

# O ESTUDO DA REMOÇÃO DO $\text{CO}^{2+}$ , $\text{CU}^{2+}$ E $\text{NI}^{2+}$ DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA PELA RESINA QUELANTE PUROLITE S950 SOB O EFEITO DA VARIAÇÃO DO PH\*

Isadora Dias Perez<sup>1</sup>

Mônica Maria Jiménez Correa<sup>2</sup>

Jorge Alberto Soares Tenório<sup>3</sup>

Denise Croce Romano Espinosa<sup>4</sup>

## Resumo

Com a preocupação ambiental, econômica e social perante o descarte de metais oriundos da mineração, busca-se por métodos alternativos e sustentáveis de tratamento e recuperação. Dessa forma, o processo escolhido foi o de troca iônica e o estudo investiga a adsorção do  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  por meio da resina quelante Purolite S950. A resina foi escolhida pela sua capacidade de adsorção dos metais de transição de uma solução ácida. Portanto, o trabalho tem como objetivo investigar o efeito da variação do pH 0,5-2,0, considerando o tempo de contato de 120 min a 25 °C. Os ensaios foram executados em batelada e as amostras analisadas pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios-x de energia dispersiva (EDX). Por meio dos ensaios realizados, foi concluído que a resina quelante Purolite S950 utilizada no estudo foi capaz de remover os metais, destacando a extração de 96,3 %  $\text{Co}^{2+}$ , 94,8 %  $\text{Cu}^{2+}$  e 75,3 %  $\text{Ni}^{2+}$ , quando a solução estava condicionada em pH 2,0.

**Palavras-chave:** Hidrometalurgia, Troca iônica, Metal de Transição.

## THE STUDY OF THE REMOVAL OF CO, CU AND NI FROM AQUEOUS SOLUTION BY RESIN CHELATING PUROLITE S950 UNDER THE EFFECT OF PH VARIATION

### Abstract

With environmental, economic and social concern about the disposal of metals from mining, it is sought by alternative and sustainable methods of treatment and recovery. Thus, the chosen process was the ion exchange and the study investigates the adsorption of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  by means of the chelating resin Purolite S950. The resin was chosen because of its ability to adsorb the transition metals of an acidic solution. Therefore, the objective of this work is to investigate the effect of pH variation 0.5-2.0, for contact time of 120 min at 25°C. The tests were carried out in batch and the samples analyzed by the technique of x-ray fluorescence spectrometry energy dispersive (EDX). It was concluded that chelating resin Purolite S950 used in the study was able to remove the metals. When the solution was conditioned at pH 2.0, 96.3%  $\text{Co}^{2+}$ , 94.8%  $\text{Cu}^{2+}$  and 75.3%  $\text{Ni}^{2+}$  were adsorbed.

**Keywords:** Hydrometallurgy; Ion Exchange; Transition metal.

<sup>1</sup> Engenheira Ambiental, mestranda do Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheira Química, mestre em ciências, doutoranda do Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, Brasil.

<sup>3</sup> Engenheiro Metalurgista, doutor em engenharia metalúrgica, professor titular, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, Brasil.



- <sup>4</sup> *Engenheira Metalurgista, doutora em engenharia metalúrgica, professora associada, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, Brasil.*

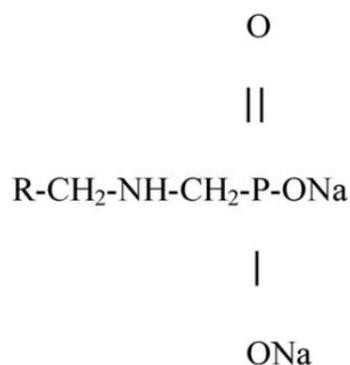
## 1 INTRODUÇÃO

Ao redor do mundo existem aproximadamente 130 milhões de toneladas de níquel de teor de 1 %, correspondendo 60 % aos depósitos lateríticos e 40 % aos depósitos sulfetados [1]. No ano 2016, foi registrado que o Brasil possuía 10 milhões de toneladas das reservas mundiais de níquel, predominando os minérios lateríticos [1,2].

Como consequência do beneficiamento dos minérios, são gerados rejeitos, os quais podem ser tratados por meio de tecnologias que promovem a recuperação dos metais presentes nos efluentes. Por isso, há inúmeros estudos direcionados para o reaproveitamento de metais contidos nos rejeitos da mineração [3-8]. Entre as técnicas utilizadas para separar os metais estão a precipitação química, osmose reversa, extração por solventes e troca iônica com resinas [5]. No presente trabalho foi definido que a recuperação dos metais se dará por meio de resinas quelantes, visto que o efluente produzido durante o beneficiamento do níquel laterítico contém metais de transição, como alumínio, ferro, manganês, magnésio, bem como cobalto, cobre e níquel, os quais são adsorvidos por resinas de troca iônica, em especial pelas resinas do tipo quelante [9].

