

RECUPERAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS PELA RESINA QUELANTE DOWEX XUS43605 SOB A INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE Cu^{2+} , Fe^{3+} E Ni^{2+} *

Isadora Dias Perez¹
Mônica Maria Jiménez Correa²
Jorge Alberto Soares Tenório³
Denise Croce Romano Espinosa⁴

Resumo

Devido às diversas aplicações dos metais, a demanda por eles deve crescer nos próximos anos e, conseqüentemente, seu preço. Em virtude disso, as mineradoras enfrentam o desafio de aprimorar os processos produtivos para suprir a futura demanda, bem como, recuperar íons metálicos presentes em licores de lixiviação e rejeitos. O cobre, o ferro e o níquel são metais facilmente encontrados no licor de lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel. Entre as técnicas de recuperação disponíveis destaca-se a troca iônica com adsorvente sólido. O presente trabalho avaliou a influência da concentração dos três íons metálicos (Cu^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+}) no processo de adsorção da resina quelante Dowex XUS43605. Os experimentos foram realizados em batelada. 1g de resina foi colocada em contato com 50mL de solução sintética com pH igual a 1,5. A resina e a solução foram mantidas em agitação por 120min a 25°C. Os resultados demonstraram que altas concentrações de íons metálicos diminuem a adsorção pela resina. O íon metálico mais extraído foi o cobre correspondendo à 100% quando a sua concentração era igual à 70ppm.

Palavras-chave: Adsorção; Íons metálicos; Resina quelante.

RECOVERY OF METAL IONS USING CHELATING RESIN DOWEX XUS43605 UNDER INFLUENCE OF INITIAL CONCENTRATION OF Cu^{2+} , Fe^{3+} AND Ni^{2+} *

Abstract

Due to the diverse applications of the metals, the demand for them must grow in the coming years and, consequently, their price. As a result, mining companies face the challenge of improving production processes to meet future demand, as well as recovering metal ions present in leach liquors and tailings. Copper, iron and nickel are found in the atmospheric leaching liquor of limonite nickel ore. Among the recovery techniques available, it is worth mentioning ion exchange with solid adsorbent. The present work evaluated the influence of the concentration of the three metallic ions (Cu^{2+} , Fe^{3+} and Ni^{2+}) on the adsorption process of chelating resin Dowex XUS43605. The experiments were carried out in batch. 1g of resin was placed in contact with 50mL of synthetic solution with pH equal to 1.5. The resin and solution were kept under stirring for 120min at 25°C. The results showed that high concentrations of metal ions decrease the adsorption by the resin. The most extracted metal ion was copper corresponding to 100% when its concentration was equal to 70ppm.

Keywords: Adsorption; Metal ions; Chelating resin.

¹ Engenheira Ambiental, mestre em ciências, doutoranda do Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, Brasil.

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

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

⁴ 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

O cobre, o ferro e o níquel estão entre os metais mais utilizados no mundo devido à sua versatilidade, sendo utilizados em diversas aplicações. O uso desses metais está vinculado à produção industrial de materiais militares, baterias, materiais de construção civil, além de equipamentos eletrônicos [1]. Em virtude da multifuncionalidade de aplicação dos metais, acredita-se que a demanda irá aumentar, e conseqüentemente, os seus preços. Dessa forma, as mineradoras enfrentam o desafio de aprimorar e aperfeiçoar os processos produtivos, a fim de atender a demanda futura. O desenvolvimento de novos projetos é dado como uma alternativa, pois podem recuperar e reaproveitar os metais nos processos industriais [2].

