até 90 [6,44]. A partir de 1990, com o advento de novas aplicações, como das baterias, a demanda de cobalto se manteve crescente até os dias atuais, independentemente da variação de preços. Sua aplicação foi priorizada a produtos que não podem abdicar de suas propriedades singulares, como as baterias recarregáveis [44].

Os maiores produtores de minério de cobalto segundo o *British Geological Survey* (BGS) em 2015 foram compilados na Figura 4.

Figura 4 - Produção mundial de minério de cobalto por país no ano de 2015 [45] (adaptado)

A supremacia da produção de minério de cobalto por parte da República Democrática do Congo é resultante principalmente de suas abundantes reservas hidrotermais sulfetadas, de processamento menos complexo que a maioria das reservas de outros países [29]. Soma-se a isso o baixo custo da mão de obra neste país, onde cerca de 20 % da produção de minério de cobalto advém de minas artesanais, empregando até mesmo mão de obra infantil [24].

2.3.2. Produção mundial de cobalto refinado

Após o processamento metalúrgico do minério contendo cobalto, o cobalto refinado é obtido, sendo comercializado principalmente nas formas de hidróxidos, carbonatos, sulfatos, óxidos, cátodos eletrolíticos, briquetes, lingotes e discos [29].

A China é a maior refinadora de cobalto do mundo [6,41,45,46], seguida por: Finlândia, Bélgica, Canadá e Austrália. Estes países representam cerca de três quartos de todo o cobalto refinado no mundo (Figura 5).

Figura 5 - Produção mundial de cobalto refinado por país no ano de 2015 [45] (adaptado)

A China é também a maior consumidora de cobalto. Em 2016, 80% de sua produção foi direcionada à fabricação de baterias recarregáveis [8,41]. A maior parte do minério processado pela China provém da República Democrática do Congo [8,41].

Estima-se que a demanda de cobalto refinado aumente para 110.000 toneladas anuais em 2030 e para 190.000 toneladas anuais em 2050, com a China aumentando sua quota de consumo mundial do metal para 35 % em 2060 [8,47]. O cenário relativo ao suprimento mundial de cobalto também não deverá ser alterado até 2050, caso se mantenha a situação política atual na África [8,47].

2.3.3. Produção de cobalto no Brasil

Em 2015, o Brasil representava aproximadamente 1,9 % e 1,3 % da produção mundial de cobalto contido e cobalto refinado, respectivamente [45,48]. O metal é encontrado principalmente em jazidas de níquel no estado de Goiás, sendo continuamente afetado pela variação de preços deste metal principal. Até 2014, a produção se concentrava na jazida localizada em Niquelândia-GO, da empresa Votorantim Metais, na qual o cobalto era extraído do minério de níquel laterítico para produzir carbonato de níquel. Esse carbonato era transportado para São Miguel Paulista (SP), onde o níquel e o cobalto metálico eram produzidos. Em 2014, foram

produzidas 3.828 t de minério de cobalto e 1.350 t de cobalto metálico [45,48]. A produção de cobalto no Brasil foi interrompida em 2016 com a queda do preço do níquel, restringindo o consumo interno do país proveniente de importações, principalmente da República Democrática do Congo, Marrocos e Austrália [48].

2.4. APLICAÇÕES E PROPRIEDADES DO COBALTO

Por estar presente em tecnologias renováveis para armazenamento de energia elétrica e aumento da eficiência de processos catalíticos, o cobalto é considerado um metal fundamental para a redução das emissões de gases estufa [42]. Possui propriedades relativas aos metais de transição, como estado de oxidação variável, a capacidade de formação de complexos e compostos coloridos, permitindo sua utilização em diversas aplicações químicas. Apesar da demanda de cobalto ter crescido de 1978 até os dias atuais, a utilização do cobalto pela humanidade é antiga, datada de 2600 A.C., no Egito, como coloração de vidros [44,49,50]. A partir de 1200 A.C., o cobalto era utilizado principalmente na forma de óxidos de cobalto, como esmalte azul para cerâmica, o que perdura até os dias atuais. O século XVIII marcou o advento das tintas à base de cobalto em 1705, bem como o isolamento do metal em 1735 e a identificação do elemento em 1780. A partir do século XX, o emprego do cobalto se expandiu para aplicações como as superligas, sendo sua produção a principal aplicação para o cobalto, até ser superada pela utilização em baterias recarregáveis.

No século XXI, mais precisamente em 2015 (Figura 6), a utilização do cobalto foi dividida em 42% para a fabricação de baterias, 16% para superligas, 10% para materiais duros (matrizes, ferramentas de corte e peças de mineração), 7% como revestimento para peças, outros 7% para produção de catalisadores, 5% para ímãs e 13% para aplicações gerais como pintura, alimentação animal e adesivos para pneus [42].

Figura 6 - Mercado de aplicações de cobalto em 2015 [8,42] (adaptado).

2.5. PROCESSAMENTO DE MINÉRIOS CONTENDO COBALTO

O cobalto é extraído normalmente como subproduto da extração de níquel, e em menor escala do cobre [8,32,44,51]. Observa-se na Figura 7 a representatividade da produção derivada da extração de níquel e cobre, e a extração de cobalto como produto principal [22].

Figura 7 - Parcelas de contribuição das principais fontes de extração de cobalto [22] (adaptado).

Identifica-se, pela Figura 7, que, em 2012, cerca de 57% da produção de cobalto foi advinda da extração de níquel, outros 38% da extração de cobre, e somente

5% de produção como produto principal. Em 2015, segundo o *Cobalt Development Institute* (CDI) [42], 50 % da produção mundial de cobalto se deu como subproduto da produção de níquel, 44 % como subproduto da produção de cobre e 6 % de produção como produto principal.

Apesar da menor representatividade em relação ao níquel, a maior região produtora de cobalto provém de depósitos sulfetados de cobre no Cinturão de Cobre Centro Africano, com teores mínimos de 3 % Cu e 0,3 % de Co [29,32]. Quanto aos minérios de níquel, tanto os sulfetados quanto os lateríticos são minerados geralmente com concentrações mínimas de 1,3 % Ni e 0,1 % de Co [32].

Com base nos diferentes depósitos descritos no Item 2.2 e apresentados na Figura 8, os métodos de processamento de cobalto variam de acordo com a natureza do minério em que ele está depositado, podendo ser divididos em:

- Minérios de cobalto;
- Frações sulfetadas de minérios de cobre contendo cobalto;
- Frações oxidadas de minérios de cobre contendo cobalto;
- Frações sulfetadas de minérios de níquel e cobre contendo cobalto;
- Minérios lateríticos de níquel contendo cobalto: frações limoníticas e frações saprolíticas.

Figura 8 - Diagrama com os principais minérios contendo cobalto [29,32,51] (adaptado).

Neste trabalho será abordado o processamento das frações limoníticas dos minérios lateríticos da produção de níquel.

2.5.1. Processamento de minérios lateríticos contendo cobalto

Os minérios lateríticos abrangem de 60 a 70 % dos recursos mundiais de níquel, contendo em média 0,1 % de cobalto [32]. A demanda pela produção destes minérios aumenta a cada dia com a redução dos teores dos minérios sulfetados. Entretanto, por possuírem uma distribuição de níquel dispersa ao longo de sua estrutura molecular, seu beneficiamento é mais complexo do que os minérios sulfetados, demandando o processamento de maiores volumes de material, encarecendo os custos de capital, energia e disposição [9,32].

Conforme descrito no Item 2.2.1, os minérios lateríticos possuem camadas com diferentes composições, o que implica em distintas rotas de processamento. As frações limoníticas e de transição são processadas normalmente por hidrometalurgia, sendo a lixiviação ácida pressurizada (HPAL) o processo mais comum. Para as frações saprolíticas, a pirometalurgia é mais utilizada [9,32,33,51].

Para as frações limoníticas dos minérios lateríticos, contendo em média 35% de Fe [32], a lixiviação ácida pressurizada permite melhor rendimento na extração de níquel e cobalto. Caso fossem processadas por pirometalurgia, as perdas destes metais na escória seriam maiores, pela afinidade que possuem com o ferro [9,32,33,51]. O processo HPAL engloba a moagem/peneiramento, a lixiviação ácida pressurizada, a separação sólido-líquido por decantação, a precipitação das impurezas com carbonato e sulfeto, a extração por solventes e a recuperação eletrolítica de níquel e de cobalto. Pode-se observar na Figura 9 um diagrama genérico para o processamento das frações limoníticas por lixiviação ácida pressurizada.

Figura 9 - Diagrama genérico com as principais etapas de processamento das frações limoníticas de minérios lateríticos [9,29,32–34,51]

A moagem/peneiramento permite o beneficiamento do minério por separação dos fragmentos de rochas duras contendo menos níquel e cobalto, como o quartzo, das frações mais macias contendo maior teor dos metais. Apesar das perdas de níquel e cobalto na fração rejeitada, a economia é maior devido ao aumento do teor dos metais no restante do processo [32,34].

A lixiviação é realizada com ácido sulfúrico em autoclaves pressurizadas a 40 bar e temperatura na faixa de 250 a 270 °C. O principal mineral lixiviado é a goetita (Fe,Ni,Co)OOH, contendo também o níquel e o cobalto. Nessas condições, o ferro é dissolvido na forma de sulfato conforme Equação 1:

O sulfato de ferro formado $Fe_2(SO_4)_3$ se hidrolisa na temperatura de trabalho formando jarositas ou hematita (Fe_2O_3). A reação de precipitação para hematita é representada pela Equação 2:

Já o níquel e o cobalto são liberados da goetita na forma de sulfatos em solução. As Equações 3 e 4 representam as reações que ocorrem para o níquel e cobalto:

O produto da lixiviação é resfriado e pré-neutralizado com calcita ($CaCO_3$), favorecendo a separação em duas fases, sólida e líquida. A separação da fase sólida é realizada por decantação em contracorrente, juntamente com sua lavagem para aumentar a recuperação dos metais. A fase sólida é neutralizada com $CaCO_3$ antes da disposição em bacia impermeabilizada. O licor obtido da decantação passa por três etapas de precipitação. A primeira, pela adição de $CaCO_3$, objetiva a precipitação das impurezas contendo cálcio, alumínio, cromo, ferro, manganês magnésio e silício. A segunda envolve a precipitação de zinco e cobre pela adição de sulfeto de hidrogênio (H_2S), em temperaturas até $60^{\circ}C$ e pressões menores que 0,1 bar. A terceira etapa ocorre em temperaturas acima de $80^{\circ}C$ e pressões de H_2S acima de 2 bar, visando a precipitação do níquel e cobalto na forma de sulfetos. Os teores de níquel e cobalto na mistura de sulfetos obtida são de 55% e 5%, respectivamente [9,29,32,33,51]. A Equação 5 representa a reação para formação de sulfeto de cobalto:

Apesar de tóxico, o H_2S é mais utilizado por propiciar uma precipitação com menos impurezas, ao contrário do que ocorre quando reagentes contendo sódio são utilizados, como hidrossulfeto de sódio ($NaHS$) [51].

Uma alternativa para a precipitação de níquel e cobalto por sulfetos é a precipitação destes na forma de hidróxidos, pela adição de magnésia (MgO), representada pelas Equações 6 e 7 [51–53]:

No entanto, os hidróxidos possuem menores teores de níquel e cobalto, da ordem de 40 % e 1,4 %, respectivamente [54]. Em comparação com os sulfetos de níquel e cobalto, os hidróxidos apresentam maiores teores de impurezas, como o manganês, o que reduz a eficiência do refino de níquel e cobalto. Além disso, a maior quantidade de água contida nos hidróxidos encarece seu transporte para refinarias [32,51].

A etapa de refino visa a separação do níquel e do cobalto e a produção de metais com maior pureza. Envolve a lixiviação, a extração por solventes e a eletrorrecuperação ou redução por hidrogênio, conforme a Figura 9. Três processos de lixiviação podem ser utilizados: cloro em ácido clorídrico, ar em solução de amônia, ou oxigênio em ácido sulfúrico. Apesar de possuírem rendimentos similares, a lixiviação com oxigênio e ácido sulfúrico é a mais utilizada por empregar reagentes mais baratos e menos corrosivos [9,29,32,35,51]. A Equação 8 representa a reação de formação de sulfato de cobalto a partir de sulfetos:

Após a lixiviação, o licor contendo níquel e cobalto segue para a extração por solventes, a partir da qual duas soluções são obtidas, sendo uma contendo níquel e outra contendo cobalto. Este processo pode ser realizado com soluções de cloretos, sulfatos e soluções amoniacaais, dependendo do tipo de lixiviação utilizada anteriormente. O níquel e o cobalto podem ser obtidos de forma independente por eletrorrecuperação ou redução por hidrogênio. A eletrorrecuperação é utilizada para soluções de cloretos e sulfatos, e a redução por hidrogênio para soluções amoniacaais [9,32,33,51].

A eletrorrecuperação consiste na imersão de cátodos e ânodos nas soluções eletrolíticas contendo os sulfatos, aplicando uma diferença de potencial entre eles. A

corrente elétrica é carregada pelos íons em solução, sendo que os cátions são transportados por difusão, migração e convecção até os cátodos, onde ocorre a deposição do metal. O material dos cátodos pode ser de folhas de metal ou chapas de titânio, e os ânodos normalmente de titânio revestidos de óxido de rutênio. Para soluções de sulfatos são aplicados aproximadamente 4 V e 22.000 A nas células, com densidade de corrente catódica de 220 A/m². A deposição ocorre na temperatura de 60 °C e pH de 3,5, de sete a dez dias [9,32,33,51]. A reação de eletrorrecuperação do cobalto a partir de soluções eletrolíticas de sulfatos é representada pela Equação 9:

O processo de redução por hidrogênio é realizado para soluções amoniacais obtidas do processo de extração por solventes, ou adicionando-se amônia na razão molar de 1,9 às soluções de sulfato dos metais, em temperatura de 175 a 180 °C. O processo é realizado em autoclaves, com agitação, permitindo a injeção de hidrogênio a pressões de 30 a 35 bar. Durante a reação, partículas de cobalto, comumente chamadas de “sementes”, são adicionadas para favorecer a deposição do metal. Os produtos da reação são metais em pó, além de sulfato de amônio, utilizado com fertilizante [9,32,33,51]. A Equação 10 representa a reação de redução do cobalto:

A eletrorrecuperação propicia a obtenção de níquel e cobalto com maior pureza, no entanto, demanda maior gasto energético que a redução por hidrogênio [9,32,33,51].

Outro processo para processamento das frações limoníticas engloba a pirometalurgia e a hidrometalurgia, chamado de processo Caron. O minério moído passa por uma secagem antes da calcinação e redução em fornos a 760 °C. O níquel e o cobalto presentes na forma de goetita são reduzidos para a forma metálica. O produto obtido segue para lixiviação em solução de carbonato de amônio (NH₄)₂CO₃, formando aminas solúveis contendo níquel e cobalto. O licor obtido segue para separação da fase sólida por decantação em contracorrente. A fase sólida é neutralizada e segue para disposição em bacia impermeabilizada. A fase líquida contendo níquel e cobalto segue para extração por solventes, na qual os metais são separados em duas soluções independentes. A solução contendo níquel segue para

precipitação do metal na forma de carbonatos por evaporação da amônia, e a outra solução contendo cobalto segue para precipitação na forma de sulfetos. Por ser um processo com maior dispêndio energético se comparado à lixiviação pressurizada, além de propiciar menor recuperação de níquel (da ordem de 75 %), dificilmente novas instalações serão implantadas [9,32,33,51].

2.6. TECNOLOGIAS TRADICIONAIS PARA PROCESSAMENTO DE MINÉRIOS LATERÍTICOS

A escolha das técnicas para refino de metais envolve a análise da forma química e grau de pureza em que o produto será obtido, bem como as condições em que o minério está disponível. Além disso, os processos devem satisfazer os seguintes requisitos [51]:

- Ser aceito quanto à segurança e meio ambiente;
- Possuir o menor investimento, custo operacional e manutenção;
- Proporcionar a maior eficiência de recuperação;
- Oferecer melhor qualidade de produção;
- Ser menos afetado por crises econômicas.

2.6.1. Precipitação

Os processos de precipitação podem ser fundamentados apenas em mudanças das condições de temperatura e pressão, favorecendo a cristalização e a precipitação dos compostos por excederem seu limite de solubilidade. No entanto, os processos de precipitação envolvendo a adição de reagentes são mais comuns, propiciando a formação de compostos insolúveis. Dentre os tipos de precipitação baseados na adição de reagentes, destacam-se a hidrolítica, a iônica e a de oxirredução. A hidrolítica é resultado da adição de água para formar óxidos, óxidos hidratados, hidróxidos e sais hidratados. A iônica ocorre pela adição de reagentes contendo espécies aniônicas de Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} , OH^- ou CO_3^{2-} , formando espécies iônicas

insolúveis. A precipitação por oxirredução engloba a adição de espécies químicas que propiciam a troca de elétrons entre os metais em solução, de forma que promovam sua oxidação ou redução, formando espécies com menor solubilidade [13,20,55].

2.6.1.1. Produção de cobalto por precipitação

Conforme descrito no Item 2.5.1, acerca do processamento das frações limoníticas de minérios lateríticos, a precipitação iônica pela adição de H_2S é realizada para separação do níquel e cobalto dos demais metais contidos no licor lixiviado. No entanto, os sulfetos de níquel e cobalto são precipitados em conjunto, resultando numa mistura de sulfetos dos metais [32]. Isto pode ser observado na Figura 10, que apresenta o diagrama de precipitação para sulfetos de vários metais, relacionando a concentração logarítmica dos íons metálicos em função da concentração de íons sulfeto e do pH [20,55].

Figura 10 - Diagrama de precipitação para sulfetos de metais (a 25 °C e 1 atm de p_{H_2S}) [20,55]

Destaca-se, pela Figura 10, o comportamento similar do níquel e do cobalto, resultado da proximidade dos valores de suas constantes de produto de solubilidade, de $4 \cdot 10^{-20}$ e $5 \cdot 10^{-22}$, respectivamente. Assim, os sulfetos destes metais precipitam em valores de pH próximos, dificultando sua separação.

Dentre vários processos estudados para separação entre níquel e cobalto por precipitação, dois deles podem ser utilizados industrialmente: a precipitação de

cobalto (III) utilizando hidróxido níquelico, e a precipitação de sal de hexamina de cobalto [32].

A precipitação de cobalto (III) ocorre na forma de hidróxido cobáltico Co(OH)_3 , pela reação do sulfato de cobalto em solução com hidróxido níquelico Ni(OH)_3 . O hidróxido níquelico é obtido por eletrólise de uma solução alcalina contendo hidróxido de níquel (II) [32,56–58]. A Equação 11 representa a reação de precipitação do cobalto (III):

O precipitado é retido por filtração e transferido para o refino, enquanto a solução contendo sulfato de níquel é encaminhada para eletrorrecuperação. Por ainda conter cerca de 40 % de níquel, o precipitado de hidróxido cobáltico passa por nova dissolução em ácido sulfúrico, juntamente com formol como agente redutor. A solução de cobalto e níquel segue para extração por solventes, etapa na qual o cobalto é separado e segue para cristalização na forma de sulfato de cobalto hexa-hidratado, $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [32].

A precipitação de sal de hexamina de cobalto pode ser realizada a partir da mistura de sulfetos de níquel e cobalto produzidos no processo de precipitação por sulfetos descrito no Item 2.5.1. A lixiviação do sulfeto de cobalto CoS é realizada com oxigênio e sulfato de amônio, obtendo-se hexamina de cobalto sulfatada $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3$. A separação do cobalto é realizada pela adição de sulfato de cálcio di-hidratado (gipsita), formando um precipitado de sal duplo de sulfato de hexamina de cobalto e sulfato de cálcio. Carbonato de amônio é adicionado ao sal duplo, dissolvendo novamente a hexamina de cobalto, que segue para redução por hidrogênio para obtenção de cobalto metálico em pó [32,59].

2.6.1.2. Desvantagens da precipitação

Os processos de precipitação para separação de cobalto e níquel possuem restrições para serem viáveis em escala industrial, principalmente devido às seguintes desvantagens [51,60,61]:

- Menor eficiência de separação em relação à extração por solventes, demandando processos adicionais;
- Geração de resíduos de difícil reaproveitamento, demandando disposição em aterros de acordo com sua classificação;
- Demanda adição de reagentes perigosos, como a amônia, o que encarece o investimento e a operação.

2.6.2. Troca iônica com resinas

A troca iônica é um processo que permite a concentração ou purificação de soluções pela adsorção de íons em materiais com diferentes propriedades físicas, como por exemplo as resinas de troca iônica. No processo de troca, a solução a ser tratada (fase móvel), entra em contato com as resinas (fase estacionária). Os íons presentes na estrutura das resinas são substituídos pelos íons de mesma carga da solução, em quantidades equivalentes [20,62–64]. Os sistemas mais comuns para aplicações de troca iônica com resinas são os de coluna e batelada, permitindo o contato da solução a ser tratada com as resinas [62,65]. A escolha das resinas abrange diferentes morfologias, estruturas e grupos funcionais. Dessa forma, dependendo do tipo e da quantidade das resinas utilizadas, é alcançada a remoção total ou seletiva dos íons presentes na solução [20,62–64].

Para recuperação dos íons adsorvidos, uma solução de eluição entra em contato com as resinas para que os íons adsorvidos sejam trocados pelos íons da solução de eluição. Normalmente, utilizam-se eluentes de ácidos e bases fortes, como H_2SO_4 , HCl e NaOH . A razão entre os volumes da alimentação e do eluente determinam a porcentagem de concentração iônica que pode ser alcançada. A separação e a purificação são alcançadas caso a seletividade da resina seja maior para os íons de interesse em comparação aos demais íons [20,62,64].

2.6.2.1. Produção de cobalto por troca iônica

Os estudos para extração de cobalto por troca iônica se intensificaram a partir da década de 1980, com o aumento da demanda pelo metal e com o aperfeiçoamento das resinas de troca iônica. Dentre os estudos, Grinstead [66] avaliou a influência do pH e da concentração metálica para a adsorção de cobre, níquel e cobalto de uma solução sulfatada utilizando a resina XFS4195. A ordem de seletividade encontrada foi $\text{Cu(II)} \gg \text{Ni(II)} > \text{Fe(III)} > \text{Co(II)} > \text{Fe(II)}$. Com exceção do cobre, que foi adsorvido em $\text{pH} < 1$, a melhor faixa de pH para adsorção dos demais íons foi de 1 a 3. Rosato et al. [67] separaram o níquel do cobalto utilizando a resina XFS4195 em coluna de leito fixo, obtendo uma razão Ni/Co de 1/500, a partir de uma solução inicial sulfatada com relação Ni/Co de 1/40. A eluição para recuperação do níquel adsorvido pela resina foi alcançada com 25 a 50 g.L^{-1} de H_2SO_4 .

Segundo Flett [68], a separação de níquel e cobalto por resinas de troca iônica é mais viável em soluções cloradas. Isto porque, diferente do níquel, o cobalto tende a formar de ânions clorados complexos (por exemplo, CoCl_3^- e CoCl_4^-). No entanto, além de serem instáveis, estes complexos sofrem concorrência com outros metais em solução, que também formam complexos, como o ferro, o cobre e o zinco. Dentre as resinas que possuem seletividade para o níquel em relação ao cobalto, destacam-se as com matriz macroporosa de estireno-divinilbenzeno [68]. Mendes e Martins [69] compararam as resinas M4195, IRC748, SR-5 e S930, quanto à seletividade para separação de níquel e cobalto de um licor de lixiviação sintético. A resina M4195 teve o melhor rendimento, mesmo em valores de pH menores que 1.

Zainol e Nicol [70] avaliaram as resinas IRC748 e TP207, quanto à separação de níquel e cobalto de rejeitos de minérios lateríticos. Os autores identificaram que os íons de ferro (II) e (III), cromo (III) e alumínio (III) competem pelos grupos funcionais das resinas, diminuindo a eficiência de separação de níquel e cobalto. Além disso, a melhor faixa de operação de pH foi de 4 a 5, por maximizar a adsorção de níquel e cobalto, sem que estes precipitem na forma de hidróxidos.

2.6.2.2. Desvantagens da troca iônica

Os processos de troca iônica para separação de cobalto e níquel, para serem aplicados em escala industrial, esbarram principalmente nas seguintes desvantagens [62,65,71]:

- O volume de material adsorvente requerido aumenta proporcionalmente com a quantidade de soluto a ser recuperado, restringindo sua aplicação para concentrações até 1 g.L^{-1} ;
- As resinas de troca iônica são susceptíveis a contaminação por cálcio, ferro, microrganismos e matéria orgânica, que podem ocasionar precipitados que diminuem a eficiência do processo;
- Instabilidade dos ciclos de regeneração das resinas.

2.6.3. Extração por solventes

Parte do aumento do processamento de minérios por rotas hidrometalúrgicas ocorreu devido à ascensão da técnica da extração por solventes líquido-líquido [11,32,51,72]. Este processo permite a separação, a purificação e/ou a concentração de metais em solução por meio do contato entre uma fase orgânica e uma solução aquosa contendo íons metálicos. Durante o contato, os metais de interesse são transferidos da fase aquosa para a fase orgânica. Como a fase orgânica e a fase aquosa são imiscíveis, ocorre uma separação destas quando se encerra a agitação [13,20,32,73,74].

No processo de extração, a fase aquosa contendo metais entra em contato com a fase orgânica em contracorrente. Dependendo principalmente do pH e da relação volumétrica entre as fases, os metais são selecionados e transferidos da fase aquosa para a fase orgânica. A Figura 11 mostra curvas de porcentagem de extração de metais para o extratante Cyanex 272 em função do pH [13,20,32,73].

Figura 11 - Curvas da porcentagem de extração de metais para extratante Cyanex 272 [75]

Pela Figura 11, observa-se que, no caso do níquel e do cobalto, a extração abrange faixas de pH distintas, 6,5 a 7,5 para o níquel, e 3 a 6 para o cobalto. Dessa forma, os metais podem ser separados em soluções independentes.

Mais precisamente, o processo engloba quatro etapas: extração, lavagem ou *scrubbing*, reextração e finalmente a regeneração da fase orgânica, conforme Figura 12 [20,32,73].

Figura 12 - Etapas da técnica de extração por solventes [20,32,73] (adaptado).

Pela Figura 12, após a extração, duas soluções são obtidas, uma orgânica rica em metais, chamada de extrato, e outra aquosa empobrecida de metais, chamada de refinado. Na etapa de lavagem ou *scrubbing*, a solução orgânica carregada de metais

(extrato), entra em contato em contracorrente com uma solução de lavagem aquosa, com intuito de remover possíveis impurezas coextraídas na etapa anterior. A terceira etapa do processo (reextração ou *stripping*), é praticamente o inverso da extração, envolvendo a transferência dos metais da fase orgânica para a fase aquosa. Isso é realizado pelo contato em contracorrente da fase orgânica lavada com uma solução de reextração, normalmente ácida. Após reextrair os metais da fase orgânica, esta solução segue para precipitação e/ou eletrorecuperação para produção dos metais. A regeneração da fase orgânica é a última etapa do processo, na qual é utilizada uma solução alcalina ou ácida para limpeza da solução, bem como a reposição de componentes da fase orgânica. Dessa forma, permite-se sua reutilização em um novo ciclo de forma contínua [13,20,32,73,74,76].

O principal componente da fase orgânica é o solvente orgânico, também chamado de extratante, que é o responsável pela seletividade e transferência dos metais entre as fases orgânica e aquosa. Além do extratante, a fase orgânica também é composta por um diluente e um modificador, que melhoram a interação do solvente com o sistema. O diluente melhora a viscosidade e a densidade do extratante na fase orgânica. O modificador permite uma maior solubilidade do soluto no extratante, bem como uma melhor separação das fases aquosa e orgânica [13,20,32,73,74,76].

2.6.3.1. Produção de cobalto por extração por solventes

Dentre os estudos realizados visando a recuperação de cobalto via extração por solventes, destacam-se Kursunoglu et al. [11], Aliprandini [13,19] e Agatzini-Leonardou et al. [14].

Kursunoglu et al. [11] estudaram a recuperação de níquel e cobalto de uma solução sintética simulando um licor de lixiviação sulfúrica de processamento de minério laterítico. A composição da solução inicial era de 4,1 g.L⁻¹ de Ni²⁺, 0,24 g.L⁻¹ de Co²⁺, 1,6 g.L⁻¹ de Mn²⁺, 0,53 g.L⁻¹ de Ca²⁺ e 8,75 g.L⁻¹ de Mg²⁺. Dois estágios foram concebidos. No primeiro estágio utilizou-se 20% do extratante Versatic 10 em pH 7,2, alcançando a extração de 98% de níquel, 98% de cobalto, 94% de manganês, 65% do cálcio e 12% do magnésio. A reextração completa dos metais foi alcançada em pH 0,75. A solução obtida foi alimentada no segundo estágio, que compreendeu a

utilização de 15% do extratante Cyanex 272 em pH 5,0. Foram extraídos 94% de cobalto, 98% de manganês e somente 3% de níquel, além de 41% de magnésio e 40% de cálcio. A reextração completa dos metais foi alcançada em pH 1,0. No final do processo, 94% do níquel e 91% do cobalto foram extraídos em soluções independentes.

Aliprandini [13] avaliou a recuperação seletiva de metais de uma solução sintética simulando um licor de lixiviação sulfúrica do processamento de minério limonítico. A composição da solução inicial é apresentada na Tabela 3 [13].

Tabela 3 - Concentração dos metais no licor de lixiviação sulfúrica [13].

