AMILTON BARBOSA BOTELHO JUNIOR

RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO A PARTIR DE LIXIVIADO DE NÍQUEL
LATERÍTICO UTILIZANDO RESINAS QUELANTES E PROCESSO DE PRÉ-
REDUÇÃO

São Paulo

2019

AMILTON BARBOSA BOTELHO JUNIOR

Recuperação De Níquel E Cobalto A Partir De Lixiviado De Níquel Laterítico
Utilizando Resinas Quelantes E Processo De Pré-Redução

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção de título de Mestre em
Ciências

São Paulo

2019

AMILTON BARBOSA BOTELHO JUNIOR

Recuperação De Níquel E Cobalto A Partir De Lixiviado De Níquel Laterítico
Utilizando Resinas Quelantes E Processo De Pré-Redução

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção de título de Mestre em
Ciências

Área de concentração: Engenharia
Química

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares
Tenório

Coorientadora: Prof. Dra. Denise Croce
Romano Espinosa

São Paulo

2019

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

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Botelho Junior, Amilton Barbosa

Recuperação De Níquel E Cobalto A Partir De Lixiviado De Níquel Laterítico Utilizando Resinas Quelantes E Processo De Pré-Redução / A. B. Botelho Junior -- versão corr. -- São Paulo, 2019.
147 p.

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

1.Minério laterítico de níquel 2.Agentes redutores 3.Resíduo de mineração 4.Hidrometalurgia I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Aos meus pais, Amilton e Eliana.

AGRADECIMENTOS

A Deus;

Aos meus pais, Amilton e Eliana, pelo apoio durante toda minha jornada. Ao meu irmão, Alan, meu companheiro nas alegrias e nas brigas;

À Patrícia Jo, que, além de namorada, foi minha amiga e companheira nos momentos bons e ruins;

Às Faculdades Oswaldo Cruz, pela formação em Engenharia Química;

À FAPESP/CAPES - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (processos número 2012/51871-9, 2016/05527-5 e 2017/06563-8), pela bolsa fornecida para a realização do mestrado e do estágio no exterior;

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, por ter me recebido e me aceitado como seu aluno, mesmo em meu momento mais sombrio, quando eu não acreditava mais em mim;

À Prof. Denise Espinosa, pelo apoio dado durante minha jornada, sobretudo por ter sido a ponte para meu estágio no exterior;

À Mônica Jimenez Correa, por todo suporte dado no início desse projeto e pelo aprendizado. Serei eternamente grato a você;

À Tatiana Scarazzato, Ana Carolina, Viviane de Moraes, Victor Bridi, Jorge Coleti, André Vicente, Calos Rosario e Lidiane Andrade, por todo o aprendizado e apoio que tive de vocês durante minha jornada;

A todos do LAREX pelo apoio e aprendizado durante meu crescimento profissional;

À *The University of British Columbia*, ao Department of Materials Engineering, ao grupo de pesquisa em Hidrometalurgia (Chih Wei, Jackie Zhou, Maryam, Brighty, Fei Wang, Ronny Winarko, Junichi Ito, Hiroki Fukuda, Mary Leo, Prof. Dr. Bé Wassink e Dr. Jianming Lu) e, principalmente, ao Prof. Dr. David Dreisinger pelo estágio de seis meses que foi crucial para meu crescimento pessoal e profissional.

*"Ninguém baterá tão forte quanto a vida.
Porém, não se trata de quão forte pode bater,
se trata de quão forte pode ser atingido e
continuar seguindo em frente. É assim que a
vitória é conquistada."*

Rocky Balboa

RESUMO

Níquel laterítico compõe 70% das reservas disponíveis do metal. A produção de níquel a partir dessas reservas representa 40%, dos quais é possível extrair também cobre e cobalto. Isso ocorre devido ao alto teor de impurezas, principalmente ferro. Com a crescente demanda desses metais, o uso das reservas de lateritas de níquel passou a ser mais profundamente investigado, assim como o desenvolvimento de processos hidrometalúrgicos. Nesse caso, o íon férrico prejudica a recuperação do níquel e do cobalto, uma vez que em trocas iônicas esse metal compete na ocupação dos sítios catiônicos. Em processos de extração por solvente um efeito semelhante é observado. Além disso, durante a eventual precipitação do ferro ocorre a coprecipitação. Assim, para a troca iônica, o íon ferroso pode ser menos prejudicial do que o férrico. O presente trabalho teve por objetivo o estudo do processo de redução do íon férrico em solução aquosa, e também a posterior obtenção de cobalto e níquel por meio de resinas quelantes. Estudou-se o processo de redução do íon férrico e o efeito na adsorção de metais por troca iônica. Os ensaios de redução química do íon férrico em solução foram estudados utilizando ditionito de sódio, metabissulfito de sódio e sulfito de sódio. Os ensaios com os agentes redutores ditionito e metabissulfito de sódio foram feitos em São Paulo, e os ensaios com o sulfito de sódio foram feitos na *The University of British Columbia*. Os agentes redutores foram adicionados na solução monoelementar de ferro para redução do potencial redox. As variáveis potencial redox, entre 860mV e 240mV; pH, entre 0,5 e 3,5; temperatura, entre 25°C e 60°C; e tempo, entre 30min e 96 horas, foram estudadas em frascos erlenmeyer sob agitação constante. Analisou-se, então, a redução do íon férrico em solução multielementar de níquel laterítico. Nos ensaios de troca iônica, realizados em batelada e em coluna, utilizou-se a resina quelante Lewatit TP 207, de grupo funcional iminodiacetato, e a resina Lewatit TP220, de grupo funcional bis-picolilamina. Três soluções foram estudadas: uma preparada com Fe(III), outra com Fe(II) e a terceira com Fe(III) após o processo de pré-redução. Os ensaios em batelada foram realizados com a utilização de frascos erlenmeyer, sob agitação constante, com 100mL de solução para 1mL de resina. Estudou-se o efeito do pH, entre 0,5 e 3,5; tempo, entre 30min e 480min; e temperatura, entre 25°C e 60°C. Nos ensaios em sistema contínuo, as três soluções foram alimentadas em colunas de vidro preenchidas com resina. A solução foi alimentada com bombas peristálticas a vazão constante. Para eluição das colunas, ácido sulfúrico 1mol.L⁻¹ foi alimentado na coluna com utilização de bomba peristáltica. A segunda parte do trabalho, realizado na *The University of British Columbia*, foi o estudo do uso de sulfito de sódio no processo de pré-redução. Foram estudadas duas resinas: a Lewatit TP 207, seletiva para cobre; e a Lewatit TP 220, seletiva para níquel e cobalto. O sulfito de sódio foi adicionado na solução para redução do potencial, em frascos, e colocado sob agitação constante. Após reação, as soluções foram colocadas em contato com a resina quelante, e ficaram em agitação. Os ensaios em batelada foram realizados e o efeito do pH estudado entre 0,5 e 3,5. No processo em coluna, a Coluna 1, preenchida com a resina Lewatit TP 207, foi utilizada para remoção do cobre; e a solução de saída foi alimentada na Coluna 2, preenchida com a resina Lewatit TP 220. Para a eluição, foram estudados os ácidos clorídricos e sulfúricos em duas diferentes concentrações, 1mol.L⁻¹ e 2mol.L⁻¹. Hidróxido de sódio foi utilizado para remover o ferro na solução obtida na saída da Coluna 2. A separação do cobalto da solução foi feita utilizando a técnica de extração por solventes (Cyanex 272 20%), estudando o efeito do pH, 4,0 e 5,0, e da temperatura, 25°C e 65°C. Os resultados mostraram que a redução do íon férrico utilizando ditionito de sódio foi de

100% na solução monoelementar e de 70% na multielementar contendo os outros metais. Nos ensaios de troca iônica em batelada, utilizando a resina TP 207, 62% do cobre foi adsorvido na solução após processo de pré-redução. Para solução com Fe(II), a adsorção de cobre foi de 61%; e para solução com Fe(III), 49%. Nos ensaios de troca iônica após pré-redução do ferro com sulfito de sódio, a adsorção do cobre foi de 69% em pH 2,0 pela resina TP 207. A resina TP 220 foi mais seletiva para níquel e cobalto em pH 2,0, em que as adsorções destes metais foram 32,5% e 69%, respectivamente. Nos ensaios em coluna, a Coluna 1 foi utilizada para remoção de cobre, porém houve perda de 17% de níquel e 7% de cobalto. Na alimentação da Coluna 2, verificou-se que 98% do níquel e 84% do cobalto foram adsorvidos. A solução obtida da Coluna 2 teve concentração de 618mg.L^{-1} de ferro, 13231mg.L^{-1} de níquel e 179mg.L^{-1} de cobalto. A remoção de 100% do ferro foi possível em pH 4,0. Para separação do cobalto da solução rica em níquel, utilizou-se a extração por solventes com o Cyanex 272 20% em querosene, no qual 99% do cobalto foi separado da solução a 65°C e pH 5,0, sem perda de níquel. Para estudos futuros, a remoção do cobre no início do processo pode ser explorada com a utilização de outras técnicas, a fim de se evitarem perdas de níquel e cobalto. Outro ponto que pode vir a ser explorado é a máxima utilização das colunas de troca iônica nas mesmas condições deste trabalho – solução com Fe(III), com Fe(II) e após processo de pré-redução – sobretudo em escala piloto, para estudar o efeito do estado de oxidação do ferro em um possível envenenamento da resina.

Palavras-chave: Resinas quelantes; redução do ferro; níquel laterítico

ABSTRACT

Nickel laterite ores represent 70% of the available metal reserves. The nickel production from these reserves represents 40%, where it is also possible to extract copper and cobalt. It occurs due to the high impurities content, mainly iron. With the growing demand of these metals, the use of nickel laterite reserves became more deeply investigated, as well as hydrometallurgical process development. In this case, the ferric iron hinders the nickel and cobalt recovery, once in ion exchange processes this metal competes in the occupation of the cationic sites. In solvent extraction processes the same effect is observed. Besides that, during the eventual iron precipitation there is a co-precipitation. Therefore, for ion exchange, ferrous iron may be less damaging than ferric iron. The aim of this work was to study the reducing process of ferric iron in aqueous solution, and also the subsequent obtaining of cobalt and nickel through chelating resins. It was studied the reducing process of ferric iron and the effect of it in metals adsorption by ion exchange. Experiments of chemical reduction of ferric iron in solution were studied using sodium dithionite, sodium metabisulfite and sodium sulfite. Experiments with reducing agents sodium dithionite and metabisulfite were performed in São Paulo, and experiments with sodium sulfite were performed in The University of British Columbia. Reducing agents were added in ferric iron mono-elementary solution to decrease the redox potential. The variables potential redox, between 860mV and 240mV; pH, between 0,5 and 3,5; temperature, between 25°C e 60°C; and time, between 30min and 96 hours were studied in erlenmeyer flasks under constant stirring. Then, analyzed ferric iron reduction in multi-elementary solution of nickel laterite. In ion exchange experiments, performed in batch and column, it was used chelating resin Lewatit TP 207, with iminodiacetate functional group, and resin Lewatit TP 220, with bis-picolylamine functional group. Three solutions were studied: prepared with Fe(III), other with Fe(II) and the third with Fe(III) after pre-reducing process. Experiments in batch system were performed using erlenmeyer flasks, under constant stirring, with 100mL of solution to 1mL of resin. It was studied the effect of pH, between 0,5 and 3,5, time, between 30min and 480min, and temperature, between 25°C e 60°C. In experiments in continuous system, the three solutions were fed in glass columns filled with resin. The solution was fed using peristaltic pumps at constant flow rate. For column elution, sulfuric acid 1mol.L⁻¹ was fed to the column using peristaltic pumps. The second part of this work, performed at The University of British Columbia, was the study of sodium sulfite application at pre-reducing process. It was studied two resins: Lewatit TP 207, selective for copper, and Lewatit TP 220, selective for nickel and cobalt. Sodium sulfite was added to the solution to decrease the potential, in flasks and it was placed under constant stirring. After reaction, the solution was placed in contact to the chelating resin, which was placed under stirring. Batch experiments were performed, and the effect of pH was studied between 0,5 and 3,5. In column process, the Column 1, filled with Lewatit TP 207, was used for copper removal, and output solution was fed in Column 2, filled with Lewatit TP 220. For the elution, it was studied sulfuric and hydrochloric acids in two different concentrations, 1mol.L⁻¹ e 2mol.L⁻¹. Sodium hydroxide was used for iron removal from solution obtained in Column 2 output. Cobalt separation was performed using solvent extraction technique (Cyanex 272 20%), studying the effect of pH, 4,0 and 5,0, and temperature, 25°C e 65°C. Results shows that ferric iron reduction using sodium dithionite was 100% in mono-elementary solution and 70% in multi-elementary solution with other metals. In ion exchange experiments performed in batch using resin TP 207, 62% of copper was adsorbed by the resin after pre-reducing process. For solution with

Fe(II), the copper adsorption was 61%, and for solution with Fe(III), 49%. In ion exchange experiments after pre-reducing process using sodium sulfite, the copper adsorption was 69% at pH 2,0 by the resin TP 207. The resin TP 220 was more selective for nickel and cobalt at pH 2,0, where these metals adsorptions were 32,5% and 69%, respectively. In experiments performed in column, the Column 1 was used for copper removal, however there were losses of nickel (17%) and cobalt (7%). In the feeding of Column 2, it was found that 98% of nickel and 84% of cobalt were adsorbed. Solution obtained in Column 2 had concentration of iron 618mg.L^{-1} , nickel was 13231mg.L^{-1} and cobalt 179mg.L^{-1} . The iron removal was 100% at pH 4,0. For cobalt separation in nickel-rich solution, it was used the solvent extraction with Cyanex 272 20% with kerosene, where 99% of cobalt was separated from solution at 65°C and pH 5,0, without nickel loss. For future studies, the copper removal in the beginning of the process can be explored using other techniques, in order to avoid nickel and cobalt losses. Another point that can be explored is the maximum use of ion exchange columns in the same conditions of this work – solution with Fe(III), with Fe(II) and after the pre-reducing process – mostly on a pilot scale, to study the effect of iron oxidation state on possible resin poisoning.

Keywords: Chelating resin; ferric reduction; nickel laterite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Exportações das substâncias metálicas e minerais no 1º semestre/2017 [40]	22
Figura 2: Evolução na comercialização de bens minerais entre 2º semestre/2014 e 2º semestre/2017 [41]	23
Figura 3: Produção mineral brasileira entre 1994 e 2017 (previsão) [43,45]	24
Figura 4: Aplicações de níquel [47]	25
Figura 5: Distribuição das reservas de níquel ao redor do mundo [46]	27
Figura 6: Produção de níquel a partir de minério laterítico <i>versus</i> sulfetado [2]	29
Figura 7: Características das reservas lateríticas e estimativa das concentrações de metais nelas contidas [18]	30
Figura 8: Fluxograma dos processos extrativos utilizados para extração de níquel laterítico [10,53]	32
Figura 9: Efeito do pH na precipitação por sulfetos [60]	35
Figura 10: Efeito do pH na precipitação por hidróxidos [60]	36
Figura 11: Exemplo de síntese de resina quelante com grupo funcional iminodiacetato [67]	38
Figura 12: Reação de quelação entre o grupo funcional iminodiacetato e o metal M^{+2} presente na solução [72]	39
Figura 13: Efeito do pH no grupo funcional iminodiacetato [15]	40
Figura 14: Esquema para troca iônica em coluna. Adap. de [65]	42
Figura 15: Processo de troca iônica em coluna [65]	43
Figura 16: Grupo funcional do extratante Cyanex 272 [80]	46
Figura 17: Efeito do pH na extração de metais com a utilização de Cyanex 272 para (a) soluções de sulfato e (b) soluções de cloretos [81]	47
Figura 18: Fluxograma dos ensaios realizados para estudar a redução química do ferro	54
Figura 19: Diagrama de Pourbaix do sistema Fe-S-H ₂ O nas condições estudadas, elaborado com o <i>software</i> Hydra-Medusa – (s) é composto sólido e (cr) é composto cristalino	55
Figura 20: Esquema ilustrativo do ensaio de redução do ferro com a utilização de ditionito de sódio e metabissulfito de sódio	56

Figura 21: Fluxograma dos ensaios de troca iônica com a utilização de resina quelante Lewatit TP 207	59
Figura 22: Esquema ilustrativo do ensaio em batelada com a utilização de resina quelante Lewatit TP 207.....	62
Figura 23: Esquema ilustrativo do ensaio em coluna com a utilização de resina quelante Lewatit TP 207.....	63
Figura 24: Foto do ensaio de troca iônica com a utilização de resina quelante em coluna.....	64
Figura 25: Fluxograma dos ensaios realizados com a utilização de resinas quelantes Lewatit TP 207 e 220; processo de pré-redução com sulfito de sódio, precipitação e extração por solventes	66
Figura 26: Porcentagem de redução do ferro em pH 0,50 com a utilização dos agentes redutores DS e MS, variando o potencial redox a 25°C	72
Figura 27: Porcentagem de redução do ferro com variação do pH para cada potencial redox estudado com (a) DS e (b) MS, a 120min e 25°C.	74
Figura 28: Porcentagem de redução do ferro da solução monoelementar de Fe(III) ao longo de 96 horas após adição de solução com agente redutor em concentração 1mol.L ⁻¹	76
Figura 29: Potencial redox da solução monoelementar de Fe(III) ao longo de 96 horas após adição de solução com agente redutor em concentração 1mol.L ⁻¹	77
Figura 30: Influência da temperatura no processo de redução com potencial de 590mV e agitação de 200rpm durante 120min.....	78
Figura 31: Diagrama de Pourbaix construído com o software HSC a (a) 25°C, (b) 35°C, (c) 45°C e (d) 60°C.....	79
Figura 32: Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV e espectro de EDS da resina quelante do precipitado obtido após redução do potencial até 240Mv, em pH 0,50, a 25°C.....	80
Figura 33: Difratoograma de raios-X do precipitado obtido após redução do potencial redox para 240mV e pH 0,5 a 25°C	81
Figura 34: Diagrama de Pourbaix do sistema Cu-S-H ₂ O nas condições estudadas, elaborado com o software Hydra-Medusa – (s) é composto sólido e (cr) é composto cristalino	82
Figura 35: Gráfico de especiação do sistema Cu-S-H ₂ O nas condições estudadas, potencial 240mV e 25°C.....	83

Figura 36: Porcentagem de adsorção de cobre em solução com Fe(III) e com Fe(II) pela resina Lewatit TP 207 em pH 0,50, à 25°C	84
Figura 37: Espectro FT-IR da resina quelante Lewatit TP 207 antes e após o processo de troca iônica, com soluções monoelementares de Fe(III) e Fe(II), em pH 2,0, à 25°C, durante 180min	86
Figura 38: Espectro FT-IR da resina quelante Lewatit TP 207, antes e após o processo de troca iônica; e após o processo com solução monoelementar de cobre em pH 2,0, à 25°C, durante 180min	86
Figura 39: Espectro obtido por FT-IR da resina quelante Lewatit TP 207 antes do processo de troca iônica com solução multielementares preparadas com Fe(III) e Fe(II) em pH 2,0 à 25°C durante 180min.	87
Figura 40: Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV da resina quelante antes do processo de troca iônica (a); e após para soluções monoelementares de (b) cobre, (c) Fe(II) e (d) Fe(III)	88
Figura 41: Efeito do pH no processo de adsorção para as soluções a) com Fe(III); b) com Fe(II); c) após processo de pré-redução	91
Figura 42: Isotermas de Langmuir e Freundlich para as soluções sintéticas monoelementares de (a) cobre, (b) Fe(III) e (c) Fe(II).....	93
Figura 43: Efeito do pH no processo de recuperação de metais na solução preparada com Fe(III), após processo de pré-redução, entre pH 0,50 e 3,50.....	94
Figura 44: Capacidade de troca dos íons da solução sintética com Fe(III), após processo de pré-redução, entre pH 0,5 e 3,5.....	95
Figura 45: Capacidade de troca dos íons variando a temperatura entre 25°C e 60°C, para a solução após processo de pré-redução, em 180min, a 200rpm	96
Figura 46: Porcentagem de adsorção dos metais variando a temperatura entre 25°C e 60°C, para solução após o processo de pré-redução, em 180min, a 200rpm.	97
Figura 47: Coeficiente de distribuição dos metais variando a temperatura em 180min de tempo de contato, com uso de 1mol.L ⁻¹ de DS	98
Figura 48: Adsorção dos metais na solução preparada com Fe(III), em pH 2,00, a 25°C, com vazão de carregamento a) 1,50VL.h ⁻¹ , b) 2,00VL.h ⁻¹ , e c) 2,50VL.h ⁻¹	100
Figura 49: Adsorção dos metais na solução preparada com Fe(II), em pH 2,0, a 25°C, com vazão de carregamento 1,5VL.h ⁻¹	102

Figura 50: Adsorção dos metais solução com Fe(III), após o processo de pré-redução, em pH 2,0, a 25°C, e vazão de carregamento 1,5VL.h ⁻¹	103
Figura 51: Curva de adsorção de cobre para cada uma das soluções estudadas, em pH 2,0, a 25°C, e vazão de alimentação 1,5VL.h ⁻¹	103
Figura 52: Concentração de cobre no processo de eluição com H ₂ SO ₄ 1mol.L ⁻¹ , com vazão de carregamento 1,5VL.h ⁻¹ ; 2,0VL.h ⁻¹ ; e 2,5VL.h ⁻¹	104
Figura 53: Curva de eluição dos metais com H ₂ SO ₄ 1mol.L ⁻¹ com vazão de 1,5VL.h ⁻¹ para solução com Fe(II)	105
Figura 54: Curva da razão concentração na eluição/concentração no carregamento do cobre em comparação solução preparada com Fe(III), com Fe(II) e solução Fe(III) após o processo de pré-redução.....	106
Figura 55: Curva razão concentração na eluição/concentração no carregamento do níquel em comparação com solução com Fe(III), com Fe(II) e solução com Fe(III), após processo de pré-redução.....	107
Figura 56: Curva razão concentração no carregamento/concentração na eluição do ferro em comparação a solução com Fe(III), com Fe(II); e solução com Fe(III), após processo de pré-redução.....	108
Figura 57: Adsorção de cobre, níquel e cobalto pelas resinas TP 207 e TP 220, variando o tempo de 0 a 480min, a 25°C, e 150rpm	109
Figura 58: Efeito do pH na adsorção de cobalto, cobre, níquel e zinco para (a) Solução 1, (b) Solução 2 e (c) Solução 3.....	111
Figura 59: Efeito do pH na adsorção de cobalto, cobre, níquel e zinco para (a) Solução 1, (b) Solução 2 e (c) Solução 3, após o processo de pré-redução, a 25°C	113
Figura 60: Coeficiente de distribuição do cobre, do níquel, do cobalto e do zinco entre pH 0,5 e 3,5, para soluções após o processo de pré-redução a 25°C	115
Figura 61: Curva de adsorção dos metais no carregamento na Coluna 1 em pH 2,00 preenchida pela resina Lewatit TP 207 a 25°C	116
Figura 62: Curva de adsorção dos metais no carregamento na Coluna 2 em pH 3,50 preenchida pela resina Lewatit TP 220 a 25°C	118
Figura 63: Curva de adsorção dos metais no carregamento na Coluna 2 em pH 2,0 preenchida pela resina Lewatit TP 220 a 25°C	119
Figura 64: Curva de eluição dos metais alumínio, cobre, ferro, magnésio e níquel para Coluna 1 utilizando ácido sulfúrico (a) 1mol.L ⁻¹ , (b) 2mol.L ⁻¹ e ácido clorídrico (c) 1mol.L ⁻¹ e (d) 2 mol.L ⁻¹	122

Figura 65: Curva de eluição dos metais cobalto, ferro e níquel para Coluna 2 utilizando ácido sulfúrico (a) 1mol.L ⁻¹ , (b) 2mol.L ⁻¹ e ácido clorídrico (c) 1mol.L ⁻¹ e (d) 2 mol/L ⁻¹	125
Figura 66: Curva de eluição dos metais (a) níquel e (b) cobalto e ferro para a Coluna 3 utilizando ácido clorídrico 2mol.L ⁻¹	127
Figura 67: (a) Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV e (b) espectro de Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).....	129
Figura 68: Fluxograma proposto para recuperação de níquel e de cobalto a partir do lixiviado de níquel laterítico	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Produção mundial dos principais países produtores de níquel e as reservas disponíveis [1]	28
Tabela 2: Variáveis estudadas no processo de redução do ferro.....	54
Tabela 3: Concentração em mg.L ⁻¹ dos metais da solução multielementar	58
Tabela 4: Características da resina quelante Lewatit TP 207 [107–109]	59
Tabela 5: Características da resina quelante Lewatit TP 220 [110]	65
Tabela 6: Concentração dos metais das soluções estudadas para adsorção seletiva de cobre, níquel e cobalto.	67
Tabela 7: Compostos presentes no precipitado obtido após reduzir potencial até 240mV, em pH 0,50, a 25°C	81
Tabela 8: Melhores condições para reação de pré-redução do ferro na solução sintética de níquel laterítico.....	83
Tabela 9: Porcentagem de metais adsorvidos pela resina Lewatit TP 207 na Coluna 1	116
Tabela 10: Porcentagem de metais adsorvidos pela resina Lewatit TP 220 na Coluna 2	118
Tabela 11: Porcentagem de metais adsorvidos pela resina Lewatit TP 220 na Coluna 2 alimentada em pH 2,0	119
Tabela 12: Concentração dos metais após a etapa de eluição da Coluna 1.....	123
Tabela 13: Concentração dos metais após a etapa de eluição da Coluna 2.....	126
Tabela 14: Concentração dos metais após a etapa de eluição da Coluna 3 utilizando HCl 2mol.L ⁻¹	127
Tabela 15: Cálculo para precipitação de cada metal presente na solução [60] e a porcentagem de metais precipitados	128
Tabela 16: Porcentagem de separação dos metais utilizando Cyanex 272 20% em querosene	131

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA	20
1.2. CONTRIBUIÇÃO TÉCNICA	21
2. REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1. SETOR MINERAL	22
2.2. APLICAÇÕES DO NÍQUEL	24
2.3. RESERVAS E PRODUÇÃO DE NÍQUEL NO MUNDO E NO BRASIL	26
2.3.1. <i>Composição das reservas lateríticas</i>	28
2.4. PROCESSOS DE EXTRAÇÃO	31
2.5. TÉCNICAS HIDROMETALÚRGICAS DE PURIFICAÇÃO	34
2.5.1. <i>Precipitação</i>	34
2.5.2. <i>Troca iônica</i>	37
2.5.3. <i>Extração por solventes</i>	45
2.6. REDUÇÃO QUÍMICA DO FERRO UTILIZANDO AGENTES REDUTORES	48
3. OBJETIVOS	51
4. MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1. PROCESSO DE REDUÇÃO DO FERRO	53
4.1.1. <i>Efeito do potencial e pH</i>	56
4.1.2. <i>Influência da agitação e concentração de agente redutor</i>	57
4.1.3. <i>Efeito da temperatura</i>	57
4.1.4. <i>Ensaio de redução do íon férrico em solução multielementar</i>	58
4.2. EFEITO DO AGENTE REDUTOR NO PROCESSO DE TROCA IÔNICA	58
4.2.1. <i>Preparação da resina quelante</i>	60
4.2.2. <i>Ensaio de troca iônica em batelada</i>	60
4.2.3. <i>Ensaio de troca iônica em coluna – sistema contínuo</i>	62
4.3. RECUPERAÇÃO DE METAIS UTILIZANDO RESINAS QUELANTES E PRÉ-REDUÇÃO QUÍMICA	65
4.3.1. <i>Ensaio em batelada</i>	66
4.3.2. <i>Ensaio em sistema contínuo</i>	67

4.4. MÉTODOS DE ANÁLISE	68
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1. PROCESSO DE REDUÇÃO DO FERRO	71
5.1.1. Efeito do potencial redox e pH	71
5.1.2. Influência da agitação no processo de redução	74
5.1.3. Influência da concentração do agente redutor	75
5.1.4. Processo de redução ao longo de 96 horas	75
5.1.5. Redução total do ferro	77
5.1.6. Influência da temperatura	77
5.1.7. Ensaio de redução na solução sintética de níquel laterítico	79
5.2. EFEITO DO AGENTE REDUTOR NO PROCESSO DE TROCA IÔNICA	84
5.2.1. Ensaios em batelada	84
5.2.2. Ensaios em coluna	98
5.3. RECUPERAÇÃO DE METAIS COM UTILIZAÇÃO DE RESINAS QUELANTES E PRÉ-REDUÇÃO QUÍMICA	108
5.3.1. Ensaios em batelada	108
5.3.2. Ensaios de carregamento em coluna	115
5.3.3. Ensaios de eluição	119
5.3.4. Precipitação com utilização de NaOH	127
5.3.5. Extração por solventes	129
5.4. FLUXOGRAMA PROPOSTO PARA RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO COM UTILIZAÇÃO DE RESINAS QUELANTES E PROCESSO DE PRÉ-REDUÇÃO	131
6. CONCLUSÕES	134
REFERÊNCIAS	136

1. INTRODUÇÃO

O principal desafio deste trabalho é a redução química do ferro em uma solução multielementar, que simula o licor obtido na lixiviação do minério laterítico, para a obtenção de níquel e cobalto por resinas quelantes.