O licor de lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel é composto principalmente de sulfeto de níquel, sulfeto cúprico e sulfeto cuproso, e também por ferro em altas concentrações [3]. Existem técnicas de separação que viabilizam a recuperação de íons metálicos, destacando a precipitação química, osmose reversa, extração por solventes e troca iônica com adsorventes sólidos [4]. Na escolha da técnica de separação para um tratamento específico, devem ser considerados os custos de operação, os impactos ambientais, a seletividade do processo e as características do efluente a ser tratado [5]. Nesse trabalho, optou-se pela troca iônica utilizando resina quelante. As resinas quelantes apresentam grau de seletividade para alguns metais de transição, principalmente os íons metálicos divalentes, que não estavam disponíveis para trocadores convencionais (catiônicas e aniônicas) [6]. A resina quelante escolhida foi a Dowex XUS43605 com o grupo funcional hidroxipropilpicolilamina (HPPA). O HPPA é composto por dois átomos de nitrogênio e um átomo de oxigênio como doadores de elétrons [7].

Liebenberg et al. [8] propuseram a recuperação do cobre presente em uma solução de biolixiviação através da resina quelante Dowex XUS43605. A solução estudada era composta por 974ppm de níquel, 34ppm de cobalto, 267ppm de ferro, 16ppm de zinco, 27ppm de manganês, 776ppm de alumínio e 690ppm de cobre. Ao avaliar o tempo de contato entre a resina e a solução, os autores identificaram que 80% do cobre pôde ser recuperado em 2,5h.

Dessa maneira, a fim de recuperar o cobre, o ferro e o níquel presentes em uma solução sintética, o presente trabalho pretende avaliar a influência da concentração inicial dos íons metálicos na capacidade de adsorção da resina.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados com o propósito de tratar o licor de lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel, buscando a recuperação dos íons metálicos. Nesse tópico são apresentados os detalhes e as condições experimentais de cada ensaio e o método analítico utilizado.

2.1 Material

2.1.1 Resina quelante

Para o trabalho, foi adotada a resina quelante Dowex XUS43605. A Figura 1 ilustra a resina escolhida e seu grupo funcional HPPA.

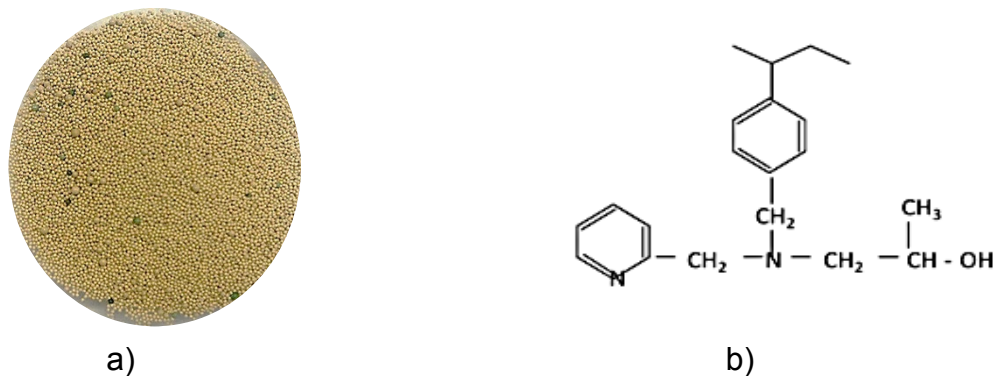


Figura 1. Resina quelanteDowex XUS43605 e seu grupo funcional. a) Resina quelanteDowex XUS43605 e b) Grupo funcional HPPA (Adaptado de [8]).

Anteriormente aos ensaios, a resina foi lavada com água deionizada e com HCl 4mol/L, para permitir que ocorresse a troca iônica entre o cátion que estava adsorvido na resina (Na^+) e o H^+ . A identificação da presença de Na^+ fixado à resina foi definido por meio da técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX). Por fim, a resina foi seca em estufa (60 °C) por aproximadamente 2h.

2.1.3 Preparo da solução sintética

Os seguintes reagentes de grau analítico $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram utilizados para o preparo da solução sintética, os quais foram dissolvidos em água deionizada. Prepararam-se soluções monoelementares com concentração inicial de Cu^{2+} igual a 70ppm, 147ppm, 270ppm e 400ppm. Já as concentrações estudadas para o Fe^{3+} foram 180ppm, 1040ppm e 18713ppm. Para o Ni^{2+} , as concentrações avaliadas foram 75ppm, 860ppm e 2434ppm.