Metais	Al	Co	Cu	Cr	Fe ³⁺	Mg	Mn	Ni	Zn
Concentrações (g.L ⁻¹)	4,57	0,08	0,13	0,22	21,40	8,09	0,37	2,52	0,04

O estudo de Aliprandini [13] compreendeu quatro etapas de extração por solventes. A primeira etapa utilizou 25% do extratante Cyanex 272 em pH 2, alcançando a extração de 100% do ferro e coextração de 37,5% de cobalto. A segunda etapa utilizou 5% do extratante Acorga M5640 em pH 2, alcançando a extração de 100% do cobre. A terceira etapa utilizou 25% do extratante Cyanex 272 em pH 3,5, alcançando a extração de 100% do alumínio e 75% do zinco. Finalmente, na etapa quatro, a autora utilizou 20% do extratante Cyanex 272 em pH 5, alcançando a extração de 62,5% do cobalto, 97% do manganês, 76% do magnésio e 69% do cromo. O níquel permaneceu na fase aquosa, juntamente com 2% de magnésio e 3% de cromo. No final do processo, 100% do níquel e 62,5% do cobalto foram extraídos em soluções independentes.

Agatzini-Leonardou et al. [14] propuseram a recuperação de níquel e cobalto de um licor de lixiviação sulfúrica de minério laterítico por meio de precipitação, extração por solventes e eletrorecuperação. A composição do licor lixiviado foi de 5 g.L⁻¹ de Ni²⁺, 0,3 g.L⁻¹ de Co²⁺, 23 g.L⁻¹ de Fe³⁺, 6 g.L⁻¹ de Al³⁺, 1 g.L⁻¹ de Cr³⁺, 1 g.L⁻¹ de Mn²⁺ e 8 g.L⁻¹ de Mg²⁺. Após a separação do ferro, alumínio e o cromo, a solução resultante contendo níquel, cobalto, manganês e magnésio passou por duas etapas de extração e precipitação para separação dos metais, conforme Figura 13 [14].

Figura 13 - Proposta teórica para separação do cobalto dos metais níquel, manganês e magnésio presentes em solução após extração utilizando Cyanex 272 [14] (adaptado)

A extração do cobalto, do manganês e do magnésio foi alcançada com uma fase orgânica contendo 20% do extratante Cyanex 272 em pH 5,5, e a reextração dos metais foi feita com ácido sulfúrico 4 mol.L⁻¹. A extração do cobalto e do manganês foi realizada com uma fase orgânica contendo 20 % do extratante Cyanex 302 em pH 5,0, e a reextração feita com ácido sulfúrico 1 mol.L⁻¹. A extração foi de 99,5 % para o cobalto e de 99,6 % para o manganês, a partir de uma solução contendo 1.310 ppm de Co²⁺, 3.000 ppm de Mn²⁺ e 22.600 ppm de Mg²⁺. O magnésio foi precipitado com hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂). O cobalto e o manganês foram precipitados com hidróxido de sódio (NaOH), passando por uma relixiviação com carbonato de amônio ((NH₄)₂CO₃) para separação do cobalto e do manganês. Todas as etapas foram realizadas na temperatura de 40 °C.

2.6.3.2. Desvantagens da extração por solventes

As principais desvantagens da extração por solventes abrangem os custos de investimento e de operação. O custo de investimento para plantas de extração por solventes engloba principalmente [13,51,72,77]:

- A proteção contra incêndios, devido à característica inflamável dos extratantes;
- A proteção ocupacional para redução da exposição aos compostos voláteis derivados dos solventes;
- A disposição adequada para os rejeitos gerados no processo, como a lama de sulfato de sódio (Na_2SO_4);
- O custo dos extratantes e demais reagentes da fase orgânica;
- O custo dos reagentes para controle do pH, como NaOH, NH_4OH e Na_2CO_3 .

Já o custo operacional é relacionado principalmente às perdas de reagentes da fase orgânica, essencialmente de cinco maneiras [13,51,72,77,78]:

- Por solubilidade na fase aquosa – Relacionada com a solubilidade dos reagentes da fase orgânica (extratante, diluente ou modificador) na fase aquosa, que dependem da temperatura, pH e concentração de sais da fase aquosa;
- Por arraste – Ocasionada pela falta de área ou tempo de estabilização para que ocorra a separação das fases orgânica e aquosa;
- Por volatilização – Relacionada à operação em temperaturas acima de $70\text{ }^\circ\text{C}$, ocasionando volatilização dos reagentes da fase orgânica;
- Por degradação – Relacionada à presença de agentes oxidantes, que degradam os grupos funcionais dos extratantes, ocasionando perda de eficiência;
- Pela formação de *crud* – Soluções contendo Fe, Si, Ca, Mg ou Al, podem provocar a formação de emulsões estáveis (*crud*) no processo, durante a agitação das fases orgânica e aquosa juntamente com partículas sólidas.

2.6.4. Eletrorecuperação

Após a obtenção das soluções concentradas de íons metálicos, a recuperação dos metais é realizada principalmente por eletrorecuperação. Neste processo, objetiva-se a máxima recuperação do metal presente na solução, independente do aspecto do depósito. Normalmente, utilizam-se cátodos do mesmo metal que se quer depositar, e anodos insolúveis [60,79].

O objetivo deste processo é propiciar a redução dos cátions metálicos do estado oxidado para seu estado reduzido, pela aplicação de uma corrente elétrica entre uma fase sólida e uma solução eletrolítica [79]. Antes da aplicação da corrente pela fonte externa, a imersão de um eletrodo numa solução eletrolítica dá início a reações de dissolução e de deposição, representadas pela Equação 12:

Após frações de segundos, alcança-se um potencial de equilíbrio entre o eletrodo e o eletrólito, em que as velocidades de oxidação e redução são iguais. Nesse momento, forma-se uma dupla camada elétrica⁷ na interface eletrodo/solução [79,80].

A medição da diferença de potencial absoluto entre um metal e um ponto remoto dentro da solução é inviável, pois implicaria na imersão de um outro metal que daria origem a um outro eletrodo. Dessa forma, convencionou-se a medição do potencial do eletrodo com relação a um eletrodo de referência. O eletrodo de referência padrão de hidrogênio foi considerado com potencial “zero”, ao qual todas as medidas de potencial foram referidas [80].

Caso o sistema eletrodo/solução for dependente apenas de uma reação, e este sistema não estiver ligado eletricamente a nenhuma fonte elétrica ou outro eletrodo, o potencial de equilíbrio padrão (E_e) é atingido. Quando as atividades dos reagentes e dos produtos são unitárias, o potencial de equilíbrio é designado potencial de eletrodo padrão (E^0). O conjunto de valores dos potenciais de eletrodo padrão E^0 das diferentes reações eletroquímicas constitui a série eletroquímica [80]. A Tabela 4 mostra potenciais de eletrodo padrão (ORP) para algumas reações eletroquímicas.

⁷ Dupla camada elétrica é definida como a estrutura formada pela dupla camada elétrica de Helmholtz (HDL), representada pelo contato do metal com os cátions (solvatados ou não), e pela camada difusa de Gouy-Chapman (GCL), constituída entre os cátions solvatados e o seio da solução [79,80,177].

Tabela 4 - Relação de potenciais de eletrodo padrão (ORP) para algumas reações eletroquímicas.

Estado oxidado		Estado reduzido	Potencial de redução (E^0_{red})
$\text{Na}^+ + \text{e}^-$	$\leftrightarrow$	Na	-2,71
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	$\leftrightarrow$	Mg	-2,37
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	$\leftrightarrow$	Al	-1,66
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$	$\leftrightarrow$	Mn	-1,18
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\leftrightarrow$	$\text{H}_2 + 2(\text{OH})^-$	-0,83
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	$\leftrightarrow$	Zn	-0,76
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	$\leftrightarrow$	Cr	-0,74
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	$\leftrightarrow$	Fe	-0,44
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	$\leftrightarrow$	Co	-0,28
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	$\leftrightarrow$	Ni	-0,25
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\leftrightarrow$	H_2	0,00
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	$\leftrightarrow$	Cu	+0,34
$\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	$\leftrightarrow$	$2(\text{OH})^-$	+0,40
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$\leftrightarrow$	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,23

Pela Tabela 4, destacam-se as reações de oxirredução da água, bem como a proximidade dos potenciais do níquel e do cobalto, o que explica a dificuldade de separação destes metais por eletrorrecuperação. Para diferentes concentrações de íons, pH e temperatura, os potenciais de eletrodo padrão devem ser corrigidos. Os metais são corrigidos pela Equação 13, chamada equação de Nernst, resultante da relação com a energia livre química:

$$E_{M^{z+}/M^0} = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me^0}} \right) \quad \text{Equação 13}$$

Na Equação 13, E_{M^{z+}/M^0} é o potencial de redução corrigido, E^0 o potencial padrão para cada metal, R a constante universal dos gases, T a temperatura, z a carga do íon, F a constante de Faraday, $a_{Me^{z+}}$ e a_{Me^0} são as atividades do metal no estado oxidado e reduzido, respectivamente. As atividades dos metais são calculadas pela Equação 14:

$$a_{Me^{z+}} = \gamma \cdot [\]_{molar\ do\ ion} \quad \text{Equação 14}$$

Na Equação 14, γ é o coeficiente de atividade, que para soluções diluídas como no caso da solução para eletrorecuperação, pode ser aproximada para 1. Dessa forma, a atividade dos metais no estado oxidado será igual a sua concentração molar.

Os potenciais de formação do H_2 e do O_2 são dependentes do pH da solução, sendo calculados por versões simplificadas da equação de Nernst, a Equação 15 e a Equação 16:

$$E_{H^+/H_2} = -0,059 \cdot pH \quad \text{Equação 15}$$

$$E_{OH^-/O_2} = 1,229 - 0,059 \cdot pH \quad \text{Equação 16}$$

Com objetivo de propiciar a deposição dos metais, um sobrepotencial deve ser aplicado ao sistema eletrodo/solução a partir de uma fonte externa. Dessa forma, a reação catódica gera uma corrente elétrica favorável à deposição do metal. Os cátions metálicos solvatados presentes no eletrólito aproximam-se do cátodo, perdem parte da bainha de solvatação e são vinculados à rede metálica [79,80].

A eficiência de corrente catódica (ECC) é definida como sendo a porcentagem da corrente total que é utilizada na deposição catódica do metal, podendo ser calculada pela Equação 17 [81–83]:

$$ECC = \frac{m_e \cdot z \cdot F}{M \cdot I \cdot t} \cdot 100 \quad \text{Equação 17}$$

Na Equação 17, m_e é a massa de depósito medida (g), z é a carga equivalente da reação catódica, F é a constante de Faraday ($s.A.mol^{-1}$). M é a massa atômica do metal depositado ($g.mol^{-1}$), I é a corrente aplicada (A), t o tempo de ensaio (s).

O consumo energético (CE), em $kW.h.kg^{-1}$, pode ser calculado em função da eficiência de corrente ECC, pela Equação 18:

$$CE = \frac{U \cdot z \cdot F}{3600 \cdot ECC \cdot M} \quad \text{Equação 18}$$

onde U é a tensão elétrica da célula (V).

2.6.4.1. Avaliação da oxidação/redução de um sistema

A avaliação da oxidação/redução de um sistema pode ser realizada por meio de técnicas eletroquímicas. Para as técnicas dinâmicas, demanda-se que haja transporte de massa entre a solução e o eletrodo de trabalho. Para Silva [84], três modos de transferência de massa são normalmente considerados em reações de eletrodo:

- Migração, que resulta de forças exercidas por um campo elétrico em partículas carregadas;
- Convecção, que ocorre devido a perturbações na solução, como efeitos térmicos e mecânicos;
- Difusão, que acontece como resultado da diferença de gradientes de concentração.

Dentre os métodos dinâmicos eletroanalíticos, a voltametria cíclica é um dos mais aplicados para medida de parâmetros de interesse por transferência de elétrons, sendo utilizada nas químicas orgânica, inorgânica ou na bioquímica. A apresentação dos dados medidos é chamada de voltamograma, o qual permite a interpretação de dados qualitativos e quantitativos [84].

Por meio da aplicação de potenciais numa faixa definida, tanto para a região anódica quanto catódica de um sistema, realiza-se a medição da corrente resultante das interações eletrodo-solução. Para que não haja interferências, é preferível que o transporte de massa aconteça apenas por difusão. Dessa forma, para se evitar a convecção, a solução é mantida em repouso [84].

2.6.4.2. Eletrorrecuperação de cobalto

O processo de eletrorrecuperação de cobalto pode ser realizado a partir de soluções de cloretos e de sulfatos, alcançando pureza mínima de 99,95% de Co [31,32]. Conforme Tabela 4, o potencial de redução padrão do Co^{2+} é $-0,28 \text{ V}_{\text{vs EPH}}$, similar ao potencial de redução padrão do níquel, de $-0,25 \text{ V}_{\text{vs EPH}}$. Isto acarreta em condições de eletrorrecuperação similares para estes dois metais. No caso da

eletrorrecuperação a partir de soluções de sulfatos, a grande diferença entre os metais é que o cobalto pode ser recuperado em células com ou sem separadores entre os compartimentos do ânodo e do cátodo [32]. Alguns parâmetros utilizados na eletrorrecuperação de cobalto são mostrados na Tabela 5 [32,85]:

Tabela 5 - Principais parâmetros utilizados na eletrorrecuperação de cobalto a partir de soluções de cloretos e sulfatos [32,85].

Parâmetro	Solução de cloretos	Solução de sulfatos
Concentração de Co	50 a 80 g.L ⁻¹	50 a 80 g.L ⁻¹
Concentração de aditivo ácido bórico (H ₃ BO ₃)	30 g.L ⁻¹	30 g.L ⁻¹
Temperatura de operação	60 °C	60 a 65 °C
pH	1 a 4	1 a 4
Vazão nas células	3,6 m ³ .h ⁻¹	0,15 m ³ .h ⁻¹
Material dos ânodos	Titânio revestido com óxido de rutênio	Liga de chumbo (0,6 % Sn e 0,05 % Sr)
Material dos cátodos	Placas de cobalto ou aço inox 316 L	Placas de cobalto ou aço inox 316 L
Tempo de deposição	7 dias	7 a 10 dias
Tensão elétrica nas células	3,7 V	3,6 a 3,9 V
Corrente elétrica nas células	15 kA	15 a 22 kA
Densidade de corrente catódica	220 a 260 A.m ⁻²	220 a 260 A.m ⁻²

A adição de ácido bórico tem a função de manter o pH da solução do cátodo e proporcionar depósitos mais densos e lisos. Em alguns casos é utilizado lauril sulfato de sódio. Pela Tabela 5, o consumo médio por célula durante a deposição é de 9 MW.h para soluções de cloretos e de 15 MW.h para soluções de sulfatos. No entanto, as soluções de cloretos possuem a desvantagem da geração de gás cloro, o que demanda enclausuramento do compartimento anódico e posterior abatimento dos gases [32,51].

2.7. ELETRODIÁLISE (ED)

A tecnologia da eletrodialise surgiu como alternativa para a dessalinização de água, mas a evolução crescente quanto às propriedades das membranas propiciou estudos para outras aplicações, como na indústria galvânica [60,79,86,87], de mineração [61], de curtume [88], produção de biodiesel [89], farmacêutica [90,91] e alimentícia [92–95].

Dentre as vantagens da ED para recuperação de traços de metais, até 5.000 ppm [96], destacam-se a dispensa de mudanças de fase, a operação em temperaturas e pressões próximas à ambiente, a possibilidade de desmineralização parcial, a restrita adição de reagentes e a menor geração de resíduos [97]. Isto a torna vantajosa com relação a tecnologias convencionais, como precipitação, destilação, extração por solventes e osmose reversa (OR). Além disso, segundo Benvenuti [60], a combinação de processos híbridos podem aumentar a eficiência do processo, como o uso de resinas de troca iônica entre as membranas, conhecido como eletrodeionização (EDI).

2.7.1. Processo de ED

O processo de ED compreende a separação de espécies iônicas em solução por meio de membranas íon-seletivas, tendo como força motriz uma diferença de potencial elétrico aplicada entre dois eletrodos posicionados nas extremidades do sistema. Durante o processo, ocorre o transporte das espécies catiônicas na direção do cátodo (polo negativo), e das espécies aniônicas na direção do ânodo (polo positivo). As membranas de troca catiônica (MTC) permitem somente a passagem de espécies catiônicas, ao passo que as membranas de troca aniônica (MTA) permitem apenas a passagem de espécies aniônicas. Dessa forma, a partir de uma solução eletrolítica inicial, obtém-se duas outras, uma concentrada de íons e outra diluída [98,99].

Entre as membranas, são instalados separadores ou espaçadores, pelos quais as soluções permeiam o sistema para entrar em contato com as membranas, além de

proporcionarem turbulência ao sistema. Nas extremidades do sistema onde se posicionam os eletrodos, normalmente são utilizadas soluções que não participam do processo de separação. Isto tem por objetivo regular as condições dos eletrodos, evitando-se alterações do pH e a geração de precipitados que podem diminuir a eficiência do processo.

2.7.2. Sistema de ED

Uma configuração típica de sistema de eletrodialise pode ser observada na Figura 14. Esta configuração engloba membranas íon-seletivas posicionadas paralelamente, formando-se compartimentos individuais entre elas, nos quais circulam as soluções de interesse. Os eletrodos são instalados nas extremidades do conjunto, permitindo a aplicação da diferença de potencial elétrico. A estrutura é similar à montagem de um filtro-prensa, sendo chamado de empilhamento, pilha ou *stack* [100].

Figura 14 - Uma configuração típica para sistema de ED com membranas de troca iônica [100,101].

A Figura 14 também indica a representação do “par de célula”, que é composto por: uma membrana catiônica, um espaçador de solução diluída, uma membrana aniônica e um espaçador de solução concentrada. Em montagens industriais, podem ser instalados várias pilhas em série ou paralelo, sendo que cada pilha pode conter

dezenas de pares de células [98], como pode ser observado na Figura 15 e na Figura 16 [99,102–104].

Figura 15 – Modelo típico de stack industrial de eletrodiálise com membranas de troca iônica e espaçadores [99,102,103] (adaptado)

Figura 16 – Planta de eletrodiálise em escala industrial para tratamento de água [104]

Normalmente, o principal objetivo dos sistemas de ED é a remoção de espécies iônicas contidas em soluções. No entanto, outros objetivos podem ser definidos, resultando em diferentes configurações de sistemas de ED. Por exemplo, sistemas objetivando a recuperação de ácido sulfúrico no ânodo [61], para separação independente de cátions e ânions [60,79], sistemas visando a concentração de cátions para posterior deposição [105].

2.7.3. Membranas íon seletivas

Membranas de troca iônica têm funcionamento similar ao das resinas de troca iônica, só que em formato de filme [106]. Sua estrutura é composta por polímeros em ligações cruzadas formando uma matriz, reforçadas por uma tela ou rede de tecido de fibra sintética, geralmente teflon ou nylon, conferindo-lhes maior estabilidade dimensional e resistência mecânica [61,102].

Dois tipos de membranas são geralmente utilizados em processos de eletrodialise, catiônicas e aniônicas. As membranas de troca catiônica (MTC) possuem grupos de carga negativa fixados em sua estrutura, formando sítios ativos para ligação com as espécies catiônicas em solução. Dessa forma, ocorre a seleção e a migração dos cátions através da MTC, enquanto que os ânions são excluídos. Já as membranas de troca aniônica (MTA) possuem sítios ativos formados por grupos de carga positiva, permitindo a ligação com as espécies aniônicas em solução. A seleção dos ânions permite que estes migrem através da MTA, ao passo que os cátions são impedidos [98,106]. A Figura 17 mostra um esquema da estrutura das membranas catiônicas e aniônicas, bem como os grupos de cargas fixos na matriz polimérica.

Figura 17 - Esquema da estrutura das membranas catiônicas e aniônicas [98,106–108] (adaptado).

Os íons em solução que possuem cargas iguais aos grupos fixados na matriz das membranas são chamados de coíons, ao passo que os íons de carga oposta são

chamados de contraíons [79]. Dessa forma, os íons de mesma carga (coíons) são parcialmente excluídos da estrutura das membranas, enquanto os íons de carga oposta (contraíons) são atraídos. A esse mecanismo dá-se o nome de exclusão de Donnan, que permite o transporte de cátions pela MTC e de ânions pela MTA [79].

Dentre as propriedades desejadas para as membranas, destacam-se [61,87,98,102]:

- Permeabilidade para contraíons;
- Impermeabilidade para coíons e para água sob pressão;
- Baixa resistência elétrica para o transporte dos íons;
- Resistência mecânica contra inchamento e encolhimento na transição de soluções diluídas para concentradas (de 200 a 30.000 ppm de solução salina);
- Estabilidade química em soluções com pH na faixa de 1 a 10, bem como na presença de agentes oxidantes;

A classificação das membranas de troca iônica pode ser dada de acordo com os grupos iônicos fixados na matriz polimérica. Os principais grupos iônicos presentes nas membranas catiônicas são os sulfônicos ($-\text{SO}_3^-$) e carboxílicos ($-\text{COO}^-$). No entanto, outros grupos podem ser utilizados, como $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ [98,106,109]. As membranas aniônicas possuem como principais grupos as aminas quaternárias ($-\text{R}_3\text{N}^+$) e terciárias ($-\text{R}_2\text{NH}^+$). No entanto, outros grupos podem ser utilizados, como $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{PR}_3^+$, $-\text{SR}_2^+$ [98,106,109].

O tipo de morfologia também pode ser utilizado para classificação das membranas trocadoras de íons. Dessa forma, existem dois tipos de membranas trocadoras de íons, homogêneas ou heterogêneas [87,98]. Nas membranas homogêneas, os grupos iônicos fixos são distribuídos uniformemente em toda a matriz polimérica. Já as membranas heterogêneas possuem distribuições não uniformes de seus grupos iônicos fixos. A Figura 18 mostra um esquema da estrutura das membranas homogêneas e heterogêneas.

Figura 18 - Esquema da estrutura das membranas homogêneas e heterogêneas [110,111] (adaptado).

Em geral, as membranas homogêneas têm resistência elétrica inferior às heterogêneas, por permitirem maior interação e facilidade para a passagem dos contraíons. Por outro lado, as membranas heterogêneas possuem maior estabilidade mecânica. Assim, o emprego de cada tipo de membrana varia de acordo com o objetivo e a demanda da aplicação [98].

2.7.4. Transporte iônico

O transporte iônico em sistemas de eletrodialise ocorre nos espaçadores por onde fluem as soluções e através das membranas trocadoras de cátions e ânions. Este transporte é influenciado por fatores como: a carga dos íons dissociados, a densidade de corrente aplicada, o tamanho das moléculas, a concentração molar das espécies, as características das membranas, o pH e a temperatura do meio [98,112].

O transporte das espécies iônicas é regido por três forças motrizes: difusão, eletromigração e convecção. Estas forças podem ser expressas essencialmente por diferentes gradientes. A difusão é o movimento de moléculas e íons, tanto na solução quanto nas membranas, predominantemente devido ao gradiente de concentração entre os compartimentos. A eletromigração é o movimento de íons resultante da existência de um gradiente de potencial elétrico, usualmente durante a aplicação de

uma diferença de potencial entre dois eletrodos imersos em uma solução. Os cátions e ânions são transportados em direções opostas, ou seja, cátions migram para o cátodo, enquanto os ânions migram para o ânodo. Por fim, a convecção representa o transporte de massa devido a efeitos térmicos, mecânicos ou quaisquer outras perturbações da solução, ou do campo elétrico. Geralmente é representada por um gradiente de pressão hidrodinâmica [79,98,112].

Durante a aplicação do campo elétrico, reações de oxirredução ocorrem nos compartimentos dos eletrodos. No cátodo ocorre a formação de hidrogênio, representado pelas Equações 19 e 20, ao passo que no ânodo forma-se oxigênio, representado pelas Equações 21 e 22.

Particularmente no cátodo, precipitados de sais ou hidróxidos podem ser formados devido à maior oferta de ânions OH^{-} na solução. Estes compostos reduzem a eficiência da eletrodialise por reduzirem a densidade de corrente disponível ao sistema. Para minimizar este problema, deve-se evitar a presença de cátions que possam reagir com os ânions OH^{-} na solução. Para isso, os compartimentos dos eletrodos são normalmente isolados da pilha, e são utilizadas soluções de K_2SO_4 , Na_2SO_4 e H_2SO_4 , por apresentarem suficiente condutividade elétrica e não formarem produtos de reação indesejáveis [79,111,113].

Cloretos são indesejáveis nos eletrodos, principalmente no ânodo, por ocasionarem a formação de cloro livre por oxidação anódica (Equação 23).

Quando não se pode evitar a utilização de soluções contendo cloretos, como no caso de sistemas de dessalinização, a água proveniente dos eletrodos deve ser enviada a um degaseificador para aliviar os gases formados [102,114].

2.7.5. Parâmetros de projeto para Eletrodialise

A eficiência do processo de ED depende da avaliação de parâmetros de projeto, como a resistência elétrica do sistema, o número de transporte e a extração percentual esperada. Além disso, deve-se realizar o estudo das condições do sistema com intuito de se evitar o fenômeno da polarização por concentração, bem como a precipitação de compostos orgânicos (*fouling*), ou de precipitados inorgânicos (*scaling*).

A resistência elétrica do sistema ou resistência aparente é determinante para o consumo energético do processo, sendo composta pela resistência das membranas e das soluções. A resistência elétrica varia com o tipo de membrana utilizada, com a concentração iônica das soluções e com as condições operacionais do sistema. Em geral, membranas mais hidrofílicas, soluções mais concentradas e maior turbulência no sistema proporcionam menores resistências elétricas [61,88].

O número de transporte determina a quantidade de corrente elétrica transportada pelos íons na solução e nas membranas. Nas soluções, tanto os cátions quanto os ânions carregam a corrente elétrica. Já nas membranas, o transporte é realizado somente pelos contraíons, que passam a apresentar um número de transporte maior do que nas soluções. Dessa forma, a separação das espécies ocorre pela diferença do número de transporte das espécies nas membranas e nas soluções [98]. A mobilidade dos íons é influenciada por sua carga e pelo raio atômico. Em geral, quanto maior a carga, maior a influência do campo elétrico, ao passo que quanto menor o raio atômico maior a mobilidade do íon, aumentando a taxa de migração [79].

A extração percentual fornece a fração de remoção do íon transferido do compartimento diluído para o concentrado, de acordo com a Equação 24 [61].

$$E_p = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad \text{Equação 24}$$

Onde,

E_p = extração percentual (%);

C_i = concentração inicial do íon na solução diluída;

C_f = concentração final do íon na solução diluída.

2.7.5.1. Depósitos orgânicos e inorgânicos nas membranas

A eficiência de processos que utilizam membranas é diminuída quando impurezas estão presentes nas soluções. Tanto quanto nos processos de filtração e na OR, sistemas de ED também sofrem influência pela presença de depósitos (*foulants*) [61,79,87,98,115]. Estima-se que os custos operacionais atrelados à limpeza e substituição das membranas devido a depósitos variem de 20 a 50% do custo de produção [116,117].

As impurezas podem ser classificadas em quatro categorias, dependendo do material depositado nas membranas: material particulado ou coloidal não dissolvido, impurezas de microrganismos (*biofouling*), depósitos orgânicos (*fouling*) e precipitados inorgânicos (incrustação ou *scaling*), sendo as duas últimas mais comuns em sistemas de ED [117–119]. Geralmente, adota-se *fouling* como termo genérico para depósitos nas membranas.

Materiais particulados ou coloidais são sólidos suspensos não dissolvidos na forma de minerais argilosos, sílica coloidal, óxidos de ferro, alumínio e manganês. A principal característica destes sólidos é a presença de cargas em sua superfície, que promovem a adsorção de íons em solução, prejudicando seu transporte [117,119].

Incrustações derivadas de microrganismos (*biofouling*) são mais evidentes em processos de filtração e OR. No entanto, com o desenvolvimento de biotecnologias para tratamento envolvendo membranas de troca iônica, esta categoria de incrustação se tornou importante. De forma análoga aos materiais coloidais, microrganismos possuem cargas que podem interagir com os íons em solução, prejudicando o fluxo e transporte destes através das membranas. Em casos extremos, o *biofouling* pode acarretar na formação de um biofilme na superfície das membranas [117–119].

No caso do *fouling*, a presença de compostos orgânicos com carga elétrica, geralmente carga negativa, pode formar precipitados que se depositam na superfície das membranas, ou, em casos extremos, penetrar na matriz polimérica. Quando depositados na superfície, diminuem a capacidade de difusão dos íons através da membrana. Quando no interior das membranas, interagem com seus sítios ativos diminuindo a eficiência da separação. Quanto maior o tamanho da molécula, menor é a mobilidade destas espécies iônicas, o que facilita com que permaneçam no interior das membranas [61,79,98]. Como consequência, ocorre um aumento da resistência

elétrica, podendo causar danos irreversíveis às membranas. Esses compostos podem ser polieletrólitos, ácidos húmicos, carboidratos, proteínas, surfactantes e substâncias aromáticas [61,79,87,98,115,117–119].

O *scaling* está relacionado com a precipitação de hidróxidos e sais inorgânicos resultantes de mudanças no equilíbrio das soluções. Os principais íons relacionados às incrustações são o magnésio, cálcio, bário, sílica, carbonato, bicarbonato e sulfato. A precipitação pode resultar da redução da solubilidade dos compostos inorgânicos pelo aumento da concentração dos íons. O aumento do pH também promove a precipitação de hidróxidos pela maior oferta de íons OH^- . As variações do pH podem derivar da dissociação da água quando são aplicadas densidades de corrente acima do valor limite, causando polarização por concentração (Item 2.7.5.2). De forma análoga ao que ocorre no *fouling*, os precipitados inorgânicos depositam na superfície e nos interstícios das membranas causando aumento da resistência elétrica e redução do fluxo hidrodinâmico através das membranas [61,98,117–119].

Dentre os fatores que influenciam o *fouling* e o *scaling*, destacam-se a carga dos íons, o tamanho das moléculas, a solubilidade dos compostos e o tipo de membrana (distribuição e tamanho dos poros, hidrofobicidade e hidrofilicidade) [61,79,87,117].