O minério de níquel pode ser encontrado em duas formas: reservas sulfetadas ou lateríticas (óxidos). Das reservas de níquel, 70% são lateríticas; entretanto, tais reservas representam somente 40% da produção total. Isso se deve à complexidade dos processos extrativos e ao alto custo quando comparados à produção a partir de minérios sulfetados. Além do mais, metais como cobre e cobalto também podem ser obtidos a partir das reservas lateríticas [1–3].

A camada superior (limonítica) do minério laterítico apresenta teores elevados de ferro em comparação com as camadas inferiores. Por esta razão, e pelas características físicas, esta camada limonítica (objeto de estudo neste trabalho) não vem sendo utilizada para obtenção de metais, sendo considerada um resíduo. Assim, a extração vem sendo feita a partir de camadas inferiores, as quais estão se esgotando [4].

Com o aumento da demanda global por metais e a diminuição de seus teores nas reservas, se faz cada vez mais necessária a busca por alternativas que atendam a essa necessidade. Entre elas está o reaproveitamento de resíduos e rejeitos que, aliado ao desenvolvimento sustentável, busca suprir a demanda crescente de níquel e cobalto, por exemplo [5–7].

Para a obtenção dos metais de interesse, a escolha do melhor processo extrativo depende diretamente da composição do minério e, em grande parte, da concentração de ferro. A primeira etapa do processo hidrometalúrgico é a lixiviação, geralmente utilizando ácido sulfúrico. Para a camada limonítica, dois processos podem ser utilizados: lixiviação ácida em alta pressão (*High Pressure Acid Leaching* - HPAL) ou em pressão atmosférica (AL) [8–10]. A etapa seguinte, a técnica de precipitação química é utilizada para purificar a solução obtida na lixiviação. Técnicas de troca iônica, como extração por solventes e resinas de troca iônica são utilizadas para separar seletivamente os metais de interesse [3,11,12].

A troca iônica por resinas consiste na troca entre os íons presentes na resina polimérica (fase sólida) e os íons presentes na solução (fase aquosa) [13]. Algumas resinas possuem grupos quelantes que conferem seletividade na recuperação de metais, sendo esta uma das grandes vantagens no uso destas resinas [14–17]. Entretanto, a presença de íon férrico apresenta algumas desvantagens no processo de troca iônica. O íon férrico compete com outros íons metálicos pelos sítios da resina. Todavia, a presença do ferro não é tão prejudicial como no caso do íon ferroso (Fe(II)) [18,19].

Nesse sentido, o processo de redução do ferro de Fe(III) para Fe(II) pode vir a ser explorado. Na produção de papel e celulose, o ditionito de sódio é comumente utilizado como agente redutor para a remoção do ferro. Nesse caso, o ferro está presente no minério, e o processo de redução faz com que ele vá para a solução. Dessa forma, o ferro é removido do caulim [20].

O ditionito de sódio, contudo, apresenta algumas desvantagens, como alto custo e, principalmente, toxicidade. Em meio ácido, o ditionito de sódio, e outros agentes redutores como o tiosulfato de sódio e metabissulfito de sódio, se decompõem em enxofre e, principalmente, sulfeto de hidrogênio, sendo este último letal mesmo em pequenas concentrações [20,21].

Uma opção de agente redutor para o uso em meio ácido é o sulfito de sódio. Luo *et.al.* (2015) estudaram a lixiviação do minério laterítico de níquel com ácido sulfúrico utilizando sulfito de sódio como agente redutor. Neste trabalho, foi observado um aumento na lixiviação de níquel com o uso do sulfito de sódio. Esse crescimento ocorre, pois, o sulfito de sódio reduz o potencial redox do meio, o que promove a dissolução da goetita (FeOOH). Com isso, aumenta-se a lixiviação de níquel e, consequentemente, de ferro [22].

Considerando esses aspectos, o presente trabalho teve por objetivo estudar o processo de redução do íon férrico em solução aquosa, e também a posterior obtenção de cobalto e níquel através de resinas quelantes. Os agentes redutores utilizados foram o ditionito de sódio, metabissulfito de sódio e sulfito de sódio. As resinas quelantes estudadas foram a Lewatit TP 207, de grupo funcional iminodiacetato, e Lewatit TP 220, de grupo funcional bis-picolilamina.

A primeira etapa consistiu no estudo da redução química do ferro e o efeito do processo de pré-redução na troca iônica por resinas quelantes. Os agentes redutores ditionito de sódio e metabissulfito de sódio foram estudados. Para os ensaios de troca iônica, a resina quelante Lewatit TP 207, de grupo funcional iminodiacetato, foi estudada. Ensaios em batelada e em sistema contínuo foram realizados.

A segunda etapa do trabalho foi avaliar a aplicação de sulfito de sódio no processo de pré-redução. Para recuperação do cobre, a resina Lewatit TP 207 foi utilizada. Para recuperação do níquel e cobalto, a resina quelante Lewatit TP 220, de grupo funcional bis-picolilamina, foi estudada. Ensaios em batelada e sistema contínuo também foram realizados nesta etapa. Para simular o processo industrial, um sistema com duas colunas foi utilizado. A Coluna 1 foi utilizada para a remoção do cobre na solução, enquanto que a Coluna 2 foi utilizada para recuperação de níquel e cobalto. Após a eluição da Coluna 2, a solução obtida purificada com a utilização de hidróxido de sódio. A separação do cobalto da solução rica em níquel foi feita a técnica de extração por solventes com Cyanex 272.

1.1. CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA

Ao longo dos anos, pesquisadores [19,23–29] mostraram que é possível obter metais como cobre, níquel e cobalto a partir de lixiviado de níquel laterítico por resinas quelantes de troca iônica. Diferentes grupos funcionais foram estudados, entre eles resinas de grupo funcional iminodiacetato, hidroxipropilpicolilamina e bis-picolilamina. No entanto, em cada estudo, a composição da solução é diferente. Consequentemente, a seletividade das resinas é diferente para cada solução.

Em processos industriais contínuos, a solução é percolada em uma coluna cujo recheio é a resina quelante. Assim, é possível obter um número maior de equilíbrios; isto é, a solução está sempre encontrando sítios ativos na resina [13]. Em todos os estudos para recuperação de níquel e cobalto a partir do minério de laterita de níquel, porém, a presença de íons férrico é relatado. Nas técnicas de extração por solventes e precipitação, o mesmo problema é identificado [30–32].

Todavia, para o íon ferroso, essa situação não ocorre. No caso da precipitação química, Aliprandini *et.al.* (2016) estudaram a remoção do ferro por precipitação.

Soluções preparadas com íon ferroso e com íon férrico foram estudadas. Na solução com íon férrico, a precipitação do ferro causou a coprecipitação de metais como cobre e cobalto. Para o íon ferroso, a coprecipitação não ocorreu [31]. Estudos de troca iônica com a presença do íon ferroso já foram realizados [33].

A principal contribuição científica deste trabalho, portanto, foi estudar a redução do íon férrico para íon ferroso e aplicar o processo na recuperação de níquel e cobalto. A solução é proveniente de um processo de lixiviação ácida de minério laterítico de níquel. Ainda, o comportamento do ferro em solução preparada com Fe(III), Fe(II) e após processo de pré-redução foi estudado, tanto em batelada quanto em processo contínuo. Com base nisso, um fluxograma para recuperação de níquel e cobalto é proposto no trabalho.

1.2. CONTRIBUIÇÃO TÉCNICA

Geralmente, processos industriais com resinas de troca iônica podem ser realizados em batelada ou em sistema contínuo (colunas). Estudos com colunas de troca iônica são realizados para simular parâmetros de um processo industrial [16,26,28,34–37]. Nesses estudos, o processo contínuo é composto por várias colunas. Pretende-se, assim, obter o metal de interesse em cada coluna ou conjunto de colunas. Parâmetros como vazão de alimentação, altura do volume de leito e temperatura são estudados.

Após a saturação da resina, a coluna de troca iônica é eluída com ácido. Concentração de ácido, tipos diferentes de ácidos e vazão de alimentação também são parâmetros estudados. A solução obtida está mais concentrada com o metal de interesse do que a solução alimentada. Dependendo da concentração de contaminantes, uma etapa de purificação pode ser utilizada para remoção de impurezas. A etapa final é então a obtenção do metal de interesse. Técnicas como precipitação e eletrodeposição são utilizadas dependendo da aplicação do produto [3].

Devido a esses aspectos, a principal contribuição técnica do presente trabalho é avaliar o processo contínuo de obtenção de níquel e cobalto a partir de um sistema de colunas. Aliado à técnica de troca iônica por resinas quelantes, o processo de pré-redução foi utilizado antes da alimentação das colunas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. SETOR MINERAL

A produção das substâncias da classe dos metais representa 76% do valor total da produção mineral brasileira. Dessas substâncias, 98,5% dela são compostas por oito metais: alumínio, cobre, estanho, ferro, manganês, nióbio, níquel e ouro. O destaque é para o ferro, que representa 68% do total. A Figura 1 apresenta a distribuição de metais e minerais nas exportações brasileiras no primeiro semestre de 2017 [38].

De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), o IPM (Índice de Produção Mineral) diminuiu de 3,7% no primeiro semestre de 2016, em comparação ao ano anterior. Esse índice mede a variação na quantidade de produção mineral no Brasil. Entre as causas dessa retração, está a diminuição da produção, ocasionada pela queda no preço do minério de ferro no mercado global. Já no primeiro semestre de 2017, houve um aumento de 5,5%, influenciado principalmente por aumentos na produção do minério de ferro, cobre, fosfato, manganês, nióbio e cromo, apesar da queda na produção de níquel, carvão mineral, grafite e amianto [38–40].

Figura 1: Exportações das substâncias metálicas e minerais no 1º semestre/2017

[40]

A Figura 2 apresenta a evolução das exportações e importações de bens minerais, em bilhões de dólares. Entre o segundo semestre de 2014 e o primeiro semestre de 2016, houve uma queda nas exportações de bens minerais, de US\$16,08 bilhões para US\$9,95 bilhões. No caso das importações, a queda foi de US\$3,96 bilhões para US\$2,55 bilhões. A queda no preço médio do minério de ferro fez com que sua participação nas exportações diminuísse de 60,3%, em 2015, para 55,3% em 2016 [40].

Todavia, entre o segundo semestre de 2016 e o primeiro semestre de 2017, houve um aumento de 48,8% nas exportações e 46,8% nas importações. Os valores de exportação atingiram US\$14,79 bilhões, enquanto as importações atingiram US\$3,75 bilhões. O saldo comercial aumentou em 66,1%. O aumento no preço do minério de ferro em 76,1% foi o principal responsável pelo aumento na balança comercial mineral [38]. Os principais destinos de exportação são China, Canadá, E.U.A., Japão e Países Baixos [39].

Figura 2: Evolução na comercialização de bens minerais entre 2º semestre/2014 e 2º semestre/2017 [41]

Em 2015, a produção mineral brasileira foi de 26 bilhões de dólares e, para o ano de 2016, foi de 24 bilhões de dólares. Para o ano de 2017 (Figura 3), a estimativa era de 25 bilhões de dólares, devido à queda do preço médio do minério de ferro e à

crise econômica brasileira. Um dos metais cuja produção vem aumento é o níquel, devido à suas diversas aplicações [42–45].

Figura 3: Produção mineral brasileira entre 1994 e 2017 (previsão) [43,45]

2.2. APLICAÇÕES DO NÍQUEL

As aplicações do níquel se expandiram ao longo dos anos, e estão correlacionadas ao desenvolvimento econômico. O níquel é um metal versátil a partir do qual é possível obter ligas metálicas para diversas aplicações. Isto se deve pelas propriedades de resistência à corrosão, ponto de fusão, à ductilidade, à maleabilidade e magnetismo [3,46].

Na Figura 4 é apresentada a distribuição das aplicações do níquel, usado principalmente na fabricação de aços inoxidáveis (68%) pela indústria aeroespacial, em equipamentos para preparação de alimentos, em aparelhos médicos, em revestimentos para tubos e válvulas industriais. É usado também em baterias (cátodos NCM – NiCoMnO – e NCA – NiCoAlO –, íons de lítio, NiCd e Nihidretos, por exemplo) e na indústria de construção [2,47].

Figura 4: Aplicações de níquel [47]

Em seguida aparecem as ligas não-ferrosas (16%), das quais a mais comum é a cuproníquel, composta por níquel, cobre e manganês, utilizada na fabricação de moedas, em aplicações marinhas e em plantas de dessalinização, devido à sua resistência à corrosão. A liga de níquel-titânio tem usos específicos, devido à sua capacidade de voltar à forma original sem sofrer deformação plástica sob tensão. O níquel também é usado na fabricação de baterias de níquel-cádmio; na fabricação de catalisadores; na eletrodeposição; em superligas; em cerâmicos, e na fabricação de moedas e de produtos químicos [46,48].

Tendo em vista suas numerosas aplicações, a demanda pelo metal cresceu a uma taxa anual de 2,3% entre os anos 1990 e 2010. Desde então, impulsionado pela economia chinesa, houve um crescimento de 5% ao ano entre os anos de 2010 e 2015. Ressalte-se que, atualmente, a China é o principal consumidor mundial de níquel – 52% –, enquanto na década anterior era responsável por apenas 18% [47].

2.3. RESERVAS E PRODUÇÃO DE NÍQUEL NO MUNDO E NO BRASIL

O níquel pode ser encontrado majoritariamente em dois tipos de reservas: sulfetadas e lateríticas. As reservas sulfetadas são derivadas de processos vulcânicos, sendo possível encontrar nelas outros tipos de metais, tais como cobre e cobalto. Metais preciosos como ouro, platina e paládio também podem ser encontrados. Por sua vez, as reservas lateríticas ocorrem em abundância na superfície, em climas tropicais próximos à linha do Equador e em regiões áridas do centro da Austrália e Sudeste da África (Figura 5) [49,50].

As reservas lateríticas são responsáveis por 60% dos depósitos e 40% da produção mundial de níquel. Essa proporção se deve à complexidade nos processos de extração do metal de reservas lateríticas frente às sulfetadas. Reservas lateríticas requerem tratamentos mais complexos e onerosos do que as sulfetadas, tornando o níquel extraído dessas reservas mais caro. Em parte, isso ocorre porque o minério laterítico não pode ser concentrado antes do processamento. A distribuição do níquel pelas partículas do minério torna o processo de concentração por flotação ou separação gravimétrica economicamente inviável. Apesar desse empecilho, estima-se que o aumento na produção de níquel a partir do minério laterítico será necessário para atender à demanda, devido à diminuição da produção a partir de minérios sulfetados [2,10,49].

Figura 5: Distribuição das reservas de níquel ao redor do mundo [46]

A Tabela 1 apresenta a produção de níquel nos anos de 2016 e 2017, e a estimativa das reservas de cada país. No total, no ano de 2016 houve uma produção de 2,09 milhões de toneladas de níquel. O Brasil foi responsável por uma produção de 160 mil toneladas. Para o ano de 2017, a produção brasileira pode ter chegado a 140 mil toneladas. O total de reservas no mundo é de 74 milhões de toneladas, sendo o Brasil responsável por 16% [1].

Tabela 1: Produção mundial dos principais países produtores de níquel e as reservas disponíveis [1]

Países	Produção nas minas (ton.)		Reservas (estimativa) (ton.)
	2016	2017 (estimativa)	
E.U.A.	24.100	23.000	130.000
Austrália	204.000	190.000	19.000.000
Brasil	160.000	140.000	12.000.000
Canadá	236.000	210.000	2.700.000
China	98.000	98.000	2.900.000
Colômbia	41.600	49.000	1.100.000
Cuba	51.600	51.000	5.500.000
Guatemala	54.000	68.000	1.800.000
Indonésia	199.000	400.000	4.500.000
Madagascar	49.000	45.000	1.600.000
Nova Caledônia	207.000	210.000	-
Filipinas	347.000	230.000	4.800.000
Rússia	222.000	180.000	7.600.000
África do Sul	49.000	49.000	3.700.000
Outros Países	150.000	150.000	6.500.000
Total mundial	2.090.000	2.100.000	74.000.000

A disponibilidade de reservas de minérios ao redor do mundo muda ano após ano, não somente devido à extração do minério, mas também pela descoberta de novas reservas. Avanços tecnológicos possibilitam que a extração de níquel ocorra por meio de alternativas até então inviáveis [5].

2.3.1. Composição das reservas lateríticas

Apesar do aumento da exploração de níquel, a sua produtividade vem caindo, ocasionada pela diminuição dos teores dos minérios. Com isso, ocorre aumento no preço do metal, além de maior geração de resíduos e rejeitos. Avanços tecnológicos são necessários para tornar possível a extração de níquel a partir de minérios de

baixos teores. Outra fonte a ser explorada são os resíduos e rejeitos dos processos extrativos [51].

Não obstante as dificuldades, a extração do minério laterítico encontra-se em expansão no cenário global (Figura 6). Esse aumento é ocasionado pelo desenvolvimento tecnológico, pela maior disponibilidade das reservas lateríticas e devido ao esgotamento das reservas sulfetadas [2,52].

Figura 6: Produção de níquel a partir de minério laterítico *versus* sulfetado [2]

Além da presença majoritária entre as fontes de níquel, as reservas lateríticas estão presentes próximas a superfície, o que possibilita a mineração a céu aberto. Outro ponto importante é a presença de cobalto nessas reservas. O cobalto não tem minério próprio, sendo sempre encontrado em minérios de níquel ou minérios de cobre. Entre as aplicações do cobalto, observa-se um interesse cada vez maior nas baterias em carros elétricos [3,10].

A Figura 7 apresenta a composição dos metais presentes no minério de níquel laterítico, a qual varia para regiões de clima seco, como Austrália; e regiões de clima úmido, como a Indonésia. Os processos extrativos diferem de acordo com a camada da qual os metais serão extraídos, devido às diferenças de composição entre elas.

A reserva laterítica pode ser dividida em três camadas. A primeira é a camada limonítica (0,8-1,5% Ni); a segunda é a camada intermediária/transição (1,5-4% Ni), e a terceira é a saprolítica (1,8-3% Ni). Como é possível observar, o ferro está presente em concentrações de 40-50% na camada limonítica. Em camadas inferiores, essa concentração diminui para 10-25% na camada saprolítica. No caso da camada limonítica, a concentração de ferro pode prejudicar processos extrativos [18,53].

Figura 7: Características das reservas lateríticas e estimativa das concentrações de metais nelas contidas [18]

A presença do ferro na camada limonítica deve ser levada em conta nos estudos para escolher o melhor processo de extração a ser utilizado, já que pode tornar o processo inviável, tanto técnica quanto economicamente. Estudos são realizados para que etapas do processos superem esse desafio [19,54]

2.4. PROCESSOS DE EXTRAÇÃO

A escolha do melhor processo extrativo a partir das reservas lateríticas vai depender da camada da qual ocorrerá a extração, como é apresentado na Figura 7. Para a camada limonítica, o processo hidrometalúrgico de extração mais comum é a lixiviação ácida em alta pressão (HPAL, do inglês *High Pressure Acid Leaching*); para a camada intermediária e para a camada saprolítica utiliza-se o processo extrativo pirometalúrgico por meio de fornos elétricos e rotativos (RKEF, do inglês *Rotary Kiln Electric Furnaces*). Já o processo Caron, com etapas piro e hidrometalúrgica, pode ser aplicado em parte para a camada limonítica e para a transição [2,46,53].

A Figura 8 apresenta fluxogramas simplificados dos processos utilizados para a extração de níquel a partir de reservas lateríticas. Os processos Caron e HPAL extraem tanto o níquel quanto o cobalto. No caso do processo RKEF, o produto obtido é uma liga ferro-níquel (*matte*), contendo cerca de 30% de níquel e 70% de ferro, sendo esta liga utilizada na fabricação de ligas metálicas [3,53].

Figura 8: Fluxograma dos processos extrativos utilizados para extração de níquel laterítico [10,53]

a) Processo HPAL

O processo HPAL é realizado a partir da lixiviação ácida sob pressão em autoclaves de titânio. A temperatura utilizada varia entre 245 e 270°C, a uma pressão de 40bar, e o ácido sulfúrico é o agente lixiviante. Após a lixiviação em autoclaves, a solução é encaminhada para a decantação em contracorrente, seguida por neutralização para separação dos sólidos e do líquido. O sólido é considerado resíduo e encaminhado para tratamento/armazenamento. Após a etapa de neutralização, tem-se a etapa de purificação, na qual o níquel e o cobalto podem ser retirados da solução por várias técnicas, entre elas a troca iônica e a extração por solventes. Nessa etapa,

há perda de níquel e cobalto, que podem ser arrastados por outros metais. Por fim, a solução contendo níquel e cobalto segue para a etapa de recuperação, com adição de sulfeto de hidrogênio gasoso, obtendo estes metais com pureza de até 99,9% [3,53,55].

b) Processo Caron

O processo Caron tem por objetivos a obtenção de níquel e cobalto a partir da redução seletiva. Após a secagem do minério, ocorre a redução seletiva do níquel, junto com o ferro e o cobalto, para níquel metálico. A redução é realizada em contracorrente, a 700°C, em calcinadores. Na etapa subsequente, níquel e cobalto metálico, além de ferro, são extraídos com a utilização de uma corrente de solução amoniacal. Após essa etapa, há uma saída de resíduos não lixiviados. Uma desvantagem desse processo é o uso de energia para a secagem e o uso de reagentes para a lixiviação com solução amoniacal. Além disso, na última etapa de purificação e recuperação, há menor quantidade de níquel e cobalto recuperados frente ao processo HPAL. O níquel, para esse processo, entra com teor de 1,4%; e pode sair com concentração de 90% [3,53,56].

c) Processo RKEF

No processo RKEF, o *matte* é obtido para utilização em aços inoxidáveis e outras ligas ferrosas [3]. O minério é seco a 800°C, calcinado em fornos rotativos e fundido em fornos elétricos na presença de carbono, podendo ou não sofrer processo de redução. Na etapa de fundição em fornos elétricos, há saída de escória (óxido de silício, de magnésio e de ferro, além de uma quantidade de níquel entre 0,1% e 0,2%, a 1550°C). O FeNi sai desses fornos a 1450°C, e passa pela etapa de refino, para remoção de enxofre, fósforo, carbono, sílica e oxigênio [3,53].

Um dos problemas desse processo é o consumo energético, uma vez que é necessário remover toda a água do processo e calcinar todo o material primeiro, e posteriormente fundi-lo a 1600°C. Além do consumo de combustíveis, há também o consumo de energia elétrica [53].

2.5. TÉCNICAS HIDROMETALÚRGICAS DE PURIFICAÇÃO

Processos como HPAL e Processo Caron que utilizam processos de lixiviação e apresentam concentrações elevadas de contaminantes, como é o caso do ferro, elevam os custos em etapas de purificação [18,53].

De acordo com Crundwell *et.al.* (2011), o uso do processo HPAL com a utilização de ácido sulfúrico é justificado pela dissolução eficiente de goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) em altas temperaturas e também devido à baixa concentração de óxido de magnésio (MgO) [3]. Dependendo da composição do minério, lixiviação à pressão atmosférica também pode ser utilizada (*Acid Leaching* – AL) [10,57,58].

Após a etapa de lixiviação, a solução obtida (licor) segue para a etapa de decantação para separação entre sólido (resíduo) e líquido, conforme apresentado no fluxograma da Figura 8. Após esta etapa, o licor sulfúrico segue para a etapa de purificação. Entre as técnicas de purificação disponíveis, destacam-se: precipitação, troca iônica e extração por solventes [3,12,59,60].

