

RECUPERAÇÃO DE METAIS E DE ÁCIDO SULFÚRICO A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO SINTÉTICA DE PROCESSAMENTO DE MINÉRIO LATERÍTICO UTILIZANDO ELETRODIÁLISE*

Gustavo Coelho Feijoo¹
Tatiana Scarazzato²
Jorge Alberto Soares Tenório³
Denise Croce Romano Espinosa⁴

Resumo

A demanda crescente de metais pela sociedade esbarra na necessidade de se diminuir o desperdício e a poluição. Entre as tecnologias estudadas para aplicações de metalurgia, a eletrodialise (ED) demanda pesquisas para recuperação de compostos. O presente trabalho avaliou a viabilidade da recuperação de metais e de ácido sulfúrico em um sistema de ED em escala laboratorial. Uma solução sintética derivada do processamento de minério laterítico foi utilizada, contendo sulfatos de Co(II), Mn(II), Mg(II) e Cr(III). Na montagem do sistema, os eletrodos utilizados eram de titânio revestido e as membranas de troca iônica foram posicionadas de modo que permitissem a recuperação de ácido sulfúrico no compartimento anódico. A recuperação de ácido sulfúrico foi observada pela redução do pH de 2 para 1. No entanto, para evitar a precipitação de hidróxidos no compartimento catódico, este demandou um volume de ácido similar ao volume gerado no ânodo. A extração de cátions alcançou: 75 % (Co²⁺), 70 % (Mn²⁺), 77 % (Mg²⁺) e 33,5 % (Cr³⁺).

Palavras-chave: Extração de metais; Troca iônica; Tratamento de efluentes; Hidrometalurgia.

RECOVER OF METALS AND SULFURIC ACID FROM A SYNTHETIC SOLUTION OF LATERITE ORE PROCESSING WITH ELECTRODIALYSIS

Abstract

The growing demand for metals by society shocks against the need to reduce waste and pollution. Among the technologies studied for metallurgy applications, electrodialysis (ED) requires research for the recovery of compounds. The present work evaluated the feasibility of the recovery of metals and sulfuric acid in a laboratory-scale ED system. A synthetic solution derived from laterite ore processing was used, containing Co (II), Mn (II), Mg (II) and Cr (III) sulfates. For the system assembly, the electrodes were made of coated titanium, and the ion-exchange membranes were positioned to allow the recovery of sulfuric acid in the anodic compartment. The generation of sulfuric acid was observed by the reduction of the pH from 2 to 1. However, to avoid precipitation of hydroxides in the cathodic compartment, a volume of acid similar to the volume generated at the anode was required. The extraction of cations reached: 75% (Co²⁺), 70% (Mn²⁺), 77% (Mg²⁺) and 33,5% (Cr³⁺).

Keywords: Metal extraction; Ion exchange; Effluent treatment; Hydrometallurgy.

¹ Engenheiro Químico, Mestrando pelo (i) Departamento de Engenharia Química, (ii) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, Brasil.

² Engenheira Mecânica, Mestre em Ciências, Doutora do (i), (ii).

³ *Engenheiro Metalurgista, Doutor em Engenharia Metalúrgica, Professor Titular, (i), (ii).*

⁴ *Engenheira Metalurgista, Doutora em Engenharia Metalúrgica, Professora Associada, (i), (ii).*

1 INTRODUÇÃO

Desde o final da década de 80, o aumento da demanda de metais por parte da sociedade conflitou com o aumento das exigências quanto ao descarte de poluentes no meio ambiente [1,2]. Soma-se a isso o aumento da complexidade do processamento das reservas remanescentes para obtenção de metais. No caso dos minérios oxidados de níquel, ou lateríticos, apesar de representarem 70 % das reservas mundiais do metal, somente metade de sua produção advém de reservas lateríticas[3,4]. Isso porque, em geral, o minério sulfetado apresenta uma rota de processamento menos complexa do que o minério laterítico. Dessa forma, novos estudos têm sido realizados para viabilizar o processamento dos minérios lateríticos. Além disso, o minério laterítico possui normalmente maiores teores de cobalto, o que pode agregar valor ao processo [3].

Entre as tecnologias avaliadas quanto a seu potencial de recuperação de metais e tratamento de resíduos, a eletrodialise (ED) possui vantagens em relação às tecnologias tradicionais, como a extração por solventes, a precipitação e a evaporação. Por exemplo, a operação em temperatura e pressão ambientes, a dispensa de mudanças de fase dos constituintes da solução, e uma menor geração de resíduos sólidos [5–8].

O processo consiste na separação de cátions e ânions pela aplicação de uma diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos como força motriz. Os eletrodos são separados entre si por membranas de troca catiônicas (MTC) e aniônicas (MTA). Um exemplo de configuração para um sistema de ED com membranas de troca iônica é ilustrado na Figura 1. Nesta configuração, os cátions da solução central migram para o cátodo, ao passo que os ânions migram para o ânodo. Durante o processo, moléculas de água são dissociadas nos eletrodos.

