

USO DE RESINAS POLIMÉRICAS QUELANTES PARA OBTENÇÃO DE NÍQUEL A PARTIR DE SOLUÇÃO SULFÚRICA *

Amilton Barbosa Botelho Junior¹
Denise Croce Romano Espinosa²
Jorge Alberto Soares Tenório³

Resumo

Um dos maiores desafios da obtenção de níquel de reservas lateríticas é o uso de técnicas de separação seletiva, devido a elevada concentração de contaminantes presentes no minério. O presente trabalho teve por objetivo o estudo de duas resinas quelantes com grupos funcionais distintos para a recuperação de níquel. As duas resinas estudadas foram a Lewatit TP 207, com grupo funcional iminodiacetato, e a Lewatit TP 220, com grupo funcional bis-picolilamina. Os ensaios foram realizados, utilizando solução sintética preparada com sulfato dos metais, em batelada utilizando 1mL de resina para cada 100mL de solução sintética, com tempo de reação de 120min a 25°C, e o efeito do pH foi estudado entre 0,50 e 2,00. Resultados indicaram que a resina TP 207 foi mais seletiva para zinco do que para níquel em todos os valores de pH estudados, enquanto que a resina TP 220 foi mais seletiva para níquel entre pH 1,00 – 2,00, e em pH 0,50 a mesma foi mais seletiva para cobalto.

Palavras-chave: Lewatit TP 207; Níquel laterítico; Troca-iônica; Lewatit TP 220

USES OF POLYMERIC CHELATING RESINS TO OBTAIN NICKEL FROM SULFURIC SOLUTION

Abstract

One of the biggest to obtain nickel from laterite resources is the use of selective separation techniques, due to the high concentration of contaminants presents in this ore. The goal of this work was the study of two chelating resins with different functional groups for nickel recovery. The two resins studied were Lewatit TP 207, with iminodiacetate functional group, and Lewatit TP 220, with bis-picolylamine functional group. Experiments were performed, using synthetic solution prepared with sulfate of the metals, in batch with 1mL of resin for each 100mL of synthetic solution, and reaction time of 120min at 25°C, and the effect of pH was studied between 0,50 and 2,00. Results indicated that the resin Lewatit TP 207 was more selective for zinc than nickel in all pH values studied, while resin TP 220 was more selective for nickel between pH 1,00 – 2,00, and at pH 0,50 it was more selective for cobalt.

Keywords: Lewatit TP 207; Nickel laterite; Ion exchange; Lewatit TP 220

¹ Engenheiro Químico, mestre pelo Departamento de Engenharia Química, doutorando pelo Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, amilton.junior@usp.br (autor para correspondência).

² Engenheira Metalurgista, doutora pelo Departamento de Materiais e Metalurgia, professora associada do Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, espinosa@usp.br.

³ Engenheiro Metalurgista, doutor pelo Departamento de Materiais e Metalurgia, professor titular do Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, jtenorio@usp.br.

⁴

1 INTRODUÇÃO

A presença de ferro nas reservas lateríticas é um dos principais problemas no processo extrativo. Esta reserva pode ser dividida em três camadas. A camada mais superior é a limonítica, que pode conter entre 40% e 50% de ferro, e 0,8% e 1,5% de níquel; na camada de transição, a concentração de ferro pode variar entre 25% e 40% e entre 1,5% e 4% para o níquel. A última camada é a saprolítica, cuja concentração de ferro pode variar de 15% e 30% e de níquel, entre 1,8% e 3% (1,2). Para as duas primeiras camadas do minério laterítico, a rota hidrometalúrgica geralmente é utilizada para a extração de níquel, cobre e cobalto, utilizando ácido sulfúrico na etapa de lixiviação (3).

A etapa seguinte à lixiviação é a etapa de separação, cujo objetivo é a obtenção dos metais de interesse(4). Entre as técnicas que podem ser utilizadas estão a extração por solventes (5), resinas de troca-iônica (6,7), precipitação (8) e membranas de troca-iônica (9). As resinas de troca-iônica utilizam a técnica de separação sólido-líquido, e podem ser divididas entre catiônicas, aniônicas e quelantes, sendo as quelantes as mais adequadas para a obtenção de metais a partir do lixiviado de níquel laterítico (10), cuja principal vantagem é de serem mais seletiva para alguns íons do que para outros (10–12).