2.5.1. Precipitação

Entre as técnicas de precipitação, as mais utilizadas para purificação são as obtidas por sulfeto (H_2S) e por hidróxidos (OH^-) [3,55]. O processo de precipitação por sulfeto ocorre conforme apresentado na Equação 1: o sulfeto reage com o metal para, então, haver a formação do precipitado. Contudo, a precipitação depende da variável pH e da concentração de sulfeto na solução, conforme apresentado no diagrama da Figura 9. O ferro, contaminante comum presente no lixiviado de níquel laterítico, precipita em uma faixa de pH muito próxima à de níquel e cobalto (entre pH 2 e 4) [60].

Figura 9: Efeito do pH na precipitação por sulfetos [60]

A mina *Murrin*, a maior mina de níquel-cobalto em atividade, que se encontra na Austrália, utiliza precipitação por sulfeto para remover impurezas como manganês, magnésio e cálcio da solução contendo níquel, cobalto e cobre [61,62].

Mbedzi *et.al.* (2017) estudaram a etapa de purificação a partir de uma solução sintética utilizando sulfeto de hidrogênio após a lixiviação sulfúrica do minério laterítico. Neste trabalho, a concentração de ferro presente foi de 35g.L^{-1} ; e para níquel e cobalto foi de $4,5\text{g.L}^{-1}$ e $0,35\text{g.L}^{-1}$, respectivamente. Analisando o efeito do pH no processo de precipitação, 99% do ferro precipitou em pH 2,0 com coprecipitação de níquel e cobalto (0,5%). Experimentos em pH entre 2,5 e 3,5 favoreceram também a precipitação de 99% de alumínio e cromo, além da perda de 3% de níquel e cobalto [54].

No caso da precipitação por hidróxidos (Equação 2), hidróxidos de sódio e potássio podem ser utilizados. A Figura 10 apresenta o efeito do pH na precipitação por hidróxido. O ferro na forma de íon férrico (Fe(III)) precipita a partir de pH 2,0,

enquanto que o íon ferroso (Fe(II)) precipita em pH 8,0. Alumínio, outro contaminante presente no lixiviado de níquel laterítico, precipita em pH 4,0.

Equação 2

Figura 10: Efeito do pH na precipitação por hidróxidos [60]

A coprecipitação de níquel, cobre e cobalto ocorre na remoção do ferro do lixiviado de níquel laterítico [54]. Jimenez *et.al.* (2016) estudaram o uso da técnica de precipitação por hidróxidos para remover o ferro do lixiviado de níquel laterítico. Para solução com presença do íon férrico, 100% do ferro precipitou em pH 3,0, assim como 60% do cobalto e cerca de 18% do cobre. Todavia, entre pH 2,0 e 3,5, para solução com presença do íon ferroso, a coprecipitação de cobre e cobalto ficou abaixo de 10% [63].

2.5.2. Troca iônica

No caso do processo de troca iônica com utilização de resinas poliméricas, a reação é definida como a troca entre os íons presentes na fase aquosa e os íons existentes no grupo funcional da resina (fase sólida), a qual deve ser insolúvel no meio. A Equação 3 apresenta a reação reversível entre a fase sólida e a fase líquida para resinas catiônicas. O cátion B^+ presente na solução é adsorvido pela resina, trocando de lugar com o cátion A^+ presente no grupo funcional. O grupo aniônico R^- representa o trocador iônico [64].

Essa reação é aplicável tanto para resinas catiônicas quanto para resinas aniônicas, alterando-se apenas a natureza do íon a ser trocado. Os trocadores iônicos podem ser naturais ou sintéticos, sendo as resinas de troca iônica sintéticas os trocadores mais comercializados [11,65].

As resinas de troca iônica são hidrocarbonetos altamente polimerizados, com ligações cruzadas e grupos ionizados. As resinas catiônicas podem ser fabricadas à base de copolímeros de divinilbenzeno-estireno, seguido por tratamento químico, como sulfonação, para síntese de resinas catiônicas fortes (grupo funcional $-\text{SO}_3\text{H}$), ou clorometilação e aminação, para obtenção de resina aniônica forte. O grau de cruzamento é controlado pela taxa de divinilbenzeno adicionado ao copolímero, o que influencia no comportamento mecânico e químico da resina [13,64–66].

A Figura 11 apresenta um exemplo da síntese de uma resina com grupo funcional iminodiacetato a partir do copolímero divinilbenzeno-estireno.

Figura 11: Exemplo de síntese de resina quelante com grupo funcional iminodiacetato [67]

As resinas quelantes são consideradas um subgrupo das resinas de troca iônica. Nesse caso, os íons presentes na solução reagem com o grupo funcional por meio de interações coordenadas ou eletroestáticas [65].

Esses complexos de coordenação consistem em um átomo ou íon central (centro de coordenação) circundado por uma matriz de moléculas ou íon (ligantes ou agentes complexantes) que possuem átomos doadores. Normalmente, o átomo central está ligado a vários ligantes, que podem ser iguais ou diferentes, e a quantidade de átomos doadores desses ligantes é chamada de número de coordenação [68,69].

O conceito de coordenação está relacionado com o tipo de ligação entre o átomo central e os ligantes, que se trata de uma ligação covalente coordenada. Quelato é o nome dado à reação que ocorre nas resinas quelantes [68,69].

Os átomos de coordenação utilizados na síntese de resinas quelantes são o nitrogênio (N), o oxigênio (O), o fósforo (P) e o enxofre (S), na forma de grupos funcionais, como fosfórico, aminofosfórico e iminodiacetato. A estabilidade dos quelatos formados com os metais depende diretamente do pH do meio [65,70].

As resinas quelantes contêm um ou mais doadores de elétrons (base de Lewis) e formam ligações entre metais receptores de elétrons. A vantagem no uso dessas resinas é a seletividade que a resina quelante tem por alguns metais. Essa característica faz com que resinas quelantes sejam aplicadas para a recuperação de um metal específico em uma solução contendo diversos metais [13,14,16,25,65].

A Figura 12 apresenta a formação de quelatos entre um metal de carga +2 e a resina quelante com grupo funcional iminodiacetato. O átomo central $M(II)$ forma ligações tridentadas entre os átomos de oxigênio do ácido carboxílico e o átomo de nitrogênio [15]. De forma geral, dependendo do número de ligações coordenadas que podem ser formadas, o ligante pode ser considerado monodentado, bidentado, tridentado ou polidentado [71].

Figura 12: Reação de quelação entre o grupo funcional iminodiacetato e o metal M^{+2} presente na solução [72]

Cada resina quelante tem sua ordem de seletividade. No caso de resinas de grupo funcional iminodiacetato, a ordem de seletividade teórica é $Fe(III) > Cu > Ni > Zn > Fe > Mn > Mg$ [73]. Já nas resinas de grupo funcional bis-picolilamina, a ordem de seletividade é $Cu > Ni > Fe(III) > Co > Mn > K > Ca > Na > Mg > Al$ [14,27].

A estabilidade do grupo funcional está relacionada ao pH da solução. A Figura 13 apresenta a estabilidade do grupo funcional iminodiacetato em função do pH. Em pH inferior a 2,21, como apresentado na figura, os íons H^+ competem com os cátions metálicos pelo grupo funcional. Isso ocorre devido à protonação do grupo funcional e da concentração elevada dos íons H^+ em solução. Com o aumento do pH, a

concentração de H^+ no meio diminui, assim como a competição entre estes íons com cátions presentes na solução pelo grupo funcional da resina [73].

Com o aumento do pH, ocorre também a desprotonação do grupo funcional, o que aumenta o número de sítios da resina disponíveis e possibilitando a adsorção de metais pela resina quelante. Em pH 7,41, os ácidos carboxílicos do grupo funcional estão desprotonados, o que aumenta ainda mais a eficiência da adsorção de metais.

Entretanto, como é possível verificar no diagrama da Figura 10, metais como ferro e alumínio precipitam a partir de pH 2 e 4, respectivamente. Entre pH 6 e 9, a precipitação é o mecanismo predominante na remoção dos metais em soluções [15,73,74]. O estudo do efeito do pH no processo de troca iônica vai depender, portanto, da composição da solução.

Figura 13: Efeito do pH no grupo funcional iminodiacetato [15]

A temperatura pode aumentar ou diminuir a eficiência no processo de troca iônica, devido à entropia do sistema [36,74,75]. A partir do coeficiente de distribuição, é possível verificar se o aumento da temperatura aumenta a eficiência da reação de troca iônica. O coeficiente de distribuição é definido como a razão entre os metais presentes na resina e a concentração de metais na solução. Valores elevados de coeficiente de distribuição são desejados, pois indicam que a resina está adsorvendo mais metais [65,74,76].

A Equação 4 apresenta o cálculo da energia livre de Gibbs (J), para uma dada temperatura (K), com a utilização da constante de gases ideais R ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$). Para valores negativos de energia livre, a reação é espontânea e favorável. A Equação 5 apresenta a relação de energia livre de Gibbs (ΔG^0), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS), em que, para valores de ΔH positivos, a reação é endotérmica; e, para valores negativos, exotérmica.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \cdot \ln K_d \quad \text{Equação 4 [65]}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Equação 5 [76]}$$

Pode-se aplicar o processo de troca iônica de dois modos: operação em batelada (*batch*) e operação em sistema contínuo (colunas). O processo em batelada ocorre em um tanque com agitação. Como o equilíbrio é atingido mais rapidamente, nem sempre a capacidade total da resina é utilizada. Apesar disso, o estudo em batelada é importante para determinar alguns parâmetros de processo, como o pH, a temperatura e o coeficiente de distribuição (k_d) da resina, além de estudos cinéticos [13,65].

A operação em coluna de leito fixo é o processo mais utilizado na indústria. Entre suas vantagens, está a obtenção de um número maior de equilíbrios consecutivos. A solução percolada pela coluna está sempre encontrando novos pontos de troca a serem realizados em cada centímetro de sua extensão. Na medida em que a solução vai percolando a coluna de troca iônica, vai encontrando resina que ainda não teve contato com a solução [13].

A Figura 14 esquematiza como é o processo de troca iônica em colunas. Uma corrente de alimentação/carregamento pode entrar na coluna de duas formas: por cima (*up flow*) ou por baixo (*down flow*). A Parte I representa as resinas que já estão saturadas, que não realizam mais trocas. A Parte II é a zona de troca, na qual está ocorrendo a troca de íons entre a solução e a resina. A Parte III representa a região em que ainda não houve a troca (pontos novos de troca).

Figura 14: Esquema para troca iônica em coluna (Adap. de [65])

O processo de troca iônica em coluna, como apresentado na Figura 15, ocorre em três etapas: carregamento/alimentação, eluição e regeneração. Na etapa de alimentação, a solução a ser tratada é carregada na coluna em que ocorre a reação de troca, sendo a solução de saída da coluna com concentração de metais inferior à concentração da solução de entrada [13,71].

Enquanto na etapa de alimentação se deseja carregar a resina com íons, na etapa de eluição o objetivo é o oposto. Um ácido ou uma base (caso a resina seja catiônica ou aniônica, respectivamente) é usada para que ocorra o processo inverso. No caso do uso de ácido, o cátion H^+ substitui o cátion adsorvido no grupo funcional da resina. Na etapa de eluição, pretende-se também que haja uma eluição seletiva, isto é, que seja removido da resina o metal de interesse com pouca ou nenhuma contaminação. A última etapa, de regeneração, retira todos os metais que a resina adsorveu, substituindo-os por íons de ligação menos seletivos. Dessa forma, a resina está pronta para a nova etapa de carregamento [64,65].

Figura 15: Processo de troca iônica em coluna [65]

Outra forma de aumentar a eficiência do processo é utilizar colunas em série (multicolunas), em que a saída de uma coluna é conectada à entrada da coluna seguinte, podendo aumentar a eficiência da adsorção do metal ou, então, recuperar metais, se isso não tiver ocorrido na primeira coluna. Uma das desvantagens do processo em coluna, porém, são os altos custos de equipamentos. Outro

inconveniente é que não deve ser utilizado com a presença de sólidos, sendo então necessárias etapas de filtração anterior à alimentação da coluna [13,64,65].

Littlejohn e Vaughan (2013) estudaram o uso da técnica de troca iônica como etapa de purificação para obtenção de níquel e cobalto. Apesar da eficiência de 90% na obtenção desses metais, o íon férrico foi a principal impureza adsorvida pela resina no processo [19].

Rudnicki *et.al.* (2014) estudaram duas resinas quelantes com grupo funcional iminodiacetato. Na solução estudada, havia níquel, cobre e zinco. Os autores analisaram a influência do tempo de contato e do pH nos ensaios em batelada e observaram um aumento na porcentagem de íons de cobre de 60%, em pH 1,0, para 99%, em pH 7,0. Os ensaios em coluna foram realizados a fim de determinar a capacidade total de troca das resinas quelantes. Foi possível observar que as resinas tiveram maior seletividade para o cobre, seguido pelo zinco e pelo níquel [73].

Page *et.al.* (2017) estudaram a seletividade de uma resina com grupo funcional iminodiacetato para elementos do grupo terras-raras com presença de contaminantes. Os elementos terras-raras estudados foram lantânio, samário, tório e hólmio, assim como os contaminantes ferro, alumínio, sódio e cálcio. Outros grupos funcionais foram estudados: aminofosfônico e mistura sulfônico/fosfônico. Nesse estudo, os autores determinaram que o grupo iminodiacetato apresentou desempenho superior ao dos outros grupos funcionais. A seguinte ordem de seletividade foi estabelecida: tório $\approx$ ferro $\gg$ terras-raras $\approx$ alumínio. Além disso, a resina com grupo funcional iminodiacetato apresentou maior seletividade para as terras-raras do que para sódio e cálcio [70].

Em outro estudo com utilização de resina quelante com grupo funcional iminodiacetato, foi analisada a seletividade de uma solução contendo cádmio, cobre e chumbo. A competitividade entre os cátions pelo grupo funcional foi avaliada e a influência do pH, da temperatura, e da concentração dos metais foi estudada. A seletividade foi maior para cobre, seguida pelo chumbo e pelo cádmio. Em soluções multielementares, houve menor adsorção dos metais do que em soluções monoelementares, devido à competitividade entre os cátions [77].

Mendes e Martins (2004) estudaram diferentes resinas com grupo funcional iminodiacetato a partir de um lixiviado de níquel laterítico. As resinas apresentaram

maior seletividade para o cobre; e a seletividade para o níquel pode ser aumentada com a otimização de parâmetros como pH e tempo [14].

Em outro estudo, foi avaliado o uso de uma resina com grupo funcional iminodiacetato para a recuperação de metais a partir de um lixiviado da mineração de níquel. A resina estudada apresentou maior seletividade para o níquel, com recuperação de 99%. Além disso, foi possível recuperar 98,5% de cobalto por coextração, que podem ser separados durante a etapa de eluição [78].

Kuz'min e Kuz'min (2014) estudaram a resina quelante Purolite S930 de grupo funcional iminodiacetato para adsorção de níquel e cobre a partir de um minério de baixo teor de níquel, no qual foi possível remover 99% de cobre, níquel e cobalto em testes preliminares realizados em batelada [26].

Lin e Juang (2007) estudaram a seletividade em uma solução contendo cobre e zinco em duas resinas de grupo funcional iminodiacetato, a resina Amberlite IRC 748 e a Chelex 100; com análise de três modelos cinéticos distintos. Entre as resinas estudadas, a adsorção de metais foi maior para resina Amberlite IRC 748 [29]. Dessa forma, nota-se que cada resina tem um comportamento diferente para condições semelhantes, apesar de terem o mesmo grupo funcional.

Zainol e Nicol (2009) estudaram cinco resinas com mesmo grupo funcional (iminodiacetato) para recuperação de níquel e cobalto a partir de um lixiviado de níquel. No estudo, as cinco resinas estudadas tiveram comportamento diferente, particularmente na cinética da troca iônica, devido às diferenças na síntese de cada resina quelante. Houve, conseqüentemente, variações na matriz polimérica, no grau de cruzamento, na densidade funcional dos grupos, na proporção do grupo funcional e no tamanho da partícula. A resina Lewatit TP 207 MonoPlus apresentou resultados superiores às outras resinas estudadas, em termos de capacidade de adsorção de níquel e também na cinética de adsorção [28].

2.5.3. Extração por solventes

Outra técnica envolvendo troca de íons é a extração por solventes. Enquanto resinas de troca iônica envolvem uma separação sólido/líquido, a extração por solventes é uma separação líquido/líquido entre duas fases imiscíveis: um solvente

orgânico e a solução a ser tratada. A fase orgânica é composta pelo extratante dissolvido em um diluente. A reação representada pela Equação 3 também pode ser utilizada para representar a reação de troca de íons por meio da técnica de extração por solventes. Entre os fatores que influenciam o processo de extração por solventes estão o pH, a temperatura, a concentração do extratante e do diluente, a relação fase aquosa/fase orgânica e a agitação entre as fases [30,79].

Essa técnica é amplamente utilizada na separação de níquel e cobalto. O extratante utilizado é o Cyanex 272 com grupo funcional bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfínico. A Figura 16 apresenta o grupo funcional do Cyanex 272 [3,30,79–81].

Na fase orgânica, além do extratante, o diluente é utilizado para diminuir a viscosidade da fase orgânica (por exemplo: querosene, ShellSol 2046). Em alguns casos, utiliza-se um modificador para melhorar as propriedades físicas do sistema (por exemplo: TBP) [80,82,83].

Figura 16: Grupo funcional do extratante Cyanex 272 [80]

Mubarok e Hanif (2016) estudaram o uso da extração por solventes de uma solução obtida na lixiviação de minério laterítico. Nesse estudo, a lixiviação foi feita com ácido nítrico. Na solução estudada, havia 1,02g.L⁻¹ de níquel e 0,12g.L⁻¹ de cobalto. Na fase orgânica, havia 20% de Cyanex em querosene e 5% de tributilfosfato (TBP). O efeito da relação sólido líquido, pH e temperatura foram estudados. A separação do cobalto foi de 100% em pH 5,0, relação aquoso orgânico 1/1 e 25°C. Acima de pH 5,00, observou-se um aumento na extração de níquel. Todo níquel e cobalto foram para fase orgânica em pH 6,00 [84].

A Figura 17 apresenta o efeito do pH na seletividade do Cyanex 272. Para solução em meio sulfúrico (Figura 17a) a extração de cobalto chega a seu ponto máximo em pH 5, enquanto a extração de níquel começa a partir de pH 6. Para solução em meio clorídrico (Figura 17b), a partir de pH 4 a extração de níquel se inicia, convergindo com pH em que há máxima extração de cobalto [81].

Figura 17: Efeito do pH na extração de metais com a utilização de Cyanex 272 para (a) soluções de sulfato e (b) soluções de cloretos [81]

Park e Mohapatra (2006) estudaram uma solução em meio sulfúrico com teor de níquel de $16,78\text{g.L}^{-1}$ e $1,78\text{g.L}^{-1}$ de cobalto. Resultados desse estudo apontam que o aumento da concentração de Cyanex 272 na solução levou a um aumento da extração de cobalto, que atingiu 99% em pH 6. Nesse caso, a concentração de Cyanex 272 foi de $0,30\text{mol.L}^{-1}$ de Cyanex 272 e relação fase aquosa/orgânica 1,5:1 [85].

2.6. REDUÇÃO QUÍMICA DO FERRO UTILIZANDO AGENTES REDUTORES

O principal problema encontrado no processo extrativo de níquel laterítico na camada limonítica é a elevada concentração de ferro (40%-50%). Essa concentração é considerada elevada, se comparada com as camadas inferiores, conforme apresentado na Figura 7 [18,32].

No processo hidrometalúrgico, utiliza-se ácido na etapa de lixiviação. Na etapa de purificação, a presença de íons H^+ interfere no uso da técnica de troca, pois, em meio ácido, a concentração desses íons é elevada. Assim, quanto menor o pH da solução, maior a competição entre íons H^+ e os cátions metálicos pelos grupos funcionais.

Uma alternativa para diminuir essa competição seria aumentar o pH, o que diminui a concentração de íons H^+ . Entretanto, a partir de pH 2,0, o ferro começa a precipitar. Na presença de outros metais, como é o caso lixiviado de níquel laterítico, cobre e cobalto coprecipitam com o ferro, conforme discutido na seção 2.5.1.

Contudo, caso o ferro presente na solução esteja na forma de Fe(II) – íon ferroso –, sua precipitação ocorre em pH 7,00. Essa diferença foi verificada por Jimenez Correa *et.al.* (2016). Nesse estudo, duas soluções sintéticas foram preparadas para simular o lixiviado de níquel laterítico. Para solução preparada com íon ferroso, a precipitação do ferro foi de 20% em pH 4,5. A partir de pH 4,0, o alumínio se precipitou e foi observada a coprecipitação [63].

Conforme apontado por esse estudo, a redução do íon férrico para íon ferroso pode ser uma solução. A rocha caulim tem como principal contaminante o ferro, presente tanto na forma de óxido (Fe_2O_3) quanto na forma de hidróxido (Fe(OH)_3). Essa contaminação interfere no grau de alvura na fabricação de papel e celulose. Para remoção do ferro, o íon é reduzido de +3 para +2 pelo processo de redução química,

no qual é utilizado o ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) como agente redutor. Dessa forma, o ferro fica solúvel e é removido do minério [20,86–88]. A reação de redução do Fe(III) por meio da utilização de ditionito de sódio é apresentada na Equação 6 de forma simplificada:

O pH da solução em que o ditionito de sódio é adicionado deve ser analisado. Em meio ácido, o ditionito de sódio pode se decompor, formando enxofre elementar e sulfeto de hidrogênio (Equação 7 e Equação 8) [20,89]. Em pH entre 5 e 7, o ditionito de sódio pode se decompor em tiosulfato de sódio e bissulfito de sódio (Equação 9) [89–92].

No caso do minério caulim, o processo de redução ocorre principalmente entre Fe_2O_3 e o ditionito de sódio, e o produto dessa reação é o ânion SO_4^{-2} [20]. O pH da solução, portanto, depende diretamente de sua composição [93–97].

No uso desse processo em minérios caulim, a velocidade de agitação é de 90rpm, para que o caulim permaneça suspenso e para evitar a ação do oxigênio como agente oxidante [20]. Em alguns casos, o ditionito de sódio pode ser utilizado como inibidor de oxigênio para reações químicas [94,98–101]. A temperatura também influencia no processo de redução: com o aumento da temperatura, pode ocorrer a decomposição do agente redutor [89,99].

Da Silva et.al. (2011) utilizaram ditionito de sódio para reduzir o ferro em três amostras de minério caulim entre pH 3,0 e 4,5. Para as três amostras estudadas, foi possível reduzir o ferro a ponto de aumentar a alvura do caulim [20].

Uma outra opção seria o uso do sulfito de sódio (Na_2SO_3), estudado como agente redutor na lixiviação do minério de níquel laterítico com ácido sulfúrico. A extração de níquel aumentou de 40% para 60% com o uso do sulfito de sódio [22]. A reação de redução é apresentada na Equação 10, na qual se mostra que, com a dissolução da goethita, aumenta-se a extração do níquel.

O uso de agentes redutores aliados ao uso de resinas quelantes para a recuperação de metais ainda não foi explorado. A formação do quelato entre o metal e o grupo funcional está relacionada ao estado de oxidação. No caso do Fe(III), há maior afinidade para formar quelatos em grupos funcionais com presença de oxigênio, como grupos carboxílicos. O Fe(II), por sua vez, tem maior afinidade por átomos de nitrogênio. Esse tipo de estudo pode aumentar a eficiência no processo de troca iônica [36,70,102,103].

3. **OBJETIVOS**

Este trabalho teve por objetivo a recuperação de níquel e cobalto da solução sintética de lixiviado de níquel laterítico com a utilização de resinas quelantes e o processo de pré-redução química do ferro. Para tanto, o trabalho foi dividido nas seguintes etapas:

- Estudar o mecanismo de redução química do íon férrico com a utilização dos agentes redutores ditionito de sódio, metabissulfito de sódio e sulfito de sódio. As variáveis estudadas a partir de solução monoelementar foram pH, potencial redox e temperatura;
- Estudar a redução do ferro em solução multielementar de lixiviado de níquel laterítico;
- Estudar o comportamento da resina quelante Lewatit TP 207 em contato com solução multielementar preparadas com Fe(III), Fe(II) e para solução após processo de pré-redução;
- Estudar as variáveis tempo, pH, e temperatura no processo de troca iônica;
- Avaliar o uso do sulfito de sódio no processo de pré-redução com a utilização de resinas quelantes;
- Estudar o efeito do pH na adsorção de metais pelas resinas Lewatit TP 207 e Lewatit TP 220 em sistema batelada. Soluções com e sem o processo de pré-redução com sulfito de sódio foram estudadas para as duas resinas;
- Estudar a recuperação de níquel e cobalto em sistema contínuo composto por duas colunas de troca iônica;
- Avaliar a remoção de impurezas por precipitação;
- Estudar o efeito do pH e da temperatura na separação do cobalto da solução rica em níquel pela extração por solventes com Cyanex 272.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi dividido em duas etapas. A primeira etapa, realizada na Universidade de São Paulo, consistiu no estudo da redução do ferro e seu efeito na adsorção de metais por resina quelante. Os agentes redutores estudados foram ditionito de sódio (DS) – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ – e metabissulfito de sódio (MS) – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Os parâmetros estudados no processo de redução em solução monoelementar foram pH, tempo e temperatura.

O processo de redução do íon férrico foi analisado também em solução multielementar. Essa solução foi preparada para simular o lixiviado de níquel laterítico, a partir de uma caracterização prévia.

Estudou-se o efeito do processo de redução do íon férrico na adsorção de metais pela resina quelante Lewatit TP 207, de grupo funcional iminodiacetato. Três soluções diferentes foram avaliadas: preparada com Fe(III), com Fe(II) e preparada com Fe(III) após processo de pré-redução, tanto em sistema batelada quanto contínuo.

Nos ensaios em batelada, a solução foi colocada em contato com a resina em frascos erlenmeyer e posta sob agitação constante. As variáveis pH, tempo e temperatura foram estudados.

Nos ensaios em coluna, as soluções foram alimentadas em colunas de vidro preenchidas com resina. Após a etapa de alimentação das três soluções, as resinas foram eluídas com ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1mol.L^{-1} e a concentração de cobre na solução obtida foi comparada com a alimentação.

A segunda etapa foi realizada na *The University of British Columbia*, na qual estudou-se o uso do sulfito de sódio no processo de pré-redução. Nos ensaios de troca iônica em batelada, o efeito do pH foi estudado e soluções sem e com o processo de pré-redução foram comparadas. Duas resinas quelantes foram usadas: Lewatit TP 207, seletiva para cobre; e a Lewatit TP 220, de grupo funcional bis-picolilamina, seletiva para níquel e cobalto.