Os problemas de formação de depósitos em sistemas de ED podem ser reduzidos com o emprego de técnicas de pré-tratamento, esterilização para eliminação de microrganismos, acidificação do meio, uso de membranas *antifouling*, adição de agentes inibidores (dispersantes ou *antiscaling*), ou pelo aumento da turbulência nos espaçadores. Mudanças na operação do sistema também contribuem para a redução dos depósitos, como a aplicação da eletrodialise reversa (EDR), também conhecida como limpeza no local (*clean in place*) [98,106]. No caso da EDR, a polaridade do potencial elétrico aplicado aos eletrodos é invertida por períodos pré-definidos. Dependendo das condições do sistema, esta inversão é realizada de uma a quatro vezes por hora. Analogamente, são também invertidos os compartimentos diluído e concentrado, bem como as reações nos eletrodos [99]. Dessa forma, a maioria dos precipitados são removidos das superfícies das membranas, aumentando a vida útil do processo sem a necessidade de desmontagem para limpeza ou troca das membranas [79,87,98,106].

2.7.5.2. Polarização por concentração

No caso da eletrodialise, o fenômeno da polarização por concentração ocorre quando se aplicam densidades de corrente acima do limite suportado pelo sistema [61,87,98].

Na solução, tanto os cátions quanto os ânions transportam a corrente elétrica. Na membrana, devido à exclusão dos coíons, quase toda a corrente elétrica é carregada pelos contraíons. A diferença entre os números de transporte dos contraíons na solução e na membrana proporciona um maior fluxo de transporte na membrana do que na solução [111,120,121]. Isto resulta na formação de gradientes de concentração próximos às interfaces adjacentes da membrana. Dessa forma, duas regiões ficam evidentes: o leito do escoamento ou seio da solução (*bulk solution*) e a camada limite (*boundary layer*). Pelo fato de a difusão ser a força motriz mais atuante na camada limite, esta é comumente conhecida como camada limite de difusão (*diffusion boundary layer*), ou DBL.

Na eletrodialise, cada sistema propicia um valor limite para a densidade de corrente, conhecida como densidade de corrente limite (*limiting current density*). Quando a densidade de corrente está abaixo do valor limite, o mecanismo de difusão compensa a diferença dos fluxos de migração dos contraíons entre a membrana e a solução. No entanto, quando a densidade de corrente aplicada está acima do valor limite, a difusão se torna insuficiente para alimentar de íons a interface da membrana, fazendo com que sua concentração tenda a zero. Neste momento, outros mecanismos são acionados para manter o equilíbrio eletroquímico e garantir o transporte dos íons até a membrana, como a convecção e a hidrólise da água. O tempo transcorrido no qual a concentração de íons diminui até que os outros mecanismos de transporte começam a atuar é chamado de tempo de transição (*transition time*) [120,121]. A Figura 19 ilustra o fenômeno da polarização por concentração para uma membrana catiônica, sendo J_j o fluxo do contraíon através da membrana, C_o a concentração do sal no seio da solução, C^m a concentração do íon na superfície da membrana, δ a espessura da camada limite.

Figura 19 - Diagrama ilustrando a polarização por concentração numa membrana catiônica [97,121,122]

A escassez de íons disponíveis para transporte da corrente elétrica gera um aumento da resistência e, conseqüentemente, do potencial, ocasionando aumento do consumo energético. Outro problema decorrente do fenômeno é a deposição de sais e hidróxidos insolúveis na superfície das membranas (*scaling*), conforme abordado no Item 2.7.5.1. Nas soluções diluídas, a precipitação acontece devido as oscilações do pH pela presença de íons H^+ e OH^- resultantes da dissociação da água [87]. Em soluções concentradas, a precipitação de sais pode ocorrer quando a concentração de sais exceder o limite de solubilidade no compartimento concentrado [102].

No seio da solução, o regime de escoamento é turbulento, o que equaliza a concentração dos íons, impedindo a concentração por polarização. Já na camada limite, o escoamento é laminar, propiciando que o fenômeno ocorra. Assim, uma forma de se evitar a concentração por polarização é diminuindo a espessura da camada limite. Isto pode ser alcançado pelo emprego de espaçadores que propiciem um aumento da turbulência do fluxo das soluções, bem como no desenvolvimento de técnicas para controle da alimentação e do escoamento de fluidos [79,100,102,112,123].

Normalmente, para se evitar o fenômeno da concentração por polarização, aplicam-se densidades de corrente abaixo do valor limite. A faixa indicada para densidade de corrente aplicada na operação de uma célula de ED varia de 50 a 80 % da densidade de corrente limite [100,124].

2.7.6. Determinação da densidade de corrente limite

Para se evitar a polarização por concentração em membranas de ED, a densidade de corrente limite do sistema deve ser determinada. Isto pode ser realizado pela construção de curvas de corrente elétrica *versus* tensão elétrica, ou *current voltage curves* (CVC). Este método de caracterização dinâmico permite monitorar a tensão elétrica de resposta em função da aplicação de pulsos fixos de corrente elétrica [121,125,126]. Dessa forma, possibilita a determinação da densidade de corrente limite e o cálculo da resistência elétrica das membranas. Além disso, fornece informações acerca dos efeitos causados pela polarização por concentração (eletrólise da água, convecção gravitacional, eletroconvecção, *fouling* e *scaling*) [111].

No método CVC, é possível identificar três regiões características [126,127], conforme o exemplo representado na Figura 20. A região I, comumente chamada de região ôhmica, é caracterizada por um aumento linear do potencial elétrico em função da densidade de corrente. A região II apresenta uma zona de platô e marca a escassez de íons habilitados ao transporte da corrente elétrica, resultando na ocorrência do fenômeno da polarização por concentração. A interseção das tangentes relacionadas às regiões I e II fornecem o valor de corrente limite [128,129]. A região III apresenta novamente um aumento da corrente de acordo com o potencial aplicado devido à predominância de mecanismos de sobrecarga (*overlimiting*), como a eletroconvecção e a eletrólise da água [126,127].

Figura 20 - CVC ou curva de polarização típica de uma membrana [79,127,129,130] (adaptado).

2.7.6.1. Curva de resistência em função do inverso da densidade de corrente

O método CVC não é apropriado para determinação da densidade de corrente limite para sistemas industriais com múltiplos pares de células e maior turbulência. Para isso, Cowan e Brown [131] desenvolveram um método relacionando a resistência total do sistema em função do inverso da densidade de corrente, conforme Figura 21. A determinação da densidade de corrente limite do sistema é obtida pela intersecção das duas retas da curva formada pela resistência total em função do inverso da densidade de corrente [98,129,130,132].

Figura 21 - Indicação da determinação da densidade de corrente limite pela intersecção das duas retas da curva [131] (adaptado).

Esta curva também pode indicar uma possível polarização dos eletrodos do sistema. Quanto maior a densidade de corrente aplicada, maior a intensidade das reações que ocorrem nos eletrodos. Dessa forma, a precipitação de sais na área útil dos eletrodos aumenta a resistência e o consumo de energia.

2.7.7. Custos do processo de eletrodiálise

Segundo Strathman [106] e Mulder [108], o custo total de um processo de eletrodiálise é a soma dos custos fixos associados à amortização dos custos de capital e aos custos de operação. Tanto os custos de capital como os custos operacionais

são proporcionais ao número de íons removidos da solução inicial, mas também são afetados pela capacidade, localização e projeto do sistema, bem como pela composição da solução a ser processada.

Os custos de capital para plantas de eletrodialise dependem principalmente da área de membrana requerida para processar um diferencial de concentração entre a solução inicial e a final, que também define o número de pares de células. Outros componentes do processo como bombas, filtros, lavadores de gases e equipamentos de controle são uma fração da área de membrana requerida [106,133].

Os custos operacionais compreendem a mão de obra, manutenção e energia. A mão de obra e a manutenção são diretamente proporcionais ao tamanho da planta. Já o custo energético depende principalmente da concentração da solução inicial, sendo dividido em duas partes: a energia necessária para transferência das espécies iônicas através das membranas, e a energia necessária para bombeamento das soluções na unidade de eletrodialise. O consumo energético devido às reações dos eletrodos pode ser negligenciado quando mais de 200 pares de células são utilizados entre os eletrodos [106,133].

De modo genérico, os principais custos de uma unidade de eletrodialise podem ser relacionados pela Figura 22 [102,106,133].

Figura 22 - Relação dos principais custos de unidades de eletrodialise [102,106,133] (adaptado).

Pela Figura 22, observa-se que, quanto maior a densidade de corrente, maior o consumo energético do sistema, ao passo que a área requerida das membranas diminui [96,102,106]. Dessa forma, a área das membranas é inversamente proporcional à densidade de corrente elétrica.

O consumo energético de sistemas de eletrodialise pode ser afetado pela temperatura. O aumento da temperatura eleva o grau de ionização e a mobilidade dos íons em soluções salinas, o que aumenta sua condutividade elétrica, aproximadamente de 2 a 3 % a cada grau de temperatura [96]. Consequentemente, a resistência elétrica das soluções é reduzida juntamente com o consumo. Em média, a partir de 21 °C, o consumo energético é reduzido em 1 % para cada 0,5 °C de aumento na temperatura [96]. Outra vantagem do aumento da temperatura é a redução da viscosidade das soluções, o que diminui a espessura da camada limite nas superfícies das membranas, bem como os custos de bombeamento [96].

Por outro lado, aquecer as soluções a serem tratadas aumenta o custo operacional do sistema. Além disso, temperaturas mais elevadas propiciam a degradação do material polimérico das membranas, bem como dos espaçadores, o que reduz a eficiência de troca iônica. Em sistemas convencionais de ED e EDR, limita-se a operação em temperaturas até 45 °C, devido a perdas de rigidez dos espaçadores, usualmente fabricados com polietileno de baixa densidade [96].

2.7.8. Aplicações e estudos utilizando ED

Segundo a linha do tempo apresentada na Figura 23, mostrando os principais marcos da tecnologia da eletrodialise, embora seu princípio de funcionamento seja conhecido desde 1900, as primeiras plantas de eletrodialise comerciais foram para dessalinização de água do mar e produção de sal, nas décadas de 50 e 60. Com a melhoria da tecnologia com relação à operação reversa e à qualidade das membranas, outras aplicações foram viabilizadas, como a produção de cloro e soda cáustica a partir de 1979.

Figura 23 - Desenvolvimento dos processos com membranas de troca iônica [96,100].

Na indústria galvânica, efluentes das etapas de lavagem contendo metais em concentrações acima do limite de descarte foram estudados para serem tratados por ED, visando a recuperação dos metais e de compostos importantes para o processo. Neste âmbito, Scarazzato [79] avaliou a ED para tratamento de soluções sintéticas simulando águas de lavagem contendo cobre e ácido 1, hidroxietano-1,1- difosfônico (HEDP), um substituto do cianeto. Foram alcançadas extrações de 99,9 % para o cobre e 94,4 % de HEDP da solução inicial, possivelmente viabilizando o reaproveitamento da água tratada para os tanques de lavagem, bem como a reutilização dos íons extraídos no processo [79]. Como complemento deste trabalho, Jesus [87] avaliou o envelhecimento de membranas aniônicas em soluções diluídas provenientes de um banho sintético de cobre à base de HEDP, a fim de monitorar alterações em função do tempo de contato com o meio. Observaram-se alterações na estrutura e nas propriedades das membranas estudadas, porém sem causar modificações que indicassem o descarte das membranas. Já em 2017, Scarazzato [105] estudou a concentração e o reaproveitamento da solução contendo íons de cobre e HEDP no processo de galvanização. Segundo a autora, a eletrodialise utilizando membranas de troca aniônicas com grupos funcionais fortemente básicos foi eficaz para concentrar a solução contendo cobre e HEDP. Testes de eletrodeposição utilizando o concentrado obtido comprovaram que o reaproveitamento da solução não afetou a qualidade do revestimento das peças.

Na mineração, um problema comum é a geração de efluentes derivados da oxidação de minerais sulfetados durante escavações. Efluentes desta categoria são chamados de drenagem ácida de minas (DAM). Para o tratamento de uma DAM, Buzzi [61] estudou a aplicação da ED para descontaminação e recuperação de água e ácido sulfúrico, obtendo 97 % de remoção de contaminantes e concentração de sulfatos até 38,55 %.

Nas indústrias de curtume, o consumo de água para beneficiamento de peles e couros acarreta na geração de efluentes. Visando a recuperação da fração orgânica e dos sais de um efluente de curtume, Streit [88] estudou a aplicação dos processos de nanofiltração e eletrodialise. Pelos resultados, a autora concluiu que a nanofiltração foi eficaz em remover a maior parte da fração orgânica, e a eletrodialise na recuperação dos sais remanescentes, permitindo o reuso da água ou descarte dentro dos padrões de lançamento.

Na produção de biodiesel, durante a reação de transesterificação, são formados subprodutos impuros, como o glicerol e Na_2SO_4 , que demandam purificação. Neste âmbito, Vadthya et al. [89] estudaram a separação do Na_2SO_4 do glicerol cru utilizando eletrodialise. O sistema alcançou separação de 95 % do Na_2SO_4 .

Na indústria farmacêutica, a eletrodialise foi estudada principalmente para o tratamento de efluentes contendo fármacos. Pronk e Koné [90] e Escher et al. [134] estudaram a aplicação de eletrodialise na remoção de fármacos e hormônios de urina, alcançando redução da toxicidade e permitindo o reaproveitamento dos produtos em fertilizantes. Já Ravikumar et al. [91], estudaram a recuperação de solvente dimetilsulfóxido (DMSO) por eletrodialise, obtendo resultados viáveis economicamente na aplicação do processo.

Na indústria alimentícia, os principais estudos envolvendo eletrodialise foram na desmineralização de alimentos [93], na redução da acidez de frutas [135], na concentração de ácidos orgânicos [95], no beneficiamento de bebidas como vinho [94] e leite [92].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo aborda a metodologia experimental empregada, bem como os materiais e equipamentos utilizados no trabalho. As etapas realizadas podem ser observadas no diagrama da Figura 24.

Figura 24 - Diagrama das etapas do trabalho

Partiu-se da avaliação da fase orgânica contendo cobalto, cromo, magnésio e manganês, de uma etapa intermediária da purificação do licor limonítico obtida no trabalho realizado por Aliprandini [13,19]. O intuito era simular o reextraído desta fase orgânica, a partir do qual o cobalto remanescente pudesse ser concentrado e recuperado. Ao mesmo tempo, avaliar a possibilidade de se recuperar o ácido sulfúrico utilizado na reextração. As etapas posteriores à definição da solução englobaram a montagem de um sistema de ED, os ensaios para recuperação de íons e de ácido sulfúrico e os ensaios para concentração de íons. A partir da solução concentrada de íons, foram realizados ensaios para obtenção do cobalto, por eletrorrecuperação, precipitação e troca iônica.

3.1. AVALIAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TRABALHO

A solução de trabalho foi avaliada com base no trabalho realizado por Aliprandini [13,19]. Conforme abordado no Item 2.6.2, a autora partiu de uma solução sintética multielementar, simulando um licor de lixiviação de minério limonítico, realizando a separação dos metais por quatro etapas de extração, conforme mostra a Figura 25. Após a última etapa, da extração do níquel, o refinado final continha 2,52 g.L⁻¹ de níquel, e a fase orgânica do processo continha cobalto, cromo, magnésio e manganês, nas concentrações de 0,050 g.L⁻¹, 0,152 g.L⁻¹, 6,160 g.L⁻¹ e 0,360 g.L⁻¹, respectivamente. Ou seja, foi obtida a purificação do níquel, porém com perdas de cobalto durante o processo. Por isso, avaliou-se a recuperação do cobalto remanescente da fase orgânica, por ser um elemento de interesse comercial.

Figura 25 - Diagrama genérico do trabalho realizado por Aliprandini [13]

No presente estudo, partiu-se da premissa que a concentração total dos metais da fase orgânica foi transferida para uma fase aquosa por meio de uma etapa de reextração ácida. Isto é realizado pelo contato de uma solução ácida com a fase orgânica carregada de metais. Dessa forma, os metais são recuperados e a fase orgânica retorna ao processo. Após a reextração, normalmente a solução reextraída apresenta pH em torno de 2 [32].

Dessa forma, a solução de trabalho foi preparada com uma concentração de metais similar à obtida por Aliprandini [13,19], ou seja, 0,041 g.L⁻¹ de Co²⁺, 0,308 g.L⁻¹ de Mn²⁺, 4,735 g.L⁻¹ de Mg²⁺ e 0,183 g.L⁻¹ de Cr³⁺. Para preparar a solução de trabalho, foram utilizados sais de CoSO₄.7H₂O, MnSO₄.H₂O, MgSO₄.7H₂O e

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, grau analítico. Os reagentes foram diluídos em água deionizada de alta resistividade ($18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ a 25°C). O pH foi ajustado com ácido sulfúrico grau P.A. (98 % em volume). Ao final do preparo, o pH e a condutividade elétrica desta solução foram determinados.

A partir da definição da solução de trabalho, foi construído um diagrama de especiação utilizando o software Hydra-Medusa. Este diagrama permitiu a análise de quais espécies foram formadas de acordo com a concentração dos componentes da solução e em função do pH.

3.2. MONTAGEM DO SISTEMA DE ED

O sistema de ED foi montado na configuração em batelada, de acordo com a proposta utilizada por Buzzi [61], Scarazzato [105] e Benvenuti [60], englobando um *stack* horizontal de acrílico transparente contendo as membranas, os recipientes de armazenamento das soluções, o sistema de bombeamento e a alimentação de energia elétrica.

Neste *stack*, as membranas foram posicionadas com separadores de borracha entre os compartimentos de acrílico. As soluções foram alimentadas pela base dos compartimentos por meio de bicos difusores, também em acrílico, com intuito de evitar caminhos preferenciais. Cada compartimento de acrílico do arranjo possuía capacidade volumétrica de 130 mL. Os eletrodos (cátodo e ânodo) eram constituídos por titânio e revestidos com óxido de titânio e óxido de rutênio ($70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$), fornecidos pela empresa De Nora do Brasil®. A área dos eletrodos foi estabelecida em 16 cm^2 .

A armazenagem das soluções foi feita em frascos do tipo Mariotte, com volume de 0,5 L de solução. O bombeamento das soluções foi realizado por eletrobombas de 34 W e vazão de $3,53 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ cada (padronizadas de fábrica). Mangueiras de silicone foram utilizadas para conectar os frascos até o *stack*, formando um sistema fechado individualmente em cada compartimento. Conforme abordado no Item 2.7.5.2, quanto maior a turbulência, menor a camada limite de difusão, e, conseqüentemente, menores os efeitos da polarização por concentração. Dessa forma, foi realizado o cálculo do número de Reynolds para verificação do regime de escoamento no sistema.

A alimentação de energia elétrica do *stack* foi realizada com uma fonte de corrente direta Minipa MPL 1305M (32 V e 5 A), conectada com fios convencionais de cobre aos eletrodos de titânio. O modo de operação utilizado foi galvanostático, ou seja, com um valor fixo de corrente elétrica.

Foram utilizadas membranas heterogêneas comerciais adquiridas da empresa Hidrodex®, projetadas para aplicações genéricas de eletrodialise (Figura 26), com área útil de troca de 16 cm². As características das membranas catiônicas (HDX100) e aniônicas (HDX200) podem ser observadas na Tabela 6.

Figura 26 - Membranas catiônicas HDX100 (A) e aniônicas HDX200 (B)

Tabela 6 – Propriedades das membranas HDX100 (MTC) e HDX200 (MTA) [102]

Propriedade	HDX 100	HDX 200	Unidade
Grupo iônico fixado	- SO ₃ ⁻	- NR ₃ ⁺	-
Contenção de água	35-50	30-45	%
Capacidade de troca iônica	≥ 2,0	≥ 1,8	mol.kg ⁻¹ (seca)
Resistência superficial (0,1 mol de NaCl)	≤ 20	≤ 20	Ω.cm ²
Penetração seletiva (0,1 mol KCl / 0,2 mol KCl)	≥ 90	≥ 89	%
Resistência de ruptura	≥ 0,6	≥ 0,6	MPa
Grau de expansão	≤ 2	≤ 2	%
Permeabilidade da água	≤ 0,1 (abaixo de 0,2 MPa)	≤ 0,2 (abaixo de 0,035 MPa)	mL.h.cm ⁻²

Estas membranas são reforçadas com fibras de nylon para suportar condições de operação da ordem de 600 kPa. As membranas catiônicas são visualmente

distinguíveis das membranas aniônicas pela coloração. As membranas catiônicas são rosas (HDX100) e possuem grupos de ácidos sulfônicos ligados à matriz da membrana, e as membranas aniônicas são verdes (HDX200) possuindo grupos de aminas quaternárias.

Antes de cada ensaio, as membranas foram imersas na solução de trabalho por 24 horas, para ambientação e equilíbrio dos sítios ativos da sua estrutura com os íons em solução. Após este período, o sistema foi montado e as soluções circuladas para evitar que as membranas secassem. Ao final de cada dia de ensaio, o sistema era desligado com as mangueiras imersas nas soluções dos frascos, mantendo-se a pressão hidráulica no *stack* e nas bombas.

3.2.1. Determinação da densidade de corrente limite

A densidade de corrente limite foi determinada utilizando o método CVC, adotado por outros autores [136,137], aplicando-se pulsos de corrente elétrica nos eletrodos durante intervalos definidos. As curvas foram construídas tanto para as membranas trocadoras de cátions (MTC), quanto para as membranas trocadoras de ânions (MTA).

Fios de platina ligados a voltímetros foram instalados entre os compartimentos de acrílico e os separadores de borracha, de forma que medissem o potencial entre as faces das membranas do sistema. Um amperímetro foi ligado na saída da fonte de alimentação para uma medição precisa do valor de corrente elétrica aplicado. A configuração do sistema é apresentada na Figura 27.

Figura 27 - Configuração típica para construção de curvas corrente elétrica *versus* tensão elétrica (CVC).

Aplicaram-se inicialmente 10 mA durante 5 minutos para ambientação do sistema. Imediatamente antes da interrupção do pulso, foram registrados o potencial total da pilha, lido diretamente na fonte de alimentação, bem como os dois valores de potencial estabelecidos entre as membranas. Após o primeiro pulso, o sistema permaneceu sem aplicação de corrente por 3 minutos. Em seguida, um pulso de 20 mA foi aplicado por 2 minutos, registrando, ao final deste, o potencial total da pilha e o potencial entre as membranas. Após mais 3 minutos sem aplicação de corrente, um pulso de 30 mA foi aplicado por mais 2 minutos, repetindo os passos anteriores. Os ensaios seguiram esta lógica, com um passo de corrente de 10 mA, até o último pulso de corrente elétrica de 300 mA (limite suportado pela fonte de alimentação), marcando o final dos ensaios.

Os ensaios foram realizados em duplicata, e a construção das curvas com base na média das duplicatas, estimando-se o erro padrão de cada ponto. O valor da densidade de corrente limite foi determinado pela intersecção das retas de tendência obtidas para as regiões ôhmica e do platô (Item 2.7.6, Figura 20), ou seja, no momento em que se observou uma mudança no coeficiente angular das curvas. O valor da densidade de corrente operacional foi definido como 80 % da densidade de corrente limite [100,124].

3.3. ENSAIO PARA RECUPERAÇÃO DE ÍONS E DE ÁCIDO SULFÚRICO

Após a determinação da densidade de corrente para o sistema, o ensaio para recuperação de íons e de ácido sulfúrico foi realizado. O objetivo deste ensaio foi a recuperação de íons no compartimento concentrado de cátions, e a recuperação de ácido sulfúrico no compartimento do ânodo, auxiliada pelas reações de oxirredução.

O modo galvanostático foi utilizado, com a aplicação de uma densidade de corrente elétrica constante durante períodos de 8 h diárias. Ao final de cada dia, eram registrados o potencial total da pilha, a condutividade elétrica e o pH de cada recipiente. A pressão hidráulica do sistema era mantida, de forma que as membranas continuassem imersas nas soluções. No dia seguinte, o bombeamento era religado durante 15 min sem aplicação de corrente elétrica. Após este período, a fonte de alimentação era acionada e o ensaio continuava por mais 8 h. Dessa forma, este ensaio prosseguiu até que não houvesse variação da condutividade elétrica do compartimento da solução tratada, ou diluída.

Neste ensaio, o *stack* foi montado com cinco compartimentos, nomeados: cátodo (CAT), concentrado de cátions (CCAT), diluído (DIL), concentrado de ânions (CANO), e ânodo (ANO). Partindo-se do cátodo, a sequência das membranas foi MTA-MTC-MTA-MTA, conforme Figura 28.

Figura 28 - Disposição das membranas para o sistema com cinco compartimentos, com alimentação das soluções pela base e saída pelo topo. As membranas estão aparentes no topo da figura para facilitar a visualização.

Para este ensaio, três diferentes soluções foram preparadas: uma para o compartimento diluído, uma para o compartimento concentrado de cátions, e outra para os demais compartimentos: concentrado de ânions, cátodo e ânodo.

A solução de trabalho foi utilizada no compartimento diluído, utilizando as mesmas concentrações e método de preparo descritos no Item 3.1.

As soluções para o compartimento concentrado de cátions foram preparadas diluindo-se H_2SO_4 grau P.A. (98% em volume) em água deionizada de alta resistividade ($18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ a 25°C). O pH e a condutividade elétrica desta solução no início do processo foram medidos em $1,8$ e $4,3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente. O objetivo da menor condutividade desta solução foi de favorecer a difusão dos cátions do compartimento DIL para o CCAT.

As soluções para os compartimentos CANO, CAT e ANO foram elaboradas com Na_2SO_4 ($20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), para manter a condutividade elétrica do sistema durante o ensaio. Água deionizada de alta resistividade ($18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ a 25°C), foi utilizada para preparar as soluções e o pH inicial foi ajustado com H_2SO_4 grau P.A. (98% em volume). O pH e a condutividade elétrica desta solução no início do processo foram medidos em $1,8$ e $28 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente.

O sistema completo de eletrodiálise pode ser observado na Figura 29, englobando a armazenagem das soluções, o *stack* contendo as membranas, o bombeamento e a alimentação de energia elétrica. Neste ensaio, as soluções foram armazenadas em cinco frascos do tipo Mariotte, cada um conectado a uma eletrobomba independente. Dessa forma, a vazão de cada bomba foi de $3,53 \text{ L.min}^{-1}$ por compartimento. Este ensaio ocorreu em temperatura ambiente.

Figura 29 - Foto do sistema de ED montado na configuração de cinco compartimentos: cátodo (CAT), concentrado de cátions (CCAT), diluído (DIL), concentrado de ânions (CANO), e ânodo (ANO).

3.4. ENSAIO PARA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS

O ensaio para concentração de íons foi realizado após a definição da densidade de corrente a ser aplicada para o sistema, objetivando a concentração dos íons no compartimento concentrado (CON), ao passo que os mesmos eram removidos do compartimento diluído (DIL). Previamente aos ensaios de ED, com intuito de se evitar o fenômeno da polarização por concentração, a densidade de corrente limite foi determinada.

Este ensaio foi monitorado pela condutividade elétrica dos compartimentos, até que não houvesse mais aumento da condutividade no compartimento concentrado, marcando o final do ensaio. Quando a condutividade do compartimento DIL atingia valores abaixo de $0,8 \text{ mS.cm}^{-1}$, um novo ciclo era iniciado com a troca da solução do compartimento DIL por uma nova solução de trabalho.

As condições deste ensaio foram as mesmas do ensaio anterior, ou seja, modo galvanostático, operação durante 8 h diárias, registro do potencial total do *stack*, da condutividade elétrica e do pH de cada frasco. A pressão hidráulica do sistema era mantida, de forma que as membranas continuassem imersas nas soluções. No dia seguinte, o bombeamento era religado durante 15 min sem aplicação de corrente elétrica, religando-se a fonte de alimentação por mais 8 h. Dessa forma, o ensaio prosseguiu até que não houvesse alteração no valor da condutividade elétrica do compartimento concentrado, indicando que o gradiente de concentração impedia a passagem de mais íons do diluído para o concentrado.

Inicialmente, optou-se pela configuração de sistema englobando um arranjo horizontal com cinco compartimentos. Porém, o sistema foi posteriormente modificado para atender à condutividade elétrica de 28 mS.cm^{-1} da solução de trabalho, bem como à concentração dos ânions SO_4^{2-} e NaSO_4^- na solução. Para isso, adicionou-se um compartimento extra na pilha com intuito de aumentar a área útil das membranas de troca iônica. A ordem das membranas do cátodo para o ânodo foi MTA-MTC-MTA-MTC-MTA. A configuração proposta com seis compartimentos pode ser observada na Figura 30.

Figura 30 - Disposição das membranas para o sistema com seis compartimentos, com alimentação das soluções pela base e saída pelo topo. As membranas estão aparentes no topo da figura para facilitar a visualização.

Pela Figura 30, os compartimentos nomeados (ELE) continham as soluções para os eletrodos do cátodo e ânodo, respectivamente. Os compartimentos nomeados (CON) receberam os íons dos compartimentos diluídos (DIL). No início do ensaio, tanto os compartimentos (CON) e (DIL) receberam a solução de trabalho. A solução de trabalho foi preparada utilizando as mesmas concentrações e método de preparo descritos no Item 3.1.

Para o compartimento dos eletrodos, soluções de Na_2SO_4 (20 g.L^{-1}) foram utilizadas para manter a condutividade de 1,5 a 2 vezes a condutividade da solução de trabalho. O pH dessas soluções foi ajustado com H_2SO_4 grau P.A. (98% em volume). Água deionizada de alta resistividade ($18,2 \text{ M}\Omega.\text{cm}$ a 25°C), foi utilizada para preparar as soluções. O pH e a condutividade elétrica desta solução no início do processo foram $1,8$ e 40 mS.cm^{-1} , respectivamente.

O sistema completo para este ensaio pode ser observado na Figura 31.

Figura 31 - Foto do sistema de ED montado na configuração com três frascos: concentrado (CON), diluído (DIL), e eletrodos (ELE).

Neste ensaio, as soluções foram armazenadas em três frascos do tipo Mariotte, cada um com uma eletrobomba independente. O recalque de cada bomba foi dividido para dois compartimentos do *stack* com peças tipo “tê” de plástico. Dessa forma, a vazão de cada bomba foi dividida para dois compartimentos, resultando em $1,765 \text{ L.min}^{-1}$ por compartimento. Este ensaio ocorreu em temperatura ambiente.