2.2 Método

1g de resina foi pesada em balança analítica em um *erlenmeyer* de 250mL. Em seguida, 50mL de cada solução monoelementar foram colocados em contato com a resina separadamente. As soluções estavam ajustadas em pH 1,5 e para o ajuste foi utilizado H_2SO_4 5mol/L. O frasco contendo a resina e a solução foi agitado com o auxílio de um agitador horizontal tipo *shaker* com velocidade constante de 200rpm. O sistema de agitação utilizado estava termostaticado e a temperatura de trabalho manteve-se constante em 25°C. O tempo de contato entre a resina e as soluções foi de 120min. A solução remanescente de cada ensaio foi filtrada utilizando papel de filtro milipore de 20 μm e analisada quimicamente por EDX.

Os resultados obtidos em cada experimento foram analisados em função da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e da porcentagem do íon metálico extraído (%), dadas respectivamente pelas Equações 1 e 2 [9,10].

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

$$\% = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

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.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliou-se a influência da concentração inicial de Cu^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} na capacidade de adsorção da resina. Além desses três íons metálicos serem encontrados no licor de lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel, a resina escolhida apresenta maior afinidade para eles [11]. De acordo com Zaganariis[12], a resina quelante Dowex XUS43605 apresenta a seguinte ordem de seletividade: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$ para $\text{pH} < 2$.

A capacidade de adsorção e a porcentagem adsorvida de cada íon metálico estão apresentadas nas Figuras 2 e 3. As concentrações estudadas para Cu^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} seguiram conforme o item "Materiais e Métodos".