O presente trabalho teve por objetivo estudar duas resinas quelantes com grupos diferentes: Lewatit TP 207, com grupo funcional iminodiacetato, e a Lewatit TP 220, com grupo funcional bis-picolilamina. A solução estudada era isenta de cobre, uma vez que a primeira etapa do processo de separação por colunas de troca-iônica é a obtenção do cobre (13,14). O efeito do pH no processo de troca-iônica foi estudado no intervalo de 0,50 a 2,00 no decorrer de 120min de reação a 25°C. Amostras antes e após os ensaios foram analisadas em ICP-OES.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Preparou-se uma solução sintética de níquel laterítico, isenta de cobre, a fim de estudar a seletividade das resinas quelantes para o níquel. Sulfato dos sais de cada metal foram dissolvidos em água deionizada e pH corrigido para 0,50. Para o estudo do efeito do pH no processo de troca-iônica, o pH da solução foi corrigido utilizando ácido sulfúrico concentrado ou hidróxido de sódio 2mol/L.

Tabela 1: Composição da solução sintética utilizada no estudo da seletividade das resinas quelantes

Metais	Al ⁺³	Co ⁺²	Cr ⁺²	Fe ⁺³	Mg ⁺²	Mn ⁺²	Ni ⁺²	Zn ⁺²
Concentração (mg/L)	4101.5	75.1	167.2	18035.5	7774.5	383.72	2336.1	36.7

Duas resinas com diferentes grupos funcionais foram estudadas. A resina Lewatit TP 207 é uma resina catiônica quelante de poliestireno reticulado com grupo funcional iminodiacetato, densidade 1.17g/mL e estrutura macroporosa(15). A outra resina estudada foi a Lewatit TP 220, também catiônica quelante, mas com grupo funcional bis-picolilamina, densidade 1.1g/mL e estrutura macroporosa(16). A Figura 1 apresenta as estruturas dos grupos funcionais das resinas quelantes estudadas.



Figura 1: Grupos funcionais das resinas (a) Lewatit TP 207 e (b) Lewatit TP 220

Antes dos ensaios de troca-iônica, as resinas foram lavadas por três vezes utilizando a sequência ácido – água deionizada – base – água deionizada, utilizando ácido clorídrico 6mol/L e hidróxido de sódio 2mol/L. Finalizado esta etapa, a resina foi condicionada com ácido sulfúrico 1mol/L, para que o grupo funcional da resina tivesse H⁺. Após esta etapa de lavagem, a mesma foi secada em estufa por 24 horas a 60°C.

Os ensaios de troca-iônica foram realizados em batelada utilizando 1mL de resina para cada 100mL de solução sintética, e o efeito do pH foi estudado entre 0,50 e 2,00 no decorrer de 120min em *shaker* orbital a 25°C. Amostras antes e após os ensaios foram analisadas em ICP-OES. A Figura 2 apresenta o esquema dos ensaios de troca-iônica realizados tanto para resina Lewatit TP 207 quanto para Lewatit TP 220.