3.5. ENSAIO DE ELETRORECUPERAÇÃO DO COBALTO

O ensaio para eletrorecuperação de cobalto foi realizado com a solução concentrada resultante do ensaio para concentração de íons descrito no Item 3.4. Este ensaio objetivou a deposição dos cátions Co^{2+} presentes na solução.

O sistema foi montado de acordo com a metodologia adotada por outros autores [105,138]. Um béquer de 150 mL foi utilizado como célula, contendo 100 mL da solução concentrada, no qual foram imersos o eletrodo de trabalho (cátodo) e o contra eletrodo (ânodo). O ânodo era confeccionado em titânio revestido com óxido de titânio e óxido de rutênio ($70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$), nas dimensões de 8 cm por 2 cm, fornecido pela empresa De Nora do Brasil[®]. O cátodo era confeccionado em cobalto eletrolítico, nas dimensões de 7,5 cm por 2 cm, adquirido da empresa Votorantim Metais[®]. As peças são mostradas na Figura 32.

Figura 32 - Aspecto visual e dimensões aproximadas do ânodo (a) e do cátodo de cobalto: face frente (b1) e verso (b2).

Um potenciostato modelo Biologic SP-50 foi utilizado para aplicação da corrente elétrica para deposição. Para se determinar os potenciais das reações de oxirredução dos metais contidos na solução, foram realizados ensaios de voltametria cíclica (CV). Estes ensaios utilizaram um eletrodo de referência Ag/AgCl 3,0 M, modelo Sensoglass, imerso numa seringa acoplada a um tudo de silicone de 1 mm,

simulando um capilar de Luggin, contendo a mesma solução da célula. A Figura 33 mostra a célula de eletrorecuperação montada e o detalhe do capilar instalado.

Figura 33 - Célula de eletrorecuperação montada com os eletrodos (à esquerda), e detalhe da instalação para eletrorecuperação (à direita). Um capilar de silicone de 1 mm, inserido em uma seringa, fez a conexão do eletrodo de referência com a interface do cátodo.

O capilar de silicone acoplado à seringa permitiu a conexão do eletrodo de referência com a interface do cátodo. A distância entre a interface e a ponta do tubo capilar foi aproximadamente de 1 mm. Já a distância entre os eletrodos de trabalho (cátodo) e auxiliar (ânodo) foi de 4 cm.

Por ter sido utilizado um eletrodo de referência Ag/AgCl 3,0 M nos ensaios, somou-se 0,21 V a todos os potenciais medidos para adequá-los à referência do eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).

3.5.1. Parâmetros para os ensaios de voltametria cíclica (CV)

Estes ensaios foram realizados em diferentes velocidades e faixas de varredura, com intuito de se determinar os potenciais das reações de oxirredução dos metais contidos na solução. Durante os ensaios de CV, a varredura na zona anódica do eletrodo de cobalto acarretaria em oxidação do metal para a solução. Portanto,

para evitar oxidação de cobalto, eletrodos de aço nas dimensões de 5 cm por 1,2 cm foram utilizados como cátodo (Figura 34).

Figura 34 - Cátodo de aço inoxidável para ensaios de voltametria cíclica (CV)

Padronizou-se três etapas para os ensaios de CV, realizadas em triplicata:

- i. Varredura a 50 mV.s^{-1} , iniciando em zero, seguindo até $1,11 \text{ V}_{\text{vs EPH}}$ (anódica), retornando até $-0,69 \text{ V}_{\text{vs EPH}}$ (catódica) e terminando em zero. O objetivo desta varredura foi de identificar os potenciais das reações de oxirredução que ocorreram no ânodo (geração de oxigênio) e no cátodo (geração de hidrogênio);
- ii. Varredura a 25 mV.s^{-1} iniciando em zero, seguindo até $0,86 \text{ V}_{\text{vs EPH}}$ (anódica), retornando até $-0,44 \text{ V}_{\text{vs EPH}}$ (catódica) e terminando em zero. O objetivo desta etapa foi de identificar os potenciais para as reações de oxirredução dos metais contidos na solução, principalmente na zona catódica;
- iii. Varredura a 5 mV.s^{-1} iniciando em zero, seguindo até $0,21 \text{ V}_{\text{vs EPH}}$ (anódica), retornando até $-0,44 \text{ V}_{\text{vs EPH}}$ (catódica) e terminando em zero. O objetivo desta etapa foi de identificar os potenciais de redução dos metais contidos na solução.

As condições operacionais para os ensaios de CV foram:

- Eletrodos de aço inoxidável (cátodo) e de titânio revestido (ânodo);
- Eletrodos imersos na solução de trabalho durante 10 min antes do início dos ensaios;

- Área do cátodo imersa na solução de 7 cm²;
- Área do ânodo imersa na solução de 16 cm²;
- Sem agitação;
- Temperatura ambiente;
- pH de 1,37, valor da solução concentrada obtida por eletrodialise;

Também foram realizados ensaios adicionando-se um aditivo à solução de trabalho, o ácido bórico. Para a solução contendo ácido bórico, os ensaios de voltametria cíclica foram realizados em triplicata, com velocidade de varredura de 100 mV.s⁻¹, em uma faixa mais ampla, iniciando em zero, seguindo até -1,79 V_{vs EPH} (catódica), retornando até 2,21 V_{vs EPH} (anódica) e terminando em zero. As condições operacionais foram as mesmas dos ensaios de CV para a solução sem ácido bórico.

Após os ensaios de voltametria cíclica, os ensaios de eletrorrecuperação foram realizados utilizando a técnica eletroquímica de cronopotenciometria (CP).

3.5.2. Parâmetros para os ensaios de eletrorrecuperação

Os ensaios de eletrorrecuperação foram realizados nas seguintes condições:

- Cátodos de cobalto eletrolítico, aço inoxidável e alumínio;
- Ânodos de titânio revestido com óxido de titânio e óxido de rutênio (70TiO₂/30RuO₂);
- Eletrodos imersos na solução de trabalho durante 10 min antes do início dos ensaios;
- Área de cátodo imerso na solução: 15 cm² para cobalto eletrolítico, 7 cm² para aço inoxidável, 6,54 cm² para alumínio;
- Área do ânodo imerso na solução de 16 cm²;
- Sem agitação e posteriormente com agitação de 200 rpm;
- Temperatura ambiente;
- pH de 1,37, valor da solução concentrada obtida por eletrodialise;
- Densidade de corrente de deposição (derivada dos ensaios de voltametria cíclica): 0,67 mA.cm⁻² para cátodo de cobalto eletrolítico, e 0,143 mA.cm⁻² para cátodos de aço inoxidável e alumínio.

Durante a deposição, o potencial de deposição entre a interface do cátodo e o eletrodo de referência foi monitorado. Durante os 3 primeiros minutos, aplicou-se -0,05 mA para ambientação da camada de difusão na interface do cátodo. O registro do potencial foi feito a cada 0,2 s. Em seguida, aplicou-se -10 mA (para cátodo de cobalto eletrolítico) ou -1,0 mA (para cátodos de aço inoxidável e alumínio), durante 300 min, ou 5 h. Por fim, aplicou-se -0,05 mA durante 1 min para relaxamento do sistema.

Para a solução contendo ácido bórico, foram realizadas duas etapas de deposição: 1) aplicação de -100 mA ($-14,3 \text{ mA.cm}^{-2}$), durante 20 h, e 2) aplicação de -200 mA ($-28,6 \text{ mA.cm}^{-2}$), durante 20 h. Ao final de cada etapa, os eletrodos foram lavados, secados e pesados para aferição da massa depositada. Entre uma etapa e outra, os depósitos não foram removidos dos eletrodos. Foram utilizados cátodos de aço inoxidável com 7 cm^2 de área imersa na solução, ânodos de titânio revestidos ($70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$), agitação de 200 rpm.

3.6. ENSAIOS DE PRECIPITAÇÃO

Os ensaios de precipitação objetivaram a recuperação seletiva dos metais da solução concentrada obtida por eletrodiálise. Foi realizada a precipitação por hidróxido de sódio (NaOH) e a precipitação por ditonito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).

3.6.1. Precipitação por hidróxido

Para este ensaio, foi adicionado hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol.L^{-1} , com intuito de se formar hidróxidos insolúveis dos metais. Os ensaios foram realizados em béquer de 100 mL e agitador tipo *shaker*, a 25°C . O pH foi monitorado para determinar os patamares de pH de acordo com os valores teóricos esperados para precipitação de cada metal. Um volume de 1 mL da solução de NaOH 2 mol.L^{-1} era adicionado, aguardando 1 min entre cada adição. Após o início da precipitação, o sistema foi mantido sob agitação durante 1 h. Após este tempo, a solução foi filtrada, o material

retido foi seco em estufa e analisado por MEV/EDS. A adição de NaOH voltou a ser realizada na solução filtrada, até que nova precipitação fosse detectada, repetindo-se as etapas de filtração e secagem. Após cada filtração, alíquotas foram retiradas das soluções filtradas para análise em ICP-OES.

3.6.1. Precipitação por sulfeto

Para este ensaio, foi adicionado o ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 1 mol.L^{-1} , com o objetivo de se precipitar o cobalto na forma de sulfeto de cobalto (CoS). O ditionito de sódio funcionou como agente redutor, fornecendo elétrons para os cátions metálicos. O potencial de redução da solução foi monitorado durante o ensaio, para determinar o início e o final da precipitação. A solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 1 mol.L^{-1} era adicionada, aguardando 1 min entre cada adição. Os ensaios foram realizados em béquer de 100 mL, com agitação de 100 a 200 rpm em agitador tipo *shaker*, a 25°C . O sistema montado pode ser observado na Figura 35.

Figura 35 - Sistema para ensaio de precipitação por sulfeto.

Após a precipitação, o sistema foi mantido sob agitação durante 1 h. Após este tempo, a solução foi filtrada, e o material retido foi seco em estufa e analisado por MEV/EDS.

3.7. ENSAIOS COM RESINAS DE TROCA IÔNICA

Os ensaios utilizando resinas de troca iônica objetivaram a separação do cobalto da solução concentrada, utilizando cinco tipos de resinas de troca iônica. As propriedades das resinas podem ser observadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Propriedades das resinas de troca iônica

Resina	Tipo de matriz	Grupo funcional	Quantidade de umidade (%)	Tamanho de partícula (mm)
Dowex M4195	estireno-divinilbenzeno	bispicolilamina	40-60	0,30-0,85
Dowex XUS 43605	estireno-divinilbenzeno	hidroxipropil picolilamina	40-60	0,32
Amberlite IRC 748	estireno-divinilbenzeno	ácido iminodiacético	60-65	0,50-0,65
Dowex XFS 43084	-	hidroxipropil picolilamina	-	-
Lewatit TP 207	poliestireno reticulado	ácido iminodiacético	53-58	0,55

Previamente aos ensaios de troca iônica, as resinas passaram por uma etapa de pré-tratamento, consistindo em três lavagens: a primeira com água deionizada de alta resistividade (18,2 MΩ.cm a 25 °C), a segunda com HCl (4 mol.L⁻¹), e a terceira com água deionizada novamente. As lavagens foram realizadas 2 vezes para garantir a remoção de todas as impurezas. Após as lavagens, as resinas foram filtradas em papel de filtro milipore de 20 µm e secas a 60 °C por 2 h.

Na etapa de carregamento, as resinas foram adicionadas na solução concentrada, mantendo-se a relação de 1/50 (1 g de resina por 50 mL de solução). Foi utilizado o método em batelada, empregando cinco frascos tipo Erlenmeyer de 250 mL independentes para cada resina (Figura 36). Após o contato, os frascos foram agitados a 200 rpm por 24 h em agitadores tipo *shaker*, a 25 °C. Ao final desta etapa, foram coletadas alíquotas para análise em ICP-OES. A eluição das resinas foi realizada com 10 mL de H₂SO₄ (1 mol.L⁻¹). Após eluição, as soluções finais foram analisadas em ICP-OES.

Figura 36 - Frascos tipo Erlenmeyer para cada resina avaliada.

3.8. PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE

As análises dos cátions de Na^+ , Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} e Cr^{3+} foram realizadas por espectrometria de emissão ótica acoplado com plasma indutivo (ICP-OES), modelo Agilent 710, nas seguintes condições: fluxo de plasma de 15 L.min^{-1} , fluxo auxiliar de argônio de $1,50 \text{ L.min}^{-1}$ e pressão de nebulizador de 200 kPa .

As análises de sulfato (SO_4^{2-}) foram realizadas em Sistema de cromatografia iônica (IC), modelo Metrohm 850 Pro IC AnCat-MCS e processador de amostra modelo 858. Uma coluna de troca aniônica modelo Metrosep A Supp 5 - 150/4.0A foi utilizada. O eluente continha bicarbonato de sódio ($84 \text{ mg NaHCO}_3.\text{L}^{-1}$) e carbonato de sódio ($339 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3.\text{L}^{-1}$). O fluxo do sistema foi definido em $0,7 \text{ mL.min}^{-1}$ e a temperatura em 30°C .

Com intuito de se analisar os depósitos observados ao final dos ensaios, as membranas foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura, acoplado com espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV/EDS). As amostras foram ampliadas em 630x com 5 kV de tensão elétrica de aceleração. Para os precipitados obtidos nos ensaios de precipitação, e também para o cátodo de cobalto eletrolítico após o ensaio de eletrorrecuperação, as amostras foram ampliadas em 1000x e 370x, respectivamente, com 5 kV de tensão elétrica de aceleração. As análises foram realizadas a partir de uma varredura completa das amostras, com análise qualitativa por EDS.

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas num difratômetro MiniFlex 300/600, detector SC-70, raios X a 30 kV e 10 mA, largura de passo $0,02$ graus, velocidade de varredura de $0,5$ segundos na faixa de 3 a 90 graus. As análises

dos difratogramas foram realizadas de forma semiquantitativa pelo método RIR (Razão das Intensidades de Referência).

As medições de pH foram realizadas com um medidor modelo Lovibond Sensodirect 150, e as medições da condutividade elétrica foram realizadas com um medidor de bancada modelo Tec-4MP da Tecnal. Os eletrodos do pHmetro e do condutivímetro foram imersos pelo bocal superior de cada frasco Mariotte. O potencial redox foi medido com eletrodo redox de Ag/AgCl (3 mol.L^{-1}), modelo SensoGlass, acoplado a um multiparâmetros da marca Hanna.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. AVALIAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TRABALHO

Partindo-se do trabalho elaborado por Aliprandini [13,19], utilizaram-se as concentrações obtidas pela autora na última etapa de extração por solventes. Nesta etapa, foram obtidas uma solução final contendo $2,52 \text{ g.L}^{-1}$ de níquel, e uma fase orgânica contendo $0,050 \text{ g.L}^{-1}$ de cobalto, $0,152 \text{ g.L}^{-1}$ de cromo, $6,160 \text{ g.L}^{-1}$ de magnésio e $0,360 \text{ g.L}^{-1}$ de manganês. Conforme Item 3.1, partiu-se do princípio de que todos os metais foram reextraídos da fase orgânica, com valor de pH final em torno de 2 [32]. Dessa forma, foi elaborado um diagrama de formação das principais espécies químicas da solução, em função do pH. O diagrama foi construído utilizando o software Hydra-Medusa, podendo ser observado na Figura 37.

Figura 37 - Diagrama de especiação da solução em função do pH, obtido pelo programa Hydra-Medusa.

Pela Figura 37, verifica-se que em pH 2, que é o pH esperado para a reextração, os cátions Co^{+2} , Cr^{+3} , Mg^{+2} e Mn^{+2} estão disponíveis para interação com os grupos funcionais das membranas. No entanto, a partir de pH 3,9, observa-se a formação de precipitados cristalinos de CoCr_2O_4 e Cr_2O_3 , que poderiam prejudicar o

rendimento do sistema de ED. Por isso, foi estabelecida faixa de pH de trabalho para as soluções de 1,5 a 2,5, que está em conformidade com o pH 2, previsto para a solução reextraída da fase orgânica do trabalho de Aliprandini [13], e de acordo com valores de pH de soluções reextraídas industrialmente [32].

Para manter a condutividade do sistema de eletrodialise, foi adicionado 20 g.L⁻¹ de sal de sulfato de sódio (Na₂SO₄) nas soluções dos eletrodos. Dessa forma, foi considerada a presença dos íons Na⁺ e NaSO₄⁻ no diagrama.

A solução sintética foi preparada com base na concentração citada acima. Para ajuste do pH em 2 ± 0,5, foi adicionado H₂SO₄ grau P.A. (98% em volume) em todos os compartimentos.

A adição destes componentes elevou a concentração dos ânions SO₄²⁻, NaSO₄⁻ e HSO₄⁻ na solução, conforme Figura 37. Isto originou a hipótese da recuperação de ácido sulfúrico no ânodo, dado que as reações no eletrodo propiciam a disponibilidade de cátions H⁺ na solução.

4.2. ENSAIO PARA RECUPERAÇÃO DE ÍONS E DE ÁCIDO SULFÚRICO

Os ensaios para recuperação de íons e de ácido sulfúrico tiveram como objetivo concentrar os cátions e ânions da solução de trabalho em compartimentos independentes e, simultaneamente, recuperar o ácido sulfúrico no compartimento anódico. O ensaio foi conduzido até o momento em que o transporte de íons fosse limitado ou cessado devido ao gradiente de concentração iônica entre os compartimentos. Isto foi verificado pelo monitoramento da condutividade elétrica de cada compartimento. Após 56 h, não houve variação da condutividade elétrica no compartimento diluído, marcando o final do ensaio em 64 h.

Para assegurar regime de escoamento turbulento no sistema, foi feito o cálculo do número de Reynolds da solução, utilizando a Equação 25:

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\mu} \quad \text{Equação 25}$$

Na Equação 25, ρ é a massa específica da solução de trabalho (kg.m^{-3}), v a velocidade do escoamento (m.s^{-1}), D o diâmetro da tubulação (m) e μ a viscosidade dinâmica da solução de trabalho ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

Pelo fato da solução de trabalho possuir concentrações e condutividade elétrica similares a águas salinas, estimou-se para este ensaio massa específica de 1.040 kg.m^{-3} e viscosidade dinâmica de $1,08.10^{-3} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [139]. O diâmetro foi de $0,005 \text{ m}$ (diâmetro das mangueiras utilizadas para circulação da solução), e a velocidade de $2,97 \text{ m.s}^{-1}$, calculada com base na vazão de cada bomba ($3,53 \text{ L.min}^{-1}$). Assim, o número de Reynolds calculado foi aproximadamente 14.300 , acima do valor de 4.000 , caracterizando regime de escoamento turbulento. O regime de escoamento turbulento não garante que o transporte dos íons através das membranas seja turbulento. No entanto, a turbulência tende a favorecer o contato dos íons com a superfície das membranas, na camada limite de difusão (DBL), reduzindo assim sua espessura, e permitindo maior valor de densidade de corrente limite [98,131].

Previamente aos ensaios de ED, a densidade de corrente limite do sistema foi determinada, e, conseqüentemente, a densidade de corrente a ser aplicada nos ensaios de eletrodialise.

4.2.1. Determinação da densidade de corrente limite para *stack* com cinco compartimentos

A densidade de corrente limite foi determinada para o sistema contendo cinco compartimentos utilizando-se o método CVC e o método Cowan e Brown [131]. Os ensaios foram conduzidos até uma densidade de corrente de $22,5 \text{ mA.cm}^{-2}$. Neste ponto, a fonte de alimentação de corrente direta atingiu o seu limite de capacidade (33 V), marcando o fim do ensaio. Com relação ao método CVC, pela Figura 38 é possível observar a média das duplicatas das curvas obtidas para a MTC e para a MTA. A densidade de corrente limite foi obtida pela intersecção das retas representativas das regiões 1 e 2, ou seja, no momento em que se observou uma mudança no coeficiente angular das curvas.

Figura 38 – Média das CVCs para a membrana de troca catiônica (MTC) e para a membrana de troca aniônica (MTA), em duplicata. Sistema com cinco compartimentos.

Para a MTC, foram observadas três mudanças no coeficiente angular das curvas, indicando que as três regiões típicas do método CVC foram identificadas. O valor de densidade de corrente limite foi determinado em $7,9 \text{ mA.cm}^{-2}$. O comprimento do platô foi de 2 V (entre 0,7 V a 2,7 V), e o potencial de transição da região 1 para a próxima região foi de 0,7 V. O erro padrão foi aproximadamente 0,04. No caso da MTA, foi observada apenas uma mudança no coeficiente angular das curvas, o que sugere que foram identificadas apenas duas regiões da curva teórica. O valor da densidade de corrente limite foi de $9,6 \text{ mA.cm}^{-2}$. O potencial de transição da região ôhmica para a próxima região foi de 0,13 V. Pela impossibilidade da definição da região de sobrecarga, não foi possível estabelecer o comprimento do platô. O erro padrão foi aproximadamente 0,005.

A curva obtida pelo método Cowan e Brown [131], que relaciona a resistência total do *stack* e o inverso da densidade de corrente, é mostrada na Figura 39. Neste método, a densidade de corrente limite é obtida pelo ponto no qual se observa um aumento brusco da resistência, caracterizado por uma mudança no coeficiente angular das curvas, formando um “cotovelo” quando a densidade de corrente atinge o valor limite.

Figura 39 - Curva da resistência total do *stack* em função do inverso da densidade de corrente, para a configuração com cinco compartimentos, em duplicata.

Pela Figura 39, não foi identificado aumento da resistência do sistema ao longo do ensaio, indicando que a densidade de corrente limite não foi alcançada para o *stack*. O erro padrão foi aproximadamente 0,005.

Comparando-se os resultados, observou-se uma maior densidade de corrente limite para a MTA. Isto pode ser explicado pela maior quantidade de carga equivalente total dos ânions ($9,2 \cdot 10^{-2} \text{ Eq.L}^{-1}$), em comparação com a dos cátions ($8,9 \cdot 10^{-2} \text{ Eq.L}^{-1}$). Dessa forma, quanto maior a concentração de íons, menor a resistência elétrica entre as faces da membrana [98]. Isto explica o menor potencial de transição no caso da MTA.

Com relação ao comprimento do platô observado na MTC, bem como à extensão da segunda região da MTA, esperava-se que a concentração iônica da solução diminuísse o comprimento do platô, promovendo mecanismos da terceira região, como a eletroconvecção [105,126,140–142]. No entanto, o contrário foi observado, com um comprimento de platô maior do que o esperado. Uma possível explicação é a maior disponibilidade de íons H^+ na solução, devido ao pH ácido (aproximadamente 2). Diferentes autores [141,143] estabeleceram uma relação inversa entre o tamanho do platô e o raio de Stokes. Os prótons possuem um mecanismo de transporte particular, chamado mecanismo de Grotthus, resultante de seu raio de Stokes (0,026 nm) [141]. Desse modo, a concentração de íons H^+ retarda o início do mecanismo de eletroconvecção, característico da terceira região. Outra

possibilidade é a de que os platôs foram imperceptíveis no método CVC, indicando apenas as regiões ôhmica e a região de sobrecarga, corroborando com o resultado obtido pelo método Cowan e Brown [131]. Entretanto, para o objetivo deste trabalho, foi estabelecido que o valor da densidade de corrente operacional estivesse na faixa da região ôhmica.

Assim, das CVCs construídas para o sistema com cinco compartimentos, o menor valor determinado para densidade corrente limite foi de $7,9 \text{ mA.cm}^{-2}$.

4.2.2. Eletrodiálise para a recuperação de íons e de ácido sulfúrico

A densidade de corrente nos ensaios de eletrodiálise para recuperação de íons e de ácido sulfúrico foi estabelecida em $6,25 \text{ mA.cm}^{-2}$, que corresponde a 80% da menor densidade de corrente limite obtida pelas curvas CVC [136,144]. O ensaio foi conduzido durante 64 h. O tempo de ensaio não foi pré-determinado, mas foi limitado pela variação da condutividade elétrica registrada no compartimento DIL.

Com relação ao perfil de variação do pH nos compartimentos da unidade de ED, representado pela Figura 40, o pH nos compartimentos DIL, CCAT e CANO manteve-se na faixa de 1,5 a 2 durante todo o ensaio. Este comportamento pode ser atribuído ao maior coeficiente de difusão dos íons H^+ ($9,3.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) e OH^- ($5,3.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) em relação aos demais íons [145]. Dessa forma, estes íons sofrem menor influência da seletividade das membranas, difundindo-se facilmente entre os compartimentos e, conseqüentemente, estabilizando o pH.

Figura 40 - Comportamento do pH nos cinco compartimentos da unidade de eletrodialise, após 64 h de ensaio. As setas representam adição de ácido para controle do pH.

Já nos compartimentos CAT e ANO, a variação do pH ocorreu devido às reações de oxirredução que ocorrem nos eletrodos. No caso do CAT, o pH atingiu valor de 12 logo nas primeiras 8 h de ensaio, demandando correção para o valor de 2 com H_2SO_4 grau P.A. (98% em volume), representada pelas setas azuis na Figura 40. O ajuste de pH no cátodo foi necessário para que se evitasse a formação de precipitados de cobalto, principalmente no compartimento CCAT. A precipitação de sais ou hidróxidos reduziria o rendimento do sistema por diminuir o número de sítios ativos das membranas. Este comportamento foi observado ao longo de todo o ensaio, de forma que a concentração de ácido no CAT ao final da eletrodialise resultou em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 . No caso do compartimento ANO, o pH reduziu de 2 a 1,5 logo nas primeiras 8 h de ensaio. Isto pode ser explicado pela reação de oxirredução (Equação 21), que aumentou a disponibilidade de íons H^+ no compartimento. Neste período, a concentração de H_2SO_4 no ânodo aumentou de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ para $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$. Buzzi [61], visando a geração de ácido sulfúrico no ânodo, alcançou redução de pH de 1,20 a 1,02, aplicando uma densidade de corrente de 5 mA.cm^{-2} e utilizando uma solução sintética contendo $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 nos eletrodos e $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ no compartimento central. Martí-Calatayud et al. [146] alcançaram redução de pH de 0,9 a 0,5 no ânodo, aplicando uma densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} e utilizando uma solução sintética contendo $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de

Na_2SO_4 e $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ nos compartimentos central e cátodo, e $0,07 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 no ânodo.

O potencial total do *stack* teve variação de 6,8 V a 7,0 V nas primeiras 8 h de ensaio, reduzindo-se até 5,8 V após 64 h, provavelmente devido às adições de H_2SO_4 no cátodo (Figura 40).

Com relação à variação da condutividade elétrica durante o ensaio, representada pela Figura 41, houve redução de 51 % no DIL, e aumento de 40 % no CANO. No compartimento CCAT, a condutividade elétrica aumentou quatro vezes, de 13 a 22 mS/cm, o que indicou recuperação dos íons, pois a condutividade elétrica é proporcional à concentração de íons no compartimento [98].

Figura 41 - Comportamento da condutividade elétrica dos cinco compartimentos da unidade de eletrodialise, após 64 h de ensaio.

No compartimento ANO, a condutividade elétrica aumentou 165 % após 64 h de ensaio. Isto pôde indicar geração de H^+ no compartimento anódico, pois seu coeficiente de difusão é cinco vezes maior que os outros íons, determinando o aumento da condutividade elétrica [145,147]. No CAT, as variações observadas na condutividade elétrica são devidas às adições de ácido neste compartimento, para controle do pH durante o ensaio.

Ao final do ensaio, após 64 h, a concentração de H_2SO_4 no compartimento anódico aumentou de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ para $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, aproximadamente, reduzindo o pH

de 2 a 1. Na Tabela 8 é apresentada a concentração de SO_4^{2-} no início e após 64 h de ensaio.

Tabela 8 - Concentração de SO_4^{2-} nos compartimentos, antes e após 64 h.

Concentração SO_4^{2-} (g.L ⁻¹)	CAT	CCAT	DIL	CANO	ANO
Inicial (0 h)	15,5	0,7	29,5	15,5	15,5
Final (64 h)	18,0	18,5	13,2	22,8	32,0

Ao final das 64 h de ensaio, a análise de SO_4^{2-} indicou aumento de sua concentração no compartimento anódico, de 15,5 g.L⁻¹ para 32 g.L⁻¹, confirmando a recuperação de ácido sulfúrico, juntamente com a geração de prótons H^+ . No caso do CAT e CCAT, o aumento da concentração de SO_4^{2-} é atribuído à adição de ácido sulfúrico para controle do pH. No entanto, a eficiência desta configuração de sistema foi prejudicada pela exigência de controle do pH no cátodo, demandando adição de um volume de ácido similar ao volume gerado no ânodo.

A taxa de geração de OH^- no cátodo está relacionada com a densidade de corrente de troca da reação de redução do hidrogênio sobre a superfície do eletrodo, representada pela Equação 19. Esta reação consome os prótons da solução e, como consequência, provoca um aumento do pH. De acordo com os fundamentos da eletroquímica, quanto maior a densidade de corrente de troca do hidrogênio sobre um material, menor é a barreira energética para que a dita reação ocorra. Ainda, de acordo com Thomas e Nobe [148], estima-se que a densidade de corrente de troca da reação do hidrogênio sobre o $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ seja da ordem de grandeza de 10^{-3} A.cm⁻². Desta forma, é possível que o aumento do pH no compartimento catódico esteja relacionado com este parâmetro. Para reduzir a quantidade de H^+ consumido, deve-se, portanto, escolher como cátodo um material cuja densidade de corrente de troca da reação do hidrogênio apresente menor valor possível, como o chumbo (10^{-13} A.cm⁻²) ou o aço inoxidável (10^{-9} A.cm⁻²), que possibilitaria operação com menor variação de pH no compartimento catódico. Mesmo assim, não há impedimento para a utilização do catodo revestido com $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ para soluções que não exijam restrito controle de pH no cátodo, de forma que uma base possa ser produzida. Tzanetakis et al. [149] utilizou uma célula de três compartimentos para produção de H_2SO_4 no ânodo, e NaOH no cátodo, a partir de uma solução sintética de 2 mol.L⁻¹ de Na_2SO_4 .

