

# AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ E $\text{Ni}^{2+}$ NA RECUPERAÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS PELA RESINA QUELANTE DOWEX XUS43605

Isadora Dias Perez<sup>1</sup>  
Mônica Maria Jiménez Correa<sup>1</sup>  
Jorge Alberto Soares Tenório<sup>1</sup>  
Denise Croce Romano Espinosa<sup>1</sup>

## Resumo

Acredita-se que a demanda por metais cresça em um futuro próximo em virtude das diversas aplicações que eles apresentam, e como consequência, o seu preço deve aumentar. Assim, a indústria da mineração encara novos desafios para que a demanda futura seja suprida. Para isso, as mineradoras buscam aprimorar seus processos produtivos, como a recuperação de íons metálicos presentes em licores de lixiviação e rejeitos. O cobre, o ferro e o níquel são metais facilmente encontrados em licor de lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel e podem ser recuperados por meio da troca iônica com adsorvente sólido. Dessa forma, o presente trabalho avaliou a influência da concentração dos três íons metálicos ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ) no processo de adsorção da resina quelante Dowex XUS43605. Os experimentos foram desenvolvidos por meio do método 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 de maior extração foi o cobre correspondendo a 100% quando a sua concentração era igual a 70ppm.

**Palavras-chave:** Adsorção; Cobre; Ferro; Níquel; Resina quelante.

## EVALUATION OF INFLUENCE OF INITIAL CONCENTRATION OF $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ AND $\text{Ni}^{2+}$ IN THE RECOVERY OF METAL IONS USING CHELATING RESIN DOWEX XUS43605

## Abstract

It is believed that the demand for metals will grow in the near future due to the diverse applications they have, and as a consequence, their price should increase. As a result, the mining industry faces new challenges for future demand to be achieved. For this, the mining companies seek to improve their production processes, such as the recovery of metallic ions present in leach liquors and tailings. Copper, iron and nickel are easily found metals in atmospheric leaching liquor of limonite nickel ore and can be recovered by ion exchange with solid adsorbent. The present work evaluated the influence of the concentration of the three metallic ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$ ) 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; Copper; Iron; Nickel; Chelating resin.

## 1 INTRODUÇÃO

Entre os metais de grande destaque na indústria da mineração estão o cobre, o ferro e o níquel devido à sua versatilidade de aplicação, sendo utilizados em diversos

segmentos. A demanda por esses metais deve aumentar, e consequentemente, haverá aumento nos seus preços. O uso desses metais está vinculado a produção de equipamentos

<sup>1</sup>Escola Politécnica, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: dpisadora@gmail.com



eletrônicos, baterias, materiais da construção civil e na produção de ferramentas e veículos de transporte [1]. Dessa forma, os processos produtivos devem ser aprimorados e aperfeiçoados, a fim de suprir necessidades futuras. Novas tecnológicas são vistas como alternativas para o desenvolvimento de novos projetos, proporcionando recuperação e reaproveitamento dos metais [2].

O licor resultante da lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel é composto principalmente de sulfeto de níquel, sulfeto cúprico e sulfeto cuproso, e de ferro em altas concentrações [3]. A viabilidade de recuperação desses íons metálicos é dada por meio de técnicas de separação, destacando a precipitação química, eletrodialise, extração por solventes e troca iônica com adsorventes sólidos [4]. Alguns fatores devem ser avaliados para definir a técnica empregada em um tratamento específico tais como, custos de operação, impactos ambientais, a seletividade do processo e a características da solução ser tratada [5].

A troca iônica com adsorvente sólido foi escolhida para a recuperar o  $\text{Cu}^{2+}$ , o  $\text{Fe}^{3+}$  e o  $\text{Ni}^{2+}$  da solução. O adsorvente sólido utilizado foi a resina quelante, a qual apresenta como vantagem a seletividade para alguns metais de transição, principalmente os íons metálicos divalentes, que não estavam disponíveis para trocadores convencionais (catiônicas e aniônicas) [6]. Esse tipo de trocador se difere em função da morfologia e do grupo funcional. A resina quelante escolhida foi a Dowex XUS43605 tendo o hidroxipropilpicolilamina (HPPA) como o seu grupo funcional. O HPPA é capaz de compartilhar elétrons com os íons presentes em solução devido à presença de dois átomos de nitrogênio e um átomo de oxigênio [7]. De acordo com Zaganariis [8], essa resina quelante apresenta a seguinte ordem de seletividade:  $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$  para  $\text{pH} < 2$ .