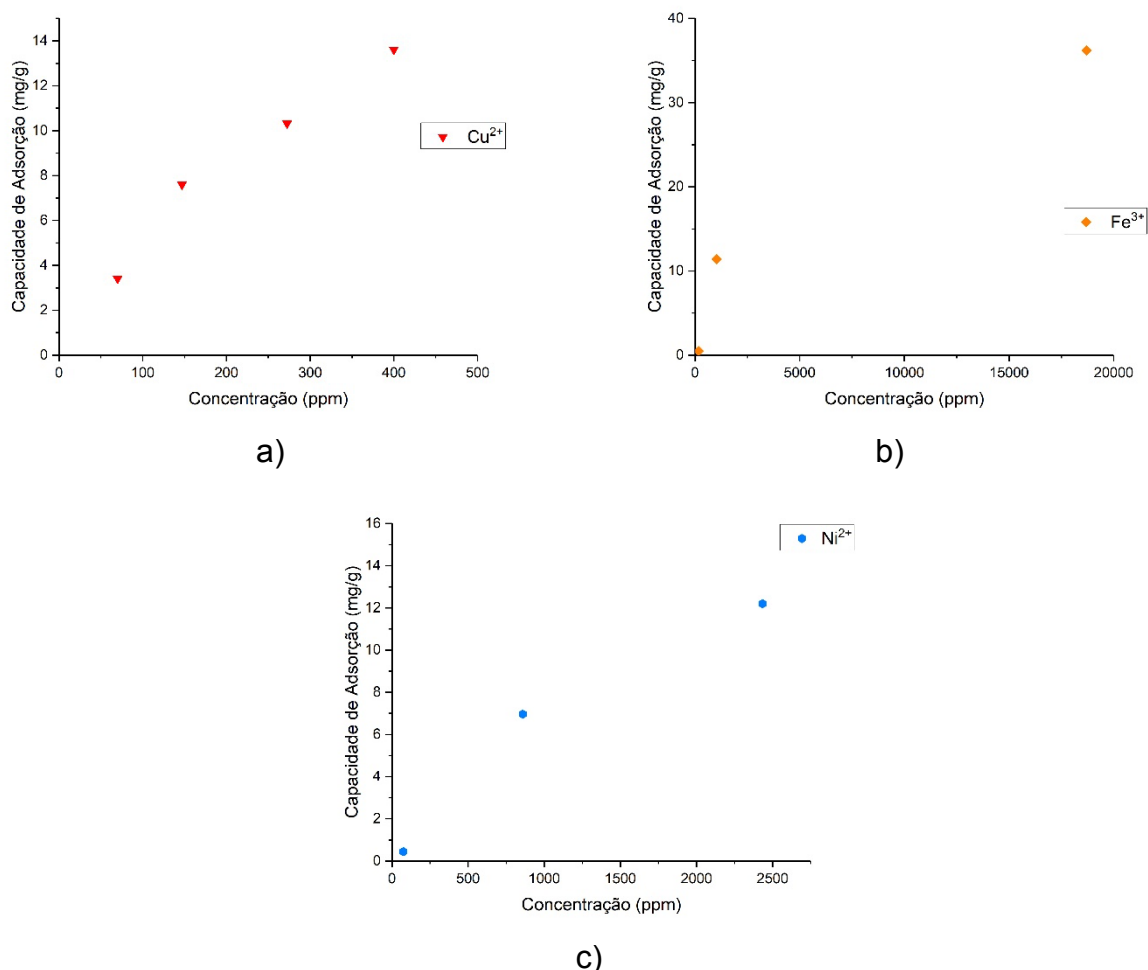


Figura 2. Efeito da concentração inicial dos íons metálicos a) Cu^{2+} , b) Fe^{3+} e c) Ni^{2+} na capacidade de adsorção da resina. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; pH 1,5; 120min; 25°C.

Na Figura 2, pode-se observar que a quantidade de Cu^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} adsorvidos por unidade de massa da resina aumentou com o aumento da concentração inicial do

íon metálico. As capacidades de adsorção máximas de Cu^{2+} foram alcançadas quando a concentração inicial teve aumento de 70ppm para 400ppm. Quando a concentração de Cu^{2+} foi de 70ppm, a capacidade de adsorção foi 3mg de cobre/g de resina. Já com o aumento da concentração inicial para 400ppm, a capacidade de troca encontrada foi 14mg de cobre/g de resina.

A mesma situação ocorreu para o ferro, pois quando a concentração inicial variou entre 180ppm e 18713ppm, a capacidade de adsorção também aumentou de 0,5mg de ferro/g de resina para 36mg de ferro/g de resina.

Para o níquel, ao estudar as concentrações iniciais entre 75-2434ppm, foi verificado comportamento similar do apresentado pelo cobre e pelo ferro. Assim, a máxima capacidade de adsorção (12,5mg de níquel/g de resina) foi obtida para a concentração de 2434ppm, correspondendo com a maior concentração avaliada.

A porcentagem adsorvida de cada íon metálico em função da concentração está apresentada na Figura 3.