Com aplicação de 50 mA.cm^{-2} durante 2 h, os autores alcançaram concentração de NaOH de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ a $0,42 \text{ mol.L}^{-1}$, e de H_2SO_4 de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a $0,14 \text{ mol.L}^{-1}$.

Na Tabela 9 podem ser observadas as concentrações inicial e final dos cátions metálicos presentes no sistema, bem como sua porcentagem de extração.

Tabela 9 - Concentrações de cátions no compartimento DIL, no início e final do ensaio após 64 h. Extração alcançada (%) e coeficiente de difusão.

Parâmetro	Co^{2+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}	Cr^{3+}	Na^+
DIL no início (g.L^{-1})	0,041	0,308	4,735	0,183	-
DIL no final (g.L^{-1})	0,010	0,097	0,990	0,124	0,295
Extração (%)	75,6	68,5	79,1	32,2	-
Coeficiente de difusão ($10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	0,732	0,712	0,706	0,595	1,334

Os resultados indicaram extração aproximada de 76 % para Co^{2+} , 69 % para Mn^{2+} , 79 % para Mg^{2+} e 32 % para Cr^{3+} . A menor extração do cromo (III) pode ser explicada pelo menor coeficiente de difusão deste em soluções aquosas, da ordem de $0,595.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ [145]. Outra possibilidade é que a membrana HDX100 possua menor seletividade para cátions trivalentes. A disponibilidade de ânions NaSO_4^- no sistema (calculado pelo diagrama da Figura 37), bem como o coeficiente de difusão do Na^+ , de $1,334.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ [145], podem explicar a presença deste cátion no compartimento DIL.

A partir dos resultados, após 64 h de ensaio, observou-se a recuperação de parte dos íons da solução de trabalho, em soluções independentes para os cátions e ânions. A recuperação de ácido sulfúrico foi comprovada pela redução do pH e aumento da concentração de SO_4^{2-} no compartimento anódico. No entanto, devido à restrição quanto ao aumento do pH na solução concentrada de cátions, o que propiciaria deposição de cobalto nas membranas, o controle do pH no cátodo demandou adição de ácido. O volume de ácido sulfúrico adicionado no compartimento catódico foi similar ao recuperado no ânodo. A taxa de aumento do pH no compartimento catódico foi devido à densidade de corrente de troca da redução do hidrogênio sobre o titânio revestido com $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$.

Com relação à estabilidade da condutividade elétrica no compartimento DIL entre 56 e 64 h, possivelmente a área efetiva das membranas adotada no *stack* de ED (16 cm^2), foi insuficiente para recuperar todos os íons da solução. Dessa forma,

para otimizar a concentração da solução de trabalho, mudou-se a configuração do sistema, realizando-se um ensaio para concentração dos íons.

4.3. ENSAIO PARA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS

Com objetivo de otimizar o sistema para concentração da solução de trabalho, os compartimentos CCAT e CANO foram unidos, dobrando-se a área de membrana de 16 cm² para 32 cm². Um sexto compartimento foi adicionado ao *stack*, de forma que a solução de trabalho, ou diluído (DIL), bem como a solução concentrada, agora denominada (CON), circulassem por dois compartimentos cada. Os compartimentos dos eletrodos, CAT e ANO, também foram unidos formando apenas um compartimento, denominado (ELE). As três soluções foram armazenadas e bombeadas independentemente, dos frascos até o *stack*, formando um sistema fechado para cada solução. Dessa forma, objetivou-se a produção de uma solução concentrada de íons, enquanto a solução de trabalho no compartimento diluído era tratada.

Para o cálculo do número de Reynolds, da mesma forma como no ensaio anterior, foram estimadas propriedades similares às águas salinas, ou seja, massa específica de 1.040 kg.m⁻³ e viscosidade dinâmica de 1,08.10⁻³ kg.m⁻¹.s⁻¹ [139]. O diâmetro foi medido em 0,005 m e a velocidade utilizada foi de 1,48 m.s⁻¹, metade da velocidade do ensaio anterior, pois, neste ensaio, a vazão de cada bomba foi dividida em dois compartimentos, com 1,765 L.min⁻¹ em cada. Assim, o número de Reynolds calculado foi aproximadamente 7.126, acima do valor de 4.000, caracterizando regime de escoamento turbulento. Salienta-se que, apesar do regime de escoamento turbulento não garantir turbulência no transporte dos íons através das membranas, este tende a favorecer o contato dos íons com a superfície das membranas, melhorando o rendimento do sistema.

Após o período de 125 h, não houve variação aparente da condutividade elétrica do compartimento concentrado, marcando o final do ensaio em 136 h. Em média, a cada 40 h, a condutividade do compartimento DIL atingia valores abaixo de 0,8 mS.cm⁻¹, quando a solução do compartimento diluído era substituída, iniciando um novo ciclo de tratamento. Previamente aos ensaios de ED, com intuito de se evitar o

fenômeno da polarização por concentração, a densidade de corrente limite foi determinada.

4.3.1. Determinação da densidade de corrente limite para *stack* com seis compartimentos

As densidades de corrente limite foram determinadas para o sistema com seis compartimentos utilizando a mesma metodologia empregada na configuração com cinco compartimentos, ou seja, pelo método CVC e pelo método Cowan e Brown [131]. Os ensaios foram conduzidos até uma densidade de corrente de $18,75 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, momento em que o potencial máximo da fonte de alimentação foi atingido, marcando o final deste ensaio. Com relação ao método CVC, pela Figura 42 é possível observar a média das duplicatas das curvas obtidas para a MTC e para a MTA. A densidade de corrente limite foi obtida pela intersecção das retas representativas das regiões 1 e 2, ou seja, no momento em que se observou uma mudança no coeficiente angular das curvas.

Figura 42 – Média das CVCs para a membrana de troca catiônica (MTC), e para a membrana de troca aniônica (MTA), em duplicata. Sistema com seis compartimentos.

Tanto para a MTC quanto para a MTA, provavelmente, foram identificadas apenas as duas primeiras regiões. No caso da MTC, o valor de densidade de corrente limite foi aproximadamente de $8,3 \text{ mA.cm}^{-2}$. O potencial de transição da região 1 para a próxima região foi $0,23 \text{ V}$. O erro padrão foi aproximadamente $0,03$. Para a MTA, o valor da densidade de corrente limite foi de $9,2 \text{ mA.cm}^{-2}$. O potencial de transição da região ôhmica para a próxima região foi $0,13 \text{ V}$. Aparentemente não foi observada a terceira região, onde prevalecem mecanismos como a eletroconvecção e a dissociação da água. Dessa forma, o comprimento do platô não pôde ser determinado. O erro padrão foi aproximadamente $0,01$.

A curva de resistência total em função do inverso da densidade de corrente pode ser observada na Figura 43.

Figura 43 - Curva da resistência total do *stack* em função do inverso da densidade de corrente, para a configuração com seis compartimentos, em duplicata.

Pela Figura 43, não foi observado aumento da resistência do sistema, indicando que a densidade de corrente limite não foi alcançada para o *stack*. O mesmo comportamento foi observado na configuração com cinco compartimentos (Figura 39). O erro padrão foi aproximadamente $0,005$.

Comparando-se os resultados das duas membranas, observou-se que a maior quantidade de carga equivalente total dos ânions ($9,2.10^{-2} \text{ Eq.L}^{-1}$), em comparação com a dos cátions ($8,9.10^{-2} \text{ Eq.L}^{-1}$), permitiu uma maior densidade de corrente limite para a MTA. Isto corroborou com o menor potencial de transição da região 1 para a 2

na MTA, dado que, quanto maior a concentração de íons, menor a resistência elétrica entre as faces da membrana [98].

Com relação à extensão da segunda região, foram observados resultados similares aos ensaios na configuração com cinco compartimentos. Esperava-se que a concentração iônica da solução diminuísse o comprimento do platô, promovendo mecanismos da terceira região, como a eletroconvecção [105,126,140–142]. Porém, assim como no ensaio com cinco compartimentos, é possível que a concentração de íons H^+ tenha retardado o início do mecanismo de eletroconvecção, característico da terceira região. Dessa forma, o comprimento de platô foi maior do que o esperado. A maior disponibilidade de íons H^+ na solução, devido ao pH ácido (aproximadamente 2), permitiu que prevalecesse o mecanismo de Grotthus, resultante do pequeno raio de Stokes dos prótons (0,026 nm) [141]. Quanto menor o raio de Stokes, maior o comprimento do platô [141,143]. Contudo, destaca-se também a possibilidade de que os platôs tenham sido imperceptíveis no método CVC, indicando apenas as regiões ôhmica e a região de sobrecarga, corroborando com o resultado obtido pelo método Cowan e Brown [131]. No entanto, para o objetivo deste trabalho, foi estabelecido que o valor da densidade de corrente operacional estivesse na faixa da região ôhmica.

Comparando-se as curvas da MTC no sistema com cinco compartimentos (Figura 38), com as do sistema com seis compartimentos (Figura 42), observou-se um maior potencial de transição da região 1 para a 2 na configuração com cinco compartimentos (0,7 V contra 0,23 V). Provavelmente, isto foi devido à menor concentração de íons no compartimento de cátions da configuração com cinco compartimentos, por conter apenas ácido sulfúrico no início do ensaio, o que aumentou a resistência no sistema. No caso das curvas construídas para a MTA, nas duas configurações, cinco (Figura 38) e seis (Figura 42) compartimentos, não houve diferença perceptível nas curvas pois a condição nos compartimentos adjacentes da MTA foram similares.

Como comparativo, a Tabela 10 relaciona valores de densidade de corrente limite da literatura, determinados em condições similares ao presente trabalho, utilizando o método CVC, *stack* de acrílico, eletrodos de titânio revestidos com TiO_2/RuO_2 e membranas heterogêneas com 16 cm^2 .

Tabela 10 - Valores de I_{lim} da literatura, determinados pelo método CVC, em *stack* de acrílico, eletrodos de Ti revestidos (TiO_2/RuO_2) e membranas heterogêneas com 16 m².

Estudo	Composição aproximada (mg.L ⁻¹)	pH	λ (mS.cm ⁻¹)	I_{lim} (mA.cm ⁻²)
Scarazzato et al. [137,150]	HEDP (1.050); Cu ²⁺ (45); KCl (70).	10,0	1,8	HDX100 (1,6) HDX200 (1,4)
Scarazzato [105]	HEDP (983); Cu ²⁺ (48); KCl (70).	2,2	4,5	HDX200 (2,9)
Jesus [87]	HEDP (1.050); Cu ²⁺ (45); KCl (70).	10,0	1,8	HDX200 (1,0)
Buzzi et al. [136]	Na ⁺ (296); Mg ²⁺ (71); Ca ²⁺ (230); Fe ³⁺ (80); SO ₄ ²⁻ (1.570).	2,8	4,5	HDX100 (5,9) HDX200 (3,3)
Bittencourt et al. [151]	ZnCl ₂ (500); KCl (2.000); H ₃ BO ₃ (250)	5,5	3,3	HDX100 (7,2) HDX200 (10,4)
Gally et al. [152]	Na ⁺ (66,7); NH ₄ ⁺ (68,5); K ⁺ (12); Ca ²⁺ (24,4); Cl ⁻ (51); PO ₄ ³⁻ (11); SO ₄ ²⁻ (42).	7,16	0,67	HDX200 (2,0)
Benvenuti [60]	Ni ²⁺ (2.022); SO ₄ ²⁻ (1.900).	5,0	3,4	MC-3470 (1,7) MA-3475 (1,9)
Este trabalho	Co²⁺ (41); Mn²⁺ (308); Mg²⁺ (4.735); Cr³⁺ (183); SO₄²⁻ (29.500).	1,8	28,0	HDX100 (8,3) HDX200 (9,2)

Pela Tabela 10, verificou-se uma lógica proporcional com relação à concentração de íons, condutividade elétrica e densidade de corrente limite. Quanto maior a concentração iônica, maior a condutividade elétrica e maior a densidade de corrente limite. É importante salientar que cada sistema possui particularidades que influenciam nos valores finais de densidade de corrente limite. Dessa forma, a comparação dos estudos contidos na Tabela 10 foi realizada de forma genérica.

Apesar dos valores de densidades de corrente limite determinados, a hipótese de que não se tenha atingido a I_{lim} não pôde ser descartada, dado que as mesmas não foram detectadas pelo método da resistência total em função do inverso da densidade de corrente. Entretanto, diante das limitações com relação à fonte de alimentação, os valores de I_{lim} determinados não prejudicaram o objetivo deste trabalho.

Assim, das CVCs construídas para o sistema com seis compartimentos, o menor valor determinado para densidade corrente limite foi de 8,3 mA.cm⁻².

4.3.2. Eletrodialíse para a concentração de íons

A densidade de corrente adotada a partir dos ensaios de densidade de corrente limite resultou em $6,64 \text{ mA.cm}^{-2}$. Este valor é 80% da menor densidade de corrente obtida pelas curvas CVC [136,144].

O perfil do pH durante este ensaio pode ser observado na Figura 44. O pH da solução dos eletrodos (ELE) variou de 1,8 a 1,9 apenas nas últimas 10 h de cada ciclo. Para evitar que o pH dos eletrodos continuasse aumentando nos demais ciclos, adicionou-se $4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 grau P.A. (98 % em volume), para evitar a formação de precipitados de cobalto e cromo. No entanto, como pôde ser observado nos demais ciclos, o pH no compartimento dos eletrodos se estabilizava após a troca da solução do diluído, dispensando a necessidade de novas correções do pH.

Figura 44 – Variação do pH dos três frascos do sistema com seis compartimentos, após 136 h. A seta representa adição de ácido para controle do pH. As retas verticais delimitam os ciclos do ensaio.

O pH do compartimento diluído (DIL) e do concentrado (CON) variou principalmente nas últimas 10 h de cada ciclo. Ao passo que, no compartimento diluído, o pH subiu até 2,7, no concentrado houve redução para até 1,5. Provavelmente, ocorreu a migração dos prótons do compartimento DIL para o CON, na medida que diminuía a concentração dos íons na solução do compartimento DIL. Os íons H^+ possuem maior coeficiente de difusão ($9,3.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$), em comparação com os íons OH^- ($5,3.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) [145], propiciando assim o transporte de mais

prótons para o concentrado. Outra hipótese foi da dissociação de moléculas de água, promovendo a variação do pH dos compartimentos devido à ocorrência do fenômeno da polarização por concentração.

O aumento do pH no compartimento diluído (DIL) poderia promover a deposição de precipitados nos interstícios das membranas. A Figura 45 mostra a condição das membranas antes e depois de 136 h de ensaio.

Figura 45 - Condição das membranas: A) antes do ensaio e B) após 136 h.

Pela Figura 45, observaram-se precipitados nas membranas. Para caracterização qualitativa dos precipitados, foram realizadas análises de MEV/EDS para a MTC (Figura 46) e para a MTA (Figura 47), respectivamente.

Figura 46 - Imagem de elétrons retroespalhados referente à amostra da MTC após 136 h de ensaio, obtida por MEV (A). Espectro de EDS (B).

Figura 47 - Imagem de elétrons retroespalhados referente à amostra da MTA após 136 h de ensaio, obtida por MEV (A). Espectro de EDS (B).

No caso da MTC (Figura 46), a análise de EDS indicou a presença de magnésio na membrana. Para a solução de trabalho, a precipitação do magnésio só ocorreria em valores de pH acima de 9, conforme diagrama de especiação do Item 4.1 (Figura 37). No entanto, a presença do metal pode ser explicada pela sua concentração final na solução do compartimento concentrado após 136 h (12.500 ppm), que provavelmente deixou resquícios de Mg nas membranas.

Já para a MTA (Figura 47), a análise de EDS identificou elementos como carbono, oxigênio, enxofre e nitrogênio. Este último se refere ao grupo funcional amina [79,98]. A presença do enxofre e do oxigênio pode ser explicada pela concentração final de SO_4^{2-} no compartimento CON após o ensaio (86.570 ppm). Não foram detectados elementos metálicos da solução de trabalho. Dessa forma, é possível que os precipitados observados foram resultado de alguma interação orgânica não identificada.

O potencial total do *stack* de ED foi medido durante todo o ensaio, sendo mostrado na Figura 48.

Figura 48 - Potencial total do *stack* de ED durante 136 h de ensaio. As retas verticais delimitam os ciclos.

Até aproximadamente $\frac{3}{4}$ do tempo de cada ciclo, o potencial total se manteve abaixo de 10 V. Nas últimas 8 h, o potencial subiu até a capacidade máxima da fonte de alimentação, chegando a 33 V. Este comportamento foi similar ao perfil do pH do compartimento diluído (Figura 44). Isto permitiu deduzir que, além do esgotamento dos cátions e prótons que já existiam na solução do compartimento DIL, possivelmente outros mecanismos foram determinantes no comportamento do potencial total do *stack*, como a dissociação de moléculas de água ou a convecção. A partir da migração dos íons do compartimento DIL, a resistividade de sua solução aumentou, e consequentemente, o potencial total. Ao trocar a solução do compartimento DIL para início de um novo ciclo, o potencial total retornou a valores abaixo de 10 V.

Com relação à variação da condutividade elétrica durante 136 h de ensaio, representada pela Figura 49, houve um aumento de 119 % no compartimento concentrado, chegando a $61,3 \text{ mS.cm}^{-1}$. Isto indicou recuperação dos íons, pois a condutividade elétrica é proporcional à concentração de íons no compartimento [98].

Figura 49 - Comportamento da condutividade elétrica e da taxa de desmineralização (TD) dos três frascos para o sistema com seis compartimentos, após 136 h de ensaio. A seta representa adição de ácido para controle do pH. As retas verticais delimitam os ciclos.

Não houve aumento aparente da condutividade do concentrado a partir de 125 h. Por isso, o sistema foi monitorado por mais 11 h e o ensaio foi interrompido em 136 h. Possivelmente, após o terceiro ciclo, a concentração de íons no compartimento concentrado favoreceu a difusão de íons no sentido contrário ao da separação. Ao passo que a difusão se torna mais importante que a migração, a remoção de íons é suprimida. A Figura 49 mostra, ainda, três ciclos completos de tratamento do compartimento diluído, alcançando taxa de desmineralização (TD) aproximada de 97 % em cada um deles, até $0,8 \text{ mS.cm}^{-1}$.

As porcentagens de extração para os principais íons da solução ao final de cada ciclo são mostradas na Figura 50. O comportamento da extração foi similar para Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} , alcançando valores acima de 95% após três ciclos completos. Já o Cr^{3+} teve menor extração ao final de todos os ciclos, ou devido a sua maior carga e menor coeficiente de difusão, da ordem de $0,595 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [145], ou pela menor seletividade da MTC para cátions trivalentes. Diferentes autores [153,154] indicaram uma menor afinidade de membranas com grupos sulfônicos para cátions trivalentes, como o cromo (III) e o ferro (III). A duração dos ciclos aumentou conforme o andamento do ensaio, o que pode ser explicado pelo aumento do gradiente de concentração entre os compartimentos diluído e concentrado, dificultando o transporte dos íons.

Figura 50 - Extração (%) para os principais íons da solução após três ciclos de ensaio.

Ao final de cada ciclo, alíquotas foram retiradas do compartimento diluído e analisadas por ICP-OES e cromatografia de íons. Os resultados são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11 - Concentração das soluções diluídas ao final de cada ciclo do ensaio, e padrões de lançamento estipulados pelas resoluções CONAMA 357/2005 [15] e CONAMA 430/2011 [16].

Parâmetro (mg.L ⁻¹)	Co ²⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺	Cr ³⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻
Solução diluída pós ciclo 1	<0,57	<1,1	11,5	30,1	3,7	212,3
Solução diluída pós ciclo 2	<0,57	<1,1	16,8	30,5	6,9	235,3
Solução diluída pós ciclo 3	<0,57	1,37	23,6	30,7	6,0	410,3
*Padrões de lançamento de efluentes em águas doces - classe III	0,2	1,0	-	1,0	-	250

*Águas doces classe III são águas destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado.

Pela Tabela 11, verificou-se que, apesar da porcentagem de extração acima de 95 % para a maioria dos íons, apenas o SO₄²⁻ nos ciclos 1 e 2 se enquadrou nos padrões de lançamento de efluentes estipulados pelas resoluções CONAMA 357/2005 [15] e CONAMA 430/2011 [16]. Além disso, as resoluções ainda estipularam que o pH de descarte esteja entre 5 a 9, o que não é o caso das soluções diluídas finais, com valor médio de pH 2,7. Dessa forma, outros ciclos de ED deveriam ser realizados se

o objetivo fosse obter uma solução dentro dos padrões de lançamento, o que não foi o caso deste trabalho. Tanto a solução diluída quanto a solução concentrada poderiam ser reutilizadas no processo industrial.

A Figura 51 mostra o aspecto visual das soluções ao final do ensaio de 136 h.

Figura 51 - Aspecto visual das soluções após 136 h de ensaio: diluído no início (I), diluído no final (F) e concentrado no final (F).

Notou-se uma diferença de coloração entre as soluções do compartimento diluído, no início (I) com 28 mS.cm^{-1} e no final (F) com $0,8 \text{ mS.cm}^{-1}$. A solução concentrada, ao final do ensaio, chegou a $61,3 \text{ mS.cm}^{-1}$.

A Tabela 12 mostra as concentrações inicial e final dos principais íons presentes no compartimento concentrado do sistema, bem como sua porcentagem de concentração.

Tabela 12 - Concentrações de íons no compartimento concentrado, no início e final do ensaio após 136 h. Aumento (%) e coeficiente de difusão [145].

Parâmetro	Co ²⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺	Cr ³⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻
Concentrado no início (g.L ⁻¹)	0,041	0,308	4,735	0,183	-	26,32
Concentrado no final (g.L ⁻¹)	0,114	0,753	12,517	0,327	0,711	86,57
Aumento (%)	178,0	144,5	164,4	78,9	-	228,9
Coeficiente de difusão (10 ⁻⁵ cm ² .s ⁻¹)	0,732	0,712	0,706	0,595	1,334	1,065

Com relação aos cátions, os resultados indicaram concentração aproximada de 178 % para Co²⁺, 145 % para Mn²⁺, 165 % para Mg²⁺ e 79 % para Cr³⁺. Assim como nos resultados da condutividade elétrica, a menor extração do cromo (III) pode ser

explicada pelo menor coeficiente de difusão deste, da ordem de $0,595 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [145], ou pela menor seletividade da membrana catiônica para cátions trivalentes. A presença de Na^+ na solução concentrada ocorreu principalmente pela concentração da espécie aniônica NaSO_4^- no sistema (calculado pelo diagrama da Figura 37), que migrou da solução de Na_2SO_4 dos eletrodos para a solução concentrada através das membranas aniônicas. Isto porque, neste ensaio, a configuração do *stack* foi MTA-MTC-MTA-MTC-MTA, ou seja, não haviam membranas catiônicas em contato com a solução dos eletrodos.

A concentração de ânions SO_4^{2-} foi quase 1,5 vezes superior à média da concentração dos cátions. Este resultado pode ser atribuído ao maior coeficiente de difusão dos ânions SO_4^{2-} ($1,065 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) em relação aos cátions do sistema [145]. Outra explicação foi a configuração do *stack* de ED, que englobou três MTA e somente duas MTC, o que propiciou maior separação dos ânions da solução.

Devido ao volume de solução de 0,5 L, no ensaio de concentração de 136 h foram coletadas alíquotas apenas ao final dos ciclos, o que inviabilizou o estudo do consumo energético e da eficiência de corrente para as diferentes espécies iônicas no sistema. Dessa forma, um novo ensaio de concentração de íons foi realizado, para somente um ciclo, com coletas mais frequentes, utilizando a mesma configuração de sistema do ensaio de concentração anterior.

4.3.3. Concentração de íons – cálculo da eficiência de corrente e do consumo energético

Para determinar o consumo energético e para estimar a eficiência de corrente por espécie, foi realizado um ensaio de apenas um ciclo, adicionando-se 0,5 L da solução de trabalho tanto no compartimento diluído quanto no concentrado. As alíquotas foram coletadas a cada 4 h, de ambos os compartimentos. Após 40 h, a condutividade do compartimento diluído atingiu $0,8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ e o potencial total do *stack* atingiu o limite da fonte de alimentação de 33 V, marcando o final do ensaio. A extração percentual das principais espécies iônicas na solução do compartimento DIL é mostrada na Figura 52.

Figura 52 - Extração (%) para os principais íons durante um ciclo de ensaio de 40 h.

Pela Figura 52, a extração de Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} ocorreu de forma praticamente linear durante o ensaio, alcançando valores superiores a 95 %. A extração do Cr^{3+} manteve-se abaixo de 20 % até 30 h de ensaio, alcançando 85 % no final do experimento, comprovando a menor seletividade da membrana HDX100 para este cátion. A extração dos cátions bivalentes foi de 80 % a partir de 30 h de ensaio, permitindo a extração dos cátions de Cr^{3+} remanescentes. Desse modo, foi possível inferir que o sistema de eletrodialise poderia ser empregado para separar parte do cromo da solução, caso o objetivo fosse este. A ordem de extração observada para a membrana HDX100, sem considerar a concentração de cada cátion, foi estimada em: $\text{Mg}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$.

Para elucidar os resultados de extração seletiva dos cátions, foram realizados os cálculos do consumo energético e da eficiência de corrente para cada espécie iônica da solução. Com os resultados das análises químicas e da medição do pH das alíquotas coletadas durante o ensaio, foram construídos diagramas de especiação, com o auxílio do software Hydra-Medusa, para cada uma das alíquotas. Dessa forma, determinaram-se as concentrações das espécies iônicas para cada amostra. Na Figura 53 e na Tabela 13, é possível observar o diagrama de especiação e as concentrações dos íons após 8 h de ensaio, respectivamente.

Figura 53 - Diagrama de especiação da solução do compartimento diluído após 8 h de ensaio. O diagrama foi construído com auxílio do software Hydra-Medusa.

Tabela 13 - Concentração dos principais íons após 8 h de ensaio, pela Figura 53.

Íon	Concentração (mmol.L ⁻¹)
Co ²⁺	0,05
Cr ³⁺	3,23
Mg ²⁺	13,20
Mn ²⁺	0,46
Na ⁺	0,77
CrOH ₂ ⁺	0,07
HSO ₄ ⁻	62,94
NaSO ₄ ⁻	0,35
SO ₄ ²⁻	52,11

O mesmo procedimento foi realizado para determinar a concentração das espécies após 4 h, 12 h, 16 h, 20 h, 24 h, 28 h, 32 h, 36 h e 40 h de ensaio. Os resultados foram utilizados para cálculo da eficiência de corrente (ϕ) (Equação 26) e do consumo de energia por cada espécie iônica (Equação 28).

$$\phi(t) = \frac{z.F.V.(C_t - C_0)}{N.\int_0^t I dt} \cdot 100 \quad \text{Equação 26}$$

Na Equação 26, z é a carga do íon, F é a constante de Faraday (s.A.mol⁻¹), V é o volume do compartimento diluído (L), $(C_t - C_0)$ a diferença de concentração molar

do íon no tempo t e no tempo zero (mol.L^{-1}), N é o número de pares de células (adimensional), e I é a corrente elétrica (A).

A Tabela 14 mostra a eficiência de corrente aproximada para as principais espécies iônicas após 40 h de ensaio.

Tabela 14 - Eficiência de corrente (%) calculada para as principais espécies iônicas do compartimento diluído, após 40 h.

Tempo (h)	Co ²⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺	Cr ³⁺	SO ₄ ²⁻
4	0,06	0,55	27,18	0,07	27,62
8	0,05	0,39	18,55	0,24	52,64
12	0,02	0,19	10,52	0,09	86,41
16	0,02	0,19	8,89	0,20	82,61
20	0,03	0,22	8,81	0,24	71,27
24	0,03	0,22	8,78	0,31	75,51
28	0,03	0,22	8,61	0,41	78,05
32	0,02	0,21	8,23	0,53	83,66
36	0,02	0,21	7,41	0,86	89,43
40	0,02	0,22	7,65	1,33	84,15

Pelos resultados da Tabela 14, foi observado que, nas primeiras 4 h de ensaio, um pico de eficiência de corrente para o Mg²⁺, aproximadamente cinquenta vezes maior que os demais cátions. Provavelmente, isto foi devido à concentração deste na solução diluída inicial (4.930 ppm). A eficiência de corrente para o cobalto e o manganês se manteve constante durante todo o ensaio. Para o cromo, a eficiência de corrente seguiu o comportamento de sua curva de extração, obtendo valores maiores após 30 h de ensaio.

No caso do ânion SO₄²⁻, a menor eficiência de corrente nas primeiras 4 h de ensaio pode ser atribuída principalmente à migração dos ânions HSO₄⁻, SO₄²⁻ e NaSO₄⁻ da solução condutora dos eletrodos, contendo Na₂SO₄ (Figura 37). Estes ânions alteraram a concentração de SO₄²⁻ no compartimento DIL durante todo o ensaio, propiciando variações no valor de sua eficiência de corrente.

O consumo energético médio da unidade de ED foi calculado utilizando a Equação 27.

$$E = U.I.t \quad \text{Equação 27}$$

Na Equação 27, E é o consumo energético (W.h), U é a tensão elétrica do *stack* (V), I é a corrente elétrica (A) e t o tempo (h). Já o consumo energético para cada espécie iônica (W.h.g⁻¹), foi calculado utilizando a Equação 28.

$$E(t) = \frac{\int_0^t U(t).I dt}{3600.M.V.(C_t - C_0)} \quad \text{Equação 28}$$

Na Equação 28, M é a massa molar (g.mol⁻¹), V é o volume do compartimento diluído (L), $(C_t - C_0)$ a diferença de concentração molar do íon no tempo t e no tempo zero (mol.L⁻¹).

A Tabela 15 mostra o consumo energético por grama de cada espécie, calculado para as principais espécies iônicas do compartimento diluído, bem como o consumo geral da unidade de ED, após 40 h de ensaio.