Liebenberg et al. [9] investigaram a recuperação do cobre presente em uma solução de biolixiviação utilizando a resina quelante Dowex XUS43605. A solução de biolixiviação era composta por cobre (690ppm), níquel (974ppm), ferro (267ppm), cobalto (34ppm), zinco (16ppm), manganês (27ppm) e alumínio (776ppm). Ao avaliar o tempo de contato entre a resina e a solução, os autores destacam apenas a remoção do cobre, sendo esta de 80% para 2,5h de experimento.

Perez et al. [10] estudaram o efeito do pH na adsorção de íons metálicos a partir de uma solução sintética multielementar baseada no licor do minério limonítico de níquel. A resina utilizada pelos autores foi a Dowex XUS43605, sendo a mesma utilizada por Liebenberg et al. [9] e no presente trabalho. Os autores investigaram a remoção de nove íons metálicos para quatro valores distintos de pH (0,5; 1; 1,5 e 2). Observaram que o aumento do pH da solução, proporcionou maior porcentagem de adsorção, favorecendo a recuperação do cobre e do níquel frente aos demais íons metálicos. Além disso, verificaram que os três íons metálicos mais adsorvidos, respectivamente, foram o cobre, o níquel e o ferro, o que condiz com a ordem de seletividade da resina.

Verificou-se que a literatura apresenta carência de trabalhos que tenha feito o uso de resina quelante com o grupo funcional HPPA, justificando a necessidade de novas investigações. Dessa maneira, os experimentos foram realizados com o propósito de recuperar  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  do licor de lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel utilizando a resina Dowex XUS43605.

Conhecendo a seletividade da resina pelos íons metálicos e a composição heterogênea do minério limonítico, define-se como íons metálicos de estudo o cobre, o ferro e o níquel. Esses íons metálicos estão entre as principais substâncias metálicas utilizadas no mundo, sendo fundamental que sejam recuperados, possibilitando o retorno para a cadeia produtiva [2]. Além do mais, conforme Perez et al. [10], a resina apresentou maior capacidade em adsorvê-los frente aos demais íons metálicos presentes no licor do minério limonítico de níquel.

Uma solução sintética de cobre, ferro e níquel foi produzida, com o objetivo de avaliar a influência da concentração inicial dos íons metálicos na capacidade de adsorção da resina utilizando o método em batelada. Para isso, a solução sintética foi posta em contato com a resina e foram agitadas em um agitador horizontal tipo *shaker*, seguindo as condições experimentais definidas para cada ensaio.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Material

#### 2.1.1 Resina quelante

A resina quelante utilizada e seu respectivo grupo funcional HPPA estão apresentados na Figura 1.

Antes de realizar os ensaios, a resina passou pela etapa de pré-tratamento, sendo lavada com água deionizada e com HCl 4mol/L, para permitir que ocorresse a troca iônica entre o cátion que estava adsorvido na resina ( $\text{Na}^+$ ) e o  $\text{H}^+$  (proveniente do ácido). A identificação da presença de  $\text{Na}^+$  fixado à resina foi definido por meio da técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX). Após as lavagens, a resina foi seca em estufa (60 °C) por aproximadamente 2h.

#### 2.1.2 Preparo da solução sintética

Os seguintes reagentes de grau analítico  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram utilizados para o preparo das soluções sintéticas, os quais foram dissolvidos em água deionizada. As soluções monoelementares foram preparadas respeitam as concentrações conforme expostas na Tabela 1.

As concentrações apresentadas na Tabela 1 foram baseadas na concentração de cada íon metálico presente em um licor de lixiviação do minério limonítico de níquel [10].