Ensaio de troca iônica em coluna foram realizados para estudar a seletividade das resinas. A Coluna 1, preenchida com resina TP 207, foi utilizada para

remover o cobre. A Coluna 2, preenchida com TP 220, foi utilizada para recuperação de níquel e cobalto.

Ácido sulfúrico e ácido clorídrico (HCl) foram estudados com eluentes para essas colunas. Após o processo de eluição da Coluna 2, o efeito do pH foi estudado para purificar a solução por precipitação utilizando hidróxido de sódio. Por fim, a separação do cobalto da solução rica em níquel foi realizada através da técnica de extração por solventes com a utilização de Cyanex 272 20% em querosene.

4.1. PROCESSO DE REDUÇÃO DO FERRO

O estudo da redução química do ferro foi realizado com a utilização de ditionito de sódio e metabissulfito de sódio. Soluções dos agentes redutores foram preparadas antes de seus usos. O seu uso direto (na forma de pó) foi testado, contudo, uma reação com liberação de gás ocorreu, possivelmente H_2S . Por isso, preparou-se, primeiramente, a solução de agentes redutores, para depois ser usada.

Soluções de ditionito de sódio e metabissulfito de sódio foram preparadas em água deionizada para evitar a decomposição em meio ácido. Após o preparo, a solução de agente redutor foi adicionada à solução monoelementar de ferro.

A solução monoelementar de ferro foi preparada com sulfato de ferro hidratado ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$) na concentração de $18,7g.L^{-1}$, a mesma encontrada no lixiviado de níquel laterítico.

O fluxograma dos ensaios realizados está apresentado na Figura 18. Os parâmetros estudados foram pH, tempo de reação, potencial redox, velocidade de agitação e temperatura (Tabela 2), com a utilização de solução monoelementar. Os potenciais foram escolhidos a partir de observações termodinâmicas feitas no Diagrama de Pourbaix do Ferro (25°C) (Figura 19).

Figura 18: Fluxograma dos ensaios realizados para estudar a redução química do ferro

Tabela 2: Variáveis estudadas no processo de redução do ferro

VARIÁVEIS	PARÂMETROS
pH	0,5 - 2,50
Tempo de reação	30min – 96 horas
Potencial	840 - 240mV
Velocidade de agitação	0, 90, 150 e 200rpm
Temperatura	25, 35, 45 e 60°C

Figura 19: Diagrama de Pourbaix do sistema Fe-S-H₂O nas condições estudadas, elaborado com o *software* Hydra-Medusa – (s) é composto sólido e (cr) é composto cristalino

Como é possível observar no Diagrama de Pourbaix do sistema Fe-S-H₂O, os compostos apresentados como (s) ou (cr) se apresentam na forma sólida. Em pH acima de 5,0, o ferro se apresenta apenas na forma sólida – Fe₂O₃, FeS₂, FeS e Fe (cr) – faixa na qual não haveria decomposição de ditionito de sódio em sulfeto de hidrogênio. A faixa na qual o ferro se apresenta na forma aquosa, segundo o diagrama, é a de pH inferior a 5,0. Em pH abaixo de 2,0, entre os potenciais 1,0V (1000mV) e 0,35V (350mV), o ferro se apresenta na forma aquosa.

A Equação 11 foi empregada a fim de corrigir o potencial medido para o potencial padrão de hidrogênio, permitindo a comparação com o diagrama de Pourbaix do ferro (Figura 19).

$$E = 240mV + E_{meas.} \quad \text{Equação 11 [12,104]}$$

Os ensaios de redução do ferro foram realizados a partir de 100mL de solução monoelementar com agitação magnética, para facilitar a homogeneização entre solução sintética e o agente redutor. O pH e o potencial foram medidos simultaneamente, e o agente redutor foi adicionado a fim de diminuir o potencial da solução. Os potenciais foram escolhidos a partir de observações termodinâmicas feitas no diagrama de Pourbaix do ferro.

O efeito do pH foi estudado entre 0,5 e 3,5; e os potenciais redox estudados foram entre 840mV e 240mV. O efeito da agitação foi estudado para verificar a ação do oxigênio no meio como agente oxidante. O efeito da temperatura na redução do íon férrico foi estudado entre 25°C e 60°C.

Soluções de ditionito de sódio e metabissulfito de sódio foram preparadas em água deionizada para evitar a decomposição em meio ácido. Após o preparo, a solução de agente redutor foi adicionada à solução monoelementar de ferro. A Figura 20 apresenta de forma ilustrativa como os ensaios de redução foram realizados.

Figura 20: Esquema ilustrativo do ensaio de redução do ferro com a utilização de ditionito de sódio e metabissulfito de sódio

4.1.1. Efeito do potencial e pH

O pH da solução foi ajustado com o uso de soluções de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio, em concentração 2mol.L⁻¹. O preparo das soluções de agentes

redutores para os ensaios iniciais foi em concentração igual a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. O agente redutor foi adicionado à solução de ferro e a solução homogeneizada. Amostras a cada 30min foram coletadas para quantificar a concentração de Fe(III) e Fe(II).

4.1.2. Influência da agitação e concentração de agente redutor

A influência da agitação foi estudada. Os ensaios foram realizados a 25°C em *shaker* orbital Multitron Pro (Infors HT). As velocidades de agitação estudadas foram 90, 150 e 200rpm, utilizando um erlenmeyer 250mL contendo 100mL de solução.

No caso do processo de redução para o minério caulim, a velocidade de agitação foi de 90rpm. Essa velocidade é o suficiente para manter os sólidos suspensos e para que não haja oxidação do ditionito de sódio pelo oxigênio do ar [20]. Cameselle *et.al.* (1995) estudaram o efeito da agitação, entre 100 e 300rpm, no processo biológico de redução do ferro. Não foi verificado, nesse caso, efeito negativo da agitação no processo de redução [105].

Estudos de troca iônica realizados em sistema batelada utilizaram velocidade de agitação entre 100-200rpm [15,74,78,106]. Com isso, a interferência da agitação na redução do íon férrico foi verificada.

Diferentes concentrações ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e 1 mol.L^{-1}) de ditionito de sódio e metabissulfito de sódio foram estudadas. Os ensaios foram realizados com 100mL de solução em erlenmeyer de 250mL, sob agitação, em *shaker* orbital a 25°C , em pH 0,5.

4.1.3. Efeito da temperatura

Os agentes redutores estudados podem se decompor em temperaturas superiores a 25°C [91]. Todavia, para processos de troca iônica, temperaturas superiores a 25°C podem aumentar a eficiência e a seletividade da resina quelante [65]. Morcali *et.al.* (2014) avaliaram o processo de troca iônica para solução contendo cobre e zinco. Entre as temperaturas estudadas, a resina TP 207 adsorveu mais metais a 45°C do que a 25°C [107].

Dessa forma, o efeito das temperaturas de 35°C, 45°C e 60°C foi estudado em frascos erlenmeyer de 250mL, nos quais 100mL de solução foram colocados sob agitação constante.

4.1.4. Ensaio de redução do íon férrico em solução multielementar

Ensaio de redução do íon férrico foi feito a partir de solução multielementar. A solução sintética foi preparada para simular o lixiviado obtido do minério laterítico de níquel. A concentração, em mg.L⁻¹, está apresentada na Tabela 3.

O ensaio foi feito utilizando ditionito de sódio e metabissulfito de sódio. O pH da solução foi 0,5. Após redução do potencial, a solução foi posta sob agitação constante de 200rpm e 25°C.

Tabela 3: Concentração em mg.L⁻¹ dos metais da solução multielementar

Concentração (mg.L ⁻¹)	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
	4101	78	195	146	18713	7774	397	2434	36

4.2. EFEITO DO AGENTE REDUTOR NO PROCESSO DE TROCA IÔNICA

O estudo do efeito do agente redutor no processo de troca iônica foi feito com o uso da resina quelante Lewatit TP 207 (Lanxess). A resina possui grupo funcional iminodiacetato. As características da resina estão apresentadas na Tabela 4. A ordem de seletividade teórica para a resina Lewatit TP 207 é Fe(III)>Cu>Ni>Zn>Fe>Mn>Mg [73].

Tabela 4: Características da resina quelante Lewatit TP 207 [107–109]

Grupo funcional	Ácido iminodiacetato
Matriz	Poliestireno em ligação cruzada
Forma iônica	H ⁺
Forma física	Macroporosa
Densidade	1,17g.mL ⁻¹
Tamanho de partícula médio (mm) (90%)	0,4-1,25
pH de trabalho	0-14
Capacidade total de carga	2,4mmol/(g de resina)

Os ensaios de troca iônica foram feitos a partir de três soluções diferentes. A composição das três soluções é mesma apresentada na Tabela 3. A primeira solução foi preparada com o íon férrico (sulfato de ferro III). A segunda foi preparada com íon ferroso (sulfato de ferro II). A terceira solução estudada foi preparada com íon férrico pós processo de pré-redução. A Figura 21 apresenta o fluxograma dos ensaios de troca iônica realizados em batelada.

Figura 21: Fluxograma dos ensaios de troca iônica com a utilização de resina quelante Lewatit TP 207

4.2.1. Preparação da resina quelante

A resina foi lavada para remoção de impurezas orgânicas em quatro etapas intercaladas. A lavagem foi feita nesta ordem: primeiramente, utilizou-se ácido clorídrico 6mol.L⁻¹; seguido por água deionizada, hidróxido de sódio 2mol.L⁻¹ e água deionizada. Ácido sulfúrico 1mol.L⁻¹ foi utilizado como lavagem final e para condicionar as resinas. Esse processo foi repetido três vezes. Após a lavagem final com água deionizada, a resina foi seca em estufa 60°C por 24 horas [13].

A Equação 12 foi utilizada a fim de determinar a quantidade de íons em equilíbrio. Na equação, q_t é capacidade da espécie adsorvida no equilíbrio, em massa de íon metálico por massa de resina (mg.g⁻¹); C_0 e C_t são as concentrações dos íons no tempo 0 e no tempo t (mg.L⁻¹); v é o volume da solução (L); e m é a massa da resina (g) [73,75].

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{v}{m} \quad (\text{Equação 12})$$

$$\%S = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100\% \quad (\text{Equação 13})$$

$$Kd = \frac{q_t}{C_t} \cdot 1000 \quad (\text{Equação 14})$$

A Equação 13 foi utilizada para determinar a quantidade de íon adsorvido pela resina, em porcentagem (%). O cálculo do coeficiente de distribuição (Kd) (Equação 14) é utilizado para determinar a seletividade da resina quelante para um íon.

4.2.2. Ensaios de troca iônica em batelada

Nos ensaios em batelada, a três soluções foram utilizadas para estudar a adsorção de metais pela resina quelante Lewatit TP 207, de grupo funcional iminodiacetato.

O ferro é o metal presente em maior concentração no lixiviado de níquel laterítico. A concentração desse íon é de 18713,5mg.L⁻¹ (55% em massa); seguido pelo magnésio, com 7774,5mg.L⁻¹ (23%); e o alumínio, com 4101,5mg.L⁻¹ (12%). O cobre está presente em uma concentração de 146,9mg.L⁻¹ (0,4%).

Estes metais diminuem a eficiência do processo de troca iônica, sobretudo o ferro. Por estar presente em grande quantidade, o ferro ocupa os sítios ativos da

resina. Desta forma, a adsorção dos metais de interesse, como cobre, níquel e cobalto, diminuem [36].

Os testes em batelada foram realizados em frascos erlenmeyer 250mL com 100mL de solução, 1mL de resina quelante (1,17g) a 200rpm. A Figura 22 apresenta um esquema ilustrativo de como os ensaios em batelada foram realizados.

A solução com Fe(III) e a solução com Fe(II) foram utilizadas para estudar o efeito do tempo, entre 30min e 420min. As soluções estavam em pH 0,50 a 25°C e 200rpm.

O efeito do pH no processo de troca iônica foi estudado entre 0,5 e 2,0 para as soluções preparadas com Fe(II) e com Fe(III). Para solução com Fe(III) após processo de pré-redução, o efeito do pH foi estudado entre 0,5 e 3,5. Entre pH 0,5 e 2,0, a solução teve seu potencial reduzido até 590mV. Entre pH 2,5 e 3,5, o potencial da solução foi reduzido até 240mV. O efeito da temperatura no processo de redução foi estudado para a solução preparada com Fe(III) após processo de pré-redução entre 25°C e 60°C.

Estudo cinético foi realizado com a utilização de modelos de isoterma de Langmuir (Equação 15) e Freundlich (Equação 16). Soluções monoelementares de cobre, Fe(III) e Fe(II) foram estudadas. Soluções multielementares, com Fe(III) e Fe(II), também foram estudadas. Os ensaios foram realizados no decorrer de 180min e em pH 2,0.

O modelo de Langmuir é aplicável ao sistema de adsorção homogêneo, assumindo que as interações entre moléculas aumentam à medida que se aproxima da superfície de adsorção. O modelo de Freundlich descreve o sistema heterogêneo e não se restringe à formação da monocamada. K_L é a constante de Langmuir e q_L é a capacidade de monocamada para adsorção; e K_f é a constante de Freundlich [65,71,107].

Amostras da resina antes e após o processo de troca iônica foram lavadas com água deionizada, secas em estufa a 60°C durante 24 horas e analisadas em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Análise em Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR) também foi feita.

$$\frac{C_t}{q_t} = \frac{1}{K_L q_L} + \frac{C_t}{q_L} \quad \text{Equação 15}$$

$$\log q_t = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_t \quad \text{Equação 16}$$

Figura 22: Esquema ilustrativo do ensaio em batelada com a utilização de resina quelante Lewatit TP 207

4.2.3. Ensaios de troca iônica em coluna – sistema contínuo

Essa etapa do trabalho foi realizada a fim de verificar a influência do agente redutor no processo de troca iônica em sistema contínuo. As resinas foram lavadas da mesma forma que nos ensaios em batelada.

Os ensaios foram realizados em colunas de vidro de 50cm de altura, com 30cm de volume de leito (VL); 1,5cm de diâmetro, com controle de temperatura (Figura 23). O Volume de Leito é a altura de recheio da coluna, que é a resina quelante. As três soluções foram estudadas.

Três vazões de alimentação foram estudadas: 1,5, 2,0 e 2,5VL.h⁻¹. Para isso, a solução com Fe(III) foi utilizada. Para controle da vazão de alimentação, a bomba peristáltica da WATSON-MARLOW 120U, cabeçote 114 DV foi utilizada. A Figura 24 apresenta uma foto do ensaio de troca iônica em coluna.

Figura 23: Esquema ilustrativo do ensaio em coluna com a utilização de resina quelante Lewatit TP 207

Figura 24: Foto do ensaio de troca iônica com a utilização de resina quelante em coluna

Após a etapa de alimentação, a resina foi eluída. O ácido sulfúrico 1mol.L^{-1} foi utilizado. A concentração de cobre na solução obtida foi comparada com a solução carregada.

Determinada a melhor vazão de alimentação, a recuperação de metais foi estudada também para solução com Fe(II) e para solução após processo de pré-redução. O pH das três soluções estudadas foi o mesmo para comparação.

4.3. RECUPERAÇÃO DE METAIS UTILIZANDO RESINAS QUELANTES E PRÉ-REDUÇÃO QUÍMICA

Nessa etapa do trabalho, realizada na The University of British Columbia, estudou-se o uso do sulfito de sódio como agente redutor para a recuperação de níquel e cobalto. Duas resinas quelantes foram estudadas: Lewatit TP 207 e Lewatit TP 220. A resina TP 220 possui grupo funcional bis-picolilamina, cuja ordem de seletividade teórica é $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Fe(III)} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{K} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Al}$ [14,27].

As características da resina TP 220 são apresentadas na Tabela 5. As resinas seguiram o mesmo processo de lavagem descrito no item 4.2.1. O ácido clorídrico 6mol.L^{-1} , o hidróxido de sódio 1mol.L^{-1} e a água deionizada foram utilizados para a lavagem. O ácido sulfúrico 1mol.L^{-1} também foi utilizado na lavagem final e para condicionar as resinas.

Tabela 5: Características da resina quelante Lewatit TP 220 [110]

Grupo funcional	Bis-picolilamina
Matriz	Poliestireno em ligação cruzada
Forma iônica	H^+
Forma física	Macroporosa
Densidade	$1,1\text{g.mL}^{-1}$
Tamanho de partícula médio (mm) (90%)	0,4-1,25
pH de trabalho	0-14
Capacidade total de carga	$2,4\text{mmol}/(\text{g de resina})$

O processo de pré-redução foi realizado com a utilização de sulfito de sódio como agente redutor (Na_2SO_3). Em meio ácido, também ocorre a decomposição em ânion bissulfito (Equação 15), assim como o ditionito de sódio em água [22]. Ao contrário do ditionito de sódio, que foi usado em solução, o sulfito de sódio foi adicionado diretamente. Não foi preparada solução prévia. A Figura 25 apresenta o fluxograma dos ensaios realizados nessa etapa.

Figura 25: Fluxograma dos ensaios realizados com a utilização de resinas quelantes Lewatit TP 207 e 220; processo de pré-redução com sulfito de sódio, precipitação e extração por solventes

4.3.1. Ensaios em batelada

Nessa etapa do trabalho, três soluções diferentes foram estudadas, conforme Tabela 6. Testes sem e com o processo de pré-redução foram feitos. Dessa forma, avaliou-se o uso do sulfito de sódio na adsorção de metais pelas resinas quelantes.

A Solução 1 foi preparada com todos os metais que compõem o lixiviado de níquel laterítico. A resina TP 207 foi utilizada para estudar a recuperação seletiva do cobre. As soluções 2 (sem cobre) e 3 (sem cobre e níquel) foram preparadas para estudar a adsorção seletiva de níquel e cobalto, respectivamente. Para as duas soluções, a resina TP 220 foi utilizada.

Tabela 6: Concentração dos metais das soluções estudadas para adsorção seletiva de cobre, níquel e cobalto.

METAIS										
Conc. (mg.L ⁻¹)		Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
	Sol. 1	4101	78	195	146	18713	7774	397	2434	36
	Sol. 2	4101	78	195		18713	7774	397	2434	36
	Sol. 3	4101	78	195		18713	7774	397		36

Os ensaios foram realizados em frascos de 100mL com 50mL de solução sintética e 0,5mL de resina. As soluções foram agitadas em *shaker* (ThermoScientific SWB25) a 150rpm e 25°C. Para os ensaios sem o processo de pré-redução química, estudou-se a variação do tempo, entre 0 e 480min em pH 0,5; e o efeito do pH na adsorção dos metais, entre 0,5 e 2,0.

O processo de pré-redução foi feito com 50mL de solução, reduzindo o potencial até 590mV (pH 0,50 – 2,00) e até 290mV (pH 2,50 – 3,50). A solução foi colocada sob agitação constante a 25°C. Após o processo de pré-redução, a solução foi posta em contato com 0,5mL de resina quelante.

A quantidade de íons adsorvidos, porcentagem e coeficiente de distribuição também foram calculados por meio das equações 7 – 9. O pH também foi controlado com hidróxido de sódio e ácido sulfúrico. Eletrodo Ag/AgCl (Sensoglass) foi utilizado para medir o pH e eletrodo redox (ORP) foi utilizado para medir o potencial da solução.

4.3.2. Ensaios em sistema contínuo

O estudo em sistema contínuo foi realizado em coluna de vidro de 30cm de altura, 1cm de diâmetro e 20cm de recheio, composto por resina quelante (volume de leito). A primeira coluna (Coluna 1) foi composta pela resina quelante Lewatit TP 207, para remover o cobre presente na solução. A solução de alimentação tem composição apresentada na Tabela 3.

A solução de saída da Coluna 1 alimentou uma segunda coluna. A Coluna 2 foi preenchida pela resina Lewatit TP 220 para a adsorção seletiva de níquel e cobalto. Os ensaios de alimentação foram realizados com vazão de entrada 1.5VL.h⁻¹ a 25°C durante 10VL.

Após a etapa de carregamento, a resina foi eluída e dois ácidos diferentes foram testados: ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido clorídrico (HCl). A concentração desses ácidos também foi estudada (1 e 2mol.L^{-1}). Os ensaios de eluição foram realizados com vazão de 2.5BV.h^{-1} a 25°C durante 5VL. Após a etapa de eluição, as colunas foram lavadas com ácido clorídrico 6mol.L^{-1} para a remoção de todos os metais.

Após a etapa de eluição da Coluna 2, a solução obtida foi purificada. O hidróxido de sódio foi utilizado para alterar o pH até 4,0. A separação de níquel e cobalto foi feita com extração por solventes. O Cyanex 272 20% foi utilizado diluído em querosene.

A razão solução aquosa/solvente orgânico estudada foi de 2/1 (30mL de solução e 15mL de solvente orgânico). O efeito do pH foi estudado entre 4,0 e 5,0. O efeito da temperatura na separação dos metais foi estudado entre 25°C e 65°C .

As fases aquosa e orgânica foram colocadas em contato durante 30min em agitação magnética. O pH foi corrigido utilizando hidróxido de sódio 50%. Para correções menores, o pH foi corrigido com solução de hidróxido de sódio a 1mol.L^{-1} . Para ensaios realizados a 65°C , uma chapa de aquecimento foi utilizada para aquecer a mistura. Corridos os 30min, as fases foram separadas com funis de separação.

4.4. MÉTODOS DE ANÁLISE

A medição do potencial foi feita com o auxílio do eletrodo redox Ag/AgCl (3mol.L^{-1}) SensoGlass. Para medição de pH, utilizou-se o eletrodo de pH Ag/AgCl (4mol.L^{-1}) SensoGlass.

Nos ensaios descritos no item 4.1.1, amostras foram coletadas a cada 30min e diluídas em água deionizada. O pH da água foi corrigido para 1,00 com ácido sulfúrico concentrado. As amostras foram analisadas em Espectrofotômetro UV/vis Spectroquant Pharo 300 (Metrohm). A metodologia utilizada foi a de Karamiev et.al. (2002) [111]:

1º- Preparo das soluções:

- Ácido sulfosalicílico (SSA) P.A. 10% (m/v) em água deionizada;

- Hidróxido de amônio 25% (v/v) em água deionizada;
- Branco para Fe(III): 5% de SSA 10% e 95% de água deionizada
- Branco para Fe_{total}: 4,76% de amônia 25%; 4,76% de SSA 10% e 90,48% de água deionizada.

2º- Preparo da curva de calibração:

- Padrões entre 0 – 10g.L⁻¹;
- Para o preparo da solução padrão de ferro, utilizou-se sulfato de amônio e ferro (III) dodecahidradato.

3º- Método:

- Para análise de Fe(III): 0,1mL da amostra diluída + 3mL de SSA 10% + 96,9mL de água deionizada. Comprimento de onda para leitura no Espectrofotômetro UV/vis = **500nm**;
- Para análise de Ferro_{total}: 3mL de amônio 25% a partir da solução preparada anteriormente. Comprimento de onda para leitura no Espectrofotômetro UV/vis = **425nm**.

Os ensaios realizados entre os itens 4.1.2 e 4.1.3 foram analisados com a técnica de cromatografia iônica, com uma coluna de especiação de Fe(II)/Fe(III) 882 Compact IC Plus (Metrohm).

Para a determinação Fe(II)/Fe(III), uma solução com 0,15mmol.L⁻¹ de PAR P.A. (4-(2-Pyridylazo) resorcinol, 96%), 400mmol.L⁻¹ de amônia P.A. (hidróxido de amônio) e 80mmol.L⁻¹ de ácido nítrico P.A. (65%) em água deionizada foi preparada. O eluente da coluna de cromatografia foi preparado com 1mmol.L⁻¹ de PDCA P.A. (2,6-piridinocarboxílico); 5,6mmol.L⁻¹ de sulfato de sódio P.A.; 66mmol.L⁻¹ de hidróxido de sódio P.A. e 74mmol.L⁻¹ de ácido fórmico em água deionizada. A limpeza da coluna foi feita com solução de sulfito de sódio 100mmol.L⁻¹ em água deionizada.

Os padrões para Fe(III) foram preparados utilizando sulfato de amônio e ferro (III) dodecahidratado. Os padrões de Fe(II) foram preparados com a utilização de sulfato de ferro (II) amoniacoal hexahidratado. As amostras foram diluídas 1000 vezes em água deionizada a pH 1,0, o qual foi corrigido com ácido sulfúrico concentrado.

A porcentagem de redução do ferro na solução sintética de níquel laterítico (item 4.1.4) foi determinada com a técnica de voltametria. O Analisador Voltamétrico (V.A.) 797 VA Computace (Metrohm) foi utilizado para quantificar a concentração de Fe(II) e Fe_{total} presente na solução. As amostras foram diluídas 100 vezes com água deionizada, pH 1,00.

O eletrólito suporte para análise de Fe_{total} foi preparado com uma solução 0,25mol.L⁻¹ de oxalato de amônio P.A., ajustado em pH 2,0, e solução de EDTA dissódico (ácido etilenodiamino tetra-acético) P.A. 0,1mol.L⁻¹. Para análises quantitativas de Fe(II), o eletrólito suporte foi preparado com 0,2mol.L⁻¹ de EDTA dissódico P.A. e 1,0mol.L⁻¹ de hidróxido de sódio P.A. Para cada uma destas análises no V.A., foram utilizados 20mL de eletrólito; 0,1mL de padrão e 0,2mL de amostra.

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado ao Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS) (marca Phenom, modelo proX) e Difração de Raios-X (DRX) (marca Rigaku, modelo miniflex 300) na primeira etapa do trabalho foram feitas no laboratório LAREX, localizado no Departamento de Engenharia Química da Poli-USP.

Para os ensaios descritos no item 4.2.2 foi utilizada Espectrometria de Fluorescência de Raios-x de Energia Dispersiva (EDX) (marca PANalytical, modelo Epsilon 3XL). A caracterização da resina quelante TP 207 foi realizada através da Espectroscopia de Infravermelhos (FTIR) (marca Bruker, modelo Tensor 27).