Tabela 15 - Consumo energético (W.h.g⁻¹) calculado para as principais espécies iônicas do compartimento diluído, após 40 h.

Tempo (h)	Co ²⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺	Cr ³⁺	SO ₄ ²⁻	Stack (W.h)
4	4133,1	525,1	23,9	6519,6	6,0	2,60
8	5853,9	740,8	35,1	1929,3	3,1	5,19
12	11334,0	1502,6	62,0	5062,8	1,9	7,92
16	11907,6	1544,3	74,0	2337,6	2,0	10,91
20	10523,2	1370,3	75,6	1937,8	2,4	14,30
24	11033,0	1384,7	77,1	1554,8	2,3	17,69
28	11407,3	1413,8	80,4	1186,2	2,2	23,41
32	12123,5	1496,8	87,1	954,6	2,2	29,92
36	14388,9	1723,5	109,5	661,1	2,3	79,20
40	17556,5	2083,2	133,6	540,5	3,1	145,20

Pela Tabela 15, a média do consumo total do *stack* foi de 33 W.h, sendo seu maior valor determinado após 36 h. O consumo energético do Cr³⁺ foi provavelmente devido à sua maior carga em relação aos demais cátions, o que retardou sua separação. O consumo relativo ao Co²⁺ pode ser atribuído à sua menor concentração

na solução, o que se confirmou ao analisar o consumo de Mg^{2+} , que estava em maior concentração na solução.

O consumo energético do ânion SO_4^{2-} foi influenciado pela migração dos ânions HSO_4^- , SO_4^{2-} e $NaSO_4^-$ da solução condutora dos eletrodos (Figura 37). No entanto, os valores de consumo energético se mantiveram entre $2,0 \text{ W.h.g}^{-1}$ a $6,0 \text{ W.h.g}^{-1}$, durante todo o ensaio.

Dos resultados de eficiência de corrente e do consumo energético, foi possível estabelecer duas relações. A primeira, de que quanto maior a concentração, maior a eficiência de corrente e menor o consumo energético, como no caso dos íons Mg^{2+} e SO_4^{2-} . Isto condiz com as Equações 26 e 28, em que é possível verificar a proporcionalidade do diferencial de concentração com a eficiência de corrente, ao passo que é inversamente proporcional ao consumo energético. A segunda relação é a de que quanto menor a seletividade da membrana para o íon, no caso o Cr^{3+} , menor a eficiência de corrente e maior o consumo energético.

4.4. ENSAIO PARA ELETORRECUPERAÇÃO DE COBALTO

O ensaio de eletrorrecuperação de cobalto objetivou a deposição dos cátions de Co^{2+} contidos na solução concentrada resultante do ensaio de concentração de íons. As principais reações de oxirredução padrão previstas para o sistema são mostradas nas Equações 29 a 34, derivadas da Tabela 4:

Como as condições do sistema foram diferentes das condições padrão, como pH, temperatura e a concentração dos cátions, o potencial de redução para cada metal na solução demandou ajuste utilizando-se a equação de Nernst. A Tabela 16 relaciona os parâmetros utilizados na equação de Nernst (Equação 13), para pH 1,37 (da solução), temperatura de 298 K, constante universal dos gases (R) de 8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹ e constante de Faraday de 96485 C.mol⁻¹.

Tabela 16 - Parâmetros utilizados para cálculo do potencial de redução.

	[] (mg.L ⁻¹)	[] _{molar} (mol.L ⁻¹)	E ⁰ _{red} (padrão)	z	a _{Me2+}	a _{Me0}	E ⁰ _{red} (corrigido)
Co ²⁺	114	1,93E-03	-0,28	2	1,93E-03	1	-0,36
Cr ³⁺	327	6,29E-03	-0,74	3	6,29E-03	1,00E-06	-0,66
Mn ²⁺	753	1,37E-02	-1,18	2	1,37E-02	1,00E-06	-1,06
Mg ²⁺	12517	5,15E-01	-2,37	2	3,48E-02	1,00E-06	-2,24
Na ⁺	711	3,09E-02	-2,71	1	3,09E-02	1,00E-06	-2,44

Na Tabela 16, as atividades dos metais no estado reduzido antes do início do ensaio foram adotadas com base no cátodo utilizado. Como o cobalto já se encontra no estado reduzido no cátodo, o valor da atividade é 1. No caso dos outros metais, por não se encontrarem no estado reduzido no início do ensaio, convencionou-se atividade de 1.10⁻⁶ mol.L⁻¹, de acordo com o estabelecido por Pourbaix [155], para representar uma quantidade insignificante de íons metálicos na solução [80,156]. As atividades dos metais no estado oxidado foram consideradas como sendo iguais à concentração molar, sempre que a concentração molar for menor que 0,1 mol.L⁻¹. No caso do magnésio, que tem concentração molar de 0,515 mol.L⁻¹, utilizou-se a Equação 35:

$$a_{Mg^{2+}} = \gamma \cdot [Mg^{2+}]_{molar} \quad \text{Equação 35}$$

Na Equação 35, $a_{Mg^{2+}}$ é a atividade do magnésio no seu estado oxidado, $[Mg^{2+}]$ é a concentração de magnésio em mol.L⁻¹, e γ é o coeficiente de atividade para Mg₂SO₄ (0,5 mol.L⁻¹), que é igual a 0,0675 [145].

Os potenciais corrigidos para as reações de geração de H_2 e O_2 foram calculados pelas Equações 15 e 16, determinados em $-0,08\text{ V}$ e $+1,15\text{ V}$, respectivamente.

Nas condições do sistema proposto, o potencial de redução do cobalto e do cromo ficaram mais próximos em relação ao potencial nas condições padrão. No entanto, a deposição ainda é possível na faixa de potencial entre $-0,36$ a $-0,66\text{ V}_{vs\text{ EPH}}$. A Figura 54 mostra a zona de deposição pretendida para o ensaio.

Figura 54 - Diagrama do potencial de redução dos metais em solução (*versus* EPH).

Pela Figura 54, entre $-0,36\text{ V}_{vs\text{ EPH}}$ e $-0,66\text{ V}_{vs\text{ EPH}}$ ocorre a deposição de cobalto e a formação de H_2 . O potencial aplicado não devia ultrapassar $-0,66\text{ V}_{vs\text{ EPH}}$, pois se iniciaria a deposição de cromo. Os potenciais de redução do manganês e do magnésio não influenciaram no processo.

A Figura 55 e Figura 56 mostram diagramas de Pourbaix para o cobalto e o cromo, respectivamente. Os diagramas foram construídos utilizando o software Hydra-Medusa, com as mesmas concentrações de metais da solução para deposição, e pH 1,37.

Figura 55 - Diagrama de Pourbaix para o cobalto, com a zona de deposição indicada.

Figura 56 - Diagrama de Pourbaix para o cromo, com a zona de deposição de cobalto indicada.

Pelos diagramas das Figura 55 e Figura 56, os estados reduzidos dos metais coincidiram com os potenciais de redução calculados pela equação de Nernst. Observou-se, também, que o pH de 1,37 da solução para deposição inibiu a formação de precipitados dos metais. Nessas condições, a possibilidade da eletrorrecuperação foi favorável.

Para determinar o valor da corrente elétrica que possibilitasse a deposição do cobalto dentro da zona de potencial de redução estudada, utilizou-se o método da voltametria cíclica.

4.4.1. Voltametria cíclica

Inicialmente, tentou-se realizar os ensaios de voltametria cíclica utilizando o cátodo de cobalto eletrolítico, ânodo de titânio revestido ($70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$), e a solução concentrada por ED. No entanto, pelo fato do cobalto possuir a característica de eletrodo solúvel, a dissolução do eletrodo na solução foi intensa, conforme mostra a Figura 57.

Figura 57 – Voltamograma para cátodo de cobalto eletrolítico, de -0,09 a -0,59 V *versus* EPH, com varredura de 5 mV.s^{-1} , em triplicata.

No sentido da esquerda para a direita (varredura anódica), a partir de -0,2 V *vs* EPH seguindo para -0,1 V *vs* EPH, iniciou-se a oxidação do cátodo, fato este que determinou que a varredura ficasse restrita até -0,1 V *vs* EPH. Apesar disso, pôde-se observar o início da redução dos metais a partir -0,3 V *vs* EPH, conflitando com a evolução de H_2 .

Com intuito de se ampliar a faixa potencial para estudo do sistema e evitar a oxidação do eletrodo de trabalho, optou-se por substituir o cátodo de cobalto por um de aço inoxidável. Dessa forma, o potencial de redução do cobalto corrigido pela equação de Nernst (E^0_{red} corrigido), foi recalculado para cátodo de aço, obtendo-se o valor de -0,18 V *vs* EPH. As condições para os ensaios foram estabelecidas previamente (Item 3.5.1): três etapas de varredura sem agitação, utilizando ânodo de titânio

revestido (70TiO₂/30RuO₂). Na Figura 58 é possível observar os voltamogramas obtidos para o sistema na primeira etapa, faixa de 1,11 *vs* EPH a -0,69 V *vs* EPH e velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹, em triplicata.

Figura 58 - Voltamograma para cátodo de aço inoxidável, de 1,11 a -0,69 V *versus* EPH, com varredura de 50 mV.s⁻¹, em triplicata.

Na Figura 58, o único ponto encontrado na zona catódica (CH') marcou a inversão da varredura, quando se observou aumento da evolução de hidrogênio, comprovado pela geração de bolhas no cátodo. Na zona anódica, o ponto em 1,1 V *vs* EPH (Ao') marcou a inversão da varredura, e também o aumento da evolução de O₂, comprovado pelo cálculo do potencial de redução corrigido pela equação de Nernst (+1,15 V). O pico A₁ observado próximo ao potencial de 0,2 V *vs* EPH, pôde ser atribuído à inversão da varredura (*versus* EPH), devido à oxidação do cobalto que foi depositado no cátodo na zona catódica. Também foram detectados dois pontos de cruzamento das curvas. O primeiro, indicado pelo ponto N, provavelmente foi relativo ao início da nucleação do cobalto ou do cromo no cátodo. Já o segundo, indicado pelo ponto P_{eq}, possivelmente marcou o potencial de equilíbrio da reação de oxirredução do cromo.

No entanto, por não terem sido encontrados os picos de redução dos cátions metálicos da solução, uma varredura mais lenta foi realizada, e numa menor faixa de potencial. A Figura 59 mostra um voltamograma obtido entre 0,86 V *vs* EPH a -0,44 V *vs* EPH com velocidade de varredura de 25 mV.s⁻¹, em triplicata.

Figura 59 - Voltamograma para cátodo de aço inoxidável, de 0,86 a -0,44 V *versus* EPH, com varredura de 25 mV.s⁻¹, em triplicata.

Pela Figura 59, a partir do potencial -0,3 V *vs* EPH iniciou-se o desprendimento de H₂, comprovado pelo aparecimento de bolhas no cátodo. O ponto (C_H') marcou a inversão da varredura e foi compatível com o aumento da evolução de H₂ no cátodo, próximo do valor encontrado na Figura 58. O pico anódico A₁ corrobora com a oxidação do cobalto (Co → Co²⁺), que foi depositado no cátodo. É possível que o pico A₁ também compreenda a oxidação das bolhas de H₂ geradas no cátodo, provenientes do desprendimento do gás no pico C_H'. Apesar de não terem sido observadas bolhas no ânodo, o ponto A_O' pode ser atribuído ao início da evolução de O₂ por estar próximo ao pico A_O' encontrado na Figura 58. O ponto de cruzamento N, indicado na Figura 59, provavelmente foi relativo ao início da nucleação do cobalto ou do cromo no cátodo.

Os potenciais de redução dos metais não foram observados, ou foram sobrepostos pelo desprendimento de H₂. De acordo com estimativas pela equação de Nernst, a reação de evolução do H₂ iniciou no potencial de -0,08 V, e a redução do Co²⁺ ocorreu em -0,18 V. Então, termodinamicamente, a evolução de H₂ já ocorria a partir de -0,08 V, mas sua cinética foi maior a partir de -0,18 V, sobrepondo a detecção das outras reações. Um novo ensaio foi realizado, com varredura de 5 mV.s⁻¹, apenas na faixa catódica de 0,21 V *vs* EPH a -0,44 V *vs* EPH, mostrado na Figura 60.

Figura 60 – Voltamograma para cátodo de aço inoxidável, de 0,21 a -0,44 V *versus* EPH, com varredura de 5 mV.s⁻¹, em triplicata.

Pela Figura 60, além do ponto relativo ao desprendimento de H₂ (C_H') e à inversão da varredura, observou-se um degrau nos voltamogramas, próximo ao potencial de -0,25 V *vs* EPH, indicando o início das reações de redução no cátodo. Comparando-se com o potencial de equilíbrio teórico calculado para o cobalto sobre um eletrodo de aço inoxidável (-0,18 V *vs* EPH), este degrau pode estar associado à redução do cobalto. Provavelmente, os potenciais de redução do cromo e do manganês foram sobrepostos pelo desprendimento de H₂ no cátodo. Com intuito de se determinar os potenciais do cromo e do manganês, além de comprovar o potencial de redução do cobalto, um ensaio foi realizado com uma solução sintética em pH superior ao pH da solução concentrada por eletrodiálise. Ou seja, foi preparada uma solução sintética contendo as mesmas concentrações de metais, com valor de pH próximo a 4. Este ensaio ocorreu na faixa de 0,31 V *vs* EPH a -1,04 V *vs* EPH, com varredura de 5 mV.s⁻¹, podendo ser observado na Figura 61.

Figura 61 – Voltamograma para cátodo de aço inoxidável, solução sintética em pH superior ao pH da solução concentrada por ED, de 0,31 a -1,04 V *versus* EPH, com varredura de 5 mV.s⁻¹, em triplicata.

Pela Figura 61, o aumento da evolução de H_2 foi deslocado para a esquerda do voltamograma, sendo determinado em $-1,04 \text{ V}_{\text{vs EPH}} (CH')$, no ponto de inversão da varredura. Provavelmente, os picos catódicos C_1 , C_2 e C_3 foram relativos aos potenciais de redução do cobalto, do Cr^{3+} para Cr^{2+} e do Cr^{2+} para Cr^0 , respectivamente. No caso do cobalto, o potencial de redução calculado foi $-0,18 \text{ V}_{\text{vs EPH}}$, próximo ao degrau representado por C_1 , na Figura 61. No caso do cromo, possivelmente parte dos cátions Cr^{3+} foram reduzidos a Cr^{2+} no potencial próximo a $-0,2 \text{ V}_{\text{vs EPH}}$, calculado pela equação de Nernst. Posteriormente, os cátions de Cr^{3+} e Cr^{2+} foram reduzidos a Cr^0 nos potenciais $-0,66 \text{ V}_{\text{vs EPH}}$ e $-0,8 \text{ V}_{\text{vs EPH}}$, respectivamente. Estes potenciais estão de acordo com o diagrama de Pourbaix para o cromo (Figura 56). O potencial de redução do manganês e do magnésio não foram detectados, por estarem além de $-1 \text{ V}_{\text{vs EPH}}$.

Desse modo, adotou-se para o ensaio de eletrorrecuperação, uma corrente elétrica acima do pico C₁ obtido no voltamograma da Figura 60. Na Figura 62 são apresentados os dados de potencial em função da corrente elétrica.

Figura 62 - Corrente elétrica para redução de cobalto, em relação ao potencial medido (*versus* EPH).

Para o cátodo de aço inoxidável, a corrente elétrica estabelecida foi de -1,0 mA ($0,143 \text{ mA.cm}^{-2}$). Para os ensaios de eletrorecuperação utilizando cátodo de cobalto, o potencial teve que ser inferior ao potencial calculado de $-0,36 \text{ V}_{\text{vs EPH}}$. Portanto, estabeleceu-se a corrente de -10,0 mA ($0,67 \text{ mA.cm}^{-2}$).

4.4.2. Eletrorecuperação

Os ensaios de eletrorecuperação foram realizados nas condições estabelecidas previamente (Item 3.5.2): três sequências de pulsos, sem agitação, ânodo de titânio revestido ($70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$), e cátodo de cobalto eletrolítico.

Aplicou-se a densidade de corrente de $-0,67 \text{ mA.cm}^{-2}$ durante cinco horas. O potencial de deposição entre a interface do cátodo e o eletrodo de referência foi monitorado durante o ensaio, para minimizar a codeposição de cromo.

A média do potencial entre a interface do cátodo e o eletrodo de referência, durante 5 h de deposição, foi de $-0,47 \text{ V}_{\text{vs EPH}}$. Este valor de potencial foi maior que o potencial calculado pela equação de Nernst (Tabela 16), em torno de $-0,36 \text{ V}_{\text{vs EPH}}$ para o cátodo de cobalto. A aparência visual dos eletrodos após o ensaio é mostrada na Figura 63.

Figura 63 - Aspecto visual após 5 h de deposição: ânodo (a) e do cátodo de cobalto: face frente (b1) e verso (b2). O brilho e o contraste das fotos foram ajustados para melhor visualização.

Pela Figura 63, observou-se uma mudança na tonalidade de cor tanto no cátodo quanto no ânodo, o que pôde ser indício da deposição. No caso do ânodo de titânio, o precipitado escuro pode ser resultado da oxidação do Co^{2+} presente na solução. Segundo alguns autores [157–163], durante a deposição de cobalto, cátions Co^{3+} podem formar oxi-hidróxido de cobalto (CoOOH) na interface do ânodo. Esta reação pode ser observada pela Equação 36:

No entanto, segundo Kongstein et al. [158,159] e Åkre [162], a deposição de CoOOH no ânodo diminui com a redução do pH, não sendo observada em valores de pH próximos a 1. Como a solução utilizada neste trabalho possuía pH 1,37, foram realizados ensaios independentes utilizando eletrólitos monoelementares de cobalto, cromo e manganês, nas mesmas condições da solução multielementar, com intuito de se verificar qual metal estava precipitando no ânodo. Descartou-se o magnésio, devido à sua elevada solubilidade e ao seu potencial de redução comparado aos demais metais (vide Figura 54). Das três soluções monoelementares testadas, apenas a solução de manganês formou precipitado no ânodo. Provavelmente, o precipitado formado foi dióxido de manganês (MnO_2). A reação de oxidação de Mn(II) para MnO_2 é mostrada na Equação 37:

Como o potencial na interface do ânodo não foi medido, provavelmente o potencial superou o potencial padrão da Equação 37, o que explicou esta precipitação. Como forma de diminuir este efeito, uma alternativa seria a aplicação de uma eletrólise com membranas, ou eletro-eletrodialise [60], posicionando uma membrana seletiva entre os eletrodos de forma que o manganês fosse impedido de alcançar o ânodo. No entanto, apesar de reduzir a eficiência da eletrorecuperação, a precipitação de MnO_2 no ânodo pode ser interessante economicamente para recuperação do metal da solução.

No caso do cátodo de cobalto, para comprovação de que o aparente depósito não continha cromo, foram realizadas análises com MEV/EDS. A Figura 64 mostra o resultado da análise MEV/EDS.

Figura 64 - Imagem de elétrons retroespalhados referente à amostra do cátodo de cobalto após 5 h de ensaio, obtida por MEV (A). Espectro de EDS (B).

Pelo espectro da Figura 64, além dos picos de Co do eletrodo, observou-se a presença de picos de Mg provavelmente devido à concentração deste metal na solução (12.500 ppm). Os picos de enxofre e oxigênio provavelmente foram devido ao sulfato presente na solução. Não foram detectados picos de cromo, o que indicou que este metal não foi depositado no eletrodo.

As concentrações de cobalto, manganês e cromo antes e após o ensaio de deposição são mostradas na Tabela 17.

Tabela 17 - Concentrações de cobalto, manganês e cromo antes e após o ensaio de deposição com cátodo de cobalto.

Parâmetro	Co ²⁺	Mn ²⁺	Cr ³⁺
Antes da deposição (g.L ⁻¹)	0,111	0,901	0,437
Após a deposição (g.L ⁻¹)	0,140	0,879	0,434

Pela Tabela 17, observou-se um aumento da concentração de cobalto na solução, quando uma diminuição era esperada. Provavelmente, a dissolução do eletrodo de cobalto prevaleceu frente à deposição, principalmente devido ao valor de pH da solução (1,37). Portanto, a mudança de tonalidade de cor observada no cátodo foi resultante da dissolução do cátodo de cobalto. No caso do cromo, aparentemente não houve deposição. A diminuição da concentração de manganês na solução confirmou sua precipitação no ânodo, provavelmente na forma de MnO₂.

Na tentativa de sanar o problema da dissolução química do cobalto, um novo ensaio foi realizado utilizando cátodo de alumínio. Com intuito de otimizar a deposição, uma agitação de 200 rpm foi empregada. Aplicou-se densidade de corrente de -0,153 mA.cm⁻² durante cinco horas. O potencial de deposição foi medido entre a interface do cátodo e o eletrodo de referência. A média do potencial entre a interface do cátodo e o eletrodo de referência, durante 5 h de deposição, foi de -0,34 V_{vs EPH}. Este valor se manteve dentro da zona de deposição de cobalto (aproximadamente entre -0,2 V_{vs EPH} e -0,66 V_{vs EPH}). O aspecto do cátodo de Al antes e após o ensaio é mostrado na Figura 65.

Figura 65 - Aspecto visual do cátodo de Al antes (a) e após 5 h de deposição: vista frontal (b1) e lateral (b2). O brilho e o contraste das fotos foram ajustados para melhor visualização dos depósitos.

Apesar da aparente deposição da Figura 65, não foi detectada diminuição da concentração de cobalto do eletrólito por meio de análise por ICP-OES. Uma hipótese para a alteração da tonalidade de cor do cátodo seria a formação de Al_2O_3 no cátodo. Devido ao pH ácido da solução (1,37), o cátodo de alumínio foi lixiviado, liberando cátions Al^{3+} que reagiram com o oxigênio dissolvido [164].

Uma nova tentativa de deposição foi realizada utilizando cátodo de aço inoxidável. Dessa vez, o eletrodo de referência foi mergulhado diretamente na solução, sem o uso do capilar de Luggin, para diminuir a impedância entre os eletrodos de trabalho e referência. A agitação de 200 rpm foi mantida. Além disso, adicionou-se $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido bórico (H_3BO_3) à solução, com intuito de diminuir a evolução de H_2 e de formar depósitos uniformes. O ácido bórico funciona como um agente tampão do pH, principalmente na faixa de pH entre 4 a 5, evitando a formação hidróxidos das espécies, além de funcionar como catalisador da polarização do cátodo [165–167].

Os ensaios de voltametria cíclica foram refeitos, para determinação do potencial de redução na solução com ácido bórico. Um comparativo foi realizado para a solução com e sem a presença de ácido bórico, mostrado na Figura 66.

Figura 66 - Voltamogramas para cátodo de aço inoxidável, com varredura de 50 mV.s^{-1} , em triplicata: linha contínua, sem ácido bórico, de $1,11 \text{ V versus EPH}$ a $-0,69 \text{ V versus EPH}$; linha pontilhada, com ácido bórico, de $-0,99 \text{ V versus EPH}$ a $1,41 \text{ V versus EPH}$.

Pela Figura 66, verificou-se que a presença do ácido bórico na solução retardou o aumento da evolução de H_2 na zona catódica do sistema, em comparação com o ensaio sem ácido bórico. Este comportamento é devido principalmente à polarização

do cátodo proporcionada pelo ácido bórico [165,166]. O ponto C_H marcou a inversão da varredura, similar ao ocorrido no ensaio sem ácido bórico. Na zona anódica, o pico A_1 provavelmente foi devido à oxidação do cobalto depositado no cátodo, e o pico A_2 devido à oxidação do Mn^{2+} para MnO_2 , próximo ao ponto de inversão da varredura (A_0').

Uma varredura mais ampla foi realizada, com intuito de se determinar os picos de redução dos metais. A Figura 67 mostra um voltamograma de -1,79 V *vs* EPH a 2,21 V *vs* EPH com velocidade de varredura de 100 mV.s⁻¹, em triplicata.

Figura 67 - Voltamograma para cátodo de aço inoxidável de -1,79 a 2,21 V *versus* EPH, com varredura de 100 mV.s⁻¹, em triplicata.

Pela Figura 67, os picos catódicos que se destacaram foram o C_1 , C_2 e C_3 . O pico C_1 pode ser relativo à redução de MnO_4^- que foi formado na varredura anódica acima de 1,5 V, para MnO_2 . Entretanto, também é possível que tenha ocorrido redução de parte do revestimento de RuO_2 do ânodo para Ru^0 , pela proximidade de potencial (0,68 V *vs* EPH). O pico C_2 foi provavelmente devido à redução do SO_4^{2-} para $H_2SO_3^{2-}$ (0,172 V *vs* EPH). O pico C_3 foi relativo à redução do Mn^{2+} para Mn^0 . O pico relativo à redução do Co^{2+} não foi detectado. Já os picos anódicos A_1 e A_2 , foram relativos à oxidação dos metais depositados na superfície do eletrodo de trabalho, e à oxidação do Mn^{2+} para MnO_2 , respectivamente. O início da nucleação dos metais no cátodo foi representado pelo ponto N. Já o ponto P_{eq} , possivelmente marcou o potencial de equilíbrio da reação de oxirredução do cromo. Os pontos representados

por C_H e A_O marcaram as inversões de varredura e o aumento da evolução de H_2 e O_2 , respectivamente. Dessa forma, os pontos C_H' e A_O' encontrados nos voltamogramas anteriores, mais precisamente nas figuras Figura 58, Figura 59 e Figura 66, foram sobrepostos pelos pontos C_H e A_O na Figura 67.

Os ensaios de voltametria com H_3BO_3 não confirmaram o início da redução do cobalto. Diante da incerteza quanto à definição da corrente elétrica a ser aplicada, definiram-se duas etapas de deposição: 1) aplicação de -100 mA ($-14,3\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), durante 20 h, e 2) aplicação de -200 mA ($-28,6\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), durante 20 h. O potencial médio na primeira etapa foi aproximadamente $-0,85\text{ V}_{\text{vs EPH}}$, e na segunda, $-1,1\text{ V}_{\text{vs EPH}}$.

O aspecto visual dos eletrodos após o ensaio é mostrado na Figura 68.

Figura 68 - Aspecto visual do cátodo (a) e do ânodo (c) antes do ensaio, e após o ensaio: b1) após 20 h com -100 mA ; b2) e d) após 20 h com -200 mA .

No cátodo, o depósito formado provavelmente foi cobalto na forma de sulfeto (CoS), conforme diagrama de Pourbaix para o cobalto (Figura 55). No ânodo, o precipitado observado foi principalmente MnO_2 . A variação da massa depositada é mostrada na Tabela 18.

Tabela 18 - Massa dos eletrodos antes e após duas etapas, com 20 h cada.

Parâmetro	Massa ânodo (g)	Massa cátodo (g)
Antes da deposição	10,28556	11,91367
Após deposição com -100 mA (-14,3 mA.cm ⁻²)	10,41105	11,91511
Após deposição com -200 mA (-28,6 mA.cm ⁻²)	10,44278	11,91912
Variação de massa	0,15772	0,00545

A variação de massa do ânodo foi principalmente devido à oxidação do manganês para MnO₂. Para verificar se houve precipitação dos outros metais no ânodo, como cobalto ou cromo na forma de óxidos, seria necessário analisar a composição do precipitado. Porém, como o foco do estudo foi a deposição do cobalto no cátodo, não foi verificado se parte do cobalto foi oxidado no ânodo.

Para caracterização do cátodo, uma análise por difração de raios X (DRX) foi realizada, conforme apresentado na Figura 69.

Figura 69 - Difratoograma do cátodo de aço inoxidável após deposição de cobalto, obtido por DRX.

Os picos obtidos foram caracterizados e relacionados na Tabela 19. A análise do difratograma foi realizada de forma qualitativa pelo método RIR (Razão das Intensidades de Referência).

Tabela 19 – Composição qualitativa da amostra analisada por DRX.

Composição	Fórmula
Hidrossulfeto de sódio	NaSH
Austenita	CFe _{15.1}
Cromo	Cr
Sulfeto de cobalto	Co ₉ S ₈
Sulfato de ferro hidratado	FeFe ₂ (SO ₄) ₄ .(H ₂ O) ₂
Enxofre	S
Cobalto metálico	Co

Pela Tabela 19, observou-se a presença de sulfetos, como o hidrossulfeto de sódio e o enxofre elementar, devido à elevada concentração de sulfatos na solução, que foram reduzidos a sulfetos. A presença de ferro na forma de austenita e de sulfato de ferro hidratado, pode ser explicada devido à composição do cátodo de aço inoxidável utilizado. O cobalto foi depositado na forma de sulfeto de cobalto e cobalto metálico, de acordo com o diagrama de Pourbaix da Figura 55. A análise também detectou cromo metálico na amostra. Porém, para verificação se o cromo detectado foi resultante da deposição, as soluções resultantes dos ensaios foram analisadas por ICP-OES. As porcentagens de recuperação do cobalto, manganês e cromo podem ser observadas na Tabela 20.

Tabela 20 – Porcentagem de recuperação de cobalto, manganês e cromo após o ensaio de eletrorecuperação com cátodo de aço inoxidável.

Parâmetro	Co²⁺	*Mn²⁺	Cr³⁺
% de recuperação com -100 mA (-14,3 mA.cm ⁻²)	29,3	82,3	0
% de recuperação com -200 mA (-28,6 mA.cm ⁻²)	78,4	100	0

*O manganês precipitou no ânodo, na forma de MnO₂.

Pela Tabela 20, aproximadamente 30 % do cobalto foi recuperado na primeira etapa, e quase 80 % na segunda etapa. O cromo não foi detectado, o que permitiu-se inferir que o cromo detectado na análise DRX era apenas a composição do aço inoxidável utilizado no ensaio. A precipitação do cobalto no ânodo na forma de oxi-hidróxido de cobalto (CoOOH) foi descartada, pois o potencial necessário para tal

reação é 1,6 V_{vs EPH}, o que não foi alcançado nestes ensaios (potencial médio na interface do cátodo de 1,1 V_{vs EPH}). O manganês foi precipitado no ânodo, na forma de MnO₂.