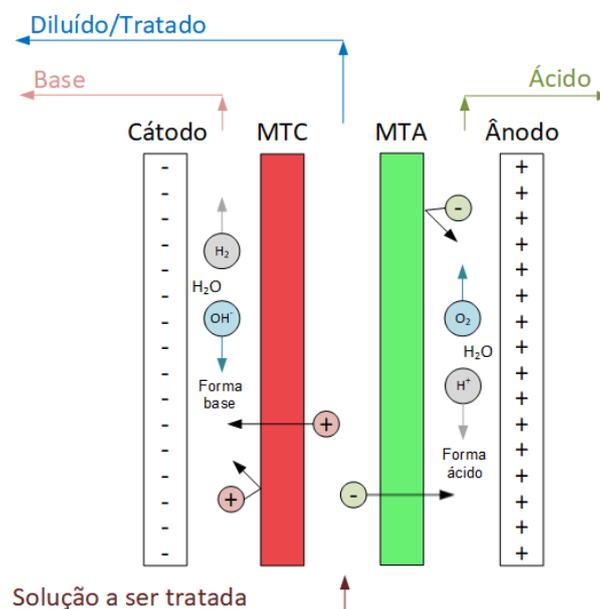


Figura 1 –Uma configuração típica para sistema de ED com membranas de troca iônica[9–11]

1.1. Recuperação de ácido sulfúrico

Durante o processo de transporte iônico, reações de oxirredução ocorrem nos compartimentos dos eletrodos. No cátodo, ocorre formação de gás hidrogênio e íons

OH^- , representados pela Equação 1, ao passo que, no ânodo, formam-se gás oxigênio e íons H^+ , representados pela Equação 2.



Pela Equação 1, no cátodo ocorre a formação de íons OH^- , o que pode elevar o valor do pH neste compartimento. Já na Equação 2, a formação de íons H^+ pode reduzir o pH no ânodo, o que pode ser viável para formação de ácido sulfúrico quando ânions SO_4^{2-} estão disponíveis na solução.

A recuperação de ácido sulfúrico a partir de outros resíduos por eletrodialise foi estudada por diferentes autores [11–15]. Entre eles, Buzzi[12] e Martí-Calatayud et al [13] avaliaram o tratamento de drenagem ácida de minas (DAM), adotando uma configuração que permitiu o transporte do sulfato presente na DAM até o compartimento anódico. Dessa forma, prevaleceu o transporte de ânions SO_4^{2-} para este compartimento, produzindo ácido sulfúrico livre de impurezas.

1.2. Curvas Corrente-Voltagem (CVC)

Previamente ao início da eletrodialise, a densidade de corrente limite deve ser determinada para se evitar a ocorrência do fenômeno de polarização por concentração [16,17]. Isto pode ser realizado pela construção de curvas de corrente *versus* voltagem (CVC). Estas curvas são construídas com a aplicação de pulsos definidos de corrente elétrica, enquanto o potencial é medido entre as membranas. Pelas CVCs, é possível identificar três regiões características, conforme exemplo mostrado na Figura 2 [17–19].

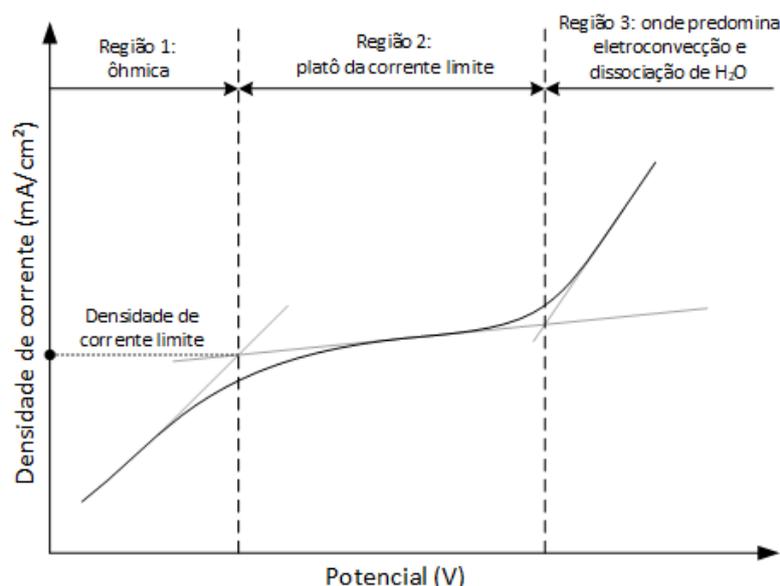


Figura 2- CVC ou curva de polarização típica de uma membrana[17–19]

A região 1, comumente chamada de região ôhmica, é caracterizada por um aumento linear do potencial conforme se a corrente. A região 2 apresenta a zona de platô e marca a ocorrência do fenômeno da polarização por concentração. A interseção das tangentes relacionadas às regiões 1 e 2 fornecem o valor da densidade de corrente

limite[20]. A região 3 apresenta novamente um aumento da corrente de acordo com o potencial aplicado devido a mecanismos como a eletroconvecção ou a hidrólise da água [17–19].

1.3. Extração percentual

Para determinar a recuperação das espécies iônicas pelo processo de ED, calculou-se a extração percentual para cada elemento, pela Equação 3:

$$E = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (3)$$

Na Equação 3, E é a extração percentual (%), C_i e C_f as concentrações inicial e final do íon no compartimento, respectivamente.