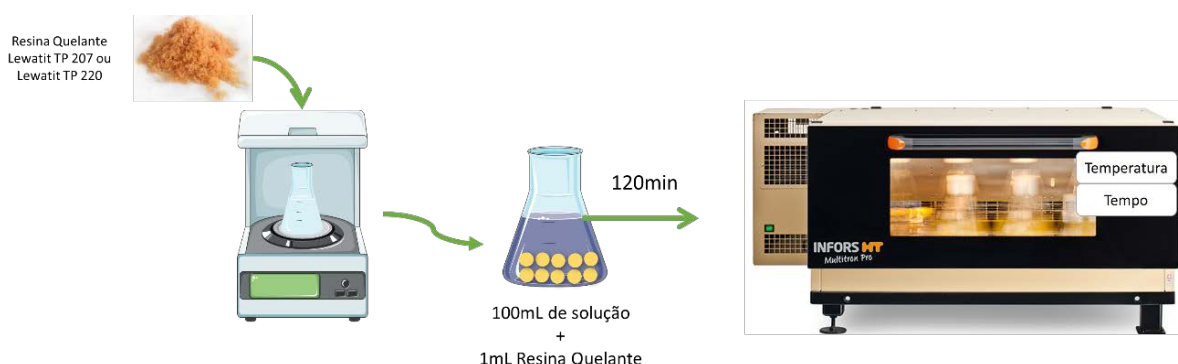


Figura 2: Esquema dos ensaios de troca-iônica em batelada realizados

Para quantificar os íons adsorvidos no equilíbrio durante os experimentos, a Equação 1 foi utilizada, na qual q_t é capacidade da adsorvida no equilíbrio, em massa de íon metálico por massa de resina (mg/g), C_0 e C_t são as concentrações dos íons no tempo 0 e no tempo t (mg/L), v é o volume da solução (L) e m é a massa da resina (g) (17,18). A Equação 2 foi utilizada para determinar a porcentagem de íons adsorvidos. Outra forma de estudar a reação de troca-iônica é o cálculo do coeficiente de distribuição (K_d) (Equação 3), onde K_d está em mL/g, q_e em mg/g, C_t em mg/L e 1000 é o fator de conversão. Este coeficiente é uma forma de medida direta da extensão da troca pelo qual o íon é removido da solução pela resina (12).

$$q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{v}{m} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\%S = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (\text{Equação 2})$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_t} \times 1000 \quad (\text{Equação 3})$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta a massa de íons adsorvidos por grama de resina para as resinas TP 207 (a) e TP 220 (b) com o aumento do pH. Observa-se que em ambos os casos o ferro foi o metal mais adsorvido pela resina, no qual para TP 207 foi 68,72g de íons/g de resina e para TP 220 foi 207,76g de íons/g de resina em pH 2,00. O níquel foi mais adsorvido pela TP 220, 42,84g de íons/g de resina, do que para TP 207, 7,63g de íons/g de resina.

O ferro é o metal presente na solução em maior concentração, o que justifica o fato de o íon férrico ser o mais adsorvido. Botelho Junior et.al. (2017) estudou a obtenção de cobre a partir do lixiviado de níquel laterítico utilizando a resina quelante Lewatit TP 207, no qual o ferro foi o elemento mais adsorvido pela resina (19); além disso, o fato do ferro estar presente no estado de oxidação +3 diminui a eficiência do processo de adsorção pela resina quelante (20).

Uma alternativa para remover o ferro seria utilizar uma etapa de purificação por precipitação; contudo, em pH 3,00, no qual ocorre precipitação de 100% do ferro presente, ocorre também a co-precipitação de cobre e cobalto, o que torna esta etapa de purificação economicamente inviável (21).

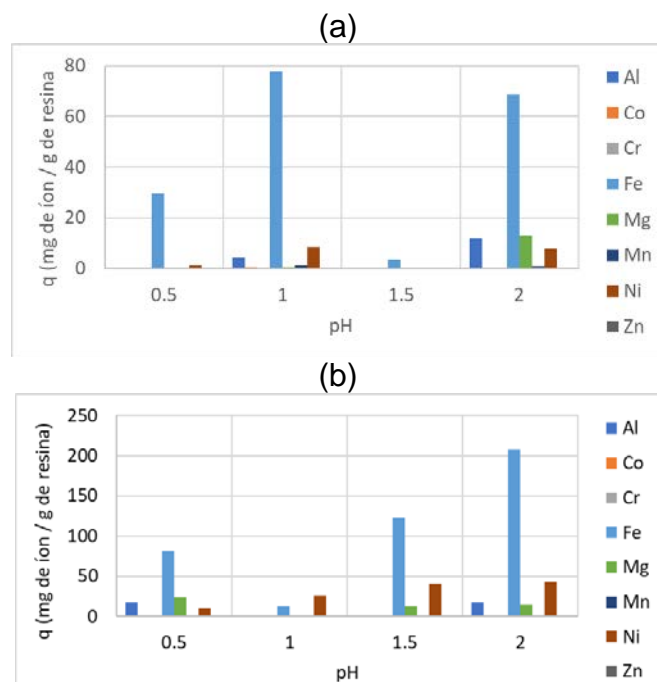


Figura 3: Quantidade de íons adsorvidos pela resina (a) TP 207 e (b) TP 220

A Figura 4 apresenta a porcentagem de níquel adsorvido para ambas resinas. No caso da resina TP 207, a adsorção de níquel manteve-se abaixo de 5% entre os valores de pH estudados. Em pH 1,00 houve adsorção de 3,63% de níquel, e em pH 2,00 houve adsorção de 3,80%. No caso da TP 220, a adsorção de níquel aumentou de 5,15% em pH 0,50 para 20,04% em pH 2,00. Observando os valores de coeficiente de distribuição (Figura 5) a resina TP 220 teve coeficiente de seletividade maior do que a TP 207 (21,60mL/g e 3,36mL/g, respectivamente, em pH 2,00), o que indica que a resina TP 220 tem maior seletividade para níquel do que a resina TP 207, para as mesmas condições.

