ISADORA DIAS PEREZ

**RECUPERAÇÃO DE COBRE DE UMA SOLUÇÃO SINTÉTICA BASEADA NO
LICOR DE LIXIVIAÇÃO ATMOSFÉRICA DO MINÉRIO LIMONÍTICO DE
NÍQUEL POR TROCA IÔNICA UTILIZANDO A RESINA QUELANTE
DOWEX XUS43605**

São Paulo

2018

ISADORA DIAS PEREZ

**Recuperação de cobre de uma solução sintética baseada no licor de
lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel por troca iônica
utilizando a resina quelante Dowex XUS43605**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção de título de
Mestre em Ciências**

**São Paulo
2018**

ISADORA DIAS PEREZ

**Recuperação de cobre de uma solução sintética baseada no licor de
lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel por troca iônica
utilizando a resina quelante Dowex XUS43605**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção de título de
Mestre em Ciências**

**Área de Concentração: Engenharia
Química**

**Orientadora: Prof. Dra. Denise
Crocce Romano Espinosa**

São Paulo

2018

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catlogação-na-publicação

Dias Perez, Isadora

Recuperação de cobre de uma solução sintética baseada no licor de lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel por troca iônica utilizando a resina quelante Dowex XUS43605 / I. Dias Perez -- versão corr. -- São Paulo, 2018.

158 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Minério laterítico de níquel 2.Hidrometalurgia 3.Adsorção 4.Íons metálicos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Dedico este trabalho aos meus pais, ao Fabiano e à Paula por terem sido peças essenciais e insubstituíveis nessa caminhada.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida.

À Profa. Dra. Denise Espinosa pela orientação e por colaborar com a realização desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Jorge Tenório por me dar a oportunidade de desenvolver pesquisa e confiar no meu trabalho.

À Paula por ter dedicado tanto tempo a ler meus textos e me transformado em uma pesquisadora muito melhor do que entrei. Além das infinitas conversas aleatórias e risadas, por ter me dado suporte, sou eternamente grata.

Ao Fabiano por toda compaixão, pelo amor, por cada dia de desânimo ter me dado energia pra seguir em frente e atingir mais um objetivo da minha vida. E não ter desistido de mim nos momentos de loucuras.

Aos meus pais, Fátima e Ademir, por não terem economizado em palavras motivacionais, me encorajando a seguir em frente. Por compreenderem os meses longe de casa. E pelo amor imensurável.

À Monica pela paciência e por cada conhecimento compartilhado.

À Ana Carolina e Tati pela força e incentivo.

Aos meus amigos Jorge, Victor, Carlos e Hugo por fazerem dessa caminhada mais leve, pela amizade e por toda felicidade compartilhada.

Aos meus amigos Juliana, Kayo e Pedro, por momentos únicos de descontração, confissões e conversas existenciais.

À Isa pela amizade incondicional.

Aos amigos do LAREX que fizeram parte dessa história.

Ao Instituto Tecnológico Vale-ITV.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro através da bolsa de mestrado. À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro através do projeto temático 2012/51871-9.

“Ao final do dia, podemos aguentar muito mais
do que pensamos que podemos.” Frida Kahlo