1.4. Objetivos

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo verificar a viabilidade da recuperação de cátions Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} e Cr^{3+} , contidos numa solução sintética simulando um licor de processamento de minério laterítico. Além disso, objetivou-se o estudo da possibilidade de recuperação de ácido sulfúrico no compartimento anódico.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1. Materiais e métodos

O *stack* de ED, representado pela Figura 3, compreendeu cinco compartimentos construídos em acrílico transparente, com capacidade volumétrica de 130 mL cada. Os compartimentos foram nomeados: cátodo (CAT), concentrado de cátions (CCAT), diluído (DIL), concentrado de ânions (CANO), e ânodo (ANO). Membranas trocadoras de íons heterogêneas foram posicionadas alternadamente entre cada compartimento. As membranas catiônicas (MTC) e aniônicas (MTA) foram adquiridas da empresa Hidrodex®. Partindo-se do cátodo, a sequência das membranas foi MTA-MTC-MTA-MTA. Antes da instalação, as membranas foram imersas na solução de trabalho durante 24 h sob agitação. Os separadores de borracha colocados entre os compartimentos permitiram o posicionamento das membranas. As soluções eram inseridas pela base dos compartimentos através de bicos difusores, também fabricados em acrílico, com intuito de evitar caminhos preferenciais. Os eletrodos para o cátodo e ânodo eram de titânio revestido com óxido de titânio e óxido de rutênio ($70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$), fornecidos pela empresa De Nora do Brasil. A área dos eletrodos era de 16 cm^2 .

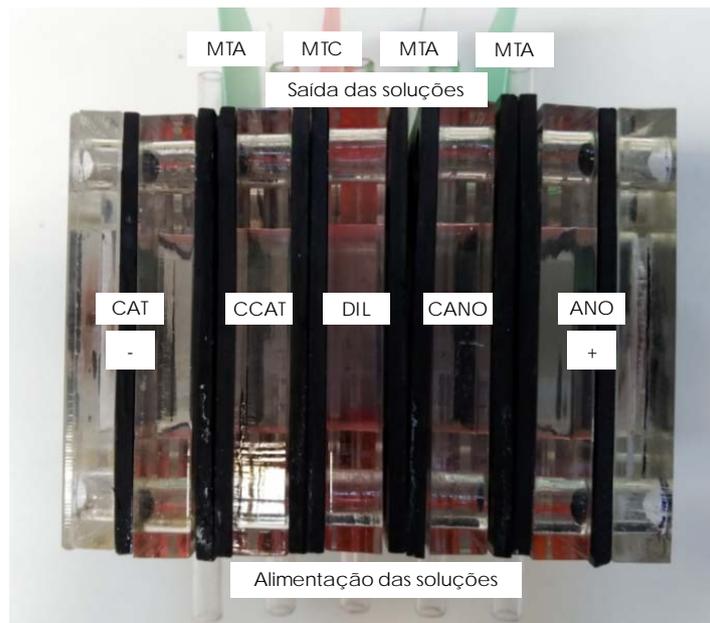


Figura 3–Disposição das membranas entre os compartimentos de acrílico, com alimentação das soluções pela base e saída pelo topo. As membranas estão aparentes somente para visualização.

Para o ensaio, três diferentes soluções foram preparadas: uma para o compartimento DIL, uma para o compartimento CCAT, e outra para os demais compartimentos: CANO, CAT e ANO.

A solução para o compartimento diluído foi preparada com sais de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, grau analítico. As concentrações dos metais foram: 0,041 g/L de Co^{2+} , 0,327 g/L de Mn^{2+} , 4,307 g/L de Mg^{2+} e 0,187 g/L de Cr^{3+} . Água deionizada de alta resistividade foi utilizada para preparar as soluções e o pH inicial foi ajustado com H_2SO_4 grau P.A. (98% em volume). O pH e a condutividade elétrica desta solução no início do processo foram 1,8 e 28 mS/cm, respectivamente.

As soluções para o compartimento concentrado de cátions foram preparadas diluindo-se H_2SO_4 grau P.A. (98% em volume) em água deionizada. O pH e a condutividade elétrica desta solução no início do processo foram medidos em 1,8 e 4,3 mS/cm, respectivamente. O objetivo da menor condutividade desta solução foi de favorecer a difusão dos cátions do compartimento DIL para o CCAT.

As soluções para os compartimentos CANO, CAT e ANO foram elaboradas com sal de Na_2SO_4 (20 g/L), para manter a condutividade elétrica do sistema durante o ensaio. Água deionizada de alta resistividade foi utilizada para preparar as soluções e o pH inicial foi ajustado com H_2SO_4 grau P.A. (98% em volume). O pH e a condutividade elétrica desta solução no início do processo foram medidos em 1,8 e 28 mS/cm, respectivamente.

O sistema completo de eletrodialise, mostrada na Figura 4, englobou os recipientes das soluções, o *stack* contendo as membranas, o bombeamento e a alimentação de energia elétrica.