As soluções dos ensaios realizados na *The University of British Columbia* (item 4.3) foram analisadas no ICP-OES (marca Varian, modelo 725ES) do Departamento de Ciências da Terra (Earth, Ocean and Atmospheric Sciences). As amostras foram diluídas 100 vezes em ácido sulfúrico 0,5mol.L⁻¹. As análises de MEV - EDS (marca Hitachi, modelo S3000N) foram realizadas no Departamento de Engenharia dos Materiais.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. PROCESSO DE REDUÇÃO DO FERRO

5.1.1. Efeito do potencial redox e pH

Os ensaios dos agentes redutores ditionito de sódio (DS) e metabissulfito de sódio (MS), adicionados para reduzir o potencial redox da solução, foram realizados a 25°C e 0,5mol.L⁻¹. A mistura foi homogeneizada em agitador magnético. Os ensaios foram realizados em batelada utilizando *erlenmeyer* de 250mL com 100mL de solução monoelementar de Fe(III).

Os potenciais redox estudados foram 640, 690, 740 e 840mV. O pH estudado manteve-se entre 0,5 e 2,5 ao longo de 480min. Entretanto, após 120min, a porcentagem de íon férrico reduzido se manteve constante para todos os potenciais estudados, dados os quais não estão sendo mostrados nesse trabalho. A Figura 26 apresenta os resultados de redução química do ferro em pH 0,5 entre os potenciais redox 840mV e 640mV, ao longo de 120min.

Em 640mV, foi possível a conversão de 95,3% do íon férrico após 120min. Essa porcentagem foi igual para os dois agentes redutores. Em 690mV, a porcentagem de redução utilizando MS foi de 51,4%. Para DS, a porcentagem do íon férrico reduzido foi de 59,6%.

Em 740mV, a porcentagem de conversão do ferro foi de 17,2% para DS e de 8,4% para MS. Não houve conversão do íon férrico em 840mV, tanto para DS quanto para MS.

Figura 26: Porcentagem de redução do ferro em pH 0,50 com a utilização dos agentes redutores DS e MS, variando o potencial redox a 25°C

A porcentagem de redução do ferro com o agente redutor DS foi crescente entre o tempo zero e 30min, mantendo-se então constante após esse tempo. Para o MS, a porcentagem de redução foi crescente entre o tempo zero até 120min, mantendo-se constante após esse valor. Dessa forma, a cinética de redução do íon férrico com DS é mais rápida.

Assim, para estudar o efeito do pH no processo de redução, foi estabelecido o tempo de reação de 120min a 25°C. Os resultados do efeito do pH estão apresentados na Figura 27a e b, respectivamente, para os agentes redutores DS e MS. Para ambos agentes redutores, tanto em pH 1,0 quanto em 1,5, foram obtidos valores similares aos encontrados em pH 0,5 (Figura 26).

Quando se utiliza o DS como agente redutor, há uma diminuição na porcentagem de redução entre pH 1,5 e pH 2,5 (Figura 27a). A partir do pH 1,5, para os potenciais acima de 690mV, o ferro está presente na área de formação de precipitado (Fe_2O_3). Por essa razão, a diminuição da redução do íon férrico é observada com o aumento do pH. Em pH 2,5 a redução do íon férrico foi de 36,62% em 640mV. Para os demais potenciais estudados, a conversão do Fe(III) foi inferior a 10%.

No diagrama de Pourbaix do ferro, apresentado na Figura 19, em potencial redox de 640mV e pH 2,5, o ferro encontra-se na área de maior estabilidade para

formação de Fe_2O_3 – Fe(III). Esse aspecto indica que há necessidade de diminuir o potencial redox até a área de maior estabilidade de Fe(II).

Com o agente redutor MS (Figura 27b), não foi verificada diferença na redução do ferro entre pH 0,5 e 2,0 para potenciais redox 640 e 690mV. Por outro lado, em pH 2,0, houve conversão de 5,4% e 0% do Fe(III) em 740mV e 840mV, respectivamente. Não foi possível reduzir o potencial da solução em pH 2,5. Uma vez que os resultados obtidos entre pH 0,5 e 2,0 não apresentaram diferença, os ensaios seguintes foram realizados em pH 0,5 e em 640mV.

Em estudo desenvolvido por Irwin (2011), os agentes redutores DS e MS foram estudados para remoção de ferrugem (Fe_2O_3). A remoção da ferrugem, isto é, a redução do íon férrico, foi mais eficiente ao se utilizar o DS. Contudo, o uso de MS é mais seguro e o custo é inferior quando comparado ao DS [90].

Lee *et.al.* (2007), estudaram o ácido oxálico para dissolver hematita do minério caulim através do processo de redução química. A porcentagem de redução do íon férrico também foi diminuindo para valores acima de pH 2,5 [112]. Na redução do ferro nos minérios caulim, o processo também ocorre durante 120min [20,86,88,99].

Figura 27: Porcentagem de redução do ferro com variação do pH para cada potencial redox estudado com (a) DS e (b) MS, a 120min e 25°C.

5.1.2. Influência da agitação no processo de redução

Os ensaios foram realizados em batelada com erlenmeyers de 250mL com 100mL de solução monoelementar de Fe(III); em pH 0,5, a 25°C e redução do potencial redox até 640mV.

As velocidades de agitação estudadas foram 90, 150 e 200rpm. Entretanto, não foram observadas diferenças na redução do íon férrico tanto para o DS quanto para o MS.

Cameselle *et.al.* (1995) estudaram processos de redução do ferro presente no minério caulim por rota biológica com agitação entre 100 e 300rpm. Também não foi observada diferença nas velocidades de agitação estudadas [105].

O alvejamento do minério caulim é feito sob agitação a 90rpm, para que não haja oxidação pelo oxigênio presente no ar [20,86,88,99]. Para estudos envolvendo troca iônica em sistema batelada, os experimentos são realizados entre velocidades de agitação entre 100 e 200rpm [15,74,78,106]. Por essa razão, os ensaios seguintes foram realizados com velocidade de agitação de 200rpm.

5.1.3. Influência da concentração do agente redutor

A influência da concentração ($0,1$ e 1mol.L^{-1}) dos agentes DS e MS foi estudada em erlenmeyer de 250mL e 100mL de solução monoelementar de Fe(III). O potencial da solução foi diminuído até 640mV. O frasco foi colocado sob agitação constante de 200rpm a 25°C durante 120min.

Não foi verificada diferença entre as concentrações de agentes redutores, tanto para o DS quanto para o MS. Isso ocorre, pois, a solução de agente redutor foi adicionada até o potencial redox de 640mV.

Apesar de não haver diferença entre a porcentagem de ferro reduzida para diferentes concentrações, o consumo de solução de agente redutor é maior para concentrações inferiores. O consumo de solução de agente redutor $0,10\text{mol.L}^{-1}$ é maior do que $1,00\text{mol.L}^{-1}$. Devido a isso, os ensaios seguintes foram realizados com concentração de 1mol.L^{-1} de agente redutor.

5.1.4. Processo de redução ao longo de 96 horas

A conversão do íon férrico foi estudada ao longo de 96 horas, para estudar a decomposição do agente redutor por longos períodos. Com o potencial redox diminuído até 640mV, com 1mol.L^{-1} de agente redutor, 100mL de solução monoelementar foram colocados sob agitação de 200rpm a 25°C . Em 2h (120min), houve 95% de redução do íon férrico para ambos agentes redutores. A porcentagem de redução do ferro diminuiu para 80% após 24 horas e se manteve constante até o final dos experimentos (Figura 28).

Essa diminuição da porcentagem de redução do ferro se justifica ao se analisar o potencial redox da solução ao longo das 96 horas (Figura 29). O potencial redox da solução aumentou de 640 para 660mV após 24 horas de reação e

permaneceu constante até ao final das 96 horas. Isso pode ter acontecido devido à ação do oxigênio como agente oxidante.

Figura 28: Porcentagem de redução do ferro da solução monoelementar de Fe(III) ao longo de 96 horas após adição de solução com agente redutor em concentração 1mol.L^{-1}

Geofroy e Demopoulus (2009) estudaram a precipitação de arsênio através do processo de redução utilizando o DS. O potencial da solução diminuiu no início do experimento, o que se deve à reação de redução de Se(IV) para $\text{Se}_{(s)}$. Porém, no decorrer do experimento, o potencial redox aumentou devido à decomposição do DS pelo oxigênio presente no ar [93]. Esse aumento do potencial de redução no decorrer do tempo também foi verificado em estudos com minério caulim [20].

Figura 29: Potencial redox da solução monoelementar de Fe(III) ao longo de 96 horas após adição de solução com agente redutor em concentração 1mol.L^{-1}

5.1.5. Redução total do ferro

Experimentos foram realizados para determinar em qual potencial redox haveria 100% de redução. Em frascos erlenmeyer, 100mL de solução monoelementar de Fe(III) contendo os agentes redutores na concentração 1mol.L^{-1} foram agitadas a 200rpm a 25°C .

Entre o pH 0,5 e 2,0, a conversão total do íon férrico foi possível em 590mV. Para pH entre 2,5 e 3,5, a conversão total foi possível em potencial redox 240mV. Contudo, nessa faixa de pH, apenas o DS foi capaz de reduzir o potencial redox da solução. Para os ensaios que se seguem, o potencial redox da solução foi reduzido para 590mV e pH 0,5.

5.1.6. Influência da temperatura

Para estudar o efeito da temperatura, foram realizados ensaios em erlenmeyer de 250mL com 100mL de solução monoelementar com 1mol.L^{-1} de agente redutor (DS ou MS), os quais foram agitados por 120min a 200rpm. O potencial redox da solução foi reduzido até 590mV. As temperaturas estudadas foram 35°C , 45°C e 60°C .

A Figura 30 apresenta a porcentagem de redução do íon férrico para cada temperatura. A conversão do Fe(III) diminuiu de 100% a 25°C para 95% a 35°C . Para

temperaturas como 45°C e 60°C, a redução do íon férrico permaneceu em 95% para ambos os agentes redutores.

Uma das hipóteses para esse comportamento pode estar associada à degradação do agente redutor com o aumento da temperatura, o que prejudica o processo de redução [91]. Dessa forma, a melhor condição no que tange a temperatura é a de 25°C.

Avaliando o Diagrama de Pourbaix do ferro para as temperaturas estudadas (Figura 31), a termodinâmica de formação de precipitado (Fe_2O_3) não é tão diferente. Os diagramas de Pourbaix apresentados na Figura 31 foram elaborados com o software HSC.

Figura 30: Influência da temperatura no processo de redução com potencial de 590mV e agitação de 200rpm durante 120min

Figura 31: Diagrama de Pourbaix construído com o software HSC a (a) 25°C, (b) 35°C, (c) 45°C e (d) 60°C

5.1.7. Ensaio de redução na solução sintética de níquel laterítico

Um ensaio de redução do íon férrico foi realizado em solução sintética de níquel laterítico (Tabela 3). O potencial redox da solução foi reduzido para 590mV, em pH 0,5, durante 120min. A concentração dos agentes redutores DS e MS foi de 1,0mol.L⁻¹; e a temperatura, de 25°C. A análise quantitativa de ferro foi feita com Analisador Voltamétrico (V.A.).

Contudo, apenas o ditionito de sódio foi capaz de reduzir o potencial redox da solução para 590mV. A conversão de íon férrico para íon ferroso foi de 70%. A diferença entre os resultados obtidos pode ter ocorrido devido à presença de outros metais competindo com o agente redutor.

Em outro teste, utilizando o DS como agente redutor, a solução teve seu potencial diminuído até 490Mv, em pH 0,5, e a conversão do íon férrico em 77%. Todavia, o processo de redução causou a formação de precipitado.

Um terceiro teste foi feito com a redução do potencial da solução até 240mV. A conversão do íon férrico foi de 79,5%. Além disso, houve novamente a formação de precipitado, o qual foi separado da solução por filtração simples, lavado e seco em estufa a 60°C por 24 horas. A análise de MEV-EDS determinou que o precipitado era composto por cobre e enxofre. A Figura 32 apresenta imagem de MEV-EDS e espectroscopia de raios-X do precipitado formado.

Figura 32: Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV e espectro de EDS da resina quelante do precipitado obtido após redução do potencial até 240Mv, em pH 0,50, a 25°C

A análise por Difração de raios-X (DRX) (Figura 33) determinou que o precipitado era composto por enxofre (S_8), calcocita (Cu_2S) e djurleite ($Cu_{31}S_{16}$). A Tabela 7 apresenta a porcentagem dos componentes presentes no precipitado. Em meio ácido, o DS pode se decompor em enxofre. Outra justificativa para a presença do enxofre é a que a solução está em meio sulfúrico [93].

Tabela 7: Compostos presentes no precipitado obtido após reduzir potencial até 240mV, em pH 0,50, a 25°C

	Fórmula	%
Chalcocite	Cu_2S	29
Djurleite	$\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$	48
Sulfur	S_8	23
Total		100%
Cu_xS_y	77%

Figura 33: Difratoograma de raios-X do precipitado obtido após redução do potencial redox para 240mV e pH 0,5 a 25°C

A solução filtrada também foi analisada, e foi verificado que, entre os metais, apenas o cobre precipitou. A Figura 34 apresenta o diagrama de Pourbaix do cobre nas condições estudadas para solução sintética. Em pH 0,5 e potencial redox 240mV, o cobre está presente na forma de sulfeto, corroborando o observado na análise de DRX.

Figura 34: Diagrama de Pourbaix do sistema Cu-S-H₂O nas condições estudadas, elaborado com o software Hydra-Medusa – (s) é composto sólido e (cr) é composto cristalino

A formação de precipitado se inicia em pH 0,5, a partir de 350mV. De acordo com o gráfico de especiação do sistema Cu-S-H₂O (Figura 35), em potencial redox 240mV, a 25°C, entre pH 0 e 1,5, ocorre a formação de precipitados de sulfetos de cobre e de enxofre. Entretanto, no processo de redução em 490mV, já foi possível observar a formação de precipitado.

Figura 35: Gráfico de especiação do sistema Cu-S-H₂O nas condições estudadas, potencial 240mV e 25°C

O processo de redução química também é utilizado para precipitação de cobre de efluentes industriais. No entanto, a literatura reporta que os estudos foram realizados em soluções monoelementares de cobre, nas quais não havia necessidade de verificar a precipitação de forma seletiva do metal. Além disso, não foi analisado em qual potencial redox ocorreria essa precipitação. O potencial da solução é determinante para que ocorra ou não precipitação de metais [95,100,113].

Dessa forma, tendo em vista os estudos realizados até o momento, os parâmetros apresentados na Tabela 8 foram adotados para os estudos do efeito do agente redutor no processo de troca iônica.

Tabela 8: Melhores condições para reação de pré-redução do ferro na solução sintética de níquel laterítico

Variável	Parâmetro
Concentração do agente redutor	1mol.L ⁻¹
Temperatura para processo de pré-redução	25°C
Tempo de reação	120min
Potencial	pH 0,50 – 2,00: 590mV
	pH 2,50 – 3,50: 240mV

5.2. EFEITO DO AGENTE REDUTOR NO PROCESSO DE TROCA IÔNICA

5.2.1. Ensaios em batelada

5.2.1.1. Efeito do tempo de reação

O efeito do tempo na reação de troca iônica foi realizado entre 30min e 480min. Esses experimentos foram realizados em frascos erlenmeyer de 250mL com 1mL (1,17g) da resina Lewatit TP 207 e 100mL de solução. As soluções sintéticas em pH 0,5 foram preparadas com Fe(III) e com Fe(II). Neste estudo, não foi utilizada a solução após processo de pré-redução.

A Figura 36 apresenta a porcentagem de adsorção do íon cobre pela resina TP 207 no decorrer de 480min. Resinas quelantes de grupo funcional iminodiacetato, como é o caso da resina TP 207, são mais seletivas para cobre do que para outros metais, como níquel e cobalto [72,114]. Por esse motivo, as porcentagens de adsorção dos outros metais não são apresentadas.

A adsorção de cobre foi maior para solução com Fe(II). Em 180min, 10,6% do cobre foi adsorvido pela resina. Para a solução preparada com Fe(III), 8,9% de cobre foi adsorvido pela resina. Isso ocorre, pois, o íon ferroso ocupa menos espaços no sítio ativo da resina do que o íon férrico.

Figura 36: Porcentagem de adsorção de cobre em solução com Fe(III) e com Fe(II) pela resina Lewatit TP 207 em pH 0,50, a 25°C

As resinas quelantes, apesar de possuírem mesmo grupo funcional, são diferentes na sua síntese e em seus grau de cruzamento [14,78]. Mendes e Martins (2005) estudaram uma resina de grupo funcional iminodiacetato. A solução estudada era um lixiviado de níquel laterítico. A concentração de cobre e ferro era cinco vezes menor do que a solução apresentada na Tabela 3. A adsorção de metais atingiu o equilíbrio após 45min. Nesse caso, a resina foi mais seletiva para o níquel e o cobalto, apesar da ordem de seletividade teórica. A recuperação desses metais foi de 99% [16].

A partir disso, determinou-se o tempo de reação de 180min para os ensaios em batelada. Esse tempo de reação foi adotado nos ensaios com as soluções monoelementares de Fe(III), Fe(II) e cobre; e nas soluções multielementares de Fe(III), Fe(II) e após processo de pré-redução. As resinas utilizadas nesses experimentos foram analisadas em FTIR e MEV-EDS.

5.2.1.2. Análises de FTIR e MEV-EDS

A Figura 37 apresenta o espectro de FTIR para resina quelante antes e após o processo de troca iônica com a utilização de soluções monoelementares de Fe(III) e Fe(II). A Figura 38 apresenta o espectro para a resina antes e após o processo de troca iônica para a solução monoelementar de cobre. A Figura 39 apresenta o espectro da resina antes e após o processo de troca iônica para soluções multielementares com Fe(III) e Fe(II).

O espectro da resina quelante, antes do contato com as soluções, apresenta picos de absorbância em 707cm^{-1} (C – H aromático); 1259cm^{-1} ; 1388cm^{-1} ($-\text{COO}^-$ grupos); 1645cm^{-1} (alongamento das vibrações da ligação C = O no grupo amida); 1762cm^{-1} (C=O em $-\text{COOH}$); 2945cm^{-1} (grupos metileno C-H) e 3411cm^{-1} (grupos hidroxilas – OH) [115,116].

Após a complexação dos metais, houve um deslocamento das bandas de 1762cm^{-1} , 1645cm^{-1} , 1388cm^{-1} e 1259cm^{-1} para uma absorbância maior, para todas as soluções estudadas, indicando que a coordenação do metal ocorreu por meio do grupo funcional iminodiacetato.

Figura 37: Espectro FT-IR da resina quelante Lewatit TP 207 antes e após o processo de troca iônica, com soluções monoelementares de Fe(III) e Fe(II), em pH 2,0, a 25°C, durante 180min

Figura 38: Espectro FT-IR da resina quelante Lewatit TP 207, antes e após o processo de troca iônica; e após o processo com solução monoelementar de cobre em pH 2,0, a 25°C, durante 180min

Figura 39: Espectro obtido por FT-IR da resina quelante Lewatit TP 207 antes do processo de troca iônica com solução multielementares preparadas com Fe(III) e Fe(II) em pH 2,0 a 25°C durante 180min.

A Figura 40 apresenta a imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV da resina quelante antes (a) e após o processo de troca iônica monoelementar de (b) cobre, (b) Fe(II) e (c) Fe(III). Os elementos identificados carbono (C), nitrogênio (N) e oxigênio (O) são da composição da resina quelante.

O enxofre (S) encontrado pode estar presente na estrutura da resina ou ser proveniente do meio da solução. Presença de sódio (Na) foi verificada e se deve ao uso do hidróxido de sódio tanto na etapa de lavagem quanto na correção do pH do meio. As imagens foram ampliadas a 380x, e observa-se que a resina aumentou de tamanho (inchou) após o processo de troca iônica.

Figura 40: Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV da resina quelante antes do processo de troca iônica (a); e após para soluções monoelementares de (b) cobre, (c) Fe(II) e (d) Fe(III)

5.2.1.3. Efeito do pH no processo de troca iônica

Primeiramente, foi realizado o processo de pré-redução a partir de solução preparada com Fe(III). Em erlenmeyer de 250mL, 100mL de solução teve seu potencial redox reduzido até 590mV, a 200rpm, por 120min, a 25°C, com utilização do DS. Em seguida, a solução foi posta em contato com 1mL de resina quelante Lewatit TP 207.

A influência do pH no processo de troca iônica foi estudada entre valores de 0,5 e 2,0, a 25°C, com agitação de 200rpm durante 180min. Para comparar a adsorção de metais pela resina na solução após o processo de pré-redução, as soluções preparadas com Fe(III) e com Fe(II) também foram estudadas.

A Figura 41 apresenta as porcentagens dos metais adsorvidos para as soluções sintéticas preparadas com (a) Fe(III), (b) Fe(II) e (c) Fe(III) após processo de pré-redução. A resina foi seletiva para o cobre em todos os valores de pH estudados. O agente redutor não afetou o processo de troca iônica.

A recuperação de cobre aumentou com o aumento do pH. Para solução com Fe(III), a recuperação de cobre foi de 48,7%. Para solução com Fe(II), a recuperação de cobre foi de 61,3%. Para solução com processo de pré-redução, a recuperação de cobre foi similar à obtida para a solução com Fe(II), 62,4%. Consequentemente, a recuperação de cobre foi maior pois o íon ferroso ocupa menos sítios ativos. Isso está de acordo com a ordem de seletividade da resina TP 207, menos seletiva para Fe(II) do que para Fe(III).

Em pH 2,00, para as três soluções estudadas, o ferro foi o íon com maior capacidade adsorvida no equilíbrio, isto é, mais adsorvido pela resina em miligrama de íon por grama de resina. Para a solução preparada com Fe(III), a capacidade do ferro foi de 26,83mg.g⁻¹. Para solução com Fe(II) e com a solução após processo de pré-redução, a capacidade para o íon ferro foi de 51,04 e 14,83mg.g⁻¹, respectivamente.

Dessa maneira, apesar da adsorção de ferro ter sido maior para a solução com presença do íon ferroso, esse aspecto não diminuiu a adsorção de cobre. Pelo

contrário, a adsorção de cobre para as duas soluções foi maior do que com íon férrico. Esse fator mostra que o íon ferroso ocupa menos sítios ativos na resina quelante.

Para a solução com Fe(III), após processo de pré-redução, o níquel foi o segundo metal mais recuperado pela resina. Em pH 2,0, esta recuperação foi de 6,4% (7,27mg.g⁻¹). Apesar de a resina ser seletiva para o níquel, o aumento do pH também aumenta a recuperação de outros metais, seguindo a ordem de seletividade.

Com o aumento do pH, a concentração de íons H⁺ diminui. Desse modo, a competição entre íons H⁺ com cátions metálicos na solução também diminuiu. A recuperação de metais aumenta com o aumento do pH, portanto. Conforme demonstrado na Figura 13, o grupo funcional iminodiacetato é desprotonado com o aumento do pH. Entretanto, para a solução sob investigação, o íon férrico precipita em pH acima de 2; e parte de outros metais sofre coprecipitação, como cobalto e cobre [63].

(a)

(b)

(c)

Figura 41: Efeito do pH no processo de adsorção para as soluções a) com Fe(III); b) com Fe(II); c) após processo de pré-redução

O estudo cinético foi realizado em pH 2,0, ao longo de 180min, a 25°C, utilizando soluções monoelementares de cobre, Fe(II) e Fe(III). A concentração variou entre 112,5 e 37,5mg.L⁻¹, para o cobre; e entre 15.000 e 5.000mg.L⁻¹, para o ferro.

As isotermas de Langmuir são apresentadas em **Ce/qe** (g.L⁻¹) – eixo y – por **Ce** (mg.L⁻¹) – eixo x. Por meio da equação da reta, é possível determinar as constantes **K_L** e **q_L** – a constante de Langmuir e a capacidade de monocamada para adsorção, respectivamente. As isotermas de Freundlich são apresentadas em **log qe** e **log Ce**, e deles se obtém as constantes **1/n** e **log K_f**, a partir da equação da reta.

A Figura 42 apresenta as isotermas para cobre, Fe(III) e Fe(II). Os resultados mostram que a adsorção de cobre foi mais bem ajustada no modelo de Langmuir, com R² igual a 0,9876. Para o ferro, a adsorção se adequou melhor à isoterma de Freundlich. Morcali *et.al.* (2014) estudaram a cinética de adsorção para cobre e zinco com a utilização da resina quelante Lewatit TP 207. A adsorção de cobre também se ajustou melhor para a isoterma de Langmuir (R² = 0,9939) [107].

Figura 42: Isotermas de Langmuir e Freundlich para as soluções sintéticas monoelementares de (a) cobre, (b) Fe(III) e (c) Fe(II)

A partir desses resultados, realizaram-se ensaios com a solução de Fe(III), em meio redutor até pH 3,5, com o intuito de diminuir a competição entre os íons H^+ e os cátions metálicos pelo grupo funcional da resina. Estudou-se apenas a solução após processo de pré-redução, pois o íon férrico precipita a partir de pH 2,0, em solução com Fe(III),

Entre pH 2,5 e 3,5, a solução teve o potencial reduzido até 240mV e sob agitação por 120min. Após esse tempo, a solução foi colocada em contato com a

resina. A Figura 43 apresenta a porcentagem de recuperação dos metais com o aumento do pH. Em pH 2,5, a recuperação de cobre foi de 71,2%.

Entretanto, em pH 3,0 e 3,5, a recuperação de cobre diminuiu para 21,91% e 8,95%, respectivamente. Além disso, a partir de pH 2,5 notou-se maior a recuperação de outros metais, como níquel e zinco. Dessa forma, a resina TP 207 foi mais seletiva para cobre até pH 2,5. Acima de pH 2,5, a resina passou a ser mais seletiva para níquel e zinco.

Figura 43: Efeito do pH no processo de recuperação de metais na solução preparada com Fe(III), após processo de pré-redução, entre pH 0,50 e 3,50

A Figura 44 apresenta os dados de capacidade da espécie adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}) para o processo de troca iônica após pré-redução. A capacidade de adsorção do ferro aumentou de $14,8\text{mg.g}^{-1}$, em pH 2,0 (1,6%), para $99,1\text{mg.g}^{-1}$, em pH 3,5 (12,24%). No caso do níquel, a capacidade aumentou de $7,27\text{mg.g}^{-1}$, em pH 2,0 (6,37%), para $25,80\text{mg.g}^{-1}$, em pH 3,5 (25,20%).

Como o grupo funcional da resina quelante é desprotonado com o aumento do pH, a adsorção dos metais pela resina aumenta [15,73,74], como observado na Figura 43.

Com a desprotonação do grupo funcional, a partir de pH 2,5, a resina foi adsorvendo mais metais presentes na solução. Em pH 3,0 e 3,5, a resina quelante

passou a ser menos seletiva para cobre e mais seletiva para níquel e zinco. Esse aspecto indica que a resina foi perdendo seletividade com o aumento do pH.