Resinas quelantes comerciais têm sido amplamente empregadas no estudo de recuperação de metais, principalmente, do níquel e do cobalto. Podem ser mencionadas as resinas comerciais Dowex M4195, Amberlite IRC748, Ionac SR-5 e Purolite S930 [10].

Para o presente trabalho, optou-se pelo uso da Purolite S950. Esta resina possui como grupo funcional o aminofosfônico enquanto a matriz é constituída basicamente por ligações cruzadas de divinilbenzeno poliestireno. A Figura 1 apresenta a estrutura da resina utilizada no estudo. Com relação às resinas tradicionais (aniônicas e catiônicas), a resina Purolite S950 possui seletividade para íons metálicos específicos nos processos de sorção por levarem à formação de quelatos, bem como apresentar eficácia na aplicação em processos de tratamento metalúrgico [11]. Esta resina foi utilizada por Deepatana e Valix (2006), para o estudo de adsorção de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  apresentados em forma de complexo de ácidos orgânicos presentes em uma lixiviação biológica do minério laterítico do níquel. O resultado encontrado pelos autores foi que a capacidade de adsorção da resina para  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  foram de 5,49 e 1618 mg/g resina, respectivamente [10].



**Figura 1.** Estrutura química da resina Purolite S950 [10].

Dessa maneira, a fim de recuperar o cobalto, o cobre e o níquel presentes em uma solução sintética sulfúrica, o presente trabalho pretende avaliar o efeito do pH na adsorção dos metais usando a resina quelante Purolite S950.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Material

A resina quelante escolhida para os ensaios de batelada foi a Purolite S950 produzida pela Purolite. As propriedades da resina são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Características físicas e químicas da resina comercial Purolite S950 [12]

<b>Grupo Funcional</b>	Aminofosfônico
<b>Matriz</b>	Macroporosa St-DB
<b>Forma Iônica</b>	Na <sup>+</sup>
<b>Umidade</b>	60-68 %
<b>Tamanho</b>	0,31-2 mm
<b>Faixa de pH</b>	H <sup>+</sup> 2-6, Na <sup>+</sup> 6-11

A solução sintética utilizada foi preparada usando os reagentes de grau analítico CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O e NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O, os quais foram diluídos com água deionizada. A concentração de cada metal contido no licor está listada na Tabela 2.

**Tabela 2.** Caracterização da solução sintética

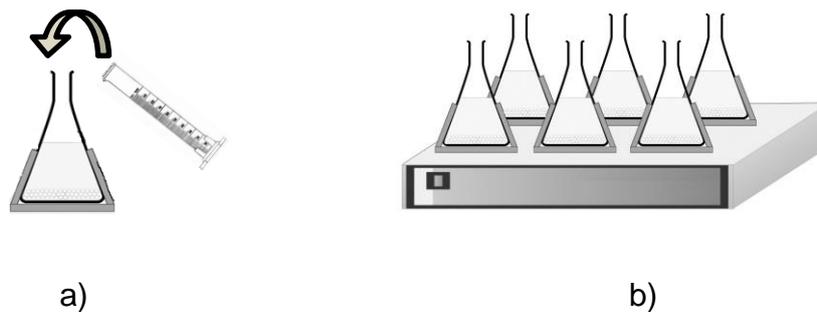
<b>Metal</b>	<b>Concentração (ppm)</b>
<b>Co<sup>2+</sup></b>	78,06
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	146,91
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	2.434,21

### 2.2 Método

Na etapa de pré-tratamento, a resina foi lavada diversas vezes para garantir que as impurezas fossem removidas. A resina foi condicionada com ácido clorídrico 3M e hidróxido de sódio 1M, a seguir lavada com água deionizada e separada por filtração simples. Por fim, a resina foi seca em estufa (60 °C) por aproximadamente 2 h. O procedimento foi desenvolvido com o auxílio de frascos agitados de 250 mL e com velocidade de 200 rpm.