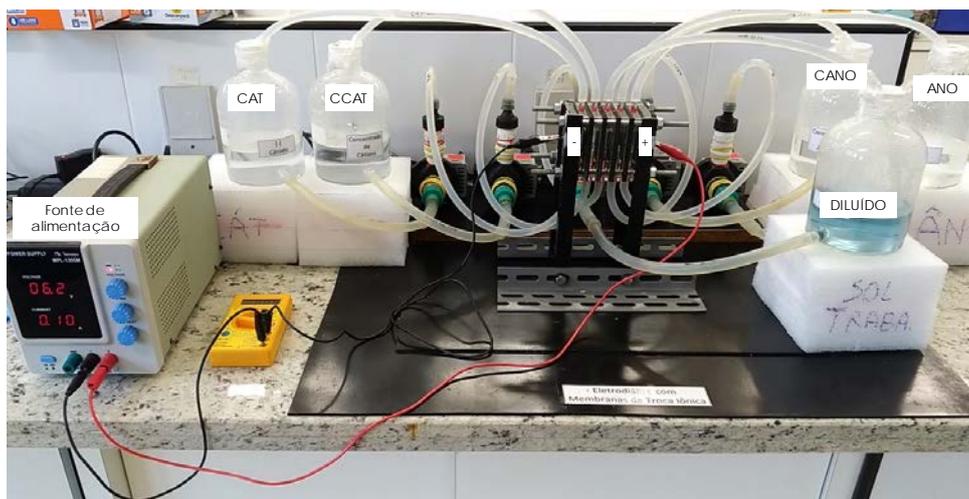


Figura 4—Foto do sistema de ED montado na configuração de cinco compartimentos: cátodo (CAT), concentrado de cátions (CCAT), diluído (DIL), concentrado de ânions (CANO), e ânodo (ANO).

As soluções foram armazenadas em frascos do tipo Mariotte, cada um contendo um volume de 0,5 L de solução. O bombeamento das soluções foi realizado por cinco eletrobombas de 34W e vazão de 3,53 L/min cada. Mangueiras de silicone foram utilizadas para transportar as soluções dos frascos até o *stack*, e deste retornando aos frascos, formando um sistema fechado em cada compartimento. A alimentação de energia elétrica do *stack* foi realizada com uma fonte Minipa MPL 1305M (32 V e 5 A), ligada aos eletrodos de titânio.

2.1.1. Determinação da densidade de corrente limite

Previamente aos ensaios de eletrodiálise, foi determinada a densidade de corrente a ser aplicada ao sistema. Para isso, pulsos gradativos de corrente elétrica foram aplicados entre os eletrodos do *stack*, durante intervalos definidos. Nos primeiros cinco minutos, aplicou-se 10 mA, desligando-se a alimentação de energia após esse tempo. Após três minutos sem aplicação de corrente, um pulso de 20 mA foi aplicado durante dois minutos, desligando-se a alimentação de energia por mais três minutos. Em seguida, um pulso de 30 mA foi aplicado por mais dois minutos. O ensaio prosseguiu deste modo até o pulso de 360 mA, marcando o final do ensaio. Ao final de cada pulso, o potencial das membranas adjacentes ao compartimento DIL foi medido. Para isso, fios de platina foram posicionados nas faces das membranas e ligados a voltímetros. Ao final do ensaio, curvas de corrente *versus* voltagem (CVC) das membranas foram construídas. A partir da construção da CVC, determinou-se o valor de densidade de corrente a ser aplicado nos ensaios de eletrodiálise.

2.1.2. Ensaio para recuperação de íons e geração de ácido sulfúrico

Após a determinação da densidade de corrente do sistema, o ensaio para recuperação de íons e geração de ácido sulfúrico foi realizado. Este ensaio ocorreu em temperatura ambiente, pelo período de 64 horas. O modo de operação utilizado foi galvanostático, ou seja, aplicando-se um valor fixo de corrente elétrica. A densidade de corrente elétrica aplicada durante todo o ensaio foi de 6,25 mA/cm², obtida por meio da interpretação da CVC. As medições de pH foram realizadas com um medidor modelo Lovibond Sensodirect 150, e a condutividade elétrica com um

medidor de bancada modelo Tec-4MP da Tecnal. A análise dos cátions foi realizada via espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivo (ICP-OES) modelo Agilent 710. A análise de SO_4^{2-} foi realizada por cromatografia iônica, modelo Metrohm 850.

2.2. Resultados e discussão

2.2.1. Definição da densidade de corrente

A primeira etapa do trabalho englobou a determinação da densidade de corrente limite do sistema. Para isso, curvas de corrente *versus* voltagem foram construídas para as membranas do sistema de ED. A Figuras 5 e a Figura 6 mostram as CVCs obtidas em duplicata para a MTC e a MTA, respectivamente. A densidade de corrente limite foi obtida pela intersecção das retas representativas das regiões 1 e 2, ou seja, no momento em que se observou uma mudança no coeficiente angular das curvas.