Figura 44: Capacidade de troca dos íons da solução sintética com Fe(III), após processo de pré-redução, entre pH 0,5 e 3,5

5.2.1.4. Efeito da temperatura no processo de troca iônica

A influência da temperatura da solução após o processo de pré-redução foi estudada com a solução em pH 2,0 e potencial redox de 590mV. O processo de pré-redução foi feito a temperatura de 25°C. Após a reação de pré-redução, a solução foi posta em contato com a resina quelante em frascos erlenmeyer. Os frascos foram colocados em agitação em *shaker* com controle de temperatura.

As temperaturas estudadas foram 25°C, 35°C, 45°C e 60°C. A Figura 45 apresenta a capacidade de troca dos metais com o aumento da temperatura. A adsorção dos metais aumentou conforme houve aumento da temperatura. Isso ocorreu mesmo com a diminuição da redução do íon férrico em temperaturas superiores a 25°C.

Gode e Pehlivan (2003) estudaram o efeito da temperatura no processo de troca iônica entre a resina Lewatit TP 207 e o íon cromo entre 25°C e 65°C. A adsorção do íon aumentou com o aumento da temperatura, pois esse fator faz com que os grupos carboxílicos do grupo funcional iminodiacetato sejam desprotonados. Assim,

mais sítios ativos são disponibilizados pela resina. O resultado é o aumento da adsorção de metais [74].

Figura 45: Capacidade de troca dos íons variando a temperatura entre 25°C e 60°C, para a solução após processo de pré-redução, em 180min, a 200rpm

A Figura 46 apresenta a porcentagem de adsorção de metais com o aumento da temperatura. A recuperação de cobre aumentou de 62,4%, a 25°C, para 70,2 e 73,36%, a 35 e a 45°C, respectivamente. A 60°C, a adsorção de cobre foi de 68,7%. Essa queda na adsorção de cobre entre 45°C e 60°C pode ter ocorrido devido à diminuição da estabilidade do quelato formado entre o íon cobre e o grupo funcional da resina quelante. A adsorção de outros metais também aumentou. A recuperação de cromo aumentou de 3,3%, a 25°C, para 22%, a 60°C. Para o níquel, a recuperação aumentou de 6,4%, a 25°C, para 13,1%, a 60°C.

Morcali *et.al.* (2014) estudaram o efeito da temperatura na adsorção de cobre com a utilização da resina Lewatit TP 207, entre 25 e 45°C. A adsorção de cobre a 45°C foi maior do que em 35°C e 25°C [107]. Assim como aconteceu nos testes realizados com o aumento do pH, a ordem de seletividade da resina mudou com o aumento da temperatura.

Em todas as temperaturas estudadas, a resina foi mais seletiva para o cobre do que para os outros metais. Entre 25°C e 35°C, após o cobre, a resina quelante era

mais seletiva para o níquel; enquanto que entre 45°C e 60°C a resina passou a ser mais seletiva para o cromo do que para o níquel. Verifica-se, então, que a reação de troca iônica para o cromo é endotérmica, favorável com o aumento da temperatura. Para o níquel, a reação foi favorável até 35°C e a adsorção desse íon manteve-se constante com o aumento da temperatura.

Observa-se, então, que o aumento da temperatura, por um lado, aumenta a reação de adsorção da resina. Por outro, diminui o processo de redução do ferro, conforme estudado para a solução monoelementar de ferro. Por isso, para os ensaios em coluna, optou-se por realizá-los a 25°C. Dessa maneira, garante-se que a temperatura não vai diminuir o percentual de íons férricos reduzidos.

Figura 46: Porcentagem de adsorção dos metais variando a temperatura entre 25°C e 60°C, para solução após o processo de pré-redução, em 180min, a 200rpm

A cinética de troca iônica é em função da temperatura, em que a reação de troca entre íons ocorre. A energia livre de Gibbs é calculada a partir dos valores obtidos de coeficiente de distribuição (K_d), específico para uma determinada temperatura e concentração dos íons presentes na solução (Equação 18) [65]. O efeito da temperatura no processo de troca iônica está diretamente ligado à resina que está sendo utilizada [24,78,117,118].

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_d \text{ Equação 18 [65]}$$

Figura 47: Coeficiente de distribuição dos metais variando a temperatura em 180min de tempo de contato, com uso de 1 mol.L⁻¹ de DS

Mendes e Martins (2005) verificaram que a adsorção de níquel diminuiu com o aumento da temperatura, para a resina de grupo funcional iminodiacetato. A solução estudada também era proveniente da lixiviação de níquel laterítico [78]. Já Seggiani *et.al.* (2006) verificaram que a temperatura causou um aumento na adsorção de metais utilizando a resina Lewatit TP 207. A adsorção de níquel aumentou de 69% para 81,3% para as temperaturas de 25°C e 45°C, respectivamente [36]. Essa diferença se deve não somente às diferentes resinas utilizadas, mas também à composição da solução.

5.2.2. Ensaios em coluna

5.2.2.1. Alimentação

Nos ensaios de alimentação, foram estudadas três diferentes vazões de alimentação: 1,5, 2,0 e 2,5 VL.h⁻¹. A influência da vazão foi estudada utilizando solução preparada com Fe(III), em pH 2,00 no decorrer de 35 volumes de leito (35VL). A temperatura foi fixada a 25°C, com a utilização de um sistema de aquecimento/resfriamento.

A Figura 48 apresenta a razão de Concentração de entrada/Concentração de saída da coluna para cada metal (C/Co). Para razão C/Co igual a 1, a concentração do íon na saída da coluna é igual ao de entrada. Nessa razão, o íon atingiu o ponto de ruptura. Para C/Co menor que 1, a concentração de saída da coluna é menor que na entrada.

A resina TP 207 mostrou ser mais seletiva para o cobre. Não foi possível verificar o ponto em que a resina não era mais capaz de adsorver o cobre (C/Co igual a 1), uma vez que o objetivo dessa etapa era comparar a adsorção de cobre nas três condições. Posterior ao cobre, o ferro apresentou maior seletividade, mas atingiu o ponto de ruptura em 3VL. O cobalto permaneceu, em todas vazões estudadas, em valores C/Co próximos de 1. Esse dado indica que a resina não foi capaz de adsorver o metal no decorrer dos testes.

Mendes e Martins (2005) verificaram que, para a resina de grupo funcional iminodiacetato em contato com solução de níquel laterítico, os metais magnésio, manganês e alumínio foram mais rapidamente adsorvidos pela resina e atingiram o ponto de ruptura. Após atingir esse ponto, os metais foram deslocados para a solução [16]. O deslocamento de íons para a solução faz a razão C/Co maior que 1. Em razão desse aspecto, optou-se, nos ensaios seguintes, por utilizar a vazão de $1,5\text{VL.h}^{-1}$.

a)

b)

c)

Figura 48: Adsorção dos metais na solução preparada com Fe(III), em pH 2,00, a 25°C, com vazão de carregamento a) 1,50VL.h⁻¹, b) 2,00VL.h⁻¹, e c) 2,50VL.h⁻¹

Essa seletividade para o cobre é característica de resinas de grupo funcional iminodiacetato, devido à presença de dois grupos, carboxílicos e átomo de nitrogênio terciário. Além do cobre, outro metal que possui maior seletividade se comparado a outros metais, devido ao grupo funcional da resina, é o cromo [72], mas essa seletividade não foi verificada nos ensaios realizados.

Rudnicki et.al. (2014) realizaram testes em coluna utilizando a resina Lewatit TP 207 para recuperação de cobre em uma solução que também continha níquel e zinco. Como esperado, a resina mostrou-se mais seletiva para cobre do que para níquel e zinco, tendo estes últimos metais atingido o equilíbrio mais rapidamente [73].

Para o ensaio realizado utilizando solução preparada com Fe(II) e vazão de carregamento $1,5\text{VL.h}^{-1}$, como apresentado na Figura 49, o cobre, no decorrer do teste, teve a razão C/Co menor que no ensaio realizado com a solução preparada com Fe(III). Outro ponto é que o ferro na solução preparada com Fe(II) foi menos adsorvido do que na solução preparada com Fe(III).

Dessa forma, evidencia-se que a presença do estado de oxidação +2 do cátion ferro não prejudicou o processo de quelação entre a resina e o cobre presente na solução. Segundo o fabricante, a ordem de seletividade seria $\text{Fe(III)} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Fe(II)} > \text{Mn} > \text{Mg}$. Como se observou nesse experimento, a ordem de seletividade seguiu como esperado: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Fe(II)}$. Para a solução preparada com Fe(III), o equilíbrio da reação de quelação entre a resina e o ferro foi logo atingido. Após o cobre, a resina quelante foi mais seletiva para o níquel e, depois, para o zinco.

Figura 49: Adsorção dos metais na solução preparada com Fe(II), em pH 2,0, a 25°C, com vazão de carregamento 1,5VL.h⁻¹

A Figura 50 apresenta os resultados obtidos na alimentação da solução com Fe(III) após o processo de pré-redução. Os resultados mostram o mesmo comportamento verificado para a solução com Fe(II) (Figura 49). A razão C/Co do cobre foi similar à obtida ao alimentar a solução com Fe(II). A resina quelante, portanto, não foi afetada pelo agente redutor durante o processo de troca iônica em sistema contínuo.

A Figura 51 apresenta a curva do cobre para as três soluções estudadas. A curva do cobre na alimentação com Fe(II) é próxima à da solução após o processo de pré-redução. Para solução alimentada com íons férricos, a adsorção de cobre foi menor do que para as outras duas soluções estudadas, pois, nos processos em colunas, obtém-se um número maior de equilíbrios consecutivos [13].

Para processos contínuos, a solução está sempre encontrando novos sítios ativos e a resina que ainda não teve contato com a solução [13]. Uma vez que íons ferrosos ocupam menos sítios ativos do que íons férricos, a recuperação de cobre é maior para a solução com Fe(II).

O Fe(III), preferencialmente, faz ligações com o oxigênio presente em grupos carboxílicos, enquanto o Fe(II) tem preferência por ligações com o átomo de nitrogênio presente em grupos sulfetos e tiolatos [103].

Figura 50: Adsorção dos metais solução com Fe(III), após o processo de pré-redução, em pH 2,0, a 25°C, e vazão de carregamento 1,5VL.h⁻¹

Figura 51: Curva de adsorção de cobre para cada uma das soluções estudadas, em pH 2,0, a 25°C, e vazão de alimentação 1,5VL.h⁻¹

5.2.2.2. Eluição

Os ensaios de eluição foram realizados com H₂SO₄ 1mol.L⁻¹ e à temperatura de 25°C. Para o estudo da vazão de alimentação com a solução contendo Fe(III), as vazões de eluição foram as mesmas utilizadas na vazão de alimentação. Os resultados de eluição do cobre estão apresentados na Figura 52.

Para a menor vazão de carregamento estudada – $1,5\text{VL.h}^{-1}$ – houve maior adsorção de cobre ($2141,21\text{mg.L}^{-1}$). Para a vazão de $2,5\text{VL.h}^{-1}$, a concentração de cobre obtida na solução foi de $368,42\text{mg.L}^{-1}$, o que pode ser explicado pelo maior tempo de contato entre a resina quelante e a solução. Esse tempo maior aumenta a reação de quelação entre o grupo funcional e o cátion.

A maior adsorção de cobre em menor velocidade decorre da cinética de reação de quelação entre a resina TP 207 e o cobre presente na solução. Entretanto, outros metais também foram eluídos. O ferro foi o metal presente em maior concentração. Para vazão de carregamento $1,5\text{VL.h}^{-1}$, a concentração de ferro foi de $10946,11\text{mg.L}^{-1}$.

Figura 52: Concentração de cobre no processo de eluição com H_2SO_4 1mol.L^{-1} , com vazão de carregamento $1,5\text{VL.h}^{-1}$; $2,0\text{VL.h}^{-1}$; e $2,5\text{VL.h}^{-1}$

A concentração de níquel na solução foi de $87,5\text{mg.L}^{-1}$ a $1,5\text{VL.h}^{-1}$, corroborando a ordem de seletividade obtida nos ensaios em batelada. A concentração de cobalto na solução foi de $67,7\text{mg.L}^{-1}$.

Raghavan e Bhatt (1998) estudaram a recuperação de metais presentes em uma solução contendo cobre, cobalto, níquel, cádmio, zinco e magnésio em coluna. A resina TP 207 estava entre as resinas estudadas. O cobre foi o metal com maior seletividade pela TP 207. Entre os testes em escala industrial, foi possível verificar

que a solução eluída apresentou concentração 9,63 vezes maior do que a de entrada [119].

A Figura 53 apresenta a concentração dos metais obtida na alimentação com íon ferroso. A concentração do ferro na solução foi de $4662,24\text{mg.L}^{-1}$ em VL igual a 1. Na coluna alimentada com a solução com Fe(III), a concentração foi de $10946,11\text{mg.L}^{-1}$, confirmando os resultados obtidos na alimentação. O íon ferroso atingiu o ponto de ruptura antes que o íon férrico.

No caso do cobre, a concentração foi de $3419,86\text{mg.L}^{-1}$. Na coluna alimentada com solução com íon férrico, a concentração foi de $2141,21\text{mg.L}^{-1}$. Portanto, nos ensaios em coluna, a concentração de íon ferroso adsorvido foi menor que a concentração de íon férrico, havendo mais sítios livres quando a solução era alimentada com presença de íon ferroso. Dessa forma, a recuperação de cobre foi maior.

Figura 53: Curva de eluição dos metais com H_2SO_4 1mol.L^{-1} com vazão de $1,5\text{VL.h}^{-1}$ para solução com Fe(II)

A Figura 54 apresenta a concentração de cobre na eluição para as colunas alimentadas com as três soluções. Para a solução alimentada com Fe(III), a concentração de cobre foi de 15,5 vezes maior na eluição que na alimentação. Para

a solução alimentada com íon ferroso, a concentração de cobre foi 22,7 vezes. Para a solução após o processo de pré-redução, a concentração foi 20 vezes superior.

Em processos industriais, os metais adsorvidos pela resina são removidos na etapa de eluição. Com isso, obter uma solução concentrada do metal de interesse é vantajoso. A recuperação de cobre para soluções carregadas com íon ferroso e após processo de pré-redução são similares. Assim, processos industriais podem se beneficiar com o processo de pré-redução para a recuperação de metais por resina quelante.

Figura 54: Curva da razão concentração na eluição/concentração no carregamento do cobre em comparação solução preparada com Fe(III), com Fe(II) e solução Fe(III) após o processo de pré-redução

A Figura 55 apresenta a concentração de níquel na eluição das colunas alimentadas com as três soluções diferentes. Para a solução com Fe(III), a concentração de níquel foi de 0,07 vezes a solução alimentada. Para a solução alimentada com íon ferroso, a razão da concentração foi de 0,4. Essa razão foi de 0,3 para a solução após o processo de pré-redução. Com isso, pode haver perda de níquel nessa etapa do processo.

Figura 55: Curva razão concentração na eluição/concentração no carregamento do níquel em comparação com solução com Fe(III), com Fe(II) e solução com Fe(III), após processo de pré-redução

A Figura 56 apresenta os resultados obtidos para o ferro. Para solução com Fe(III), a razão entre a concentração da solução na etapa de eluição e na alimentação foi de 0,61. Para a solução após processo de pré-redução, a razão foi de 0,38.

Para solução com Fe(II), a razão foi de 0,24. Desse modo, verifica-se que a porcentagem de ferro foi menor quando a solução alimentada foi preparada com íon ferroso, resultado que confirma os dados obtidos. Na alimentação, o íon ferroso atingiu o ponto de ruptura antes que o íon férrico, o que corrobora com os resultados obtidos na eluição.

Figura 56: Curva razão concentração no carregamento/concentração na eluição do ferro em comparação a solução com Fe(III), com Fe(II); e solução com Fe(III), após processo de pré-redução

5.3. RECUPERAÇÃO DE METAIS COM UTILIZAÇÃO DE RESINAS QUELANTES E PRÉ-REDUÇÃO QUÍMICA

5.3.1. Ensaios em batelada

Nessa parte do trabalho, o uso do sulfito de sódio no processo de pré-redução foi estudado. Três soluções diferentes foram preparadas, conforme apresentado na Tabela 6. Para a Solução 1, a resina TP 207 foi utilizada para estudar a recuperação do cobre. A Solução 2 e a Solução 3 foram utilizadas para verificar a seletividade da resina TP 220 para níquel e cobalto, respectivamente.

Os resultados apresentados a seguir foram obtidos sem o processo de pré-redução utilizando o sulfito de sódio. Os resultados para a recuperação de cobre, na Solução 1; e níquel e cobalto, na Solução 2 ao longo do tempo, são apresentados na Figura 57. Esses resultados foram obtidos sem o uso do processo de pré-redução, para avaliar o efeito do tempo no processo de troca iônica. A recuperação desses íons atingiu o equilíbrio após 120min. Como o pH da solução nesse experimento era ácido (pH 0,5), a adsorção de metais foi baixa. Devido a isso, o estudo do efeito do pH na recuperação desses íons foi feito em 120min.

Figura 57: Adsorção de cobre, níquel e cobalto pelas resinas TP 207 e TP 220, variando o tempo de 0 a 480min, a 25°C, e 150rpm

A Figura 58 mostra os resultados obtidos na adsorção de metais entre pH 0,5 e 2,0 para as três soluções. A adsorção de metais nessas soluções não ocorreu com o uso do processo de pré-redução. Como era esperado, a adsorção de metais aumentou conforme o pH da solução aumentava. Em pH 0,5, 9,65% de cobre foram adsorvidos, sendo seguidos pelo ferro, com 5,53%. A recuperação de cobre foi maior em pH 2,0, com a recuperação de 41,4% do íon presente na Solução 1. A resina foi seletiva para o cobre no meio, assim como os resultados obtidos anteriormente.

Na Solução 2, sem a presença do cobre, a resina TP 220 foi mais seletiva para o cobalto (17,91%) do que para o níquel (5,15%), em pH 0,5. Com o aumento do pH da solução, a ordem de seletividade da resina mudou. Em pH 2,0, a resina recuperou 20% do níquel, enquanto a recuperação de cobalto foi de 16,4%. Esses dados indicam que a resina quelante não foi seletiva para o níquel. Após o cobalto, o íon mais adsorvido pela resina foi o zinco (11,96%).

Para a Solução 3, isenta de cobre e de níquel, a adsorção de todos os metais ficou abaixo de 1,5% em pH 0,5. Em pH 1,0, a resina recuperou 10% de cobalto. Nesse pH a resina foi mais seletiva com o cobalto, seguido pelo ferro. Em pH 1,5, a resina foi mais seletiva para o cobalto, seguido pelo zinco. Em pH 2,0, a recuperação de cobalto foi de 35,2%, mostrando-se mais seletiva para esse íon. Na Solução 3, a resina foi mais seletiva e adsorveu maior quantidade de cobalto. E para a Solução 2, a adsorção de níquel e de cobalto foram próximas. Isso indica que a recuperação de cobalto seria maior sem a presença de níquel.

A adsorção de metais pela resina aumenta com o pH devido à desprotonação do grupo funcional e à diminuição da concentração de íons H^+ na solução. Consequentemente, a ordem de seletividade da resina TP 220 também mudou com o aumento do pH, assim como para a TP 207. Portanto, a escolha do pH para a recuperação de metais interfere diretamente na seletividade das resinas quelantes.

(a)

(b)

(c)

Figura 58: Efeito do pH na adsorção de cobalto, cobre, níquel e zinco para (a) Solução 1, (b) Solução 2 e (c) Solução 3

A Figura 59 apresenta os resultados de adsorção de metais após o processo de pré-redução com o sulfito de sódio. As três soluções foram estudadas entre pH 0,5 e 3,5, ressaltando-se, mais uma vez, que a adsorção de metais e a seletividade das resinas mudaram com o aumento do pH.

Para Solução 1, a recuperação de cobre em pH 2,0 foi de 68,6%. Para o processo sem a pré-redução, a porcentagem de recuperação foi de 41,4%. A seletividade da resina TP 207 mudou em pH acima de 2,0; e a recuperação de cobre ficou abaixo de 5%. Em pH 2,5, a resina foi mais seletiva para zinco, com recuperação de 18%. Nesse mesmo pH, a recuperação de níquel foi de 8%.

Em pH 3,5, a recuperação de zinco, níquel e cobre foi de 25,7%, 17% e 3,6%, respectivamente. A adsorção de cobre foi maior em pH 2,5, com a utilização do ditionito de sódio no processo de pré-redução. Para o sulfito de sódio, a adsorção ocorreu em pH 2,0. Assim, para diferentes agentes redutores, deve-se avaliar o efeito do pH na adsorção de metais. A resina TP 207 foi mais seletiva para cobre em pH 2,0, com processo de pré-redução com sulfito de sódio.

Os resultados obtidos com a Solução 2 mostram que a resina TP 220 foi mais seletiva para o níquel em pH 2,0, seguido por cobalto e zinco. Nesse pH, a recuperação do íon foi de 32,6%. Com o aumento do pH, mais íons foram adsorvidos pela resina e a seletividade também mudou. Entre pH 2,5 e 3,0, a resina passou a ser mais seletiva para cobalto, seguida por zinco e níquel. Apesar da recuperação de níquel ter sido maior em pH 3,5 (57,5%), a resina não foi seletiva. Nesse pH, 64,3% dos íons de zinco foram adsorvidos. A adsorção de todos os metais variou entre 40% e 45%.

Para a Solução 3, a recuperação de cobalto cresceu com o aumento do pH. Em pH 2,0, a recuperação de cobalto foi maior na faixa de pH estudada (69%). Entre pH 2,5 e 3,5, a resina TP 220 passou a ser mais seletiva para zinco, e a recuperação de cobalto caiu para valores inferiores a 15%.

Figura 59: Efeito do pH na adsorção de cobalto, cobre, níquel e zinco para (a) Solução 1, (b) Solução 2 e (c) Solução 3, após o processo de pré-redução, a 25°C

A Figura 60 apresenta os dados de coeficiente de distribuição do cobre, do níquel, do cobalto e do zinco para as três soluções após o processo de pré-redução. Em pH 2,0, o coeficiente de distribuição para o cobre (Solução 1) e para o cobalto e para o zinco (Solução 3) foram 186, 198 e 206mL.g⁻¹, respectivamente. Para o níquel, o coeficiente de distribuição foi maior em pH 3,50 (120mL.g⁻¹). O coeficiente de distribuição determina a seletividade da resina quelante para um íon.

A partir dos resultados obtidos em porcentagem e de coeficiente de distribuição, comprova-se que a resina TP 207 foi mais seletiva para o cobre em pH 2,0. Para o níquel, a resina TP 220 apresentou coeficiente de distribuição maior em pH 3,5, mas não foi seletiva. Na Solução 2, o coeficiente de distribuição do zinco foi maior que para o níquel. Para pH 2,0, o coeficiente de distribuição do níquel foi maior que para o zinco e para o cobalto.

Em estudos em sistema contínuo (colunas), o pH da solução deve possibilitar que a resina adsorva maior quantidade de metais e de maneira mais seletiva. A partir dos resultados obtidos em sistema batelada, a recuperação de cobre pela resina TP 207 após o processo de pré-redução por sulfito de sódio foi maior em pH 2,0.

Para o níquel, a resina recuperou maior porcentagem em pH 3,5, mas foi mais seletiva em pH 2,0. Essa diferença deve ser estudada em sistema contínuo. Para o cobalto, o pH em que a resina apresentou maior seletividade foi 2,0.

Figura 60: Coeficiente de distribuição do cobre, do níquel, do cobalto e do zinco entre pH 0,5 e 3,5, para soluções após o processo de pré-redução a 25°C

5.3.2. Ensaios de carregamento em coluna

Para a recuperação do cobre, a primeira coluna (Coluna 1) foi preenchida com resina TP 207. A solução de alimentação passou pelo processo de pré-redução em pH 2,0. A Figura 61 apresenta a curva de adsorção dos metais no carregamento da Coluna 1 por 10 volumes de leito (10VL).

A figura apresenta os dados C/Co (Concentração do metal na alimentação/concentração do metal na saída da coluna) por Volume de Leito (VL). A razão C/Co mostra que, quanto menor o seu valor, maior a quantidade do metal adsorvida. Durante todo o experimento, a recuperação de cobre ficou próxima de C/Co igual a zero. Isso indica que não havia cobre na solução de saída da coluna.

Os metais alumínio, ferro, magnésio e manganês tiveram a razão C/Co entre 0,90 e 0,95 durante todo o experimento. Esse dado mostra que a adsorção desses íons ocorreu durante o experimento e não atingiu o ponto de ruptura.

A razão C/Co para o cobalto ficou entre 0,78 e 0,92. Para o níquel, a razão variou entre 0,75 e 0,80. Isso mostra que houve perda desses íons pela resina durante a alimentação da Coluna 1. Esses resultados validam os resultados obtidos em batelada. A ordem de seletividade da resina TP 207 nessa solução foi primeiro para o

cobre, seguida pelo níquel e depois pelo cobalto. Ao término do experimento, a resina dentro da coluna ficou com coloração esverdeada, cor característica do cobre.

Figura 61: Curva de adsorção dos metais no carregamento na Coluna 1 em pH 2,00 preenchida pela resina Lewatit TP 207 a 25°C

A Tabela 9 apresenta a porcentagem de íons adsorvidos pela resina TP 207 na Coluna 1. Todo o cobre foi adsorvido pela resina durante o experimento. As perdas do níquel e do cobalto foram, respectivamente, 17,5% e 7,2%. No caso do ferro, 3% dos íons foram adsorvidos. As porcentagens de cromo, magnésio, manganês e zinco foram de 10,93, 0,58, 1,62 e 10,37%, respectivamente.

Tabela 9: Porcentagem de metais adsorvidos pela resina Lewatit TP 207 na Coluna 1

Metais	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
% adsorvido	3,3	7,2	10,9	100	3,0	0,6	1,6	17,5	10,4

A solução de saída da Coluna 1 teve seu potencial reduzido até 240mV com a utilização de sulfito de sódio e o pH alterado até 3,5. Essa solução foi então alimentada e uma segunda coluna (Coluna 2) foi preenchida com resina TP 220. Os resultados de C/Co por volume de leito para os metais estão apresentados na Figura 62.