O aumento de adsorção de metais pela resina catiônica com o aumento do pH se deve pelo processo de desprotonação do grupo funcional. As resinas catiônicas quelantes tem em seu grupo funcional o íon H^+ , responsável pela troca com cátions presentes na solução, e conforme o pH vai aumentando, a concentração de íons H^+ diminui, e estes íons vão sendo separados dos grupos funcionais. Desta forma, há mais sítios ativos livres na resina (sem haver a necessidade de troca), aumentando então a eficiência na adsorção de metais (17,22).

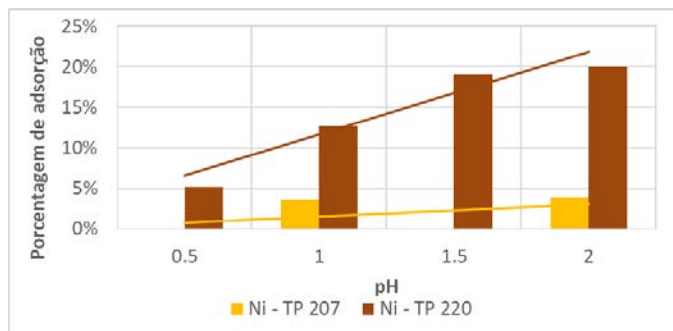


Figura 4: Porcentagem de níquel adsorvido pelas resinas entre o pH 0,50 e 2,00

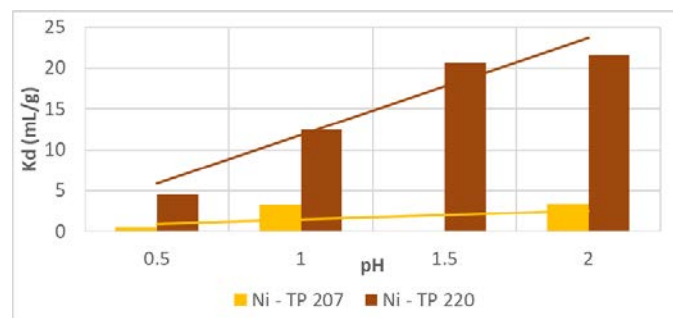


Figura 5: Coeficiente de distribuição do níquel para ambas resinas entre o pH 0,50 e 2,00

3 CONCLUSÃO

Um dos maiores desafios para obtenção de níquel de reservas lateríticas é a presença do ferro como elemento majoritário. Resinas trocadoras de íons podem ser uma alternativa na etapa de separação por serem seletivas a alguns metais. O presente trabalho teve por objetivo estudar duas resinas quelantes de grupos funcionais diferentes para a obtenção de níquel presente no lixiviado de níquel laterítico isento de cobre. Ensaio realizados em batelada indicam que a resina Lewatit TP 220 obteve resultados melhores do que a resina Lewatit TP 207, no qual 20% do níquel foi adsorvido utilizando a TP 220 e apenas 5% para resina TP 207, em pH 2,00. A partir disso, como próxima etapa, ensaios em coluna são necessários para que se possa simular um processo industrial.

Agradecimentos

À FAPESP e à Capes (nº 2012/51871-9 e nº 2017/06563-8 e 2016/05527-5, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- Oxley A, Smith ME, Caceres O. Why heap leach nickel laterites? Minerals Engineering [Internet]. 2016;88:53–60. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2015.09.018>
- Dalvi AD, Bacon WG, Osborne RC. The Past and the Future of Nickel Laterites. In: PDAC 2004 International Convention. 2004. p. 1–27.
- Crundwell FK, Moats MS, Ramachandran V, Robinson TG, Davenport WG. Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals [Internet]. Elsevier. Oxford: Elsevier; 2011. 1-583 p. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080968094100012>
- Havlik T. Hydrometallurgy: Principles and application [Internet]. Vol. 61, Woodhead Publishing Limited. Cambridge: Cambridge International Science Publishing Limited; 2001. 1-551 p. Available from:

- <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X01001785>
5. Aliprandini P. O uso da extração por solventes para tratamento de licor de lixiviação de minério limonítico de níquel. Universidade de São Paulo; 2017.
 6. Jiménez Correa MM, Aliprandini P, Silvas FPC, Tenório JAS, Dreisinger D, Espinosa DCR. Nickel and copper adsorption from acidic sulfate medium by ion exchange. In: THE CONFERENCE OF METALLURGISTS hosting World Gold & Nickel Cobalt. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum; 2017.
 7. Jimenez Correa MM, Aliprandini P, Silvas FP., Abreu DO, Rosario CG., Tenorio JA., et al. Adsorption of Nickel and Cobalt in the Acid Chelating Resin Amberlite IRC 748. In: Proceedings CRETE 2016, Fifth International Conference on Industrial & Hazardous Waste Management Chania. 2016. p. 8.
 8. Aliprandini P, Correa M, Santanilla A, Tenório J, Espinosa DCR. Precipitation of metals from synthetic laterite nickel liquor by NaOH. In: 8th International Seminar on Process Hydrometallurgy. Santiago, Chile; 2016. p. 1–8.
 9. Dąbrowski A, Hubicki Z, Podkościelny P, Robens E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. Chemosphere. 2004;56(2):91–106.
 10. Inamuddin ML. Ion Exchange Technology I [Internet]. 1st ed. Springer, editor. Vol. 10. New York: Springer; 2012. 350-350 p. Available from: http://www.degruyter.com/doi/10.1524/zpch.1957.10.5_6.350
 11. Zagrodni AA. Ion Exchange Materials: Properties and Application. First. Vol. XXXIII, Elsevier. Stockholm: Elsevier; 2012. 81-87 p.
 12. Abrão A. Operações De Troca Iônica. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP; 2014. 201 p.
 13. Botelho Junior AB, ESPINOSA DCR, Dreisinger D, Tenório JAS. Effect of pH To Recover Cu(II), Ni(II) And Co(II) From Nickel Laterite Leach Using Chelating Resins. Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração. 2018;10.
 14. B. A, Botelho Junior, A. I, Anes, A. M, Carvalho, et al. Recovery of Copper from Nickel Laterite Leach Waste by Chemical Reduction Using Sodium Dithionite. In: Energy Technology 2018, [Internet]. 1st ed. Arizona: The Minerals, Metals & Materials Society; 2018. p. 429–34. Available from: http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-72362-4_38
 15. Lanxess. Product Information - Lewatit® TP 207 [Internet]. 2011. p. 1–5. Available from: <http://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-TP-207-L.pdf>
 16. LANXESS. Product Information - Lewatit® MonoPlus TP 220. 2011. p. 10–3.
 17. Rudnicki P, Hubicki Z, Kołodyńska D. Evaluation of heavy metal ions removal from acidic waste water streams. Chemical Engineering Journal. 2014;252:362–73.
 18. 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. JournalofHazardousMaterials. 2009;167(1–3):406–12.
 19. Botelho Junior AB, Jimenez Correa MM, Perez ID, Espinosa DCR, Tenório JAS. RECUPERAÇÃO DE COBRE DE LIXIVIADO DE REJEITO DE NÍQUEL UTILIZANDO RESINA QUELANTE. In: 18o Simpósio de Mineração. 2017. p. 10–6.
 20. Botelho Junior AB, Jiménez Correa MM, Espinosa DCR, Tenório JAS. Influência do Fe(III) no lixiviado de rejeito de níquel no processo de troca-iônica. Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração. 2018;10.
 21. Jiménez Correa MM, Aliprandini P, Tenório JAS, Espinosa DCR.

- Precipitation of Metals From Liquor Obtained in Nickel Mining. *Rewas* 2016: Towards Materials Resource Sustainability. 2016;333–8.
22. Zainol Z, Nicol MJ. Ion-exchange equilibria of Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ and Mg²⁺ with iminodiacetic acid chelating resin Amberlite IRC 748. *Hydrometallurgy* [Internet]. 2009;99(3–4):175–80. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.08.004>