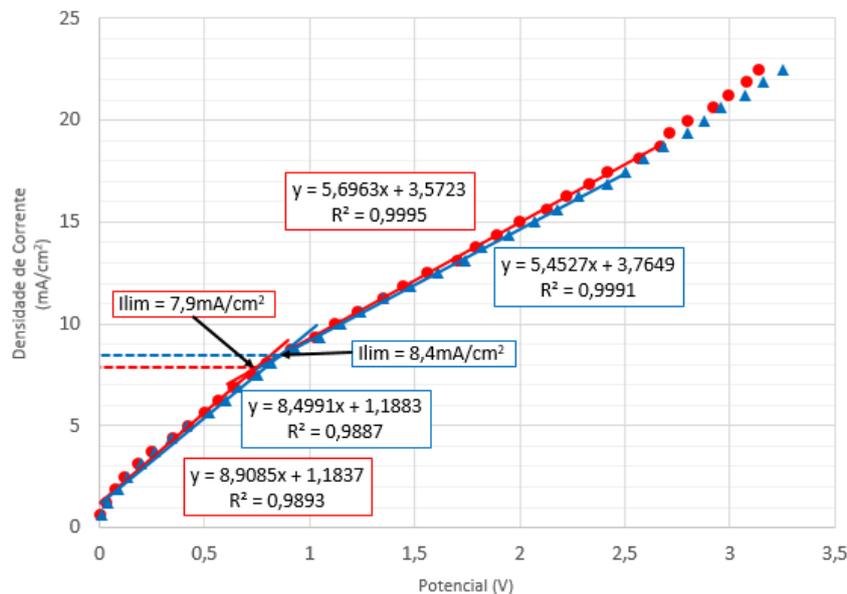


Figura 5 – Curva corrente potencial (CVC) para a membrana catiônica (MTC), em duplicata.

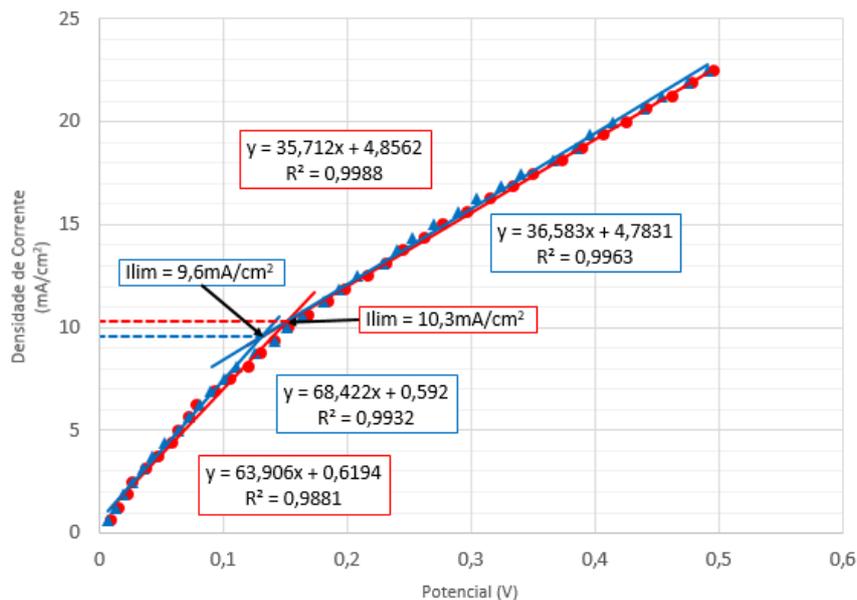


Figura 6 – Curva corrente potencial (CVC) para a membrana aniônica (MTA), em duplicata.

No caso da MTC (Figura 5), observou-se a existência de três regiões, com valor de densidade de corrente limite entre 7,9 e 8,4 mA/cm². O potencial da membrana na transição da região 1 para a região 2 foi de 0,7 a 0,9 V. Já o comprimento do platô foi de 1,6 a 2 V. Para a MTA (Figura 6), foram identificadas apenas as duas primeiras regiões do sistema. O valor da densidade de corrente limite foi de 9,6 a 10,3 mA/cm². O potencial da membrana na transição da região ôhmica para a região de difusão foi de 0,13 a 0,17 V. Não foi observada a terceira região.

Comparando-se os resultados das duas membranas, observou-se que a maior concentração de ânions no sistema permitiu uma maior densidade de corrente limite para a MTA. Isto corroborou com o menor potencial na transição da região 1 para a região 2 na MTA, dado que, quanto maior a concentração de íons, menor a resistência elétrica entre as faces da membrana [8]. Com relação ao comprimento do platô observado, diferentes autores [18,19] pontuaram que, quanto maior a concentração iônica da solução, menor o comprimento do platô. No entanto, o contrário foi observado no ensaio, com um comprimento de platô maior que o esperado. Uma possível explicação é a maior disponibilidade de íons H⁺ na solução, devido ao pH ácido, o que dificulta o alcance da região de eletroconvecção [21,22].

2.2.2. Recuperação de cátions e ácido sulfúrico

A densidade de corrente adotada a partir dos da obtenção das curvas CVC resultou em 6,25 mA/cm². Este valor corresponde a 80% da menor densidade de corrente obtida pelas curvas CVC [23,24].

Com relação ao perfil de variação do pH nos compartimentos do sistema de ED, representado pela Figura 7, o pH nos compartimentos DIL, CCAT e CANO manteve-se na faixa de 1,5 a 2 durante todo o ensaio. Este comportamento pode ser atribuído ao maior coeficiente de difusão dos íons H⁺ ($9,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e OH⁻ ($5,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [25]. Dessa forma, estes íons sofrem menor influência da seletividade das membranas, difundindo-se entre os compartimentos e consequentemente estabilizando o pH.