Os metais alumínio, magnésio e manganês tiveram a razão C/Co maior que 0,90 durante todo o experimento, indicando que houve adsorção desses metais pela resina. As curvas de níquel e de cobalto foram similares em todo o experimento. A razão C/Co foi igual a 0 até 5VL, e atingiu 0,86 em 10VL. Em pH 3,5, a resina foi mais seletiva para o zinco, em que a razão C/Co foi próxima de 0 até 6VL e atingiu 0,23 em 10VL. Esses dados reforçam os experimentos realizados em batelada, nos quais a resina foi mais seletiva para zinco neste pH.

Os metais cromo e ferro também apresentaram a curva de C/Co semelhante à do níquel e à do cobalto. A razão C/Co do cromo manteve-se próxima do 0,4 até 5,5VL. Após esse volume de leito, a curva do cromo aumentou até atingir o ponto de ruptura em 10VL. Para o ferro, a inclinação da curva foi menor que para o cromo. A adsorção de íons de ferro, portanto, foi maior que a do zinco. A razão C/Co para o ferro atingiu o ponto de ruptura em 10VL.

Esses resultados comprovam os obtidos nos ensaios em batelada (Figura 59b). Em pH 3,5, a resina TP 220 foi mais seletiva para zinco, seguida por níquel e cobalto, ferro e cromo.

A Tabela 10 apresenta a porcentagem de íons adsorvidos pela resina, que foi mais seletiva para o zinco, sendo 91,6% desse íon adsorvido. Para o níquel e o cobalto, as porcentagens de adsorção foram, respectivamente, 73% e 74,5%. Para o ferro, 48,4% dos íons foram adsorvidos pela resina. Esses resultados estão de acordo com os obtidos em batelada para a ordem de seletividade em pH 3,5. Nos ensaios em batelada, a recuperação de níquel foi maior em pH 3,5., contudo, a resina não foi seletiva para este metal.

Figura 62: Curva de adsorção dos metais no carregamento na Coluna 2 em pH 3,50 preenchida pela resina Lewatit TP 220 a 25°C

Tabela 10: Porcentagem de metais adsorvidos pela resina Lewatit TP 220 na Coluna 2

Metais	Al	Co	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
% adsorvido	14,3	74,5	39,3	49,4	3,3	3,6	73,0	91,6

Uma solução de mesma composição da saída da Coluna 1 foi alimentada em uma coluna com resina TP220. Nesse caso, o pH da solução foi 2,0. O processo de pré-redução se deu pela diminuição do potencial da solução até 590mV. A Figura 63 apresenta a razão C/Co para todos os metais.

A resina TP 220 foi mais seletiva para o níquel, seguida pelo cobalto e pelo zinco. A razão C/Co para o níquel foi zero até 5VL. Esse valor indica que todos os íons foram adsorvidos pela resina. Após esse volume de leito, a razão C/Co do níquel aumentou gradativamente até 0,24 em 10VL. Para o cobalto, a curva C/Co foi a mesma que a do níquel até 3,5VL. Após esse volume de leito, a recuperação de cobalto diminuiu. Em 10VL, a razão C/Co foi de 0,92. No caso do zinco, a razão C/Co atingiu o equilíbrio em 4VL.

O ferro atingiu o equilíbrio logo no início do experimento. Entre 1 e 4VL, a razão C/Co foi maior que 1, revelando que o íon foi sendo dessorvido da resina. Em decorrência, a resina TP 220 foi adsorvendo os outros metais segundo a ordem de seletividade [19]. Alumínio, manganês, magnésio e cromo tiveram razão C/Co > 0,90 durante todo o experimento.

A Tabela 11 apresenta a porcentagem de metais adsorvidos pela resina. Para o níquel, 97,9% foi recuperado pela resina TP 220. Seguindo a ordem de seletividade da resina, para a solução em pH 2,0, a recuperação de cobalto foi de 84,9%. Nesse caso, a porcentagem de ferro adsorvido pela resina foi menor do que na alimentação em pH 3,5. Em pH 2,0, 13,3% do ferro foi adsorvido pela resina, enquanto que em pH 3,5 a porcentagem foi de 49,4%.

Esses resultados confirmam os resultados obtidos no ensaio em batelada. Nesses experimentos, a resina foi mais seletiva para o níquel em pH 2,0 que em pH 3,5. Além disso, a porcentagem de ferro adsorvido foi menor.

Figura 63: Curva de adsorção dos metais no carregamento na Coluna 2 em pH 2,0 preenchida pela resina Lewatit TP 220 a 25°C

Tabela 11: Porcentagem de metais adsorvidos pela resina Lewatit TP 220 na Coluna 2 alimentada em pH 2,0

Metais	Al	Co	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
% adsorvido	6,7	84,9	9,8	13,3	8,9	8,8	97,9	14,3

5.3.3. Ensaio de eluição

Na etapa de eluição das colunas, os ácidos sulfúrico (H_2SO_4) e clorídrico (HCl) foram testados. As concentrações desses ácidos estudadas na etapa de eluição foram de 1mol.L^{-1} e 2mol.L^{-1} . Os ensaios de eluição foram realizados com vazão de alimentação de $2,5\text{VL.h}^{-1}$, a 25°C, durante 5VL.

A Figura 64 apresenta os resultados obtidos na eluição da Coluna 1. Os metais zinco, cobalto, cromo e manganês apresentaram concentrações inferiores a 30mg.L^{-1} durante o experimento.

Para a eluição com H_2SO_4 1mol.L^{-1} (Figura 64a), o ferro foi o íon eluído presente em maior concentração: $0,5\text{VL} - 1520\text{mg.L}^{-1}$. A concentração de níquel foi de 1078mg.L^{-1} . No caso do cobre, a concentração em $0,5\text{VL}$ foi de 779mg.L^{-1} . A eluição de cobre e de alumínio se encerrou em $2,5\text{VL}$. Para o níquel, a eluição continuou até 5VL , em que a concentração foi de 177mg.L^{-1} .

Para a eluição com H_2SO_4 2mol.L^{-1} (Figura 64b), o níquel aparece em maior concentração em $0,5\text{VL} - 748\text{mg.L}^{-1}$. As concentrações de ferro, de alumínio e de cobre foram, respectivamente, 630mg.L^{-1} , 303mg.L^{-1} e 293mg.L^{-1} .

Em $0,5\text{VL}$, a concentração de cobre foi maior na eluição com H_2SO_4 1mol.L^{-1} , ou seja, 407mg.L^{-1} para H_2SO_4 1mol.L^{-1} . Para H_2SO_4 2mol.L^{-1} , a concentração de cobre foi de 371mg.L^{-1} . Dessa forma, a eluição foi mais rápida para ácidos mais concentrados, nas condições deste estudo. Outra observação verificada durante o experimento foi que a coloração verde da resina foi diminuindo quando se comparou o uso de H_2SO_4 2mol.L^{-1} com o de 1mol.L^{-1} .

O mesmo foi observado para os ensaios realizados com a utilização de HCl (Figura 64c e d). Para HCl 1mol.L^{-1} , o cobre foi o íon com maior concentração em $0,5\text{VL}$ (1371mg.L^{-1}). A concentração do ferro foi de 1111mg.L^{-1} e do níquel de 686mg.L^{-1} . Para eluição com 2mol.L^{-1} , a concentração de ferro, de níquel e de cobre, em $0,5\text{VL}$, foi de 1062, 689 e 456mg.L^{-1} , respectivamente.

Na solução final, isto é, a solução obtida na eluição, a concentração de cobre foi maior na eluição utilizando 2mol.L^{-1} . A concentração de cobre foi de 378mg.L^{-1} . Entretanto, a concentração de ferro foi de 1038mg.L^{-1} . Na eluição com 1mol.L^{-1} , a concentração de cobre foi de 187mg.L^{-1} , e a concentração de ferro foi de 481mg.L^{-1} .

A Tabela 12 apresenta as concentrações dos íons na solução após a eluição. As concentrações de cobre com a utilização de H_2SO_4 2mol.L^{-1} e de HCl 2mol.L^{-1} foram semelhantes. Para o ferro, a concentração foi maior na eluição com HCl 2mol.L^{-1} .

No caso do níquel, a concentração foi maior utilizando H_2SO_4 1mol.L^{-1} . A vantagem do uso do HCl é que esse ácido forma um complexo com os metais presentes na resina, o que favorece a eluição [73]. Todavia, o HCl não apresenta seletividade, eluindo todos os metais adsorvidos pela resina [14]. Para a resina TP 207, a eluição que apresentou maior concentração de cobre foi aquela em que se utilizou H_2SO_4 1mol.L^{-1} .

Figura 64: Curva de eluição dos metais alumínio, cobre, ferro, magnésio e níquel para Coluna 1 utilizando ácido sulfúrico (a) 1mol.L^{-1} , (b) 2mol.L^{-1} e ácido clorídrico (c) 1mol.L^{-1} e (d) 2mol.L^{-1}

Tabela 12: Concentração dos metais após a etapa de eluição da Coluna 1

Metais	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
H₂SO₄ 1 mol/L⁻¹ (mg.L⁻¹)	627	23	7	407	980	97	13	964	32
H₂SO₄ 2 mol/L⁻¹ (mg.L⁻¹)	392	18	11	371	647	163	7	754	22
HCl 1 mol/L⁻¹ (mg.L⁻¹)	307	8	4	187	481	269	9	367	7
HCl 2 mol/L⁻¹ (mg.L⁻¹)	311	9	3	378	1038	94	6	498	7

A Figura 65 apresenta os resultados obtidos na eluição da Coluna 2, na qual a solução foi alimentada em pH 3,5. As concentrações de cobalto, de ferro e de níquel são apresentadas. Os metais magnésio e manganês não foram eluídos durante os experimentos.

Para o experimento utilizando H₂SO₄ 1mol.L⁻¹, o níquel foi o metal eluído em maior concentração, com 4148mg.L⁻¹, em 0,5VL. Para o cobalto, a concentração foi de 89mg.L⁻¹. A concentração de ferro foi de 2958mg.L⁻¹, em 1VL. Para a eluição com H₂SO₄ 2mol.L⁻¹, a concentração de ferro em 0,5VL foi de 8683mg.L⁻¹. Para o níquel, a concentração foi de 6294mg.L⁻¹. Para o cobalto, a concentração foi de 58mg.L⁻¹.

Para a eluição com HCl 1mol.L⁻¹, a concentração de ferro foi de 41360mg.L⁻¹, em 5VL. As soluções de níquel e de cobalto foram, respectivamente, 7738mg.L⁻¹ e 197mg.L⁻¹. Para HCl 2mol.L⁻¹, em 0,5VL, as concentrações de ferro, de níquel e de cobalto foram 38445 mg.L⁻¹, 12633 mg.L⁻¹ e 236mg.L⁻¹, respectivamente.

As concentrações do alumínio se mantiveram abaixo de 20mg.L⁻¹ para as duas concentrações de H₂SO₄ durante a eluição. Para HCl 1mol.L⁻¹ e 2mol.L⁻¹, as concentrações foram de 126mg.L⁻¹. Para o zinco, a concentração foi de 211mg.L⁻¹ usando H₂SO₄ 1mol.L⁻¹; e 47mg.L⁻¹ para H₂SO₄ 2mol.L⁻¹.

A Tabela 13 apresenta a concentração dos íons nas soluções obtidas nas eluições. A concentração dos metais foi maior para H₂SO₄ 1mol.L⁻¹ que 2mol.L⁻¹. O mesmo foi verificado para o uso do HCl, indicando que a eluição foi mais rápida para os ácidos mais concentrados, nas condições deste estudo. Para a eluição com HCl, em 0,5VL a concentração de ferro foi maior utilizando 1mol.L⁻¹. Entretanto, a concentração desse íon no final da solução foi maior com a utilização de 2mol.L⁻¹.

Dessa maneira, a maior parte dos íons foi eluída logo no começo do processo para os ácidos mais concentrados, como verificado na eluição da Coluna 1.

A concentração de níquel obtida após a eluição com $\text{HCl } 2\text{mol.L}^{-1}$ foi 2,69 vezes maior que na entrada. Não obstante, a concentração de ferro foi de 91% da concentração na entrada. Isso posto, a resina não foi seletiva para níquel e as eluições não removeram o níquel e o cobalto de forma seletiva. O $\text{HCl } 2\text{mol.L}^{-1}$ foi o eluente que apresentou maior concentração de cobalto (104mg.L^{-1}) e de níquel (5436mg.L^{-1}).

Figura 65: Curva de eluição dos metais cobalto, ferro e níquel para Coluna 2 utilizando ácido sulfúrico (a) 1 mol.L^{-1} , (b) 2 mol.L^{-1} e ácido clorídrico (c) 1 mol.L^{-1} e (d) 2 mol.L^{-1} .

Tabela 13: Concentração dos metais após a etapa de eluição da Coluna 2

Metais	Al	Co	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
H₂SO₄ 1 mol/L⁻¹ (mg.L⁻¹)	17	60	81	12550	0	0	1796	211
H₂SO₄ 2 mol/L⁻¹ (mg.L⁻¹)	72	92	140	16440	0	0	4586	118
HCl 1 mol/L⁻¹ (mg.L⁻¹)	101	70	114	14850	0	0	3785	4
HCl 2 mol/L⁻¹ (mg.L⁻¹)	70	104	133	16595	0	0	5436	10

Na Figura 66 estão os resultados de eluição da coluna alimentada com solução em pH 2,0. Nesse caso, a eluição ocorreu utilizando HCl 2mol.L⁻¹. A concentração do níquel durante o experimento é apresentada na Figura 66a, e a Figura 66b informa a concentração de cobalto e de ferro.

Em 0,5VL, a concentração de níquel foi de 14067mg.L⁻¹. Para o cobalto, a concentração foi de 278mg.L⁻¹; e, para o ferro, de 188mg.L⁻¹. Os metais cromo, manganês e magnésio não foram eluídos. A concentração de alumínio foi de 7mg.L⁻¹; e, de zinco, 32mg.L⁻¹. Esses resultados mostraram que a adsorção de níquel e de cobalto foi maior para a solução em pH 2,0. A solução obtida também tinha maior concentração de níquel e de cobalto, além de menor teor de ferro, que na alimentação em pH 3,5. Outro ponto importante é a cinética de eluição, que foi maior no início do experimento, quando se observou- uma queda na eluição de níquel após 0,5VL. Para trabalhos futuros, é válido estudar vazões de eluição maiores para a obtenção de concentrações de níquel e de cobalto superiores às concentrações obtidas neste trabalho.

A Tabela 14 apresenta a concentração dos íons na eluição após 2VL e 5VL. A concentração de níquel na eluição após 2VL foi de 13231mg.L⁻¹; 6,55 vezes maior do que na etapa de alimentação. Para o ferro, a concentração foi de 618mg.L⁻¹, 3% dos íons de ferro que foram alimentados na coluna. Após 5VL, a concentração de níquel foi 3,6 vezes maior do que na alimentação. Para o cobalto, a concentração foi 2,5 vezes maior. Para o ferro, 1% da concentração de íons alimentados estão na solução obtida na eluição.

Assim como os ensaios em batelada, o agente redutor sulfito de sódio não afetou a resina quelante durante os experimentos em coluna. Para os ensaios seguintes, a concentração dos metais obtidos na eluição com 2VL foi utilizada.

Figura 66: Curva de eluição dos metais (a) níquel e (b) cobalto e ferro para a Coluna 3 utilizando ácido clorídrico 2mol.L⁻¹

Tabela 14: Concentração dos metais após a etapa de eluição da Coluna 3 utilizando HCl 2mol.L⁻¹

Metais	Al	Co	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
Após 2VL	52	179	3	618	172	5	13231	4
Após 5VL	11	174	0	191	0	0	7253	37

5.3.4. Precipitação com utilização de NaOH

O ensaio de precipitação foi feito utilizando hidróxido de sódio (NaOH). A concentração da solução é apresentada na Tabela 14, para eluição após 2VL utilizando HCl 2mol.L⁻¹. O pH da solução foi alterado para 4,0. A Tabela 15 apresenta os cálculos realizados para a precipitação de cada íon.

Todo o ferro e o cromo contidos na solução precipitaram. Apesar de, teoricamente, apenas alumínio, cromo e ferro precipitarem em pH 4,0, os outros

metais também precipitaram. Isso se deve ao processo de coprecipitação, no qual algumas substâncias podem ser incorporadas ao precipitado [31]. Contudo, houve perda de 1,8% e 1,1% de níquel e cobalto, respectivamente.

Os precipitados foram analisados e a Figura 67 apresenta a imagem do precipitado de retroespalhados obtida por MEV e a análise em Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS). Os elementos ferro, alumínio, magnésio e níquel foram detectados na análise de EDS. A presença de oxigênio se deve ao hidróxido formado no momento da precipitação dos íons. A partir da solução purificada, estudou-se a separação do cobalto da solução rica em níquel por extração por solventes.

Tabela 15: Cálculo para precipitação de cada metal presente na solução [60] e a porcentagem de metais precipitados

Metal	Conc. (g/L)	Ks	pH	%
Al	0,052	3,16E-34	3,74	54,7
Co	0,179	1,26E-15	7,81	1,1
Cr	0,003	1,58E-30	1,22	100
Fe(III)	0,618	1,58E-39	1,72	100
Mg	0,172	7,08E-12	9,50	0,6
Mn	0,005	1,58E-13	9,62	20,0
Ni	13,231	6,31E-16	6,72	1,8
Zn	0,04	3,47E-17	7,38	1,2

Figura 67: (a) Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV e (b) espectro de Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

5.3.5. Extração por solventes

A técnica de extração por solventes foi estudada para separar o cobalto da solução rica em níquel. Cyanex 272 20% em querosene foi utilizado para separar seletivamente o cobalto da solução. A relação fase aquosa / fase orgânica foi de 2/1; e o pH estudado foi de 4,0 e 5,0 nas temperaturas 25°C e 65°C. Os resultados da porcentagem de metais removidos da solução aquosa estão apresentados na Tabela 16.

Em pH 4,0, a 25°C, 22,4% do cobalto foi separado da solução. Para o experimento realizado a 65°C, em pH 4,0, a separação de cobalto foi de 77,6%. Parte do manganês também foi para a fase orgânica. A separação do manganês a 25°C e 65°C foi, respectivamente, de 53,9% e de 92,3%.

Para os ensaios em pH 5,0, a separação do cobalto foi de 94,7%, a 25°C. No entanto, houve perda de 5,9% de níquel. Alumínio, manganês e zinco também foram para a fase orgânica (72%, 100% e 81,8%, respectivamente). Para a separação de metais a 65°C, a extração por solventes foi mais seletiva. A separação do cobalto da solução foi completa (100%).

Não houve perda de níquel a 65°C e pH 5,0. Magnésio e manganês também foram para a fase orgânica com o cobalto (84,1% e 100%, respectivamente). A separação de cobalto da solução rica em níquel é uma técnica já utilizada no processo extrativo de minério de níquel [30]. Esse aumento na separação de cobalto com a temperatura mais alta ocorre devido à maior distribuição em fase orgânica do complexo metálico de caráter hidrofóbico, como é o caso do complexo Cyanex 272-Co, conforme os resultados apontam.

Sarangi *et.al.* (1999) estudaram a separação do cobalto e do níquel da solução em meio clorídrico, sendo o Cyanex 272 um dos extratantes estudados. A extração do cobalto aumentou conforme a temperatura subiu [120]. Mubaok e Hanif (2016) estudaram a extração do cobalto em meio com ácido nítrico. A extração deste íon foi maior também em pH 5,0 e Cyanex 272 20% [84]. Dessa forma, os resultados apresentados corroboram os dados encontrados na literatura.

Tabela 16: Porcentagem de separação dos metais utilizando Cyanex 272 20% em querosene

	25°C		65°C	
	pH 4,0	pH 5,0	pH 4,0	pH 5,0
Metais	%	%	%	%
Al	0	72,0	53,3	50,0
Co	22,4	94,7	77,6	99,5
Mg	0	35,9	0	84,1
Mn	53,9%	100	92,3	100
Ni	0,01	5,9	0	0
Zn	79,1	81,8	0	79,5

5.4. FLUXOGRAMA PROPOSTO PARA RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO COM UTILIZAÇÃO DE RESINAS QUELANTES E PROCESSO DE PRÉ-REDUÇÃO

A partir dos resultados obtidos, um fluxograma de processos foi proposto para a recuperação de níquel e de cobalto, conforme mostra a Figura 68. Para o processo de pré-redução, é proposto o uso do sulfito de sódio como agente redutor. O rendimento para o cobalto foi de 77,9%, e para o níquel, foi de 79,3%.

Para a recuperação desses íons por resinas quelantes, a primeira coluna (Coluna 1) é utilizada para remoção do cobre. A resina usada foi a Lewatit TP 207, de grupo funcional iminodiacetato. A saída da Coluna 1 é, então, alimentada na Coluna 2. Nesta coluna, a resina Lewatit TP 220, de grupo funcional bis-picolilamina, foi utilizada. O pH das soluções foi 2,0; e o potencial, reduzido até 590mV.

Na Coluna 1, todo o cobre foi removido da solução. Contudo, houve perda de 17,5% de níquel e 7,2% de cobalto. Nessa etapa, estudos futuros podem explorar outras resinas para diminuir as perdas de níquel e de cobalto [121]. Outra possibilidade seria utilizar a precipitação seletiva do cobre por redução química [122–124]. Esses resultados foram verificados no item 5.1.5, no processo de pré-redução por ditionito de sódio (DS). Entretanto, para o uso de DS, deve ser avaliado o risco associado, uma vez que pode liberar sulfeto de hidrogênio em meio ácido.

Na Coluna 2, a resina Lewatit TP 220 foi utilizada e a solução de alimentação estava em pH 2,0. Nessa coluna, a resina adsorveu 97,9% de níquel. No final do experimento, a razão C/Co foi igual a 0,24, demonstrando que mais níquel poderia ser

adsorvido pela resina se mais solução fosse alimentada. Para o cobalto, a porcentagem de recuperação foi de 84,9%, saturando a resina durante o experimento (10VL).

Na etapa de eluição, o HCl 2mol.L⁻¹ mostrou ser o melhor eluente. A solução obtida tinha concentração de níquel de 13231mg.L⁻¹. Para o cobalto, a concentração foi de 179mg.L⁻¹. Para a remoção de ferro, o pH da solução foi alterado até 4,5. Todo o ferro foi da solução e houve perda de níquel (1,8%) e de cobalto (1,1%). A última etapa do fluxograma proposto foi a separação do cobalto por extração por solventes. Em pH 5,0 e 65°C, 99,5% do cobalto foi separado da solução sem perda de níquel.

Figura 68: Fluxograma proposto para recuperação de níquel e de cobalto a partir do lixiviado de níquel laterítico

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, as principais conclusões foram:

1. Os agentes redutores ditionito de sódio, metabissulfito de sódio e sulfito de sódio foram estudados. A conversão do íon férrico com a diminuição do potencial redox para 590mV foi de 100%. Essa conversão ocorreu em solução monoelementar com $18,7\text{g.L}^{-1}$ entre pH 0,5 e 2,0. Para valores de pH entre 2,5 e 3,5, a conversão foi possível em potencial 240mV;
2. A conversão do íon férrico diminui com o tempo. A redução do ferro manteve-se em 100% no intervalo de 2 horas e 7 horas. Após esse período, a porcentagem de íon férrico reduzido diminuiu para 80% entre 24 horas e 96 horas;
3. O aumento da temperatura diminuiu a porcentagem de ferro convertido. A 60°C , a porcentagem de redução do íon férrico foi de 95%.
4. Na solução multielementar de níquel laterítico, o uso de ditionito de sódio e de sulfito de sódio causou a transformação do íon férrico em ferroso em 70%. O metabissulfito de sódio não foi capaz de diminuir o potencial redox da solução multielementar;
5. Nos ensaios de troca iônica em batelada, a recuperação de cobre para as soluções com Fe(II) e após o processo de pré-redução foram similares. O agente redutor não influencia na resina de troca iônica;
6. Em processo de recuperação do cobre para a solução após o processo de pré-redução, o aumento da temperatura de 25° para 60°C causa aumento na capacidade da resina;
7. A recuperação de metais aumentou com a utilização de sulfito de sódio no processo de pré-redução em comparação com solução com Fe(III). Para a resina TP 207, a recuperação de cobre em pH 2,0 foi de 69%. Para a recuperação de níquel, a resina TP 220 foi mais seletiva em pH 2,0 (32,5%). Para o cobalto, em pH 2,0 a resina recuperou 69%;
8. Nos ensaios em coluna, a recuperação de cobre foi maior para a solução após o processo de pré-redução, seguida pela solução com Fe(II) e pela solução com Fe(III);

9. Nos ensaios utilizando sulfito de sódio no processo de pré-redução, a coluna com resina TP 207 removeu o cobre da solução. Contudo, houve perda de 17% de níquel e 7% de cobalto;
10. Na coluna com TP 220, para a alimentação em pH 3,5, a resina não foi seletiva para o níquel e o cobalto. A resina recuperou 73% do níquel e 74% do cobalto, além de 49% de ferro;
11. Para a alimentação em pH 2,0, a resina TP 220 foi mais seletiva para o níquel e o cobalto. A recuperação desses metais foi de 98% e 84%, respectivamente. Para ferro, a porcentagem foi de 13%;
12. A solução obtida a partir da coluna com a resina TP 220, após 2VL, foi de 618mg/L de ferro; 13231mg/L de níquel e 179mg/L de cobalto;
13. Na purificação da solução, 100% do ferro, 1,8% do níquel e 1,1% de cobalto foram precipitados utilizando hidróxido de sódio em pH 4,0;
14. A separação do cobalto da solução rica em níquel com Cyanex 272 foi seletiva em pH 5,0 a 65°C. A separação do cobalto foi de 99%;
15. Para estudos futuros, convém estudar outras técnicas para a remoção do cobre da solução, a fim de que não haja perda de níquel e de cobalto no início do processo;
16. Outra possibilidade é estudar o envenenamento da resina durante o processo em coluna, e comparar as três soluções estudadas – solução com Fe(III), com Fe(II) e após o processo de pré-redução.