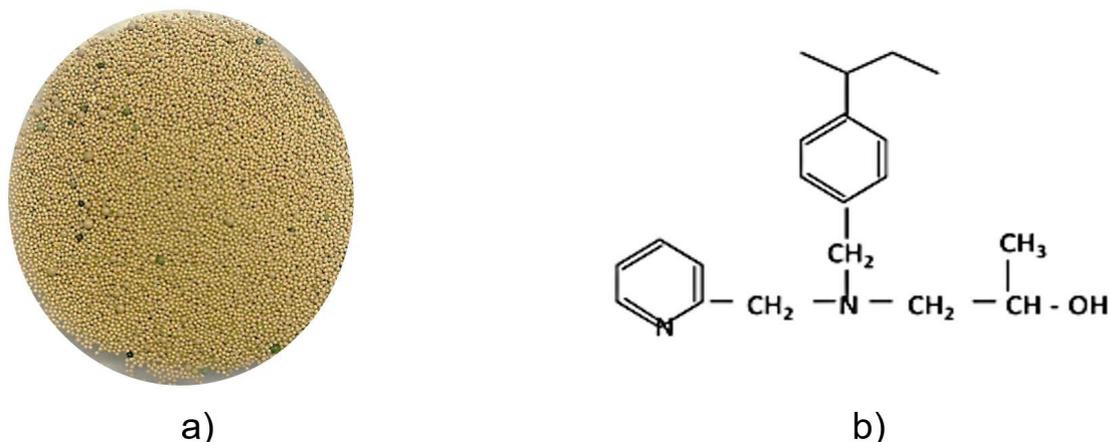


Figura 1. a) Resina quelante Dowex XUS43605 e b) Grupo funcional HPPA (Adaptado de [9]).

Tabela 1. Concentração inicial analisada para cada íon metálico

Íon Metálico	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
Concentração (ppm)	70; 147; 270; 400	180; 1040; 18713	75; 860; 2434

Os valores das concentrações iniciais foram estabelecidos conforme a concentração do respectivo íon no licor.

## 2.2 Método

Um grama de resina foi pesado em balança analítica em um *erlenmeyer* de 250mL. Em seguida, cada solução monoelementar (50mL) foi colocada em contato com 1g de resina. O pH das soluções monoelementares foi ajustado em 1,5, utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5mol/L. O frasco contendo a resina e a solução foi agitado com o auxílio de um agitador horizontal tipo *shaker* (velocidade constante de 200rpm). O sistema de agitação utilizado estava termostatizado e a temperatura de trabalho manteve-se constante em 25°C. A duração do tempo de contato da resina e as soluções foi de 120min. A solução remanescente de cada ensaio foi filtrada utilizando papel de filtro milipore de 20µm e analisada quimicamente por EDX.

As análises dos resultados foram feitas em função da capacidade de adsorção no equilíbrio (q<sub>e</sub>) e da porcentagem do íon metálico extraído (%), conforme apresentado nas Equações 1 e 2 [11,12].

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{M} \cdot xV \quad (1)$$

$$\% = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \cdot x100 \quad (2)$$

Em que q<sub>e</sub> representa a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g); V, o volume do licor (L); M, a massa da resina seca usada em cada ensaio (g); C<sub>o</sub> e C<sub>e</sub>, 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<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e Ni<sup>2+</sup> de acordo com a capacidade de adsorção da resina (q<sub>e</sub>) e a porcentagem adsorvida de cada íon metálico (Figuras 2 e 3).