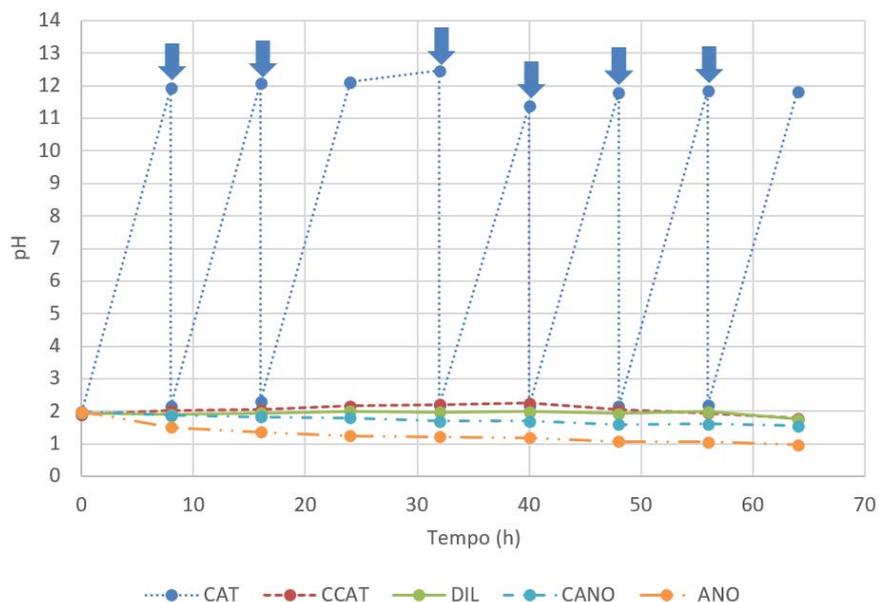


Figura 7—Comportamento do pH nos cinco compartimentos da unidade de eletrodialise, após 64 h de ensaio. As setas representam adição de ácido para controle do pH.

Já nos compartimentos CAT e ANO, a variação do pH foi atribuída às reações de oxirredução que ocorrem nos eletrodos. No caso do CAT, o pH atingiu valor de 12 logo nas primeiras 8 h de ensaio, demandando correção para o valor de 2 com H_2SO_4 grau P.A. (98% em volume). O ajuste de pH no cátodo foi necessário para que se evitasse a formação de precipitados de cobalto, principalmente no compartimento CCAT [16]. A precipitação de sais ou hidróxidos é indesejável pois reduz a densidade de corrente disponível ao sistema. Comportamento similar foi observado durante todo o período de ensaio, de forma que o ácido consumido para correção do pH no CAT totalizou 0,1 mol/L de H_2SO_4 .

No caso do ANO, o pH reduziu de 2 a 1,5 logo nas primeiras 8 h de ensaio. Isto pode ser explicado pela reação de oxirredução que aumentou a disponibilidade de íons H^+ no compartimento. Neste período, a concentração de H_2SO_4 no ânodo aumentou de 0,01 para 0,03 mol/L. O potencial total da célula aumentou de 6,8 a 7,0 V no período. Resultado similar foi encontrado por Buzzi[12], para geração de ácido sulfúrico no ânodo. A autora alcançou redução de pH de 1,20 a 1,02 no ânodo, aplicando densidade de corrente de 5 mA/cm^2 e utilizando uma solução sintética contendo 0,02 mol/L de Na_2SO_4 nos eletrodos e 0,02 mol/L de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ no compartimento central. Já Martí-Calatayud et al[13] alcançaram redução de pH de 0,9 a 0,5 no ânodo, aplicando densidade de corrente de 10 mA/cm^2 e utilizando uma solução sintética contendo 0,01 mol/L de Na_2SO_4 e 0,02 mol/L de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ nos compartimentos central e cátodo, e 0,07 mol/L de H_2SO_4 no ânodo.

Com relação à variação da condutividade elétrica após 64 horas de ensaio, representada pela Figura 8, houve redução de 51 % no DIL, ao passo que observou-se aumento de 394 % e 40 % no CCAT e CANO, respectivamente, indicando recuperação dos íons, pois a condutividade elétrica é proporcional à concentração de íons no compartimento diluído [8]. O ensaio foi finalizado em 64 h pois não houve redução aparente da condutividade após 56 h.

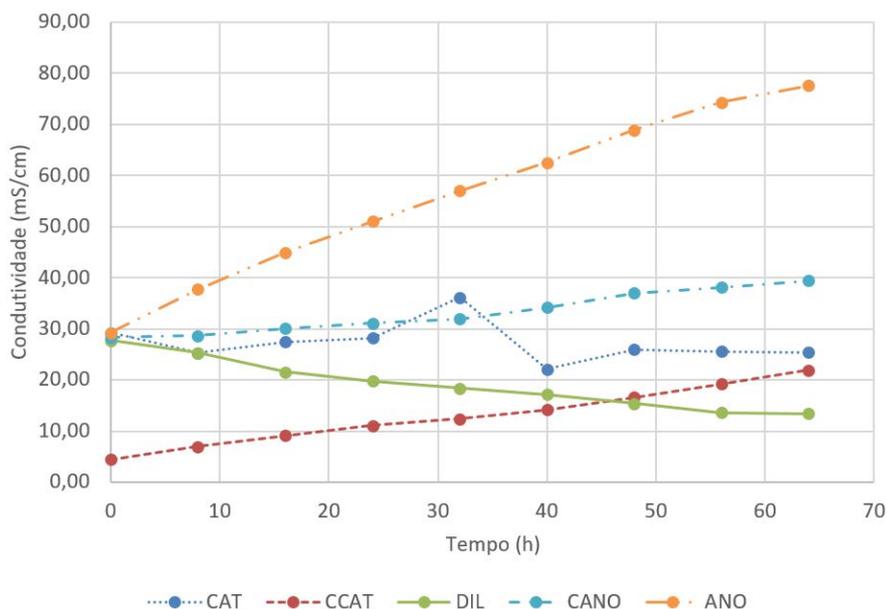


Figura 8– Comportamento da condutividade elétrica dos cinco compartimentos da unidade de eletrodialise