REFERÊNCIAS

- 1 Schnebele, E.K., **Nickel**, 2018. Disponível em: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/mcs-2018-nicke.pdf>
Acessado em 27 out. 2018.
- 2 Mudd, G.M. Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites. **Ore Geology Reviews**, vol. 38, n. 1-2, p. 9–26. 2010.
- 3 Crundwell, F.K.; Moats, M.S.; Ramachandran, V.; Robinson, T.G.; Davenport, W.G. **Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals**, Elsevier, Oxford, 2011. p. 140-148, 338.
- 4 Oxley, A.; Smith, M.E.; Caceres, O. Why heap leach nickel laterites?, **Minerals Engineering**. v. 88, p. 53–60. 2016.
- 5 Crowson, P.C.F. Mineral reserves and future minerals availability, **Minerals Economics**, v. 24, p. 1–6. 2011.
- 6 Kossoff, D.; Dubbin, W.E.; Alfredsson, Edwards, M.; S.J.; Macklin, M.G.; Hudson-Edwards, K.A. Mine tailings dams: Characteristics, failure, environmental impacts, and remediation, **Applied Geochemistry**, v. 51, p. 229–245. 2014.
- 7 da Luz, A.B.; Sampaio, J.A.; França, S.C.A. **Tratamento de minérios**, CETEM, 2010. p. 7-13.
- 8 Kyle, J. Nickel laterite processing technologies – where to next?, **ALTA 2010 Nickel/Cobalt/Copper Conference**. p. 1-36, 2010.
- 9 Dutta, T.; Kim, K.H.; Uchimiya, M.; Kwon, E.E.; Jeon, B.H.; Deep, A.; Yun, S.T. Global demand for rare earth resources and strategies for green mining, **Environmental Research**, v.150, p. 182–190, 2016.
- 10 Norgate, T.; Jahanshahi, S. Assessing the energy and greenhouse gas footprints of nickel laterite processing, **Minerals Engineering**, v. 24, p. 698–707, 2011.
- 11 Fu, F.; Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, 2011.

- 12 Havlik, T. **Hydrometallurgy: Principles and application**, Cambridge, 2001, p. 18-35.
- 13 Abrão, A. **Operações De Troca Iônica**, CNEN/SP, 2014, p. 27-85.
- 14 Mendes, F.D.; Martins, A.H. Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins, **International Journal of Minerals Processing**, v. 74, n. 1-4, p. 359–371, 2004.
- 15 Zainol, Z.; Nicol, M.J. Ion-exchange equilibria of Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ and Mg²⁺ with iminodiacetic acid chelating resin Amberlite IRC 748, **Hydrometallurgy**, v. 99, n. 3-4, p.175-180, 2009.
- 16 Mendes, F.D.; Martins, A.H. Selective nickel and cobalt uptake from pressure sulfuric acid leach solutions using column resin sorption, **International Journal of Minerals Processing**, v. 77, n. 1, p. 53-63, 2005.
- 17 R.W. Peters, Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils., **Journal of Hazardous Materials**, v. 66, p. 151–210, 1999.
- 18 Oxley, A., Barcza, N. Hydro-pyro integration in the processing of nickel laterites, **Minerals Engineering**, v. 54, p. 2-13, 2013.
- 19 Littlejohn, P.; Vaughan, J. Recovery of nickel and cobalt from laterite leach tailings through resin-in-pulp scavenging and selective ammoniacal elution, **Minerals Engineering**, v. 54, p. 14-20, 2013.
- 20 Da Silva, F.A.N.G.; Garrido, F.M.D.S.; Medeiros, M.E.; Sampaio, J.A.; Da Luz, A.B.; Mello, L.; Da Silva, F.T. Alveamento químico de caulins brasileiros: Efeito do potencial eletroquímico da polpa e do ajuste do pH, **Química Nova**, v. 34, p. 262-267, 2011.
- 21 Wejman-Gibas, K.; Chmielewski, T.; Borowski, K.; Gibas, K.; Jeziorek, M.; Wodka, J. Thiosulfate leaching of silver from a solid residue after pressure leaching of industrial copper sulfides flotation, **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 51, n. 2, p. 601–610, 2015.
- 22 Luo, J.; Li, G.; Rao, M.; Peng, Z.; Zhang, Y.; Jiang, T. Atmospheric leaching characteristics of nickel and iron in limonitic laterite with sulfuric acid in the presence of sodium sulfite, **Minerals Engineering**, v. 78, p. 38–44, 2015.

- 23 Dawodu, F.A.; Akpomie, K.G. Simultaneous adsorption of Ni(II) and Mn(II) ions from aqueous solution unto a Nigerian kaolinite clay, **Journal of Materials Research and Technology**, v. 3, n. 2, p. 129-141, 2014.
- 24 Mumford, K.A.; Northcott, K.A.; Shallcross, D.C.; Snape, I.; Stevens, G.W. Comparison of Amberlite IRC-748 Resin and Zeolite for Copper and Ammonium Ion Exchange, **Journal of Chemical Engineering**, v. 53, p. 2012-2017, 2017.
- 25 Liu, F.; Li, L.; Ling, P.; Jing, X.; Li, C.; Li, A.; You, X. Interaction mechanism of aqueous heavy metals onto a newly synthesized IDA-chelating resin: Isotherms, thermodynamics and kinetics, **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p. 106–114, 2011.
- 26 Kuz'Min, V.I.; Kuz'Min, D. V.; Sorption of nickel and copper from leach pulps of low-grade sulfide ores using Purolite S930 chelating resin, **Hydrometallurgy**, v. 141, p. 76–81, 2014.
- 27 Littlejohn, P.; Vaughan, J. Selectivity of commercial and novel mixed functionality cation exchange resins in mildly acidic sulfate and mixed sulfate–chloride solution, **Hydrometallurgy**, v. 121–124, p. 90–99, 2012.
- 28 Zainol, Z.; Nicol, M.J. Comparative study of chelating ion exchange resins for the recovery of nickel and cobalt from laterite leach tailings, **Hydrometallurgy**, v. 96, p. 283–287, 2009.
- 29 Lin, L.C.; Juang, R.S. Ion-exchange kinetics of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions with two chelating resins, **Chemical Engineering Journal**, v. 132, p. 205–213, 2007.
- 30 Aliprandini, P. **O uso da extração por solventes para tratamento de licor de lixiviação de minério limonítico de níquel**. 2017. 119p. Dissertação - Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 31 Aliprandini, P.; Jimenez Correa, M. M.; Santanilla, A.; Tenório, J.A.S.; Espinosa, D.C.R. Precipitation of metals from synthetic laterite nickel liquor by NaOH, **8th International Seminar of Process Hydrometallurgy**, Santiago, Chile, p. 1–8, 2016.

- 32 Chang, Y.; Zhai, X.; Li, B.; Fu, Y. Removal of iron from acidic leach liquor of lateritic nickel ore by goethite precipitate, **Hydrometallurgy**, v. 101, p. 84–87, 2010.
- 33 Abbasi, P.; McKevitt, B.; Dreisinger, D.B. The kinetics of nickel recovery from ferrous containing solutions using an Iminodiacetic acid ion exchange resin, **Hydrometallurgy**, v. 175, p. 333–339, 2018.
- 34 Muraviev, D.; Gonzalo, A.; Tikhonov, N.A.; Iljin, M.I.; Valiente, M. Ion exchange on resins with temperature-responsive selectivity. IV. Influence of solution and column parameters on efficiency of reagent less separation of copper and zinc using thermo-induced concentration waves technique, **Journal of Chromatography A**, v. 867, n. 1-2, p. 57–69, 2000.
- 35 Rudnicki, P.; Hubicki, Z.; Kołodyńska, D. Evaluation of heavy metal ions removal from acidic waste water streams, **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 362–373, 2014.
- 36 Seggiani, M.; Vitolo, S.; D'Antone, S. Recovery of nickel from Orimulsion fly ash by iminodiacetic acid chelating resin, **Hydrometallurgy**, v. 81, p. 9–14, 2006.
- 37 P. Littlejohn, J. Vaughan, Selective elution of nickel and cobalt from iminodiacetic acid cation exchange resin using ammoniacal solutions, **Hydrometallurgy**, v. 141, p. 24–30, 2014.
- 38 Departamento Nacional de Produção Mineral. **Informe Mineral 1/2017**. Disponível em: http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/informe-mineral/publicacoes-nacionais/informe_mineral_1_2017 Acesso em 15 out. 2018.
- 39 Departamento Nacional de Produção Mineral. **Anuário Mineral Brasileiro: Principais substâncias metálicas**. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/anuario-mineral/arquivos/anuario-mineral-brasileiro-2016-metalicos>> Acessado em 19 jul. 2018.
- 40 Departamento Nacional de Produção Mineral, **Informe Mineral 1/2016**. Disponível em < http://www.dnpm.gov.br/dnpm/informes/informe_mineral_2_2016>. Acessado em 25 jul. 2018.

- 41 Departamento Nacional de Produção Mineral, **Informe Mineral 2º/2017**. http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/informe-mineral/publicacoes-nacionais/informe_mineral_2_2017 Acessado em 26 out. 2018.
- 42 Instituto Brasileiro de Mineração, **Relatório Anual IBRAM 2015**. Disponível em <http://ibram.org.br/sites/1300/1382/00005733.pdf>. Acessado em 26 out. 2018.
- 43 Instituto Brasileiro de Mineração, Produção Mineral Brasileira (PMB) Série Histórica. Disponível em <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00006386.pdf>. Acessado em 4 jul. 2017.
- 44 IBRAM, **Evolução Da Produção Mineral Brasileira (PMB)**. Disponível em <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00006009.pdf>. Acessado em 7 abr. 2017.
- 45 Instituto Brasileiro de Mineração, **Relatório anual de atividades - Junho/2016 a Junho/2017**. Disponível em: http://portaldamineracao.com.br/ibram/wp-content/uploads/2017/08/WEB_REL_IBRAM_2017.pdf Acessado em 8 abr. 2018.
- 46 British Geological Survey, **Nickel**, Disponível em <https://www.bgs.ac.uk/downloads/start.cfm?id=1411>. Acessado em 8 abr. 2018.
- 47 International Nickel Study Group, **International Nickel Study Group**. Disponível em: <http://www.insg.org/prodnickel.aspx>. Acessado em 25 abr. 2017.
- 48 United States Geological Survey. End Uses of Nickel. Disponível em <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics/nickel-use.pdf>. Acessado em 4 maio 2017.
- 49 Mudd, G.M. Nickel Sulfide Versus Laterite: The Hard Sustainability Challenge Remains. **48th Conference of Metallurgists**, p. 1-10, 2009.
- 50 Mudd, G.M.; Jowitt, S.M. A Detailed Assessment of Global Nickel Resource Trends and Endowments, **Economic Geology**, v. 109, n. 7, p. 1813-1841, 2014.
- 51 Prior, T.; Daly, J.; Mason, L.; Giurco, D. Resourcing the future: Using foresight in resource governance, **Geoforum**, v. 44, p. 316–328, 2013.

- 52 Elias, M. Nickel laterite deposits – geological overview, resources and exploitation, **Giant Ore Deposits: Characteristics, genesis and exploration**. Disponível em https://www.researchgate.net/publication/281422746_Nickel_laterite_deposits_-_geological_overview_resources_and_exploitation. Acessado em 6 de maio de 2017.
- 53 Dalvi, A.D.; Bacon, W.G.; Osborne, R.C. The Past and the Future of Nickel Laterites, **PDAC 2004 International Conventional**, p. 1-27, 2004.
- 54 Mbedzi, N.; Ibana, D.; Dyer, L.; Browner, R. The effect of oxidant addition on ferrous iron removal from multi-element acidic sulphate solutions, **Proceedings of the 1st International Process Metallurgy Conference**, p. 1-9, 2017.
- 55 Gupta, C.K. Chemical Metallurgy. Principles and Practice, 1981. doi:10.1016/B978-0-408-00567-8.50011-0.
- 56 C.K. Gupta, **Chemical Metallurgy: Principles and Practice**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. p. 66-67, 225- 260, 343, 458-478, 487-494, 508-529.
- 57 Jha, A.; Wang, C.; Neelameggham, N.R.; Guillen, D.P.; Li, L.; Belt, C.K.; Kirchain, R.; Spangenberg, J.S.; Johnson, F.; Gomes, A.J.; Pandey, A.; Hosemann, P. **Energy Technology 2015- Carbon Dioxide Management and Other Technologies**, TMS, 2015.
- 58 Zhai, Y.; Mu, W.; Liu, Y.; Xu, Q. A green process for recovering nickel from nickeliferous laterite ores, **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 20, p. 65-70, 2010.
- 59 Han, K.N. **Fundamentals of Aqueous Metallurgy**, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2002.
- 60 Jackson, E. **Hydrometallurgical Extraction and Reclamation**, Ellis Horwood Limited, 1986.
- 61 Lewis, A.E. Review of metal sulphide precipitation, **Hydrometallurgy**, v. 104, p. 222–234, 2010.
- 62 Moskalyk, R.R.; Alfantazi, A.M. Nickel laterite processing and electrowinning practice, **Minerals Engineering**, v. 15, p. 593–605, 2002.

- 63 Jiménez Correa, M.M.; Aliprandini, P.; Tenório, J.A.S.; Espinosa, D.C.R. Precipitation of Metals from Liquor Obtained in Nickel Mining, **REWAS 2016 Towards Materials Resources Sustainable**, Springer International Publishing, pp. 333–338, 2016.
- 64 Harland, C.E. **Ion Exchange: Theory and Practice**, The Royal Society of Chemistry, p. 39-132, 1994.
- 65 Inamuddin, M.L. **Ion Exchange Technology I**, Springer, 51-273, 2012.
- 66 Davalvkov, B.; Kors, V. V. Synthesis of ion-exchange materials based on (vinylphenyl)-phosphinic acid and it's derivates, **Polymer Science**, p. 619–623, 1967.
- 67 Liu, F.; Li, L.; Ling, P.; Jing, X.; Li, C.; Li, A.; You, X. Interaction mechanism of aqueous heavy metals onto a newly synthesized IDA-chelating resin: Isotherms, thermodynamics and kinetics, *Chemical Engineering Journal*, v. 173, p. 106-114, 2011.
- 68 Atkins, P.; de Paula, J. **Physical Chemistry**, W. H. Freeman and Company, 2010.
- 69 Sá, H. J. O. **Agentes Quelantes com Utilização Terapêutica**. 2013, 78p. Dissertação - Universidade Fernando Pessoa, Porto.
- 70 Page, M.J.; Soldenhoff, K.; Ogden, M.D. Comparative study of the application of chelating resins for rare earth recovery, **Hydrometallurgy**, v. 169, p. 275–281, 2017.
- 71 Zagorodni, A.A. **Ion Exchange Materials: Properties and Application**, Elsevier, p. 55-78, 2012.
- 72 Hubicki, Z.; Kołodyńska, D. Selective Removal of Heavy Metal Ions from Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods, **INTECH**, pp. 193–240, 2012.
- 73 Rudnicki, P.; Hubicki, Z.; Kołodyńska, D. Evaluation of heavy metal ions removal from acidic waste water streams, **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 362-373, 2014.
- 74 Gode, F.; Pehlivan, E. A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium(III) from aqueous solution, **Journal of Hazardous Materials**, v. 100, p. 231-243, 2003.

- 75 Yu, Z.; Qi, T.; Qu, J.; Wang, L.; Chu, J. Removal of Ca(II) and Mg(II) from potassium chromate solution on Amberlite IRC 748 synthetic resin by ion exchange, **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 406–412, 2009.
- 76 Jiménez Correa, M.M.; Aliprandini, P.; Silvas, F.P.C.; Tenório, J.A.S.; Dreisinger, D.; Espinosa, D.C.R. **Nickel and copper adsorption from acidic sulfate medium by ion exchange**, Conference of Metallurgists, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2017.
- 77 Li, L.; Liu, F.; Jing, X.; Ling, P.; Li, A. Displacement mechanism of binary competitive adsorption for aqueous divalent metal ions onto a novel IDA-chelating resin: Isotherm and kinetic modeling, **Water Resources**, v. 45; p. 1177–1188, 2011.
- 78 Mendes, F.D.; Martins, A.H. Recovery of nickel and cobalt from acid leach pulp by ion exchange using chelating resin, **Minerals Engineering**, v. 18, p. 945-954, 2005.
- 79 Kislik, V. S. **Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches**, Elsevier, 2014.
- 80 Ayanda, O.S.; Adekola, F.A.; Baba, A.A.; Ximba, B.J.; Fatoki, O.S. Application of Cyanex extractant in Cobalt/Nickel separation process by solvent extraction, **International Journal of Physical Sciences**, v. 8, p. 89-97, 2013.
- 81 CYTEC, **Cyanex 272 Extractant**. Disponível em http://www.cytec.com/sites/default/files/datasheets/CYANEX_272_Brochure.pdf. Acessado em 17 jan. 2018.
- 82 Negm, M.A.; El-Said, N.; El-Didamony, H.; Daoud, J.A. Liquid-Liquid Extraction and Separation of Co(II) and Ni(II) from Chloride Medium by bis(2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid in Kerosene, **Arab Journal of Nuclear Science and Applications**, v. 45, n. 3, 9p., 2012.
- 83 Reddy, B.R.; Priya, D.N. Chloride leaching and solvent extraction of cadmium, cobalt and nickel from spent nickel-cadmium, batteries using Cyanex 923 and 272, **Journal of Power Sources**, v. 161, p. 1428–1434, 2006.
- 84 M.Z. Mubarak, L.I. Hanif, Cobalt and Nickel Separation in Nitric Acid Solution by Solvent Extraction Using Cyanex 272 and Versatic 10, **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 743–750, 2016.

- 85 Park, K.; Mohapatra, D. Process for cobalt separation and recovery in the presence of nickel from sulphate solutions by Cyanex 272, **Metals And Materials International**, v. 12, p. 441–446, 2006.
- 86 Bertolino, L.C.; Rossi, A.M.; Scorzelli, R.B.; Torem, M.L. Influence of iron on kaolin whiteness: An electron paramagnetic resonance study, **Applied Clay Science**, v. 49, p. 170-175, 2010.
- 87 da Luz, A.B.; Lins, F.A.F. **Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações**, CETEM, 2008.
- 88 Chandrasekhar, S.; Ramaswamy, S. Iron minerals and their influence on the optical properties of two Indian kaolins, **Applied Clay Science**, v.33, p. 269-277, 2006.
- 89 Cermak, V.; Smutek, M. Mechanism of decomposition of dithionite in aqueous solutions, **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, v. 40, p. 3241–3264, 1975.
- 90 Irwin, S. A Comparison of the Use of Sodium Metabisulfite and Sodium Dithionite for Removing Rust Stains from Paper, **The Book and Paper Group Annual**, p. 37-46, 2011.
- 91 Lister, M.W.; Garvie, R.C. Sodium dithionite decomposition in aqueous solution and in the solid state, **Canadian Journal of Chemistry**, v. 37, p. 1567–1574, 1959.
- 92 De Carvalho, L.M.; Schwedt, G. Polarographic determination of dithionite and its decomposition products: Kinetic aspects, stabilizers, and analytical application, **Analytica Chimica Acta**, v. 436, p. 293-300, 2001.
- 93 Geoffroy, N.; Demopoulos, G.P. Reductive precipitation of elemental selenium from selenious acidic solutions using sodium dithionite, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 10240–10246, 2009.
- 94 Ludwig, R.D.; Su, C.; Lee, T.R.; Wilkin, R.T.; Acree, S.D.; Ross, R.R.; Keeley, A. In situ chemical reduction of Cr(VI) in groundwater using a combination of ferrous sulfate and sodium dithionite: a field investigation., **Environmental science & technology**, v. 41, p. 5299–5305, 2007.

- 95 Chou, Y.H.; Yu, J.H.; Liang, Y.M.; Wang, P.J.; Li, C.W.; Chen, S.S. Recovery of Cu(II) by chemical reduction using sodium dithionite: Effect of pH and Ligands, **Water Science and Technology**, v. 141, p. 183–188, 2015.
- 96 Li, C.W.; Yu, J.H.; Liang, Y.M.; Chou, Y.H.; Park, H.J.; Choo, K.H.; Chen, S.S. Ni removal from aqueous solutions by chemical reduction: Impact of pH and pe in the presence of citrate, **Journal of Hazardous Materials**, v. 320, p. 521-528, 2016.
- 97 Ryu, S.-R.; Jeon, E.-K.; Baek, K. A combination of reducing and chelating agents for electrolyte conditioning in electrokinetic remediation of As-contaminated soil, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 70, p. 252-259, 2016.
- 98 Knight, B.L. Reservoir Stability of Polymer Solutions, **Journal of Petroleum Technology**, v. 25, p. 618–626, 1973.
- 99 Rinker, R.G.; Gordon, T.P.; Mason, D.M.; Sakaiea, R.R.; Corcoran, W.H. Kinetics and mechanism of the air oxidation of the dithionite ion in aqueous solution, **Journal of Physical Chemistry**, v. 64, p. 573-581, 1966.
- 100 Chou, Y.-H.; Yu, J.-H.; Liang, Y.-M.; Wang, P.-J.; Li, C.-W.; Chen, S.-S. Recovery of Cu(II) by chemical reduction using sodium dithionite, **Chemosphere**, v. 141, p. 183-188, 2015.
- 101 Chung, I.S.; Lee, Y.Y. Effect of oxygen and redox potential on d-xylose fermentation by non-growing cells of *Pachysolen tannophilus*, **Enzyme and Microbial Technology**, v. 8, n. 8, p. 503-507, 1986.
- 102 Mellor, D.P. **Historical Background and Fundamental Concepts**, em Chelating Agents Met. Chelates, Academic Press Inc., p. 1-50, 1954.
- 103 Duffus, J.H. “Heavy Metals” —A Meaningless Term?, **Journal of environmental monitoring**, v. 12, n. 8, p. 793–807, 2002.
- 104 Jardim, W.F. Medição e interpretação de valores do potencial redox (Eh) em matrizes ambientais, **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1233-1235, 2014.
- 105 Cameselle, C.; José Núñez, M.; Lema, J.M.; Pais, J. Leaching of iron from kaolins by a spent fermentation liquor: Influence of temperature, pH, agitation and citric acid concentration, **Journal of Industrial Microbiology**, v. 14, n. 3-4, p. 288–292, 1995.

- 106 E. Pehlivan, T. Altun, Ion-exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, and Ni²⁺ ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80, *J. Hazard. Mater.* 140 (2007) 299–307. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.09.011.
- 107 Morcali, M.H.; Zeytuncu, B.; Baysal, A.; Akman, S.; Yucel, O. Adsorption of copper and zinc from sulfate media on a commercial sorbent, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 1655–1662, 2014.
- 108 Silva, R.M.P.; Manso, J.P.H.; Rodrigues, J.R.C.; Lagoa, R.J.L. A comparative study of alginate beads and an ion-exchange resin for the removal of heavy metals from a metal plating effluent, **Journal of environmental science and health. Part A**, v. 43, n. 11, p. 1311-1317, 2008.
- 109 Hubicki, Z.; Geca, M.; Kołodyńska, D. The effect of the presence of metatartaric acid on removal effectiveness of heavy metal ions on chelating ion exchangers, **Environmental technology**, v. 32, n. 8, p. 805–816, 2011.
- 110 LANXESS, **Product Information - Lewatit® MonoPlus TP 220**. Disponível em <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-MonoPlus-TP-220-L.pdf>. Acessado em 6 fev. 2018.
- 111 Karamanev, D.G.; Nikolov, L.N.; Mamatarkova, V. Rapid simultaneous quantitative determination of ferric and ferrous ions in drainage waters and similar solutions, **Minerals Engineering**, v. 15, n. 5, p. 341–346, 2002.
- 112 Lee, S.O.; Tran, T.; Jung, B.H.; Kim, S.J.; Kim, M.J. Dissolution of iron oxide using oxalic acid, **Hydrometallurgy**, v. 87, n. 3-4, p. 91-99, 2007.
- 113 Wu, W.; Lin, C.; Panchangam, S.C.; Wu, C.; Hong, A.P.K. Recovery of metallic copper by integrated chemical reduction and high gradient magnetic separation, **Environmental Technology**, v. 32, n. 8, p. 817-824, 2011.
- 114 Bleotu, I.; Dorneanu, S.-A.; Mureseanu, M.; Gilca, E.; Ilea, P. Selective Removal of Cu (II) from Diluted Aqueous Media by an Iminodiacetic Acid Functionalized Resin, **Revista de Chimie -Bucharest-**, v. 66, n. 6, p. 797–802, 2015.
- 115 Dinu, M.V.; Comăniță, E.D.; Drăgan, E.S.; Kinetic study on heavy metals adsorption by iminodiacetate chelating resins, **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 11, n. 9, p. 1587–1594, 2012.

- 116 Derrick, M. R.; Stulik, D.; Landry, J. M. **Infrared spectroscopy in Conservation Science**, The Getty Conservation Institute, 2015.
- 117 Carmona, M.; Warcho, J.; De Lucas, A.; Rodriguez, J.F. Ion-exchange equilibria of Pb²⁺, Ni²⁺, and Cr ³⁺ ions for H⁺ on amberlite IR-120 resin, **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 53, n. 6, p. 1325–1331, 2008.
- 118 Mumford, K.A.; Shallcross, D.C.; Snape, I.; Stevens, G.W. Application of a Temperature-Dependent Semiempirical Thermodynamic Ion-Exchange Model to a Multicomponent Natural Zeolite System, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 2, p. 8347–8354, 2008.
- 119 Raghavan, R.; Bhatt, C.V. Comparative study of certain ion-exchange resins for application in copper-bearing process solutions, **Hydrometallurgy**, v. 50, p. 169–183, 1998.
- 120 Sarangi, K.; Reddy, B.R.; . Das,R.P. Extraction studies of cobalt (II) and nickel (II) from chloride solutions using Na-Cyanex 272. Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272 and their mixtures, **Hydrometallurgy**, v. 52, p. 253–265, 1999.
- 121 Perez, I.D. **Recuperação de cobre de uma solução sintética baseada no licor de lixiviação atmosférica de minério limonítico de níquel por troca iônica utilizando a resina quelante Dowex XUS43605**. 2018. 162p. Dissertação – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 122 Anes, I.A.; Botelho Junior, A.B.; Rosario, C.; Espinosa, D.C.R.; Tenório; J.A.S. Selective Recovery of Copper from Nickel Laterite Leach Solution, **10th International Seminar of Process Hydrometallurgy, Santiago**, Chile, p. 1–8, 2018.
- 123 Botelho Junior, A.B.; Anes, I.A.; Carvalho, M.A.; Espinosa, D.C.R.; Tenório, J.A.S. Recovery of Copper from Nickel Laterite Leach Waste by Chemical Reduction Using Sodium Dithionite, **Energy Technology**, The Minerals, Metals & Materials Society, p. 429–434, 2018
- 124 Botelho Junior, A.B.; Jiménez Correa, M.M.; Espinosa, D.C.R.; Tenório, J.A.S. Precipitação seletiva de cobre a partir de resíduo de mineração de níquel, **XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, Belém-PA, p. 1-5, 2017.