

INFLUÊNCIA DO Fe(III) NO LIXIVIADO DE REJEITO DE NÍQUEL NO PROCESSO DE TROCA-IÔNICA

*Amilton Barbosa Botelho Junior¹
Mônica Maria Jiménez Correa¹
Denise Crocce Romano Espinosa¹
Jorge Alberto Soares Tenório¹*

Resumo

Na lixiviação de um rejeito de níquel laterítico em ácido sulfúrico, o ferro na forma mais oxidada é o elemento presente em maior concentração, sendo que o mesmo precipita em pH acima de 2,00, arrastando outros metais (co-precipitação). O objetivo deste trabalho foi comparar a recuperação de metais no licor sintético com Fe(III) e outro com Fe(II). Realizando ensaios em batelada, foi possível verificar que a extração de cobre utilizando resina de troca-iônica foi de 48,72% no licor com Fe(III), enquanto que para o licor contendo Fe(II) foi de 61,32%, apesar de que a extração de ferro, em massa de íon/massa de resina, foi maior para Fe(II) do que para Fe(III). As análises foram feitas utilizando a técnica de Espectroscopia de raio X (EDX).

Palavras-chave: Mineração; Ferro; Hidrometalurgia; Resina quelante.

INFLUENCE OF Fe(III) IN LEACHING NICKEL TAILINGS ON ION EXCHANGE PROCESS

Abstract

In leaching of nickel laterite tailings with sulfuric acid, the iron on more oxidized form is the element present in greater quantity, being that it precipitate in pH above 2.00, with others metals (co-precipitation). The aim of this project was compare recovery of metals of synthetic liquor with Fe(III) and other with Fe(II). Batch experiments were realized, and it was possible verify that extraction of copper using ion exchange was 48.72% in liquor of Fe(III), while liquor with Fe(II) was 61.32%, in the meantime iron extraction, in mass of ion/mass of resin, was higher to Fe(II) liquor than Fe(III). Analyzes were realized using Energy-dispersive X-ray spectroscopy.

Keywords: Mining; Iron; Hydrometallurgy; Chelating resin.

I INTRODUÇÃO

O níquel é um metal com propriedades de interesse para aplicações industriais: duro, dúctil, maleável, com baixa condutividade térmica e elétrica e pode ser magnetizado, resistência à oxidação e corrosão, e a possibilidade de formar ligas com outros tipos de metais [1].

O minério de níquel pode ser encontrado, de forma majoritária, de duas formas: reservas sulfetadas e reservas lateríticas. As reservas sulfetadas são provenientes de erupções vulcânicas, onde é possível encontrar entre 0,15% e 8,00% de níquel. As reservas lateríticas são formadas em regiões de clima tropical e subtropical, com concentrações variando em 1,00% a 1,60%. Maior parte do níquel é extraído de reservas sulfetadas (cerca de 60%), entretanto estas reservas representam cerca de 40% das reservas conhecidas. Isto se

deve pela complexidade no processamento dos minérios de reservas lateríticas frente às sulfetadas, no qual requerem-se tratamentos complexos e onerosos, tornando o preço do metal mais elevado [1-3].

Além disso, o aumento no consumo global do metal vem aumentando, o que exigirá maior extração de níquel de reservas lateríticas para atender a demanda [4]. Outro ponto importante a ser levantado é que o processo de extração de reservas lateríticas requer maior consumo energético e tem-se maior geração de gases de efeito estufa do que reservas sulfetadas. Novas tecnologias devem ser desenvolvidas a fim de amenizar os impactos causados, assim como os processos metalúrgicos tradicionais com o intuito de garantir viabilidade técnica e econômica [5].

¹Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: amilton.junior@usp.br



A técnica de troca-iônica para recuperação de metais tem como principais vantagens ser uma técnica simples, aplicável em baixas concentrações (traços) até macroconcentrações, e versátil, com diversas aplicações: amolecimento de água; extração (hidrometalurgia) de urânio, ouro, prata, platina e cobre, por exemplo; indústrias farmacêuticas; e recuperação de metais [6,7].

O processo de troca-iônica pode ser definido como processo reversível de troca de íons entre uma fase sólida e insolúvel (resina de troca-iônica) e a solução [8], conforme Equação 1:



Onde R⁻ representa a resina de troca-iônica e A⁺ e B⁺ são os cátions que estarão envolvidos na troca. Os principais requisitos para estas resinas são: insolubilidade, estabilidade química, taxa de cruzamento (%DVB – divinilbenzeno), capacidade de troca iônica e difusão [6].