Os experimentos foram realizados a 25 °C em frascos agitados de 250 mL, contatando 50 mL de cada solução com 1 g de resina. A agitação foi feita em um shaker INFORS HT Multipron Pro mantendo velocidade constante de 200 rpm. Com

a intenção de analisar a adsorção dos metais para diferentes valores de pH, este variou-se em uma faixa de 0,5 – 2,0. Para o ajuste do pH foi utilizado ácido sulfúrico 5M e hidróxido de sódio 2M. O tempo de agitação entre a resina e a solução sintética foi de 120 min (Figura 2). Após agitação, a resina foi separada da solução por meio de filtração simples. A solução obtida da filtração foi analisada quimicamente por meio da técnica de espectrometria de fluorescência de raios-x de energia dispersiva (EDX) PANalytical Epsilon 3XL, identificando e quantificando os íons metálicos presentes na solução.



**Figura 2.** Ensaios em batelada a) contato da resina com a solução sintética b) frascos em agitação.

Os resultados encontrados foram utilizados como valores de referência para o cálculo da capacidade de adsorção no equilíbrio para cada metal (Equação 1):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{M} \times V \quad (1)$$

Onde  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g),  $V$  é volume do licor (L),  $M$  é a massa da resina seca usada em cada ensaio (g) e  $C_o$  e  $C_e$  são as concentrações iniciais e finais dos íons metálicos na solução (mg/L), respectivamente.

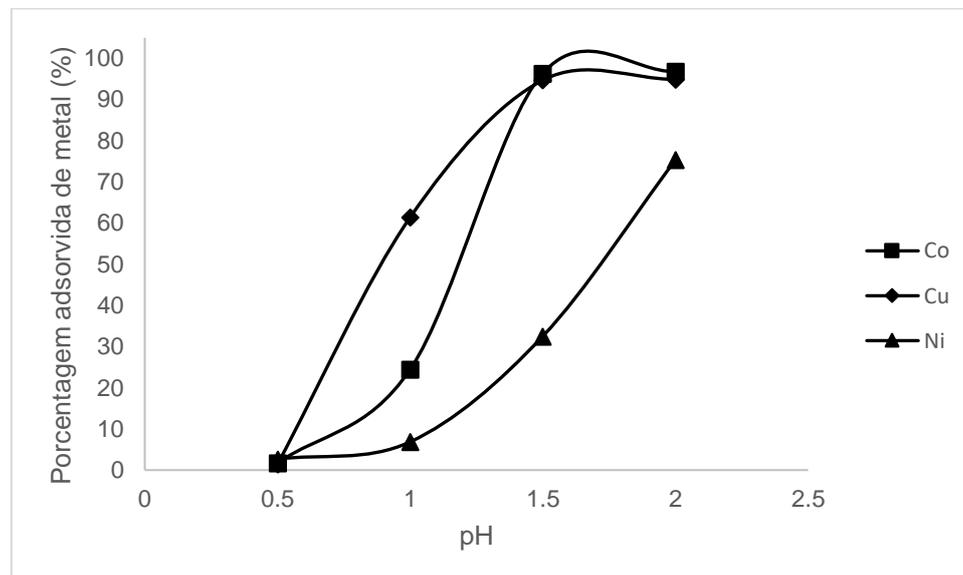
A seguir, foi calculada a porcentagem adsorvida de cada metal, conforme a Equação 2. Onde  $K_d$  (mL/g) é definido pelo número do íon fixado na resina  $C_{resina}$  (mg/L), dividido pelo número deste íon na solução  $C_{solução}$  (mg/L), multiplicado pelo volume do licor (mL), dividido pela massa da resina seca (g) (13).

$$\% = \frac{K_d}{K_d + \left(\frac{V}{M}\right)} * 100 \quad (2)$$

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios foram realizados em batelada com a intenção de avaliar o efeito da variação do pH na adsorção dos metais na resina quelante Purolite S950. O pH variou-se na faixa de 0,5-2,0. Os ensaios foram feitos durante 120 min em uma temperatura de 25 °C com velocidade de agitação constante de 200 rpm.

O propósito do estudo foi avaliar o impacto da variação do pH na capacidade de adsorção de metais da resina. A Figura 3 apresentada a porcentagem adsorvida dos três metais de estudo ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ) para cada valor de pH.



**Figura 3.** Efeito do pH na porcentagem adsorvida do  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  pela resina Purolite S950. Condições experimentais: 1 g de resina; 50 mL de solução; 120 min de agitação; 25 °C.