No compartimento ANO, a condutividade elétrica aumentou 165 % após 64 h de ensaio, corroborando com a hipótese de geração de H^+ no ânodo. Este íon é determinante para a condutividade elétrica, pois possui coeficiente de difusão cinco

vezes maior que os outros íons [14,25]. No CAT, as variações observadas na condutividade elétrica são devidas às adições de ácido neste compartimento, para controle do pH durante o ensaio.

Ao final do ensaio, após 64 h, a redução do pH foi de 2 a 1, e a concentração de H_2SO_4 no ânodo aumentou de 0,01 para 0,1 mol/L, aproximadamente. A Tabela 1 mostra a concentração de SO_4^{2-} no início e após 64 h de ensaio.

Tabela 1- Concentração de SO_4^{2-} nos compartimentos do sistema, antes e após 64 h

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

Ao final das 64 h de ensaio, a análise de SO_4^{2-} indicou aumento de sua concentração no compartimento anódico, de 15,5 para 32 g/L, confirmando a tese da geração de ácido sulfúrico. No caso do CAT e CCAT, o aumento da concentração de SO_4^{2-} pode ser atribuída à adição de ácido sulfúrico para controle do pH. No entanto, a eficiência do sistema foi prejudicada pela exigência de controle do pH no cátodo, demandando volume de ácido similar ao volume gerado no ânodo. Isto não impede que esta configuração seja utilizada para soluções que não exijam restrito controle de pH no cátodo, de forma que uma base possa ser produzida. Tzanetakis et al. [11] utilizaram uma célula de três compartimentos para produção de H_2SO_4 no ânodo, e NaOH no cátodo, a partir de uma solução sintética de 2 mol/L de Na_2SO_4 . Com aplicação de 50 mA/cm² durante 2 h, o sistema alcançou concentração de NaOH de 0,2 a 0,42 mol/L, e de H_2SO_4 de 0,1 a 0,14 mol/L.

Com relação à recuperação dos cátions metálicos e ao tratamento da solução inicial, a Tabela 2 mostra as concentrações inicial e final dos cátions metálicos presentes no sistema, bem como sua percentagem de extração.

Tabela 2—Concentrações de cátions no compartimento DIL, no início e final do ensaio após 64 h. Redução alcançada (%), coeficiente de difusão [25]

Parâmetro	Co ²⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺	Cr ³⁺	Na ⁺
DIL no início (g/L)	0,041	0,327	4,307	0,187	-
DIL no final (g/L)	0,01	0,097	0,99	0,124	0,295
Redução (%)	75,1	70,2	77,0	33,5	-
Coeficiente de difusão (10 ⁻⁵ cm ² s ⁻¹)	0,732	0,712	0,706	0,595	1,334

Os resultados indicaram extração de 75 % para o Co²⁺, 70 % para o Mn²⁺, 77 % para o Mg²⁺ e 33,5 % para o Cr³⁺. A menor extração do cromo (III) foi devida principalmente ao menor coeficiente de difusão deste elemento, da ordem de 0,595.10⁻⁵ cm².s⁻¹[25]. O maior coeficiente de difusão do Na⁺, de 1,334.10⁻⁵ cm².s⁻¹[25], também contribuiu para a difusão destes íons para o compartimento DIL.

A partir dos resultados obtidos, observou-se a possibilidade de extração dos íons da solução inicial, produzindo uma solução tratada, e a produção de uma solução concentrada que, posteriormente, pode ser encaminhada à uma etapa de recuperação de elementos de valor agregado, como o cobalto. Ressalta-se que o tempo de ensaio e a taxa de extração foram definidos para a área útil de membrana de 16 cm² e podem ser otimizados por meio do aumento dessa área.

3 CONCLUSÃO

Para o sistema de ED proposto, a densidade de corrente limite foi determinada em 7,9 mA/cm². Aplicando-se 80 % deste valor, ou seja, 6,25 mA/cm², durante 64 h, a recuperação de íons por parte do sistema de ED foi de 75 % para o Co²⁺, 70 % para o Mn²⁺, 77 % para o Mg²⁺ e 33,5 % para o Cr³⁺. A geração de ácido sulfúrico no compartimento anódico foi confirmada pela redução do pH de 2 para 1 e pelo aumento de 10 vezes da concentração de H₂SO₄. No entanto, a elevação do pH no cátodo de 2 para 12, após as primeiras oito horas de ensaio, demandou adição de ácido para evitar precipitados no eletrodo. Isto reduziu a eficiência do sistema, dado que o cátodo demandou volume de ácido similar ao volume gerado no ânodo. Isto não impede a geração de ácido sulfúrico e recuperação de íons metálicos, principalmente para soluções que não exijam restrito controle de pH no cátodo.