As resinas quelantes se ligam aos íons através de ligações coordenadas. Os átomos presentes nas resinas, como N, O, P e S nos grupos funcionais, como ácido iminodiacético (Figura 1) são responsáveis pela formação de quelatos com os metais na solução, no qual a estabilidade está em função do pH do meio [9].

O objetivo deste trabalho foi verificar a influência da presença do íon férrico e do íon ferroso no processo de recuperação de metais de um licor de níquel laterítico utilizando resina quelante Lewatit TP 207. Estudou-se o tempo de reação, de 0 a 24 horas, e a influência do pH, de 0,50 a 2,00.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O licor sintético trabalhado tem a composição conforme consta na Tabela 1. A solução foi preparada a partir de sais de sulfato e diluída em água deionizada. O pH foi corrigido

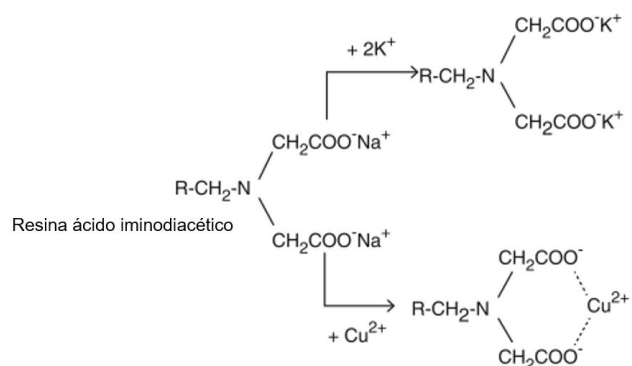


Figura 1. Mecanismo de troca-iônica em resinas quelantes.

Tabela 1. Concentração em mg.L⁻¹ dos metais na solução

Metais	Al	Co	Cu	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
Conc. (mg.L ⁻¹)	4101,50	78,10	146,90	195,20	18713,50	7774,50	387,20	2434,20	36,70

até pH 0,50 para equilibrar a concentração de sulfato a fim de simular o lixiviado do rejeito. Foram preparadas duas soluções: uma solução contendo Sulfato Férrico e outra contendo Sulfato Ferroso (Fe⁺³ e Fe⁺²).

A resina de troca-iônica utilizada foi a Lewatit TP 207, catiônica com grupo funcional de quelação iminodiacético, com matriz de poliestireno com ligação cruzada, pH de trabalho entre 0 e 14, densidade de 1,17g.mL⁻¹. Estudou-se os seguintes tempos de reação: 0, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 480 e 1440. Para estudar a influência do pH no meio, estudou-se a influência do mesmo entre os valores 0,50 e 2,00. Para valores acima de pH 2,00 haveria precipitação de ferro e de outros metais (co-precipitação), limitando o estudo da influência do pH neste valor [10].

O controle do pH foi realizado utilizando eletrodo Ag/AgCl (Sensoglass), e as análises foram feitas utilizando a técnica de Espectroscopia de raio X (EDX). Utilizou-se 100mL do licor para cada 1mL de resina (1,17g), que foram colocados em erlenmeyers de 250mL e colocados sob agitação em shaker orbital a 200rpm.

Para determinar a quantidade de cátions que foram adsorvidos, utilizou-se a Equação 2, onde q_t é capacidade da adsorvida no equilíbrio em massa de íon metálico por massa de resina (mg.g⁻¹), C₀ e C_t são as concentrações dos íons no tempo 0 e no tempo t (mg.L⁻¹), v é o volume do licor (L) e m é a massa da resina (g) [11,12].

$$q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{v}{m} \quad (2)$$

A Equação 3 foi utilizada para determinar a porcentagem de íon adsorvido pela resina.

$$\%S = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Tempo de Reação

Tanto o licor com Fe(III) quanto para o licor com Fe(II) entraram em equilíbrio em 180 min. A Figura 2 apresenta a capacidade de adsorção do Fe⁺³ no licor. Observa-se na Figura 2 que a reação de adsorção entra em equilíbrio após 180min. A Figura 3 apresenta a porcentagem do íon adsorvido pela resina. Apesar do íon férrico ter sido o metal com maior quantidade em massa adsorvido pela resina – 38,50mg.g⁻¹ em 180min -, isto representa apenas 2,77% do total de Fe⁺³. Para o licor utilizando Fe⁺², foi possível verificar o mesmo comportamento, onde a reação de adsorção entrou em equilíbrio em 180min.