A eficiência de corrente (ECC) e o consumo energético (CE) para a deposição do cobalto, foram calculados para o ensaio utilizando as Equações 17 e 18, podendo ser observados na Tabela 21.

Tabela 21 - Eficiência de corrente (ECC) e consumo energético (CE) estimados.

Parâmetro	ECC (%)	CE (kW.h.kg ⁻¹)	U (V)
Após 20 h de deposição com -100 mA (-14,3 mA.cm ⁻²)	0,065	37	2,65
Após 20 h de deposição com -200 mA (-28,6 mA.cm ⁻²)	0,091	35	3,50

Pela Tabela 21, as eficiências de corrente calculadas foram de 0,065 % a 0,09 % nas duas etapas do ensaio. Estes resultados podem ser explicados principalmente pela concentração de cobalto na solução, que foi menor do que 120 ppm. Sabe-se que a eficiência de corrente é proporcional à concentração do metal a ser depositado no eletrodo [83,168,169]. O consumo energético foi de 35 a 37 kW.h.kg⁻¹, para potencial de célula de 2,6 a 3,5 V. O pH ácido da solução também foi determinante para os resultados obtidos, por proporcionar um aumento da evolução de hidrogênio no cátodo [81,168]. A temperatura, a agitação e a concentração de aditivo ácido bórico, provavelmente tiveram menor influência nos resultados [81,83,168,169].

4.5. ENSAIOS DE PRECIPITAÇÃO

Os ensaios de precipitação foram realizados para avaliação da recuperação seletiva dos metais da solução concentrada obtida por eletrodialise. Foi realizada a precipitação por hidróxido de sódio (NaOH) e a precipitação por ditionito de sódio (Na₂S₂O₄).

4.5.1. Precipitação por hidróxido

Para este ensaio, foram calculados os valores de pH de precipitação para cada metal da solução, por meio dos produtos de solubilidade de seus respectivos hidróxidos, obtidos da literatura [55]. A Equação 38 foi utilizada.

$$pH = \frac{\log Kps - \log a^M - n \cdot \log 1.10^{-14}}{n} \quad \text{Equação 38}$$

Na Equação 38, Kps é o produto de solubilidade para cada hidróxido formado (mol.L^{-1}), a^M é a atividade para cada hidróxido de acordo com a concentração de seu respectivo íon dissolvido (mol.L^{-1}), e a^M é o coeficiente estequiométrico.

Os valores de pH calculados para os hidróxidos dos metais da solução concentrada por ED podem ser observados na Tabela 22.

Tabela 22 - Valores de pH calculados para os hidróxidos dos metais da solução concentrada por ED.

Produto	[] (mol.L^{-1})	Kps (mol.L^{-1})	pH de precipitação
Cr(OH) ₃	5,57E-03	1,58E-30	4,82
Co(OH) ₂	1,93E-03	1,26E-15	7,91
Mn(OH) ₂	1,37E-02	1,58E-13	8,53
Mg(OH) ₂	1,97E-01	7,08E-12	8,78

Pela Tabela 22, esperava-se que a precipitação do cromo fosse a primeira a ocorrer, devido ao menor produto de solubilidade deste, em comparação com o cobalto ($1,26.10^{-15}$) e manganês ($1,58.10^{-13}$) [55]. No entanto, de acordo com o diagrama de especiação da solução de trabalho (Figura 37), o cobalto e o cromo formam CoCr_2O_4 , precipitando em valores de pH acima de 3,5. As etapas do ensaio de precipitação são mostradas na Tabela 23.

Tabela 23 – Precipitação seletiva dos metais da solução concentrada pós ED.

Etapas	pH	Vol. NaOH 2 mol.L ⁻¹ (mL)
Início	1,37	-
1ª precipitação	5,75	5,5
1 h só com agitação	5,21	-
1ª filtragem	-	-
2ª precipitação	8,2	1,4
1 h só com agitação	7,5	-
2ª filtragem	-	-
Total	-	6,9

Pela Tabela 23, a primeira precipitação foi observada em pH acima de 5, na qual se esperava que todo o cromo fosse precipitado na forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Cr_2O_3 e CoCr_2O_4 . No entanto, após a primeira filtragem, a solução filtrada ainda possuía coloração esverdeada, caracterizando a presença de cromo (III). Uma segunda adição de NaOH foi realizada, até o pH atingir 8,2, na qual uma segunda precipitação ocorreu.

Os precipitados retidos nas etapas de filtragem foram secos e analisados por MEV/EDS. Os resultados das análises para a primeira e a segunda precipitações podem ser observados na Figura 70 e Figura 71.

Figura 70 - Imagem de elétrons retroespalhados referente à amostra da primeira precipitação por hidróxido, obtida por MEV (A). Espectro de EDS (B).

Figura 71 - Imagem de elétrons retroespalhados referente à amostra da segunda precipitação por hidróxido, obtida por MEV (A). Espectro de EDS (B).

Esperava-se que apenas o cromo e o cobalto fossem precipitados após a primeira precipitação. Porém, pela Figura 70, todos os metais da solução foram detectados. É possível que resíduos contendo magnésio e manganês tenham permanecido na amostra, ocasionando a precipitação na medida que a amostra foi secada. O mesmo pode ter ocorrido após a segunda precipitação (Figura 71), dado que a precipitação do hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) ocorreria apenas em valores de pH acima de 9.

As soluções filtradas de cada etapa de precipitação foram analisadas por ICP-OES. Os resultados extração podem ser observados na Tabela 24.

Tabela 24 - Porcentagem de extração para cobalto, manganês e cromo após o ensaio de precipitação.

Parâmetro	Co^{2+}	Mn^{2+}	Cr^{3+}
% de extração após primeira precipitação	43,1	4,6	17,5
% de extração após segunda precipitação	100	54,9	100

Pela Tabela 24, após a primeira precipitação, 43 % do cobalto precipitou juntamente com 17 % do cromo. Isto indicou a formação de precipitados cristalinos de CoCr_2O_4 e Cr_2O_3 , de acordo com o diagrama da Figura 37. Após a segunda precipitação, 100 % do cobalto e do cromo precipitaram com 55 % do manganês.

Dessa forma, a presença do cromo na solução impediu a recuperação o cobalto na forma de hidróxido livre de impurezas.

4.5.2. Precipitação por sulfeto

Na tentativa de se obter um precipitado de cobalto com menor teor de impurezas, foi adicionado ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 1 mol.L^{-1} , com o objetivo de se precipitar o cobalto na forma de sulfeto de cobalto (CoS). As adições de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ podem ser observadas na Tabela 25.

Tabela 25 - Volume de ditionito de sódio adicionado.

Etapas	Potencial de Redução ($V_{\text{vs EPH}}$)	Vol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 1 mol.L^{-1} (mL)	pH
Início	1,028	-	1,45
Precipitação	-0,08	17	2,11

A precipitação ocorreu após adição de 17 mL de ditionito de sódio. O potencial de redução alcançou o potencial de redução do sulfeto de cobalto, de $0,1 V_{\text{vs EPH}}$, de acordo com o diagrama de Pourbaix do cobalto (Figura 55). O pH da solução aumentou de 1,45 a 2,11. Após início da precipitação, observou-se um precipitado amarelado e uma tonalidade leitosa para a solução. Após 1 h sob agitação, a solução foi filtrada. O precipitado retido na filtragem foi seco e analisado por MEV/EDS. O resultado da análise pode ser observado na Figura 72. A solução filtrada recebeu mais 45 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 1 mol.L^{-1} , no entanto, não foi detectada nova precipitação.

Figura 72 - Imagem de elétrons retroespalhados referente à amostra do ensaio de precipitação por sulfeto, obtida por MEV (A). Espectro de EDS (B).

Pela Figura 72, não foi detectado cobalto no precipitado, identificando-se apenas enxofre e oxigênio. É possível que as reações de decomposição do ditionito se sobressaíram à redução do cobalto. O ditionito de sódio sofre influência do oxigênio e do pH da solução [170–172]. A decomposição do ânion ditionito ($S_2O_4^{2-}$) em solução aquosa ocorre de acordo com a Equação 39:

O ânion tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) reage com os ânions de ditionito na solução, produzindo sulfeto de hidrogênio (H_2S), representado pela Equação 40:

O H_2S reage com o ânion bissulfito (HSO_3^-) formando enxofre elementar, conforme Equação 41:

Pelas Equações 40 e 41, observou-se a influência do pH da solução para geração de H_2S e enxofre, de forma que quanto menor o pH, maior a disponibilidade de íons H^+ para as reações. Isso explicou o aumento do pH observado durante a adição de NaS_2O_4 .

Possivelmente, a redução do cobalto na forma de CoS, por ditionito de sódio, poderia ser alcançada caso o oxigênio dissolvido na solução fosse removido [170–172]. No entanto, estes ensaios também demandariam a avaliação da influência do pH, da temperatura e da agitação, o que não foi objetivo deste estudo.

4.6. ENSAIOS COM RESINAS DE TROCA IÔNICA

Verificou-se a possibilidade da separação do cobalto da solução concentrada por resinas de troca iônica, obtendo-se uma solução purificada. Foram utilizados cinco tipos de resina, para determinação daquela que apresentasse melhor seletividade para o cobalto. As porcentagens de adsorção para os metais podem ser observadas na Figura 73.

Figura 73 - Porcentagem de metal adsorvido e desorvido pelas resinas de troca iônica avaliadas.

Pela Figura 73, a resina M4195 teve o melhor desempenho de adsorção para o cobalto em relação ao cromo, alcançando quase 45 % de adsorção. As resinas TP207, XFS43084 e XUS43605 adsorveram entre 6 % a 10 % de cobalto, no entanto, adsorveram também entre 3 % a 12 % do cromo. A resina IRC748 adsorveu somente 16 % de cromo. Apenas 2 % do manganês foi adsorvido pelas resinas TP207 e XUS43605, não sendo adsorvido nas outras resinas.

Após a etapa de eluição com H_2SO_4 (1 mol.L^{-1}), as porcentagens de metal dessorvido foram calculadas em relação à concentração de metal adsorvida. Aproximadamente 93 % do cobalto foi dessorvido pela resina M4195, alcançando 40 % de cobalto recuperado da solução inicial. Para as resinas TP207, XFS43084 e XUS43605, cerca de 50 % do cobalto adsorvido foi dessorvido, alcançando 3 % a 5 % de cobalto recuperado da solução inicial. Para o cromo, com exceção da resina M4195, a eluição foi ineficiente para dessorver o cromo das resinas IRC748, TP207, XFS43084 e XUS43605. A concentração final de cromo dessorvido não passou de 3 %. O melhor desempenho da resina M4195 foi devido ao grupo funcional bispicolilamina, que possui 2 átomos de nitrogênio, possibilitando a formação de complexos com os átomos de cobalto [173,174].

O ácido sulfúrico empregado para a dessorção foi capaz de recuperar a maioria dos cátions de cobalto que estavam adsorvidos na resina M4195, entretanto, o mesmo não ocorreu nas demais resinas, com dessorções menores que 50 %. Provavelmente, estas demandam maior quantidade de íons H^+ na solução ácida para deslocar os cátions para a solução.

Portanto, a partir dos ensaios em batelada com resinas de troca iônica, verificou-se que a resina M4195 possibilitou a recuperação de 40 % do cobalto da solução concentrada por ED. Como o volume de H_2SO_4 empregado na eluição foi menor do que o volume da etapa de carregamento, obteve-se uma solução purificada de cobalto duas vezes mais concentrada.

4.7. FLUXOGRAMA PROPOSTO

Com base nos principais processos de obtenção de cobalto de minérios limoníticos, na rota de extração proposta por Aliprandini [13], e nos resultados de recuperação do cobalto apresentados nesse trabalho, foi proposto um fluxograma para produção e recuperação de cobalto (Figura 74). Este fluxograma engloba processos convencionais para beneficiamento e lixiviação, a extração por solventes, a eletrodialise para concentração da solução de trabalho, e a recuperação de cobalto por eletrorrecuperação e/ou troca iônica.

Figura 74 - Fluxograma proposto para processamento de minério limonítico visando a produção e recuperação dos metais, englobando processos convencionais e a proposta deste trabalho.

Agatzini-Leonardou et al. [14] utilizou o processo de extração por solvente com o extratante Cyanex 302, para recuperar cobalto e manganês a partir de uma solução contendo 1.310 ppm de Co^{2+} , 3.000 ppm de Mn^{2+} e 22.600 ppm de Mg^{2+} , com pH 5,0. A extração foi de 99,5 % para o cobalto e de 99,6 % para o manganês. O cobalto e o manganês foram precipitados com hidróxido de sódio (NaOH), passando por uma relixiviação com carbonato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ para separação do cobalto e do manganês. Comparando-se com a rota proposta neste trabalho, verificou-se que a presença do cromo na solução de trabalho foi determinante para a inviabilidade da recuperação do cobalto por precipitação. No entanto, a eletrodialise permitiu concentrar a solução de trabalho até 178 % para Co^{2+} , 145 % para Mn^{2+} , 165 % para Mg^{2+} e 79 % para Cr^{3+} . A partir desta solução concentrada, foi possível recuperar 80 % do cobalto por eletrorrecuperação, e 40 % por troca iônica, utilizando a resina M4195.

4.8. DISCUSSÃO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar uma rota hidrometalúrgica complementar para a recuperação de cobalto de uma solução sintética contendo cobalto, magnésio, manganês e cromo, simulando concentrações obtidas em uma etapa do processamento de níquel laterítico. O estudo foi dividido em duas partes. Primeiro, avaliou-se a aplicação da eletrodialise para recuperação de ácido sulfúrico (sistema com cinco compartimentos), e para concentração de íons (sistema com seis compartimentos). A segunda parte englobou a recuperação do cobalto a partir da solução concentrada resultante da eletrodialise. Três alternativas foram eleitas para recuperação do cobalto: a eletrorrecuperação, a precipitação química e a troca iônica.

Previamente aos ensaios de eletrodialise, a densidade de corrente limite foi determinada. Para o sistema com cinco compartimentos, o menor valor determinado para densidade corrente limite foi de $7,9 \text{ mA.cm}^{-2}$. Para o sistema com seis compartimentos, o menor valor para densidade corrente limite foi de $8,3 \text{ mA.cm}^{-2}$. A maior carga equivalente para os ânions ($9,2.10^{-2} \text{ Eq.L}^{-1}$), em comparação com a dos cátions ($8,9.10^{-2} \text{ Eq.L}^{-1}$), permitiu uma maior densidade de corrente limite para a MTA nos dois sistemas.

O ensaio de eletrodialise para recuperação de íons e de ácido sulfúrico no ânodo, foi realizado durante 64 h, aplicando-se densidade de corrente de $6,25 \text{ mA.cm}^{-2}$. O pH nos compartimentos DIL, CCAT e CANO manteve-se na faixa de 1,5 a 2 durante todo o ensaio. O pH no compartimento CAT atingiu valor de 12 logo nas primeiras 8 h de ensaio, demandando correção para o valor de 2 com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 grau P.A. O aumento do pH foi devido à característica dos eletrodos de titânio revestido ($70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$), que favoreceram a redução do hidrogênio, possuindo densidade de corrente de troca da reação do hidrogênio da ordem de grandeza de $10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$. Houve redução de 51 % na condutividade elétrica do compartimento DIL, ao passo que a condutividade aumentou 4 vezes no CCAT, e 40 % no CANO. Não houve redução da condutividade elétrica do compartimento DIL após 56 h, determinando o fim do ensaio em 64 h. A extração aproximada foi de 76 % para Co^{2+} , 69 % para Mn^{2+} , 79 % para Mg^{2+} e 32 % para Cr^{3+} . A menor extração do cromo (III) pode ser atribuída ao menor coeficiente de difusão deste, e também pela menor seletividade da membrana HDX100 para este cátion. A recuperação de ácido

sulfúrico foi comprovada pela redução do pH e aumento da concentração de SO_4^{2-} no compartimento anódico. A redução do pH foi de 2 a 1, e a concentração de H_2SO_4 no ânodo aumentou de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ para $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, aproximadamente.

No ensaio de eletrodialise para concentração de íons, foi utilizado um sistema com seis compartimentos, aplicando-se densidade de corrente de $6,64 \text{ mA.cm}^{-2}$, durante 136 h. O ensaio foi finalizado em 136 h pois não houve aumento aparente da condutividade do concentrado após 125 h. O pH do compartimento diluído (DIL) subiu até 2,7, e no concentrado reduziu até 1,5, principalmente devido ao maior coeficiente de difusão dos íons H^+ ($9,3.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) [145], em comparação com os íons OH^- ($5,3.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) [145], que propiciou a migração de prótons para o concentrado. O potencial total do *stack* de ED manteve-se abaixo de 10 V até aproximadamente $\frac{3}{4}$ do tempo de cada ciclo. Por outro lado, nas últimas 8 h, o potencial subiu até a capacidade máxima da fonte de alimentação, chegando a 33 V. Isto permitiu deduzir que, além do esgotamento dos cátions e prótons que já existiam na solução do compartimento DIL, possivelmente outros mecanismos foram determinantes no comportamento do potencial total do *stack*, como a dissociação de moléculas de água ou a convecção. A condutividade elétrica teve aumento de 119 % no compartimento concentrado, chegando a $61,3 \text{ mS.cm}^{-1}$. No compartimento DIL, a condutividade elétrica foi reduzida até aproximadamente $0,8 \text{ mS.cm}^{-1}$, alcançando taxa de desmineralização (TD) de aproximadamente de 97%, em cada um dos três ciclos completos. Com relação aos cátions, os resultados indicaram aumento da concentração de 178 % para Co^{2+} , 145 % para Mn^{2+} , 165 % para Mg^{2+} e 79 % para Cr^{3+} . A concentração de ânions SO_4^{2-} foi quase 1,5 vezes superior à média da concentração dos cátions, principalmente devido ao maior coeficiente de difusão dos ânions SO_4^{2-} ($1,065.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) [145], em relação aos cátions do sistema. Outra explicação foi a configuração do *stack* de ED, que englobou três MTA e somente duas MTC, o que propiciou maior separação dos ânions da solução. As extrações de Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} foram superiores a 95 %. Já a extração do Cr^{3+} foi de 85 %. A partir de 30 h de ensaio, a extração dos cátions bivalentes atingiu 80 %, permitindo uma maior extração do Cr^{3+} , principalmente devido ao seu menor coeficiente de difusão, e possivelmente pela menor seletividade da membrana HDX100 para este cátion. A maior eficiência de corrente foi do Mg^{2+} , principalmente nas primeiras 4 h de ensaio, aproximadamente cinquenta vezes maior que os demais cátions. Para o cobalto e o manganês, a eficiência de corrente se manteve constante durante todo o ensaio. Para

o cromo, a eficiência de corrente seguiu o comportamento de sua curva de extração, obtendo valores maiores após 30 h de ensaio. A média do consumo total do *stack* foi de 33 W.h, sendo seu maior valor verificado após 36 h de cada ciclo. O maior consumo energético relativo ao Cr^{3+} foi provavelmente devido à sua maior carga em relação aos demais cátions, o que retardou sua separação. O consumo relativo ao Co^{2+} pode ser atribuído à sua menor concentração na solução, o que se confirmou ao analisar o consumo de Mg^{2+} , que estava em maior concentração na solução.

A eletrorrecuperação foi realizada para recuperação do cobalto da solução concentrada por eletrodiálise. Após 40 h de deposição com cátodo de aço inoxidável, aplicando-se de $14,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ a $28,6 \text{ mA.cm}^{-2}$, o cobalto foi depositado no cátodo, alcançando até 80 % de recuperação. Não foi detectada deposição de cromo. O manganês foi precipitado no ânodo, na forma de MnO_2 . As eficiências de corrente calculadas foram de 0,065 % a 0,09 %, e o consumo energético de 35 kW.h.kg^{-1} a 37 kW.h.kg^{-1} , nas duas etapas do ensaio, para potencial de célula de 2,6 V a 3,5 V. Estes resultados foram devido ao pH ácido da solução, que proporcionou aumento da evolução de hidrogênio no cátodo, e também à concentração de cobalto no eletrólito, que foi menor do que 120 ppm.

Os ensaios de precipitação foram realizados na tentativa de se recuperar o cobalto isento de cromo. A precipitação por hidróxido, utilizando NaOH, proporcionou extração de 43 % do cobalto na primeira precipitação. No entanto, também foi extraído 17 % do cromo. Isto indicou a coprecipitação dos dois metais, provavelmente na forma de CoCr_2O_4 . Após a segunda precipitação, 100 % do cobalto e do cromo precipitaram, junto com 55 % do manganês. Dessa forma, a presença do cromo na solução impediu a recuperação do cobalto na forma de hidróxido livre de impurezas. A precipitação do cobalto na forma de sulfeto, utilizando ditionito de sódio, não foi alcançada, principalmente devido às reações paralelas de decomposição do ditionito para H_2S e enxofre, que se sobressaíram à redução do cobalto.

Na tentativa de se obter uma solução de cobalto com maior pureza, foram realizados os ensaios de troca iônica, a partir da solução concentrada por ED. A resina M4195 teve o melhor desempenho de adsorção para o cobalto em relação ao cromo, alcançando quase 45 % de extração. As resinas TP207, XFS43084 e XUS43605 adsorveram de 6 % a 10 % de cobalto, no entanto, adsorveram também de 3 % a 12 % do cromo. A resina IRC748 adsorveu somente 16 % de cromo. Após a etapa de eluição com H_2SO_4 (1 mol.L^{-1}), as porcentagens de metal dessorvido foram calculadas

em relação à concentração de metal adsorvida. Aproximadamente 93 % do cobalto foi dessorvido pela resina M4195, alcançando 40 % de cobalto recuperado da solução inicial. O ácido sulfúrico empregado para a dessorção foi capaz de recuperar a maioria dos cátions de cobalto que estavam adsorvidos na resina M4195, entretanto, o mesmo não ocorreu nas demais resinas. O melhor desempenho da resina M4195 foi devido ao grupo funcional bispicolilamina, que possui 2 átomos de nitrogênio, possibilitando a formação de complexos com os átomos de cobalto. Dos ensaios de troca iônica, verificou-se que a resina M4195 possibilitou a recuperação de 40 % do cobalto da solução concentrada por ED. Como o volume de H_2SO_4 empregado na eluição foi menor do que o volume da etapa de carregamento, obteve-se uma solução purificada de cobalto duas vezes mais concentrada.

A partir dos resultados, comprovou-se a viabilidade da ED proposta para concentração dos íons da solução sintética multielementar. Para o objetivo do trabalho, o melhor sistema foi a configuração com seis compartimentos, agrupando cátions e ânions num mesmo reservatório. Os parâmetros utilizados foram: densidade de corrente de $6,64 \text{ mA.cm}^{-2}$; configuração “CAT-MTA-MTC-MTA-MTC-MTA-ANO”; três reservatórios de 0,5 L cada, para soluções DIL, CON e ELE; vazão de $3,53 \text{ L.min}^{-1}$ para cada reservatório; área das membranas e dos eletrodos de 16 cm^2 .

Para recuperação do cobalto da solução concentrada por ED, a eletrorrecuperação foi aplicada com os seguintes parâmetros: eletrodo de aço inoxidável como cátodo, com 7 cm^2 de área útil; ânodo de titânio revestido ($70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$), com 16 cm^2 de área útil; densidade de corrente aplicada de $28,6 \text{ mA.cm}^{-2}$; agitação de 200 rpm.

O processo de troca iônica utilizando a resina M4195 se mostrou promissor para recuperação de traços de cobalto, podendo ser empregada em conjunto com a eletrodiálise. A aplicação da rota proposta englobando ED e troca iônica pode ser solução complementar para recuperação de cobalto advindo do processamento de minérios lateríticos, em relação à técnica de extração por solventes. Além disso, contribui para a redução da geração de resíduos e efluentes, poupando recursos naturais.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados, concluiu-se que:

- A densidade de corrente limite foi determinada em $7,9 \text{ mA.cm}^{-2}$ para o sistema com cinco compartimentos, e $8,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ para o sistema com seis compartimentos. A maior carga equivalente para os ânions ($9,2 \cdot 10^{-2} \text{ Eq.L}^{-1}$), em comparação com a dos cátions ($8,9 \cdot 10^{-2} \text{ Eq.L}^{-1}$), permitiu uma maior densidade de corrente limite para a MTA nos dois sistemas;
- Foi possível recuperar íons e ácido sulfúrico por eletrodiálise, na configuração com cinco compartimentos, com extração de 76 % para Co^{2+} , 69 % para Mn^{2+} , 79 % para Mg^{2+} e 32 % para Cr^{3+} . No compartimento anódico, a redução do pH foi de 2 a 1, e o aumento da concentração de H_2SO_4 no ânodo foi de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ para $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, aproximadamente;
- A concentração dos íons da solução inicial foi alcançada, na configuração com seis compartimentos, com aumento de 178 % para Co^{2+} , 145 % para Mn^{2+} , 165 % para Mg^{2+} e 79 % para Cr^{3+} . As extrações de Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} foram superiores a 95 %. Já a extração do Cr^{3+} foi de 85 %, principalmente devido ao seu menor coeficiente de difusão e à menor seletividade da membrana HDX100 para este cátion;
- Foi possível estabelecer duas relações dos resultados de eficiência de corrente e do consumo energético. A primeira, de que quanto maior a concentração, maior a eficiência de corrente e menor o consumo energético, como no caso dos íons Mg^{2+} e SO_4^{2-} . A segunda relação é a de que quanto menor a seletividade da membrana para o íon, no caso o Cr^{3+} , menor a eficiência de corrente e maior o consumo energético;
- Dos ensaios de eletrorrecuperação, realizados com cátodo de aço inoxidável, após 40 h aplicando-se de $14,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ a $28,6 \text{ mA.cm}^{-2}$, apenas o cobalto foi depositado no cátodo, alcançando de 80 % de recuperação. A eficiência de corrente e o consumo energético foram influenciados pelo pH ácido da solução, que proporcionou aumento da evolução de hidrogênio no cátodo, e também à concentração de cobalto no eletrólito, que foi menor do que 120 ppm;

- Os ensaios de precipitação utilizando NaOH proporcionaram extração de 43 % do cobalto na primeira precipitação. No entanto, também foi extraído 17 % do cromo. Isto indicou a coprecipitação dos dois metais, provavelmente na forma de CoCr_2O_4 . Dessa forma, a presença do cromo na solução impediu a recuperação do cobalto na forma de hidróxido livre de impurezas. A precipitação do cobalto utilizando ditionito de sódio não foi alcançada, principalmente devido às reações paralelas de decomposição do ditionito para H_2S e enxofre, que se sobressaíram à redução do cobalto;
- Nos ensaios de troca iônica, o grupo funcional bispicolilamina da resina M4195 foi determinante para o melhor desempenho de adsorção para o cobalto em relação ao cromo, alcançando quase 45 % de extração. Após a etapa de eluição com H_2SO_4 (1 mol.L^{-1}), aproximadamente 93 % do cobalto foi dessorvido pela resina M4195, alcançando 40 % de cobalto recuperado da solução inicial, obtendo-se uma solução purificada de cobalto duas vezes mais concentrada;
- A aplicação da rota proposta englobando ED e troca iônica pode ser solução complementar para recuperação de cobalto advindo do processamento de minérios lateríticos, em relação à técnica de extração por solventes. Além disso, contribui para a redução da geração de resíduos e efluentes, poupando recursos naturais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Farrokhpay, L. Filippov. Challenges in processing nickel laterite ores by flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 151, p. 59–67, 2016.
- [2] A. Oxley, N. Barcza. Hydro-pyro integration in the processing of nickel laterites. **Minerals Engineering**, v. 54, p. 2–13, 2013.
- [3] M. Mistry, J. Gediga, S. Boonzaier. Life cycle assessment of nickel products. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 21, p. 1559–1572, 2016.
- [4] K. Quast, J.N. Connor, W. Skinner, D.J. Robinson, J. Addai-Mensah. Preconcentration strategies in the processing of nickel laterite ores Part 1: Literature review. **Minerals Engineering**, v. 79, p. 261–268, 2015.
- [5] T. Norgate, S. Jahanshahi. Assessing the energy and greenhouse gas footprints of nickel laterite processing. **Minerals Engineering**, v. 24, p. 698–707, 2011.
- [6] G.M. Mudd, Z. Weng, S.M. Jowitt, I.D. Turnbull, T.E. Graedel. Quantifying the recoverable resources of by-product metals: The case of cobalt. **Ore Geology Reviews**, v. 55, p. 87–98, 2013.
- [7] G. Mudd, S. Jowitt. A detailed assessment of global Ni resource trends and endowments. **Economic Geology**, v. 109, p. 1813–1841, 2014.
- [8] P. Fröhlich, T. Lorenz, G. Martin, B. Brett, M. Bertau. World Mineral Production. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, p. 2544–2580, 2017.
- [9] A.D. Dalvi, W.G. Bacon, R.C. Osborne. The Past and the Future of Nickel Laterites. Em: **PDAC 2004 International Convention**, 2004: p. 1–27.
- [10] E. Büyükkakinci, Y.A. Topkaya. Extraction of nickel from lateritic ores at atmospheric pressure with agitation leaching. **Hydrometallurgy**, v. 97, p. 33–38, 2009.
- [11] S. Kursunoglu, Z.T. Ichlas, M. Kaya. Solvent extraction process for the recovery of nickel and cobalt from Caldag laterite leach solution: The first bench scale study. **Hydrometallurgy**, v. 169, p. 135–141, 2017.
- [12] T.Z. Sadyrbaeva. Separation of cobalt(II) from nickel(II) by a hybrid liquid membrane-electrodialysis process using anion exchange carriers. **Desalination**, v. 365, p. 167–175, 2015.
- [13] P. Aliprandini. **O uso da extração por solventes para tratamento de licor de lixiviação de minério limonítico de níquel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- [14] S. Agatzini-Leonardou, P.E. Tsakiridis, P. Oustadakis, T. Karidakis, A. Katsiapi. Hydrometallurgical process for the separation and recovery of nickel from sulphate heap leach liquor of nickeliferous laterite ores. **Minerals Engineering**, v. 22, p. 1181–1192, 2009.
- [15] Resolução n 357, 18 de março de 2005. **Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA**, 2005.