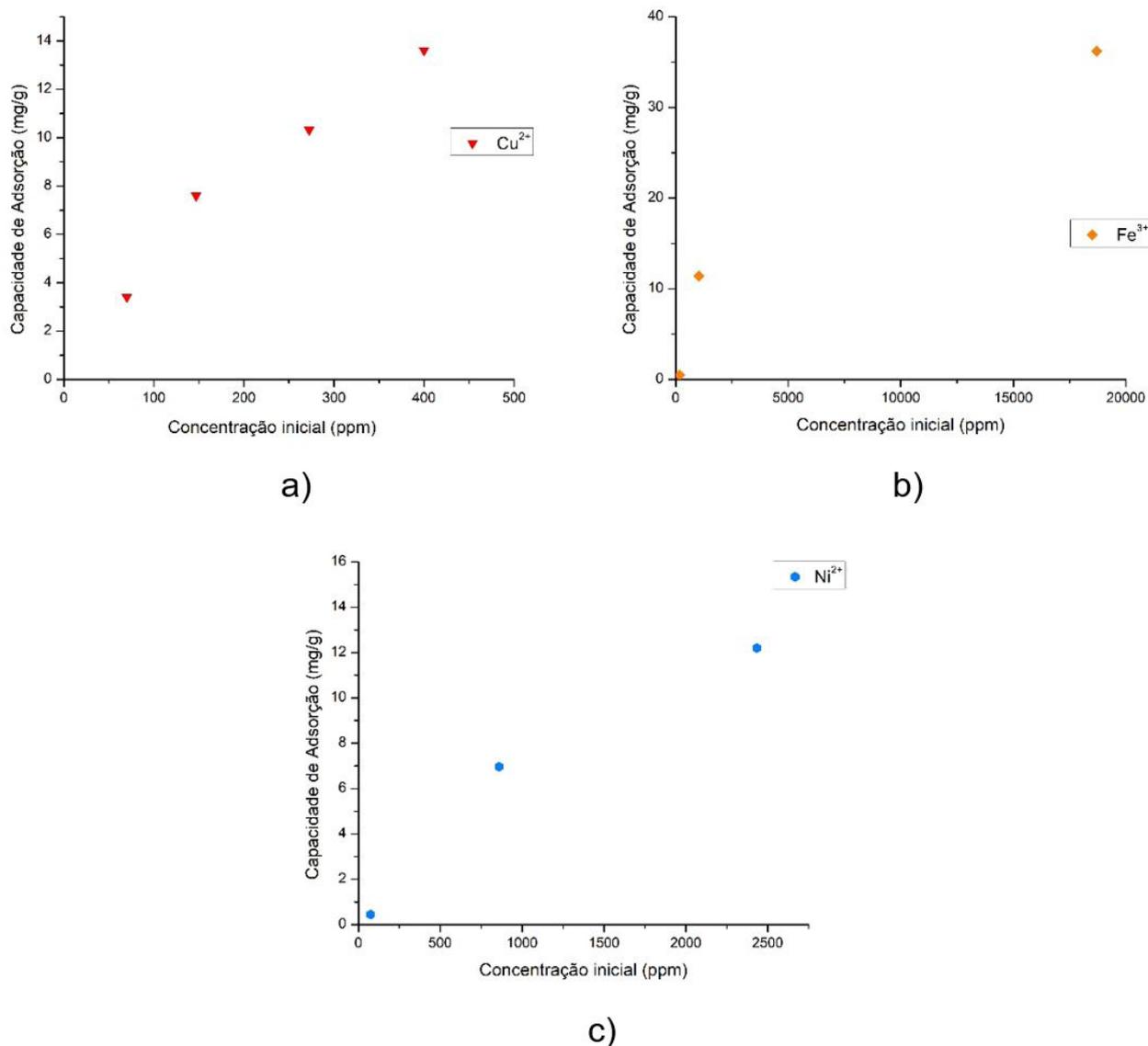
O efeito da concentração inicial do Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e Ni<sup>2+</sup> na capacidade de adsorção apresentado na Figura 2 indica que a quantidade dos íons adsorvidos para 1g de resina aumentou à medida que a concentração inicial aumentava. Para o cobre, a capacidade máxima de adsorção foi alcançada para a maior concentração avaliada (400ppm) correspondendo a 14mg de cobre/g de resina. Quando a concentração era igual a 70ppm, 1g de resina foi capaz de adsorver apenas 3mg de cobre.

A resina apresentou o mesmo comportamento para o ferro. Logo, com a variação da concentração inicial de 180ppm para 18713ppm, a capacidade de adsorção aumentou de 0,5mg de ferro/g de resina para 36mg de ferro/g de resina.

A mesma situação foi identificada para o níquel. Ao estudar as concentrações iniciais entre 75ppm e 2434ppm, verificou-se que para a maior concentração (2434ppm), foi encontrada a máxima capacidade de adsorção corresponde com a 12,5mg de níquel/g de resina.

A porcentagem adsorvida de cada íon metálico para cada concentração inicial foi investigada e está apresentada na Figura 3.

Constatou-se pela Figura 3 que a porcentagem de adsorção é dependente da concentração inicial dos íons metálicos. Para o cobre, o aumento da sua concentração inicial acarretou na redução na porcentagem de extração. Quando a concentração inicial do cobre era igual a 70ppm, a



**Figura 2.** Capacidade de adsorção da resina quelante Dowex XUS43605 em função da concentração inicial dos íons metálicos a) Cu<sup>2+</sup>, b) Fe<sup>3+</sup> e c) Ni<sup>2+</sup>.

porcentagem adsorvida foi de 100%. Já para a concentração de 400ppm, a porcentagem diminuiu para 70%.