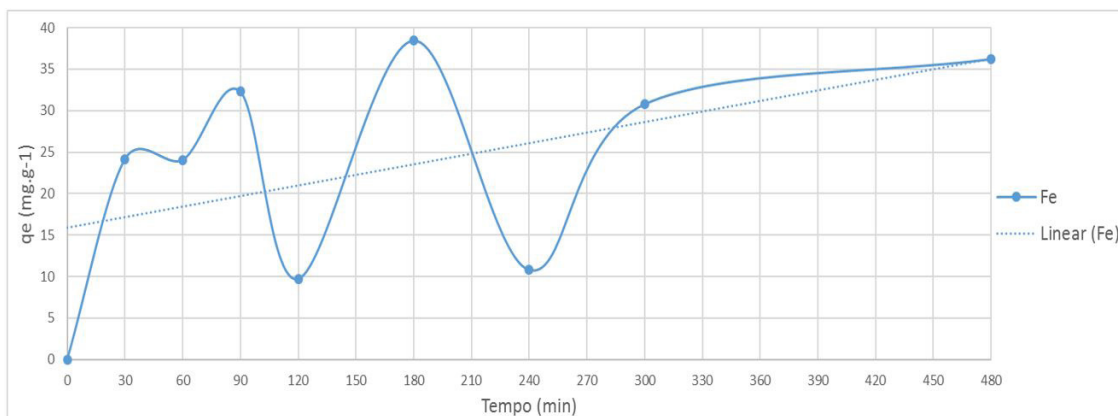


Figura 2. Capacidade de adsorção do íon férrico no licor com Fe(III) em pH 0,5.

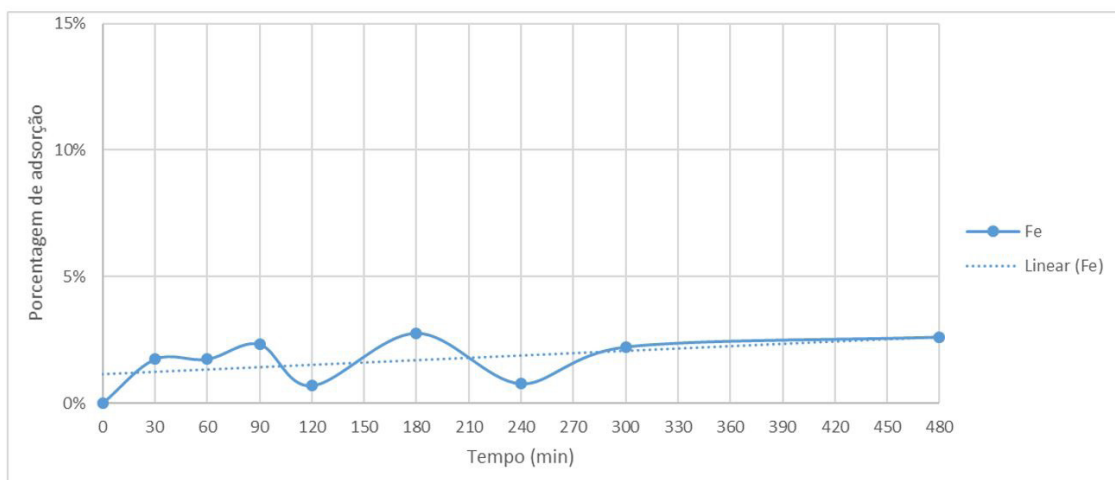


Figura 3. Porcentagem de íon férrico adsorvido pela resina no licor com Fe(III) em pH 0,5.

Apesar de o íon férrico ter sido o cátion adsorvido em maior quantidade, o cobre foi o metal no qual a resina teve maior seletividade, onde foi obtido 8,94% de adsorção em 180min. Desta forma, foi determinado como tempo de reação no estudo da influência do pH como 180min.