- [16] Resolução n 430, 13 de maio de 2011. **Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA**, 2011.
- [17] F. Fu, Q. Wang. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 407–418, 2011.
- [18] Z. Zhu, K. Tulpatowicz, Y. Pranolo, C.Y. Cheng. Fe(III) removal from a synthetic chloride leach solution of nickel laterite by N,N-diethyldodecanamide. **Minerals Engineering**, v. 61, p. 47–53, 2014.
- [19] P. Aliprandini, M.M. Jiménez Correa, J.A. Soares Tenório, D.C.R. Espinosa. Influence of Metallic Impurities on Solvent Extraction of Cobalt and Nickel from a Laterite Waste Liquor. Em: **REWAS 2019, The Minerals, Metals & Materials Series**, 2019: p. 137–142.
- [20] C.K. Gupta. Chemical Metallurgy. Principles and Practice. **WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, 2003.
- [21] G. Mudd, M. Yellishetty, B. Reck, T.E. Graedel. Quantifying the Recoverable Resources of Companion Metals: A Preliminary Study of Australian Mineral Resources. **Resources**, v. 3, p. 657–671, 2014.
- [22] N.T. Nassar, T.E. Graedel, E.M. Harper. By-product metals are technologically essential but have problematic supply. **Science Advances**, v. 1, p. e1400180–e1400180, 2015.
- [23] P.C.K. Vesborg, T.F. Jaramillo. Addressing the terawatt challenge: Scalability in the supply of chemical elements for renewable energy. **RSC Advances**, v. 2, p. 7933–7947, 2012.
- [24] Palisade Research. Project cobalt supply and demand, 2017. Disponível em: <<http://palisade-research.com/cobalt-set-to-rise-to-by-130-cobalt-27-cvekbtl/>>. Acessado em: 24 de fevereiro de 2018.
- [25] McKinsey&Company. Lithium and cobalt – a tale of two commodities. Disponível em: <<https://www.mckinsey.com/industries/metals-and-mining/our-insights/lithium-and-cobalt-a-tale-of-two-commodities>>, 2018.
- [26] JRC Science Hub. Cobalt: demand-supply balances in the transition to electric mobility. Disponível em: <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC112285/jrc112285_cobalt.pdf>, 2018.
- [27] A. Månberger, B. Stenqvist. Global metal flows in the renewable energy transition: Exploring the effects of substitutes, technological mix and development. **Energy Policy**, v. 119, p. 226–241, 2018.
- [28] C. Vaalma, D. Buchholz, M. Weil, S. Passerini. A cost and resource analysis of sodium-ion batteries. **Nature Reviews Materials**, v. 3, 2018.
- [29] S. Roberts, G. Gunn. 6. Cobalt. Em: G. Gunn (Org.), **Critical Metals Handbook John Wiley & Sons**, 2014: p. 122–149.
- [30] M. Winge, A.P. Crósta, Á.R. dos Santos, A. Choudhuri, B.B. de B. Neves, C.J.S. de Alvarenga, C. Schobbenhaus, C.D.R. Carneiro, D. Dias-Brito, E.M. Guimarães, F.S. de C. e Buchmann, J.C.M. Danni, J.G.R. da Silva, J.O. de A.

- Filho, M. Winge, M. de L.B. Blum, M.D. Santos, M.M. Pimentel, N.F. Botelho, P.C. Boggiani, R.S.F. D'Avila. Glossário geológico ilustrado, 2018. Disponível em: <<http://sigep.cprm.gov.br/glossario/index.html>>. Acessado em: 10 de dezembro de 2018.
- [31] J.D. Donaldson, D. Beyersmann. Cobalt and Cobalt Compounds. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, p. 429–466, 2012.
- [32] F.K. Crundwell, M.S. Moats, V. Ramachandran, T.G. Robinson, W.G. Davenport. Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum-group metals. **Elsevier Ltd.**, 2011.
- [33] J. Kyle. Nickel laterite processing technologies – where to next? Em: **ALTA 2010 Nickel/Cobalt/Copper Conference**, 2010: p. 1–36.
- [34] M. Elias. Nickel laterite deposits – geological overview, resources and exploitation. **Giant Ore Deposits: Characteristics, genesis and exploration: CODES Special Publication 4, Hobart, University of Tasmania**, v. 4, p. 205–220, 2002.
- [35] G.M. Mudd. Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites. **Ore Geology Reviews**, v. 38, p. 9–26, 2010.
- [36] F.K. Crundwell. The dissolution and leaching of minerals: Mechanisms, myths and misunderstandings. **Hydrometallurgy**, v. 139, p. 132–148, 2013.
- [37] U.S. Geological Survey. Nickel-Cobalt Laterites — A Deposit Model — Mineral Deposit Models for Resource Assessment. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/sir/2010/5070/h/>>, 2010.
- [38] B. Harris, J. Magee. Atmospheric chloride leaching: the way forward for nickel laterites. **Hydrometallurgy 2003: 5 th International Symposium Honoring Professor Ian M. Ritchie**, v. 1, p. 501–515, 2003.
- [39] C.R.M. Butt, D. Cluzel. Nickel Laterite Ore Deposits: Weathered Serpentinites. **Elements**, v. 9, p. 123–128, 2013.
- [40] M. Elias, M.J. Donaldson, N. Giorgetta. Geology, mineralogy and chemistry of lateritic nickel-cobalt deposits near Kalgoorlie, Western Australia. **Economic Geology**, v. 76, p. 1775–1783, 1981.
- [41] U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 2017. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2017/mcs2017.pdf>>, 2017.
- [42] Cobalt Development Institute. Cobalt Supply and Demand, 2016. Disponível em: <<http://www.thecd.com/cobaltfacts.php>>. Acessado em: 18 de maio de 2017.
- [43] T.D. Kelly, G.R. Matos, comps. Historical statistics for mineral and material commodities in the United States: U.S. Geological Survey Data Series 140, 2016. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics>>. Acessado em: 1 de maio de 2017.
- [44] M. Hawkins. Why we need cobalt. **Applied Earth Science**, v. 110, p. 66–70, 2001.
- [45] British Geological Survey. World mineral production 2013-2017. Disponível em: <<http://www.bgs.ac.uk/mineralsUK/statistics/worldStatistics.html>>, 2017.

- [46] E.M. Harper, G. Kavlak, T.E. Graedel. Tracking the metal of the goblins: Cobalt's cycle of use. **Environmental Science and Technology**, v. 46, p. 1079–1086, 2012.
- [47] A. Tisserant, S. Pauliuk. Matching global cobalt demand under different scenarios for co-production and mining attractiveness. **Journal of Economic Structures**, v. 5, p. 4, 2016.
- [48] Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral - Cobalto. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-brasileiro-mineral-2017/cobalto_sm_2017>, 2017.
- [49] S.K. Haldar. Platinum-Nickel-Chromium Deposits - Geology, Exploration and Reserve Base. **Elsevier**, 2017.
- [50] Cobalt Development Institute. Cobalt in chemicals, 2006. Disponível em: <http://www.thecdi.com/cdi/images/documents/facts/COBALT_FACTS-Chemicals 2015.pdf>. Acessado em: 18 de maio de 2017.
- [51] K.G. Fisher. Cobalt Processing Developments. Em: **The Southern African Institute of Mining and Metallurgy - 6th Southern African Base Metals Conference**, 2011: p. 237–258.
- [52] R. Rumbu. Extractive Metallurgy of Cobalt. First Edit. **2RA-Publishing**, 2016.
- [53] R. Harvey, R. Hannah, J. Vaughan. Selective precipitation of mixed nickel-cobalt hydroxide. **Hydrometallurgy**, v. 105, p. 222–228, 2011.
- [54] F.Q. Minerals. The Ravensthorpe nickel mine, 2017. Disponível em: <<http://www.first-quantum.com/Our-Business/operating-mines/Ravensthorpe/default.aspx>>. Acessado em: 11 de janeiro de 2018.
- [55] E. Jackson. Hydrometallurgical Extraction and Reclamation. **Ellis Horwood**, 1986.
- [56] M. Mackenzie, M. Virnig, A. Feather. The recovery of nickel from high-pressure acid leach solutions using mixed hydroxide product - LIX®84-INS technology. **Minerals Engineering**, v. 19, p. 1220–1233, 2006.
- [57] C.W. Jones. Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives. **Royal Society of Chemistry**, 1999.
- [58] R. Crnojević, E.I. Wiewiorowski, D.H. Wilkinson. Dissolution of cobaltic hydroxide with organic reductant. Patente número: 4151258, 1979.
- [59] A. Agrawal, V. Kumar, B.D. Pandey, K.K. Sahu. A comprehensive review on the hydro metallurgical process for the production of nickel and copper powders by hydrogen reduction. **Materials Research Bulletin**, v. 41, p. 879–892, 2006.
- [60] T. Benvenuti. **Avaliação Da Eletrodialise No Tratamento De Efluentes De Processos De Eletrodeposição De Níquel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- [61] D.C. Buzzi. **Aplicação da eletrodialise no tratamento da drenagem ácida de minas visando a recuperação de ácido sulfúrico**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

- [62] M. Luqman. Ion exchange technology I. **Springer International Publishing**, 2013.
- [63] C.E. Harland, R.S. of Chemistry (Great Britain). Ion Exchange: Theory and Practice. **Royal Society of Chemistry**, 1994.
- [64] I.D. Perez. **Recuperação de cobre de uma solução sintética baseada no licor de lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel por troca iônica utilizando a resina quelante Dowex XUS43605**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.
- [65] A.A. Zagorodni. Ion Exchange Materials: Properties and Applications. **Elsevier Science**, 2006.
- [66] R.R. Grinstead. 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, p. 387–400, 1984.
- [67] L. Rosato, G.B. Harris, R.W. Stanley. Separation of nickel from cobalt in sulphate medium by ion exchange. **Hydrometallurgy**, v. 13, p. 33–44, 1984.
- [68] D.S. Flett. Cobalt-Nickel Separation in Hydrometallurgy: a Review. **Chemistry for Sustainable Development**, v. 12, p. 81–91, 2004.
- [69] F.D. Mendes, A.H. Martins. Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins. **International Journal of Mineral Processing**, v. 74, p. 359–371, 2004.
- [70] Z. Zainol, M.J. Nicol. Comparative study of chelating ion exchange resins for the recovery of nickel and cobalt from laterite leach tailings. **Hydrometallurgy**, v. 96, p. 283–287, 2009.
- [71] G.W. Kentish, S.E.; Stevens. Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams. **Chemical Engineering Journal**, v. 84, p. 149–159, 2001.
- [72] J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin. Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded. **Taylor & Francis**, 2004.
- [73] C.A. Moraes, R.O. de Albuquerque, A.C.Q. Ladeira. Processos Físicos e Químicos Utilizados na Indústria Mineral. **Química Nova na Escola**, p. 9–17, 2014.
- [74] M.L. Free. Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications. **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, 2013.
- [75] Cytec Solvay Group. CYANEX 272 Extractant. Disponível em: <https://www.cytec.com/sites/default/files/datasheets/CYANEX_272_Brochure.pdf>, 2008.
- [76] V.S. Kislik. Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches. **Elsevier Ltd.**, 2012.
- [77] D.L. Jones, T.M. McCoy, K.E. Mayhew, C.Y. Cheng, K.R. Barnard, W. Zhang. A New Process for Cobalt – Nickel Separation. Em: **ALTA Metallurgical Services**, 2010: p. 19.

- [78] P.K. Davis, H.S. Leaver, H. Freiser. Regeneration of organic extractants containing o-hydroxyoximes. Patente número: 4104359, 1978.
- [79] T. Scarazzato. **Tratamento de efluente contendo HEDP por eletrodiálise**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- [80] S. Wolyneć. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão Vol. 49. **EdUSP**, 2003.
- [81] M. Paunovic, M. Schlesinger. Fundamentals of Electrochemical Deposition. **Wiley**, 2006.
- [82] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi. Influence of electrodeposition parameters on the characteristics of Mn-Co coatings on Crofer 22 APU ferritic stainless steel. **Bulletin of Materials Science**, v. 40, p. 1273–1283, 2017.
- [83] J. ZHOU, S. fan WANG, X. san SONG. Electrodeposition of cobalt in double-membrane three-compartment electrolytic reactor. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 26, p. 1706–1713, 2016.
- [84] M.F.C.G. Silva. Voltametria Cíclica — Aplicações ao Estudo de Mecanismos de Reações Induzidas por Transferência Electronica. **Química_Técnicas Experimentais**, v. 70, p. 20–26, 1998.
- [85] J.R. Davis. Nickel, Cobalt, and Their Alloys. **ASM International**, 2000.
- [86] K.S. Barros, T. Scarazzato, J.A.S. Tenório, D.C.R. Espinosa. Determination of copper transport properties through a homogeneous cation- exchange membrane by chronopotentiometry. Em: **Desalination**, 2017: p. 0–6.
- [87] J.M.S. de Jesus. **Estudo do envelhecimento de membranas trocadoras de íons em contato com soluções sintéticas à base de HEDP**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- [88] K.F. Streit. **Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume: nanofiltração e eletrodiálise**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- [89] P. Vadthya, A. Kumari, C. Sumana, S. Sridhar. Electrodialysis aided desalination of crude glycerol in the production of biodiesel from oil feed stock. **Desalination**, v. 362, p. 133–140, 2015.
- [90] W. Pronk, D. Koné. Options for urine treatment in developing countries. **Desalination**, v. 248, p. 360–368, 2009.
- [91] Y.V.L. Ravikumar, S. Sridhar, S. V. Satyanarayana. Development of an electrodialysis-distillation integrated process for separation of hazardous sodium azide to recover valuable DMSO solvent from pharmaceutical effluent. **Separation and Purification Technology**, v. 110, p. 20–30, 2013.
- [92] A. Merkel, A.M. Ashrafi, J. Ečer. Bipolar membrane electrodialysis assisted pH correction of milk whey. **Journal of Membrane Science**, v. 555, p. 185–196, 2018.

- [93] S. Shi, S.H. Cho, Y.H. Lee, S.H. Yun, J.J. Woo, S.H. Moon. Desalination of fish meat extract by electrodialysis and characterization of membrane fouling. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 28, p. 575–582, 2011.
- [94] M. Fidaleo, M. Moresi. Electrodialysis Applications in The Food Industry. **Advances in Food and Nutrition Research**, v. 51, p. 265–360, 2006.
- [95] S. Mikhaylin, L. Bazinet. Reference Module in Food Science. **Elsevier Inc.**, 2016.
- [96] A.M. Bernardes, M.A.S. Rodrigues, J.Z. Ferreira. Electrodialysis and Water Reuse. **Springer International Publishing**, 2014.
- [97] R.D. Noble, S.A. Stern. Membrane Separations Technology: Principles and Applications. **Elsevier Science**, 1995.
- [98] H. Strathmann. Ion-exchange membrane separation processes. **Elsevier B. V.**, 2004.
- [99] F. Valero, A. Barceló, R. Arbós. Electrodialysis Technology - Theory and Applications. **Desalination, Trends and Technologies**, v. 2, 2011.
- [100] R.W. Baker. Membrane Technology and Applications. **John Wiley & Sons Ltd.**, 2004.
- [101] A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, A.M.S. Requena. Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications. **Taylor & Francis**, 2008.
- [102] M. de B. Machado. **Avaliação do processo de eletrodialise reversa no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- [103] K. Scott. Handbook of Industrial Membranes. **Elsevier Science**, 1995.
- [104] U.A. of Engineers. Electro-Dialysis Reversal stakes, 2017. Disponível em: <<http://www.spl.usace.army.mil/Media/News-Stories/Article/625168/fort-irwin-water-treatment-plant-reaches-construction-milestone/>>. Acessado em: 16 de fevereiro de 2018.
- [105] T. Scarazzato. **Treatment of a cyanide-free copper electroplating solution by electrodialysis: study of ion transport and evaluation of water and inputs recovery**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo / Universitat Politècnica de València, 2017.
- [106] H. Strathmann. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. **Desalination**, v. 264, p. 268–288, 2010.
- [107] M.C. Martí-Calatayud, D.C. Buzzi, M. García-Gabaldón, A.M. Bernardes, J.A.S. Tenório, V. Pérez-Herranz. Ion transport through homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in single salt and multicomponent electrolyte solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 466, p. 45–57, 2014.
- [108] M. Mulder. Basic Principles of Membrane Technology. **Springer International Publishing**, 1996.
- [109] T. Xu. Ion exchange membranes: State of their development and perspective. **Journal of Membrane Science**, v. 263, p. 1–29, 2005.

- [110] M.C. Martí-Calatayud, M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz. Effect of the equilibria of multivalent metal sulfates on the transport through cation-exchange membranes at different current regimes. **Journal of Membrane Science**, v. 443, p. 181–192, 2013.
- [111] L. Marder. **Estudo do transporte de íons metálicos através de uma membrana íon-seletiva catiônica a partir da cronopotenciometria**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- [112] K.F. Streit. **Estudo da aplicação da técnica de eletrodialise no tratamento de efluentes de curtume**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- [113] N. Li. Separation and Purification Technology. **Taylor & Francis**, 1992.
- [114] R.W. Rousseau. Handbook of Separation Process Technology. **Wiley**, 1987.
- [115] H.J. Lee, J.H. Choi, J. Cho, S.H. Moon. Characterization of anion exchange membranes fouled with humate during electrodialysis. **Journal of Membrane Science**, v. 203, p. 115–126, 2002.
- [116] V.D. Grebenyuk, R.D. Chebotareva, S. Peters, V. Linkov. Surface modification of anion-exchange electrodialysis membranes to enhance anti-fouling characteristics. **Desalination**, v. 115, p. 313–329, 1998.
- [117] S. Mikhaylin, L. Bazinet. Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 229, p. 34–56, 2016.
- [118] C. Fritzmann, J. Löwenberg, T. Wintgens, T. Melin. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. **Desalination**, v. 216, p. 1–76, 2007.
- [119] K. Peinemann, P. Nunes. Membrane Technology: Membranes for Water Treatment, Volume 4. **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, 2010.
- [120] S.A. Mareev, D.Y. Butylskii, N.D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko. Chronopotentiometry of ion-exchange membranes in the overlimiting current range. Transition time for a finite-length diffusion layer: Modeling and experiment. **Journal of Membrane Science**, v. 500, p. 171–179, 2016.
- [121] J.J. Krol, M. Wessling, H. Strathmann. Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current–voltage curves and water dissociation. **Journal of Membrane Science**, v. 162, p. 145–154, 1999.
- [122] G. Chamoulaud, D. Bélanger. Modification of ion-exchange membrane used for separation of protons and metallic cations and characterization of the membrane by current-voltage curves. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, p. 179–187, 2005.
- [123] J. Mendonça, S. De Jesus, T. Scarazzato, J. Alberto, S. Tenório, S. Paulo. Evaluation of incorporation mechanism in anionic membranes aged in CuHEDP solutions. Em: **Desalination**, 2017: p. 1–7.
- [124] Y. Tanaka. Mass transport and energy consumption in ion-exchange membrane electrodialysis of seawater. **Journal of Membrane Science**, v. 215, p. 265–279,

2003.

- [125] R. Valerdi-Pérez, J. Ibáñez-Mengual. Current-voltage curves for an electrodialysis reversal pilot plant: Determination of limiting currents. **Desalination**, v. 141, p. 23–37, 2001.
- [126] V. Barragán, C. Ruíz-Bauzá. Current-Voltage Curves for Ion-Exchange Membranes: A Method for Determining the Limiting Current Density. **Journal of colloid and interface science**, v. 205, p. 365–373, 1998.
- [127] L. Marder, E.M. Ortega Navarro, V. Perez-Herranz, A.M. Bernardes, J.Z. Ferreira. Evaluation of transition metals transport properties through a cation exchange membrane by chronopotentiometry. **Journal of Membrane Science**, v. 284, p. 267–275, 2006.
- [128] T. Scarazzato, D.C. Buzzi, A.M. Bernardes, D.C. Romano Espinosa. Treatment of wastewaters from cyanide-free plating process by electrodialysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 91, p. 241–250, 2015.
- [129] N. Káňavová, L. Machuča, D. Tvrzník. Determination of limiting current density for different electrodialysis modules. **Chemical Papers**, v. 68, p. 324–329, 2013.
- [130] C. Ponce-de-León, C.T.J. Low, G. Kear, F.C. Walsh. Strategies for the determination of the convective-diffusion limiting current from steady state linear sweep voltammetry. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, p. 1261–1270, 2007.
- [131] D.A. Cowan, J.H. Brown. Effect of Turbulence on Limiting Current in Electrodialysis Cells. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 51, p. 1445–1448, 1959.
- [132] L. Marder. **Emprego Da Técnica De Eletrodíálise No Tratamento De Solução Aquosas Contendo Cádmio E Cianeto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.
- [133] H.J. Lee, F. Sarfert, H. Strathmann, S.H. Moon. Designing of an electrodialysis desalination plant. **Desalination**, v. 142, p. 267–286, 2002.
- [134] B.I. Escher, W. Pronk, M.J.F. Suter, M. Maurer. Monitoring the removal efficiency of pharmaceuticals and hormones in different treatment processes of source-separated urine with bioassays. **Environmental Science and Technology**, v. 40, p. 5095–5101, 2006.
- [135] E. Vera, J. Sandeaux, F. Persin, G. Pourcelly, M. Dornier, J. Ruales. Modeling of clarified tropical fruit juice deacidification by electrodialysis. **Journal of Membrane Science**, v. 326, p. 472–483, 2009.
- [136] D.C. Buzzi, L.S. Viegas, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, J.A.S. Tenório. Water recovery from acid mine drainage by electrodialysis. **Minerals Engineering**, v. 40, p. 82–89, 2013.
- [137] T. Scarazzato, D.C. Buzzi, A.M. Bernardes, J.A.S. Tenório, D.C.R. Espinosa. Current-voltage curves for treating effluent containing HEDP: Determination of the limiting current. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, p. 831–836, 2015.

- [138] C. Vargas. **Estudo da eletrodeposição de cobre a partir de banhos alcalinos isentos de cianeto.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [139] S.E. Bullard. Physical properties of sea water, 2018. Disponível em: <http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_7/2_7_9.html>. Acessado em: 10 de novembro de 2018.
- [140] M.C. Martí-Calatayud, M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz. Study of the effects of the applied current regime and the concentration of chromic acid on the transport of Ni $2+$ ions through Nafion 117 membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 392–393, p. 137–149, 2012.
- [141] M.C. Martí-Calatayud, M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz, E. Ortega. Determination of transport properties of Ni(II) through a Nafion cation-exchange membrane in chromic acid solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 379, p. 449–458, 2011.
- [142] I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, V. Pérez-Herranz. Evaluation of the Zn $2+$ transport properties through a cation-exchange membrane by chronopotentiometry. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 341, p. 380–385, 2010.
- [143] J.H. Choi, H.J. Lee, S.H. Moon. Effects of electrolytes on the transport phenomena in a cation-exchange membrane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 238, p. 188–195, 2001.
- [144] H. Meng, D. Deng, S. Chen, G. Zhang. A new method to determine the optimal operating current (I_{lim}) in the electrodialysis process. **Desalination**, v. 181, p. 101–108, 2005.
- [145] W.M. Haynes. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th Edition. **CRC Press**, 2016.
- [146] M.C. Martí-Calatayud, D.C. Buzzi, M. García-Gabaldón, E. Ortega, A.M. Bernardes, J.A.S. Tenório, V. Pérez-Herranz. Sulfuric acid recovery from acid mine drainage by means of electrodialysis. **Desalination**, v. 343, p. 120–127, 2014.
- [147] L. Cifuentes, I. García, R. Ortiz, J.M. Casas. The use of electrohydrolysis for the recovery of sulphuric acid from copper-containing solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 50, p. 167–174, 2006.
- [148] N.T. Thomas, K. Nobe. Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction on Titanium. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 117, p. 622, 1970.
- [149] N. Tzanetakis, W. Taama, K. Scott. Salt splitting in a three-compartment membrane electrolysis cell. **Filtration and Separation**, v. 39, p. 30–38, 2002.
- [150] T. Scarazzato, Z. Panossian, J.A.S. Tenório, V. Pérez-Herranz, D.C.R. Espinosa. Water reclamation and chemicals recovery from a novel cyanide-free copper plating bath using electrodialysis membrane process. **Desalination**, v. 436, p. 114–124, 2018.
- [151] S.D. Bittencourt, L. Marder, T. Benvenuti, J.Z. Ferreira, A.M. Bernardes. Analysis of different current density conditions in the electrodialysis of zinc electroplating

- process solution. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 52, p. 2079–2089, 2017.
- [152] C.R. Gally, T. Benvenuti, C.D.M. Da Trindade, M.A.S. Rodrigues, J. Zoppas-Ferreira, V. Pérez-Herranz, A.M. Bernardes. Electrodialysis for the tertiary treatment of municipal wastewater: Efficiency of ion removal and ageing of ion exchange membranes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 5855–5869, 2018.
- [153] J.C. Abad. **Estudio de la recuperación del zinc presente en los baños agotados de decapado procedentes de las industrias de galvanizado de zinc en caliente mediante técnicas electroquímicas**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universitat Politècnica de València, 2014.
- [154] R.F. Dalla Costa, J.Z. Ferreira, C. Deslouis. Electrochemical study of the interactions between trivalent chromium ions and Nafion® perfluorosulfonated membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 215, p. 115–128, 2003.
- [155] M. Pourbaix. Lectures on Electrochemical Corrosion. **Springer Science & Business Media**, 2012.
- [156] M. Ohba, T. Scarazzato, D.C.R. Espinosa, Z. Panossian. Study of metal electrodeposition by means of simulated and experimental polarization curves: Zinc deposition on steel electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 309, p. 86–103, 2019.
- [157] S.C. Das, T. Subbaiah. Electrowinning of cobalt - winning from pure cobalt sulphate bath. **Hydrometallurgy**, v. 12, p. 317–333, 1984.
- [158] O.E. Kongstein, G.M. Haarberg, J. Thonstad. Anodic Deposition of Cobalt Oxide during Electrowinning of Cobalt in a Chloride Electrolyte. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 158, p. D77–D83, 2011.
- [159] O.E. Kongstein, G.M. Haarberg, J. Thonstad. Anodic Formation of Cobalt Oxide during Electrowinning of Cobalt in a Chloride Electrolyte. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 158, p. 329–336, 2010.
- [160] I.G. Sharma, P. Alex, A.C. Bidaye, A.K. Suri. Electrowinning of cobalt from sulphate solutions. **Hydrometallurgy**, v. 80, p. 132–138, 2005.
- [161] G.R. Lakshminarayanan. Electrodeposition of Cobalt Using an Insoluble Anode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 123, p. 1612, 1976.
- [162] T. Åkre. **Electrowinning of Cobalt from Chloride Solutions: Anodic Deposition of Cobalt Oxide on DSA**. Norwegian University of Science and Technology, 2008.
- [163] G. Prabakaran, B.M. Trivedi. Effect of sulfur dioxide on cobalt electrowinning. **Hydrometallurgy**, v. 127–128, p. 39–42, 2012.
- [164] W. Gumowska, I. Dobosz, M. Uhlemann, J. Koza. Al₂O₃-Co and Al₂O₃-Fe Composites obtained by electrochemical method. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 54, p. 1119–1133, 2009.
- [165] J. Lu, Q.H. Yang, Z. Zhang. Effects of additives on nickel electrowinning from sulfate system. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**

- (English Edition), v. 20, p. s97–s101, 2010.
- [166] B.C. Tripathy, P. Singh, D.M. Muir. Effect of manganese(II) and boric acid on the electrowinning of cobalt from acidic sulfate solutions. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 32, p. 395–399, 2001.
- [167] J.S. Santos, R. Matos, F. Trivinho-Strixino, E.C. Pereira. Effect of temperature on Co electrodeposition in the presence of boric acid. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 644–649, 2007.
- [168] N. Mulaudzi, M.H. Kotze. Direct cobalt electrowinning as an alternative to intermediate cobalt mixed hydroxide product. Em: **The Southern African Institute of Mining and Metallurgy Base Metals Conference**, 2013: p. 209–222.
- [169] C. Lupi, M. Pasquali, A. Dell’Era. Nickel and cobalt recycling from lithium-ion batteries by electrochemical processes. **Waste Management**, v. 25, p. 215–220, 2005.
- [170] L.M. De Carvalho, G. Schwedt. Polarographic determination of dithionite and its decomposition products: Kinetic aspects, stabilizers, and analytical application. **Analytica Chimica Acta**, v. 436, p. 293–300, 2001.
- [171] N. Geoffroy, G.P. Demopoulos. Reductive precipitation of elemental selenium from selenious acidic solutions using sodium dithionite. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 10240–10246, 2009.
- [172] V. Cermak, M. Smutek. Mechanism of decomposition of dithionite in aqueous solutions. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, v. 40, p. 3241–3264, 1975.
- [173] A. Wołowicz, Z. Hubicki. Comparison of ion-exchange resins for efficient cobalt(II) removal from acidic streams. **Chemical Engineering Communications**, v. 205, p. 1207–1225, 2018.
- [174] A.B. Botelho Junior, D.B. Dreisinger, D.C.R. Espinosa. A Review of Nickel, Copper, and Cobalt Recovery by Chelating Ion Exchange Resins from Mining Processes and Mining Tailings. **Mining, Metallurgy & Exploration**, v. 36, p. 199–213, 2018.
- [175] M. Benites. **Morphology and chemical composition of polymetallic nodules from the Clarion-Clippertone Zone, the Indian Ocean and Rio Grande Rise, a comparative study**. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) - Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- [176] S. Hannis, T. Bide, A. Minks. British Geological Survey - Cobalt. Disponível em: <<http://www.bgs.ac.uk/mineralsUK/statistics/mineralProfiles.html>>, 2009.
- [177] J.M. West. Electrodeposition and corrosion processes - John Michael West - Google Boeken. 2nd editio. **Van Nostrand Reinhold**, 1970.