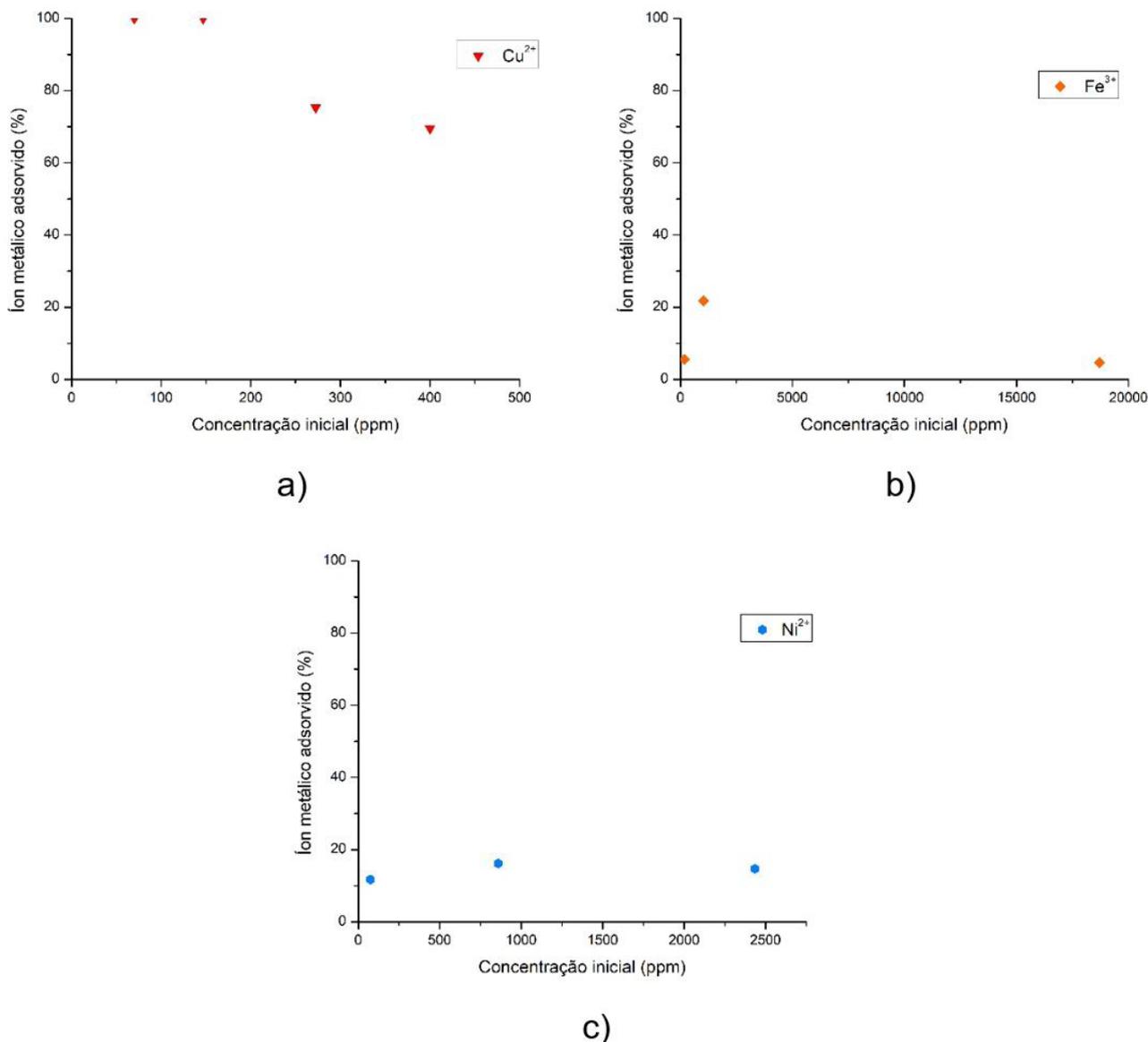
Veli e Alyüz [13] reportaram comportamento similar ao pesquisarem o efeito de diferentes concentrações de cobre (20-160ppm) utilizando 0,4g de argila natural. Os autores relataram que a eficiência de remoção diminuiu devido à saturação da superfície da resina, na qual ocorre a adsorção do íon metálico, impedindo que novos íons metálicos fossem adsorvidos.