Os resultados indicaram a produção de uma solução tratada, bem como a possibilidade de recuperação de elementos de valor agregado, como o cobalto e o ácido sulfúrico, a partir de uma solução concentrada. Ressalta-se a possibilidade de otimização do processo com a utilização de uma área útil de membrana superior a 16 cm².

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas de mestrado e doutorado concedidas.

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

REFERÊNCIAS

1. Behera SK, Floribert Mulaba-Bafubiandi A. Advances in microbial leaching processes for nickel extraction from lateritic minerals - A review. Korean J Chem Eng. 2015;32(8):1447–54.
2. Veselská V, Majzlan J. Environmental impact and potential utilization of historical Cu-Fe-Co slags. Environ Sci Pollut Res. 2016;23(8):7308–23.
3. Farrokhpay S, Filippov L. Challenges in processing nickel laterite ores by flotation. Int J Miner Process. 2016;151:59–67.
4. Kursunoglu S, Kaya M. Atmospheric pressure acid leaching of Caldag lateritic nickel ore. Int J Miner Process. 2016;150:1–8.
5. Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. J Environ Manage. 2011;92(3):407–18.
6. Scarazzato T. Treatment of a cyanide-free copper electroplating solution by electro dialysis: study of ion transport and evaluation of water and inputs recovery. Universidade de São Paulo / Universitat Politècnica de València; 2017.
7. Frioui S, Oumeddour R, Lacour S. Highly selective extraction of metal ions from dilute solutions by hybrid electro dialysis technology. Sep Purif Technol. 2017;174:264–74.
8. Strathmann H. Ion-exchange membrane separation processes. Elsevier; 2004. 1-348 p.
9. Baker RW. Membrane Technology and Applications. Membrane Technology and Applications. 2004. 538 p.
10. Pabby AK, Rizvi SSH, Requena AMS. Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications. Taylor & Francis;

- 2008.
11. Tzanetakis N, Taama W, Scott K. Salt splitting in a three-compartment membrane electrolysis cell. *Filtr Sep.* 2002;39(3):30–8.
 12. Buzzi DC. Aplicação da eletrodialise no tratamento da drenagem ácida de minas visando a recuperação de ácido sulfúrico. 2012.
 13. Martí-Calatayud MC, Buzzi DC, García-Gabaldón M, Ortega E, Bernardes AM, Tenório JAS, et al. Sulfuric acid recovery from acid mine drainage by means of electrodialysis. *Desalination.* 2014;343:120–7.
 14. Cifuentes L, García I, Ortiz R, Casas JM. The use of electrohydrolysis for the recovery of sulphuric acid from copper-containing solutions. *Sep Purif Technol.* 2006;50(2):167–74.
 15. Baltazar V, Harris GB, White CW. The selective recovery and concentration of sulphuric acid by electrodialysis. *Hydrometallurgy.* 1992;30(1–3):463–81.
 16. Feijoo GC, Scarazzato T, Espinosa DCR, Tenório JAS. Influência da concentração e do pH na densidade de corrente limite de um sistema membranas de troca iônica por eletrodialise para separação de cobalto (II). In: *ABM 2017.* 2017. p. 10.
 17. Ibanez R, Stamatialis DF, Wessling M. Role of membrane surface in concentration polarization at cation exchange membranes. *J Memb Sci.* 2004;239(1):119–28.
 18. Barragán V, Ruíz-Bauzá C. Current-Voltage Curves for Ion-Exchange Membranes: A Method for Determining the Limiting Current Density. *J Colloid Interface Sci.* 1998;205(2):365–73.
 19. Herraiz-Cardona I, Ortega E, Pérez-Herranz V. Evaluation of the Zn²⁺ transport properties through a cation-exchange membrane by chronopotentiometry. *J Colloid Interface Sci.* 2010 [cited 2017 Mar 24];341(2):380–5.
 20. Scarazzato T, Buzzi DC, Bernardes AM, Romano Espinosa DC. Treatment of wastewaters from cyanide-free plating process by electrodialysis. *J Clean Prod.* 2015;91:241–50.
 21. Martí-Calatayud MC, García-Gabaldón M, Pérez-Herranz V, Ortega E. Determination of transport properties of Ni(II) through a Nafion cation-exchange membrane in chromic acid solutions. *J Memb Sci.* 2011 [cited 2017 Mar 28];379(1–2):449–58.
 22. Choi JH, Lee HJ, Moon SH. Effects of electrolytes on the transport phenomena in a cation-exchange membrane. *J Colloid Interface Sci.* 2001;238(1):188–95.
 23. Meng H, Deng D, Chen S, Zhang G. A new method to determine the optimal operating current (I_{lim}) in the electrodialysis process. *Desalination.* 2005;181(1–3):101–8.
 24. Buzzi DC, Viegas LS, Rodrigues MAS, Bernardes AM, Tenório JAS. Water recovery from acid mine drainage by electrodialysis. *Miner Eng.* 2013;40:82–9.
 25. Haynes WM. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th Edition. CRC Press; 2016.