RESUMO

Em virtude das várias aplicações do cobre, acredita-se que a demanda por esse metal irá aumentar nos próximos anos, e consequentemente, o seu preço. Dessa forma, as mineradoras enfrentam o desafio de aprimorar e aperfeiçoar os processos produtivos a fim de atender sua futura demanda. Frações de cobre podem ser encontradas no licor de lixiviação do minério limonítico de níquel e a troca iônica com adsorvente sólido é uma das tecnologias disponíveis para promover a sua recuperação e o seu reaproveitamento. O presente trabalho teve como objetivo estudar o processo de adsorção dos íons de cobre presente em um licor sintético baseado no licor de lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel através de um sistema de resina de troca iônica utilizando a resina quelante Dowex XUS43605. A viabilidade da técnica escolhida foi analisada em função da influência de parâmetros por meio de ensaios em batelada e coluna de leito fixo utilizando uma solução sintética. O tempo de contato, o pH, a massa de resina e a temperatura foram avaliados. A resina quelante Dowex XUS43605 mostrou-se mais seletiva para o cobre em pH igual a 1,5, tendo sido definido esse pH como o de trabalho. Verificou-se que 1g é uma dosagem suficiente para recuperar o cobre da solução em escala laboratorial considerando 50mL de solução sintética. O incremento na temperatura não alterou a adsorção do cobre pela resina, sendo determinado que a temperatura de trabalho esteja entre 25-35°C. O modelo de isotermas de adsorção de Langmuir apresentou melhor ajuste entre a resina e o cobre do que os modelos de Freundlich e de Temkin. O modelo cinético pseudosegunda-ordem descreveu o processo de adsorção considerando a quimiossorção como a etapa limitante. Os ensaios em coluna de leito fixo possibilitaram a produção de uma solução com concentração reduzida de Cu^{2+} em 93% na etapa de carregamento. Pela etapa de eluição com ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1mol/L, obteve-se uma solução 10 vezes mais concentrada em Cu^{2+} com relação à solução sintética. A solução resultante da etapa de eluição seguiu para os ensaios de precipitação, a qual permitiu a separação do cobre dos íons metálicos pela ação do agente precipitante CaCO_3 e a geração de um precipitado composto por três fases: brochantite $[\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6]$, posnjatike $[\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ e gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Palavras-chave: Minério laterítico de níquel; Hidrometalurgia; Adsorção; Íons metálicos.

ABSTRACT

Considering the various applications of copper, it is believed that the demand for copper will increase in the coming years and, consequently, its price. Hence, the mining companies face the challenge of improving the productive processes to supply their future demand. Copper fractions can be found in liquor leaching nickel limonite ore and ion exchange with solid adsorbent is one of the available technologies which promote its recovery and reuse. The present work was aimed at studying the adsorption process of copper ions present in a synthetic liquor based on the atmospheric leaching liquor of the nickel limonite ore through an ion exchange resin system using Dowex XUS43605 chelating resin. The feasibility of the chosen technique was analyzed in relation to the influence of parameters by means of batch and fixed bed tests using a synthetic solution. The contact time, pH, amount of resin and temperature were evaluated. Dowex XUS43605 chelating resin showed to be more selective for copper at pH 1.5, and this pH was defined as the working pH. It has been found that 1g is a sufficient dosage to recover copper from the solution on a laboratory scale considering 50mL of synthetic solution. The increase in temperature did not change the adsorption of the copper by the resin, and it was determined that the working temperature is between 25-35°C. The Langmuir adsorption isotherms model showed a better fit between resin and copper than the Freundlich and Temkin models. The pseudo-second-order describes the sorption process and it indicates that the rate-limiting step is chemisorption. The fixed bed column tests allowed the production of a solution with reduced concentration of Cu^{2+} in 93% the loading step. By the elution step with 1mol/L of sulfuric acid (H_2SO_4), a solution 10 times more concentrated in Cu^{2+} was obtained in relation to the synthetic solution. The solution from the elution step followed to the precipitation tests, which allowed the separation of copper from the metal ions by the action of the precipitating agent CaCO_3 and the generation of a precipitate composed of three phases: brochantite [$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$], posnjatike [$\text{CuSO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$] and gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Key-words: Nickel lateritic ore; Hydrometallurgy; Adsorption; Metal ions.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Participação das principais substâncias metálicas no valor da produção mineral comercializada em 2015.....	21
Figura 2. Consumo mundial de cobre por setor.	22
Figura 3. Perfil do minério laterítico de níquel e suas respectivas zonas encontrados no Brasil.....	24
Figura 4. Relação entre as técnicas de separação e a concentração do íon metálico na solução.....	28
Figura 5. Precipitação física e química.....	29
Figura 6. Diagrama de precipitação de íons metálicos sob a forma de carbonato em função da variação do pH em temperatura de 25°C.	30
Figura 7. Resinas a) microporosa e b) macroporosa.	33
Figura 8. Representação da troca iônica entre os cátions A^+ e B^+	35
Figura 9. Formação de complexo e quelato entre os átomos doadores de pares de elétrons (D) e o íon metálico (M).	37
Figura 10. Síntese de resina quelante de IDA.....	37
Figura 11. Estrutura química da resina Dowex M4195 e Lewatit MonoPlus TP 220.	38
Figura 12. Estrutura química do grupo funcional IDA.....	39
Figura 13. Estrutura química da resina Purolite S950.	40
Figura 14. Estrutura química da resina Dowex XUS43605.	40
Figura 15. Sistema representativo de uma operação em batelada.	41
Figura 16. A capacidade de adsorção da resina SFC em função do pH.	43
Figura 17. Tipos de isotermas de adsorção.	45
Figura 18. Isotermas de adsorção do manganês por MOCZ.	49
Figura 19. Mecanismo geral do processo de troca iônica envolvendo seis etapas que controlam a cinética.....	50
Figura 20. Cinética de reação de difusão intrapartícula para a adsorção do cobre, cádmio e chumbo pela resina quelante.....	53
Figura 21. Representação esquemática das etapas de troca iônica para uma operação em coluna.....	57
Figura 22. Representação da curva de ruptura.....	58