A porcentagem de extração para o níquel foi semelhante para as concentrações de 860ppm e 2434ppm, sendo igual a 15%, aproximadamente. A porcentagem encontrada para a concentração inicial igual a 75ppm foi 12%.

Para o ferro, 5,5% foi removido para a concentração inicial igual a 180ppm, e 22% para a concentração de 1040ppm. Para a maior concentração avaliada (18713ppm), a adsorção

foi de 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 está de acordo com os resultados obtidos por Veli e Alyüz [13]. Dessa maneira, quando a concentração variou de 1040ppm para 18713ppm de Fe<sup>3+</sup>, 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%.

Por meio dos ensaios realizados, os resultados indicam que a seletividade da resina pode ser mascarada pela concentração do íon metálico em solução. Conforme visto anteriormente, o cobre tem mais afinidade com a resina do que os demais metais, entretanto, devido às concentrações do ferro serem maiores do que as concentrações de cobre e níquel, observou-se que a capacidade de adsorção



**Figura 3.** Porcentagem adsorvida dos íons metálicos pela resina quelante Dowex XUS43605 em função da variação da concentração inicial a)  $\text{Cu}^{2+}$ , b)  $\text{Fe}^{3+}$  e c)  $\text{Ni}^{2+}$ .

encontrada para o ferro foi maior. Em contrapartida, esse comportamento não indica que a resina possui maior afinidade pelo ferro. Nesse caso, a adsorção do ferro foi maior devido à concentração, e não devido à sua afinidade com a resina.

Foi possível verificar que a capacidade de adsorção calculada para  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  aumentou à medida que houve aumento na concentração dos íons metálicos, ocasionando no aumento da massa de íon metálico adsorvido para 1g de resina. Analisando as porcentagens adsorvidas dos íons metálicos em função do aumento da concentração, é possível perceber comportamentos distintos para cada íon, sendo que para o cobre, a porcentagem diminuiu com o aumento da concentração, enquanto que para o níquel, ocorreu o oposto. Já para o ferro, as porcentagens removidas oscilaram conforme a variação da concentração.

#### 4 CONCLUSÃO

Ao final do presente trabalho, foi possível concluir que a porcentagem máxima de extração dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  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%. Para essas concentrações, a capacidade de adsorção dos íons foram 3mg de cobre/g de resina, 11,4mg de ferro/g de resina e 7mg de níquel/g de resina.

Foi possível verificar que a capacidade de adsorção calculada para  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  aumentou com o aumento da concentração, sendo responsável pelo aumento da massa de íon metálico adsorvido pela resina. Considerando as condições experimentais do presente estudo, notou-se que

o cobre foi o íon metálico de maior recuperação, estando de acordo com a ordem de seletividade da 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 Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. BNDES Setorial n. 36. Rio de Janeiro: BNDES; 2012.
- 2 Luz AB, Sampaio JA, França SCA. Tratamento de minérios. 5. ed. 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;84:149-159.
- 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 International*. 2013;20(1):558-567.
- 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;263:402-411.
- 7 Marston CR, Rodgers M, inventors; Dow Chemical Company, cessionário. Process for separating copper and/or nickel from cobalt containing solutions. United States patent US 20110290077A1. 2011 Dez 1.
- 8 Zaganaris EJ. Ion exchange resins and adsorbents in chemical processing. Paris: Books on Demand GmbH; 2013.
- 9 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):389-397.
- 10 Perez DI, Correa MMJ, Silvas FPC, Tenório JAS, Espinosa DCR. Efeito do pH na adsorção de metais de uma solução sintética utilizando resina quelante DOWEX XUS43605. In: Anais dos Seminários de Redução, Minério de Ferro e Aglomeração, 46º Seminário de Redução, 17º Minério de Ferro, 4º Aglomeração; 2017; Rio de Janeiro, Brasil. São Paulo: Editora Blucher; 2016. p. 446.
- 11 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;218:32-38.
- 12 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.
- 13 Veli S, Alyüz B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;149(1):226-233.

Recebido em: 28 Nov. 2018

Aceito em: 19 Mai. 2019