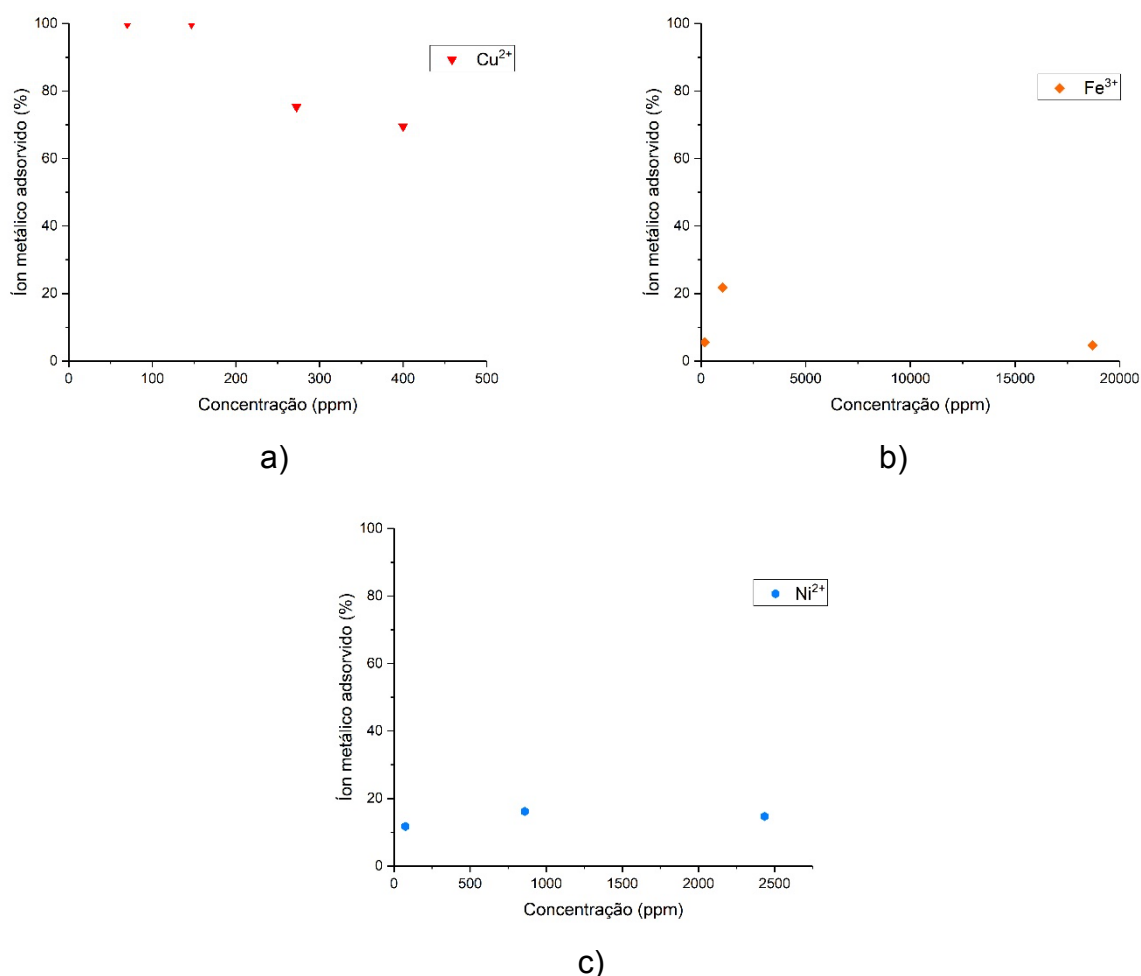


Figura 3. Porcentagem adsorvida dos íons metálicos em função da variação da concentração inicial a) Cu^{2+} , b) Fe^{3+} e c) Ni^{2+} . Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; pH 1,5; 120min; 25°C.

Na Figura 3 a), a porcentagem de adsorção é dependente da concentração inicial dos íons metálicos, uma vez que para o cobre, com o aumento da concentração inicial dos íons houve redução na porcentagem de extração.

Para a concentração inicial do cobre de 70ppm, a porcentagem adsorvida foi de 100% e para a concentração de 400ppm, 70%. Comportamento similar foi retratado

por VelieAlyüz[13], os quais examinaram o efeito de diferentes concentrações de cobre entre 20 e 160mg de cobre/L de solução utilizando 0,4g de argila natural. Os autores relataram que a eficiência de remoção diminuiu devido à saturação da superfície da resina, na qual ocorre a adsorção do íon metálico, impedindo que novos íons metálicos fossem adsorvidos.

Para o níquel, a porcentagem de extração foi semelhante para as concentrações de 860ppm e 2434ppm correspondendo à 15%. Para a concentração inicial de 75ppm, 12% do íon metálico foi adsorvido.

O ferro foi 5,5% adsorvido quando a concentração inicial era 180ppm, já para 1040ppm, 22% do ferro foi adsorvido. Para a maior concentração avaliada (18713ppm), 5%. Verificou-se que para a maior concentração de ferro, houve a maior capacidade de adsorção (q_e), entretanto, a menor porcentagem adsorvida. Esse comportamento pode ser justificado conforme relatado por Veli e Alyüz[13]. Dessa maneira, quando a concentração variou de 1040ppm para 18713ppm de Fe^{3+} , aumentando 18 vezes a concentração, a massa adsorvida para 1g de resina foi maior (36mg de ferro/g de resina), embora a porcentagem correspondente tenha sido menor do que 5%.