3.2 Influência do pH

A importância do pH no processo de troca iônica se deve ao fato de que o íon H^+ compete com os cátions no processo de quelatação. Para resinas quelantes com grupo funcional iminodiacetato, que é o caso da Lewatit TP 207, o grupo funcional se comporta como apresentado na Figura 4. Em pH 2,21 e valores menores, há íon H^+ ligado aos dois ácidos carboxílicos, enquanto que no pH 3,99 há apenas um. Para pH 7,41 e pH 12,36, como apresentado na Figura 4, o íon H^+ não está ligado aos ácidos carboxílicos. Para pH 12,36, não há H^+ ligado ao grupo funcional amina. Desta forma, os valores de pH a serem estudados vão depender da natureza da solução [11, 13].

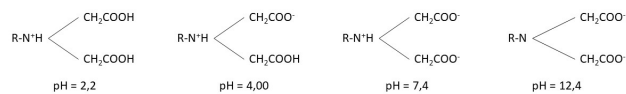


Figura 4. Influência do pH no grupo funcional iminodiacetato.

Para este licor que foi estudado, foi delimitada a variação do pH entre 0,50 e 2,00, uma vez que haveria, em pH superiores, precipitação de Fe(III) e outros metais [10]. Houve maior adsorção de cobre em pH 2,00, onde havia menor competição com os íons H^+ presentes no licor, tanto para licor com Fe(III) quanto para o licor com Fe(II). Para solução com Fe(III), foi possível extrair 48,72% de cobre (Figura 5). Enquanto isso, para a solução contendo Fe(II) (Figura 6) foi possível extrair 61,32% de cobre em pH 2,00. Este aumento não se deu somente em pH 2,00 pois, em pH 0,50, enquanto a porcentagem de adsorção de cobre no licor com Fe(III) era de 8,94%, no licor de Fe(II) era de 15,60%. Isto pode ter ocorrido, pois o íon Fe^{+2} ocupa menor espaço no sítio ativo da resina, podendo assim haver maior recuperação de cobre no licor de Fe(II).

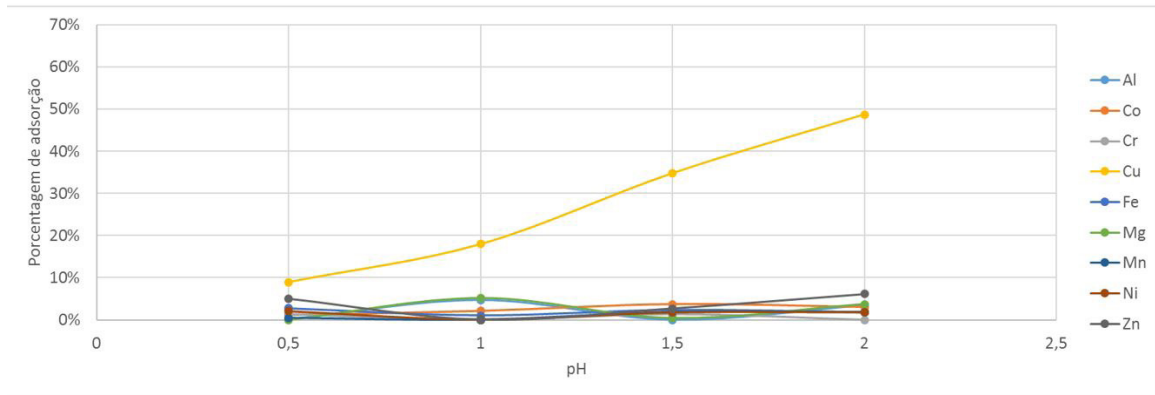


Figura 5. Porcentagem adsorvida dos cátions no licor com Fe(III) variando pH.