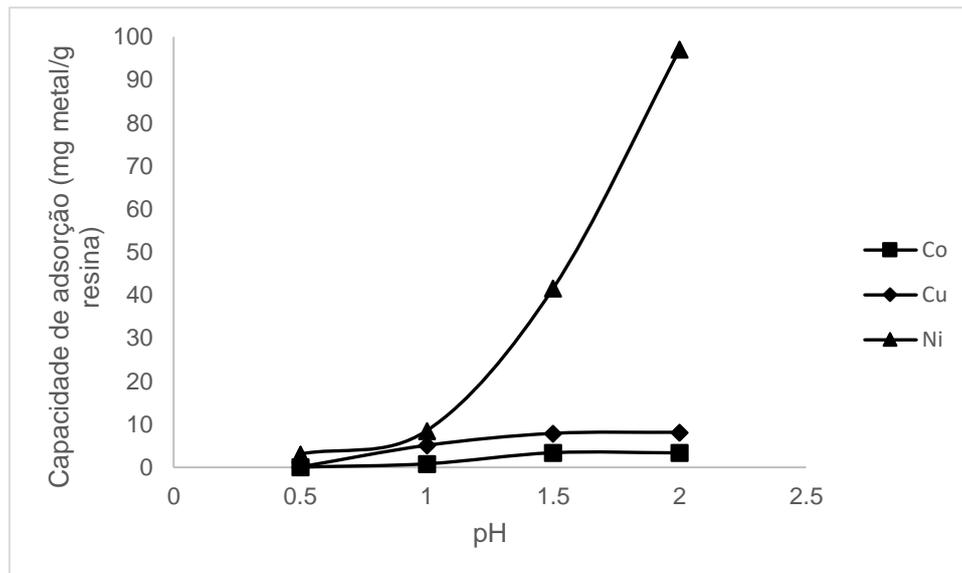
Em virtude do exposto, é possível identificar que a adsorção dos metais aumentou conforme o aumento do pH e que quando a solução foi condicionada em pH 2,0, houve a melhor performance de extração para todos os metais. Para pH 0,5, foi observado a menor extração, visto que os íons  $\text{H}^+$  competem com os sítios disponíveis da resina, afetando a carga superficial do sorvente (resina) [14]. Assim, pode-se dizer que para valores de pH próximos de 0,5, o grupo funcional da resina estará protonado, dificultando a adsorção dos cátions metálicos pela resina, e assim, os metais serão repelidos [7][15].

Dessa forma, o  $\text{Co}^{2+}$  foi 1,6 % extraído para pH 0,5 e 96,7 % em pH 2,0. Já o  $\text{Cu}^{2+}$ , quando a solução estava condicionada em pH 0,5, 1,4 % do metal foi adsorvido, e 94,8 % para pH 2,0. O mesmo comportamento foi identificado para o níquel, visto que em pH 0,5, a sua porcentagem extraída foi de 2,6 %, e para pH 2,0, a porcentagem adsorvida aumento correspondendo à 75,3 %.

Com o aumento do pH, o grupo funcional da resina tende a ficar com carga negativa, proporcionando o aumento da atração eletrostática entre os cátions metálicos e a resina. Por conseguinte, a taxa de extração do metal aumentará [14].

A ordem de seletividade da resina é dada pela seguinte ordem:  $\text{H}^+ > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$  [10]. Conforme os resultados obtidos, era esperado que o cobalto tivesse uma extração seletiva pela resina quelante Purolite S950 em relação ao cobre e ao níquel. Dessa forma, a literatura sugere que os experimentos sejam conduzidos sob soluções fracamente ácidas devido à afinidade da resina ser maior para íons  $\text{H}^+$  do que para  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  [10].

A capacidade de adsorção dos metais foi calculada e a Figura 4 apresenta os resultados encontrados.



**Figura 4.** Efeito do pH na capacidade de adsorção do  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  pela resina Purolite S950. Condições experimentais: 1 g de resina; 50 mL de solução; 120 min de agitação; 25 °C.

Ao analisar a capacidade de troca ( $q_e$ ) de cada metal, o  $\text{Ni}^{2+}$  foi o metal extraído em maior quantidade pela resina, destacando 97,1 mg/g em pH 2,0. Em contrapartida, os metais  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  foram adsorvidos 3,3 mg/g e 8,1 mg/g, respectivamente. Esses valores indicam que o níquel foi o metal que teve mais massa retida pela resina, mas não em porcentagem de extração. Este fato pode ser comprovado pela diferença de concentração entre os metais. O  $\text{Ni}^{2+}$ , por exemplo, possui uma concentração 30 vezes maior que a do  $\text{Co}^{2+}$  e 16 vezes que a do  $\text{Cu}^{2+}$ . Além disso, foi verificado que para os valores de pH entre 1,5 e 2,0, o cobalto e o cobre atingiram o equilíbrio, tornando a capacidade de troca da resina estável. Entretanto, o mesmo comportamento não foi encontrado para o níquel, já que para pH 1,5, sua capacidade de troca foi de 41,5 mg/g e pH 2,0, 97,1 mg/g.