Dessa forma, os ensaios mostraram que a seletividade da resina pode ser mascarada pelas concentrações dos íons metálicos na solução. Nesse caso, a adsorção pode ocorrer por causa da concentração do íon metálico e não devido à afinidade da resina com o íon.

Foi possível verificar que o comportamento da capacidade de adsorção calculada para Cu^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} foi linear, ou seja, com o aumento da concentração, houve aumento da massa de íon metálico adsorvido para 1g de resina. Entretanto, em alguns casos, a porcentagem não apresentou o mesmo comportamento, exemplificando com os resultados encontrados para Fe^{3+} . Considerando as condições experimentais avaliadas, notou-se que o cobre foi o íon metálico que sofreu maior extração, estando de acordo com a ordem de seletividade da resina.

4 CONCLUSÃO

O presente trabalho foi desenvolvido visando o estudo da influência da concentração inicial de Cu^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} na capacidade de adsorção da resina quelante Dowex XUS43605. Após avaliar os resultados, é possível concluir que a porcentagem máxima de extração dos íons não correspondeu com a maior concentração avaliada. A maior porcentagem obtida para o cobre, ferro e níquel foi obtida para as seguintes concentrações 70ppm, 1040ppm e 860ppm com as respectivas extrações de 100%, 22% e 15%. Foi possível verificar que o comportamento da capacidade de adsorção calculada para Cu^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} foi linear. Isso significa que o aumento da concentração foi responsável pelo aumento da massa de íon metálico adsorvido pela resina.

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 BNDES Setorial 36. Brasil: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social; 2012.
- 2 Luz AB, Sampaio JA, França SCA. Tratamento de Minérios. 5ª. Rio de Janeiro: CETEM; 2010.
- 3 McDonald RG, Whittington BI. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part II. Chloride and bio-technologies. Hydrometallurgy. 2008;91(1–4):56–69.
- 4 Kentish SE, Stevens GW. Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams. Chemical Engineering Journal. 2001;84:149–59.
- 5 Yadav S, Srivastava V, Banerjee S, Gode F, Sharma YC. Studies on the removal of nickel from aqueous solutions using modified riverbed sand. Environmental Science and Pollution Research. 2013;20(1):558–67.
- 6 Ceglowski M, Schroeder G. Preparation of porous resin with Schiff base chelating groups for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. Chemical Engineering Journal. 2015;263:402–11.
- 7 Marston CR, Rodgers M. Process for separating copper and nickel from cobalt containing solutions. 2010;1(19):2010–2.
- 8 Liebenberg CJ, Dorfling C, Bradshaw SM, Akdogan GA, Eksteen JJ. The recovery of copper from a pregnant sulphuric acid bioleach solution with developmental resin Dow XUS43605. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. 2013;113(5):389–97.
- 9 Kumar R, Kumar M, Ahmad R, Barakat MA. L-Methionine modified Dowex-50 ion-exchanger of reduced size for the separation and removal of Cu(II) and Ni(II) from aqueous solution. Chemical Engineering Journal. 2013;218:32–8.
- 10 Wang XS, Huang J, Hu HQ, Wang J, Qin Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Na-mordenite. Journal of Hazardous Materials. 2007;142(1–2):468–76.
- 11 Mudd GM. Nickel Sulfide Versus Laterite: The Hard Sustainability Challenge Remains. 48th Conference of Metallurgists. 2009;(August 2009):1–10.
- 12 Zaganjariis EJ. Ion Exchange Resins and Adsorbents in Chemical Processing. Paris: Books on Demand GmbH; 2013.
- 13 Veli S, Alyüz B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. Journal of Hazardous Materials. 2007;149(1):226–33.