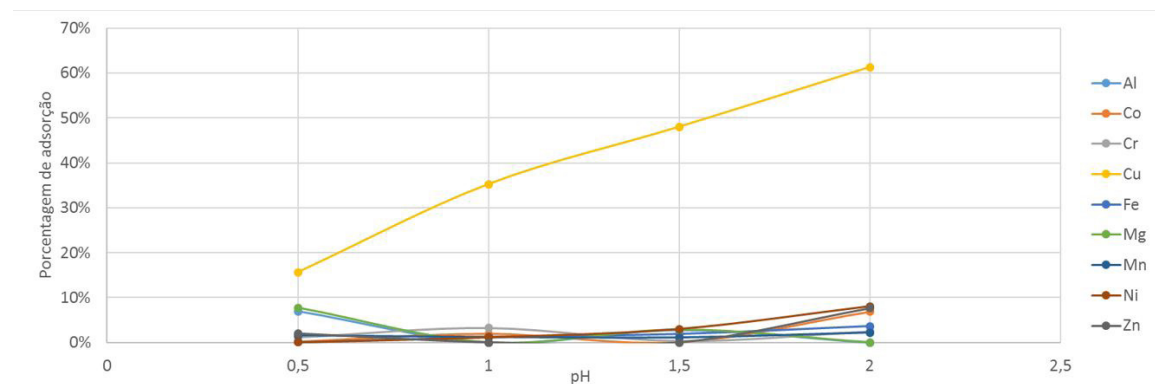


Figura 6. Porcentagem adsorvida dos cátions no licor com Fe(II) variando pH.

Em pH 2,00 foi possível uma extração de $26,83 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ de Fe no licor com Fe(III), enquanto que para o licor com Fe(II) foi possível uma extração de $51,04 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; isto é, apesar de haver maior adsorção de ferro para o licor contendo Fe(II), ainda assim foi possível maior recuperação de cobre.

4 CONCLUSÃO

A resina Lewatit TP 207 mostrou-se mais seletiva para o cobre frente aos outros metais. A presença do íon Fe^{+3} interfere na recuperação do cobre de forma negativa, sendo que é possível recuperar mais cobre quando este íon está na forma de Fe^{+2} . Para o licor contendo íon férrico há uma recuperação de 48,72% de cobre, enquanto que no

licor com íon ferroso a recuperação de cobre foi de 61,32%. Além disso, houve maior adsorção de ferro para o licor com Fe(II) do que para o licor de Fe(III), indicando que o íon ferroso ocupa menos espaço no sítio ativo da resina do que íon férrico. Para tanto, uma alternativa para que haja maior recuperação de cobre utilizando a técnica de troca iônica desde licor de rejeito de níquel, seria a conversão através do processo de redução.

Agradecimento

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP - nº 2012/51871-9 e nº 2016/05527-5) e à CAPES pelo suporte financeiro

REFERÊNCIAS

- 1 British Geological Survey. Nickel. Natural Environment Research Council. 2008:1-24.
- 2 Crundwell FK, Moats MS, Ramachandran V, Robinson TG, Davenport WG. Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum-group metals. New York: Elsevier; 2011.
- 3 Mudd GM. Nickel sulfide versus laterite: the hard sustainability challenge remains. In: Proceedings of The 48th Conference of Metallurgists; August 2009; Ontario. Canada: Canadian Metallurgical Society; 2009. p. 1-10.

- 4 Norgate T, Jahanshahi S. Assessing the energy and greenhouse gas footprints of nickel laterite processing. *Minerals Engineering*. 2011;24(7):698-707. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2010.10.002>.
- 5 Mudd GM. Global trends and environmental issues in nickel mining: sulfides versus laterites. *Ore Geology Reviews*. 2010;38(1-2):9-26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2010.05.003>.
- 6 Abrão A. Operações de troca iônica. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP; 2014. 201 p.
- 7 Alexandratos SD. Ion-exchange resins: a retrospective from industrial and engineering chemistry research. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009;48:388-398. <http://dx.doi.org/10.1021/ie801242v>.
- 8 Harland CE. Ion exchange: theory and practice. London: The Royal Society of Chemistry; 1994.
- 9 Inamuddin ML. Ion exchange technology I: theory and materials. New York: Springer; 2012.
- 10 Jiménez Correa MM, Aliprandini P, Tenório JAS, Espinosa DCR. Precipitation of metals from liquor obtained in nickel mining. In: *Proceedings of The REWAS 2016 - Towar Mater Resour Sustain Annual Meeting & Exhibition*; 2016; Nashville, Tennessee. Warrendale: TMS; 2016. p. 333-338.
- 11 Rudnicki P, Hubicki Z, Kołodyńska D. Evaluation of heavy metal ions removal from acidic waste water streams. *Chemical Engineering Journal*. 2014;252:362-373.
- 12 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*. 2009;167(1-3):406-412.
- 13 Zainol Z, Nicol MJ. Ion-exchange equilibria of Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ and Mg²⁺ with iminodiacetic acid chelating resin Amberlite IRC 748. *Hydrometallurgy*. 2009;99(3-4):175-180. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.08.004>.

Recebido em: 31 Mar. 2017

Aceito em: 24 Ago. 2017