## 4 CONCLUSÃO

O presente trabalho foi desenvolvido visando o estudo do efeito do pH na adsorção dos metais cobalto, cobre e níquel presentes em uma solução sintética pela resina quelante Purolite S950. Após avaliar os resultados, é possível concluir que a porcentagem adsorvida dos metais aumentou à medida que os valores de pH variaram de 0,5 para 2,0. Além disso, a capacidade de adsorção dos três metais diminuiu à medida que a solução se tornava mais ácida.

Os experimentos mostraram que a maior extração ocorreu quando o pH da solução foi ajustado para 2,0. Dessa forma, para pH 2,0, a extração dos metais foi 96,7 %  $\text{Co}^{2+}$ , 94,8 %  $\text{Cu}^{2+}$  e 75,3 %  $\text{Ni}^{2+}$ .

## Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro à bolsa de mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro à bolsa de doutorado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo auxílio financeiro através do projeto de pesquisa 2012/51871-9.  
Ao Instituto Tecnológico Vale de Ouro Preto pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- 1 Bide T, Hetherington L, Gunn G, Minks A. Nickel. Br Geol Surv. 2008; 1–24.
- 2 Silva APM, Viana JP, Cavalcante ALB. Resíduos Sólidos da Atividade de Mineração. 2011;
- 3 Bessbousse H, Rhlalou T, Verchère JF, Lebrun L. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by filtration with a novel complexing membrane containing poly(ethyleneimine) in a poly(vinyl alcohol) matrix. J Memb Sci. 2008;307(2):249–59.
- 4 Lan S, Ju F, Wu X. Treatment of wastewater containing EDTA-Cu(II) using the combined process of interior microelectrolysis and Fenton oxidation-coagulation. Sep Purif Technol. 2012;89:117–24.
- 5 Cheng C, Boddy G, Zhang W, Godfrey M, Barnard K, Robinson D, et al. Separation of Nickel and Cobalt From Manganese, Magnesium and Calcium By Synergistic Solvent Extraction – From Batch Tests To Pilot Plant Operation. XXV Int Miner Process Congr. 2010;(September):285–97.
- 6 Xiong C, Li Y, Wang G, Fang L, Zhou S, Yao C, et al. Selective removal of Hg(II) with polyacrylonitrile-2-amino-1,3,4-thiadiazole chelating resin: Batch and column study. Chem Eng J. 2015;259:257–65.
- 7 Ceglowski M, Schroeder G. Preparation of porous resin with Schiff base chelating groups for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. Chem Eng J. 2015;263:402–11.
- 8 Guimarães AS, Da Silva PS, Mansur MB. Purification of nickel from multicomponent aqueous sulfuric solutions by synergistic solvent extraction using Cyanex 272 and Versatic 10. Hydrometallurgy. 2014;150:173–7.
- 9 Mendes FD, Martins AH. Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins. Int J Miner Process. 2004;74(1–4):359–71.
- 10 Deepatana A, Valix M. Recovery of nickel and cobalt from organic acid complexes: Adsorption mechanisms of metal-organic complexes onto aminophosphonate chelating resin. J Hazard Mater. 2006;137(2):925–33.
- 11 Mohammad L. Ion Exchange Technology I: Theory and Materials [Internet]. Springer, editor. New York; 2012. 550 p.
- 12 Purolite. Product data sheet - Purolite S950 [Internet]. Purolite. 2017. p. 1. Available from: <http://www.purolite.com/product-pdf/s950?productType=regular>
- 13 Abrão A. Operações de Troca Iônica. São Paulo; 2014. 201 p.
- 14 Bhatt RR, Shah BA. Sorption studies of heavy metal ions by salicylic acid-formaldehyde-catechol terpolymeric resin: Isotherm, kinetic and thermodynamics. Arab J Chem. 2015;8(3):414–26.
- 15 Yadav S, Srivastava V, Banerjee S, Gode F, Sharma YC. Studies on the removal of nickel from aqueous solutions using modified riverbed sand. Environ Sci Pollut Res. 2013;20(1):558–67.