Figura 23. Efeito da vazão de carregamento na adsorção do cobre na resina Dowex XUS43605 em pH 4.....	59
Figura 24. Efeito da vazão de carregamento na adsorção do cobre em casca de coco em pH 7.	60
Figura 25. Representação da curva de eluição.	61
Figura 26. Resina quelante Dowex XUS43605 e seu grupo funcional. a) Resina quelante Dowex XUS43605 e b) Grupo funcional HPPA.	64
Figura 27. Etapas desenvolvidas nos ensaios em batelada com as soluções monoelementares e multielementar e os parâmetros avaliados para a extração dos íons metálicos presentes na solução sintética do níquel limonítico.....	67
Figura 28. Sistema experimental para os ensaios em batelada. a) Pesagem da resina, b) Contato da solução sintética com a resina, c) Agitação em agitador horizontal tipo shaker, d) Filtração a vácuo e e) Análise química.....	67
Figura 29. Diagrama de precipitação de íons metálicos sob a forma de hidróxidos em função da variação do pH em temperatura de 25°C.	70
Figura 30. Etapas desenvolvidas nos ensaios em coluna com a solução multielementar e os parâmetros avaliados para a extração dos íons metálicos presentes na solução sintética do níquel limonítico.	74
Figura 31. Sistema experimental para os ensaios em coluna de leito fixo. a) Solução sintética, b) Bomba peristáltica, c) Coluna de leito fixo, d) Análise química e e) Banho termostático.....	74
Figura 32. Sistema utilizado durante os ensaios de coluna de leito fixo com solução sintética multielementar.	76
Figura 33. Sistema experimental para os ensaios de precipitação. a) Béquer contendo solução aquosa colocado sobre uma chapa de agitação magnética com aquecimento, b) Eletrodo medidor de pH, c) Adição de CaCO_3 com pipeta de Pasteur, d) Filtração a vácuo, e) Precipitado e f) Solução remanescente...	79
Figura 34. Efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção dos íons metálicos a partir de soluções monoelementares. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; pH 0,5; 25°C.....	83
Figura 35. Porcentagem adsorvida dos íons metálicos em função do tempo de contato utilizando soluções monoelementares. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; pH 0,5; 25°C.....	84

Figura 36. Efeito do pH na capacidade de adsorção dos íons metálicos a partir de soluções monoelementares. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; 120min; 25°C.	85
Figura 37. Porcentagem adsorvida dos íons metálicos em função da variação do pH utilizando soluções monoelementares. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; 120min; 25°C.....	86
Figura 38. 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.	88
Figura 39. 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.	90
Figura 40. Efeito do pH na capacidade de adsorção dos íons metálicos a partir de solução multielementar. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; 120min; 25°C.	92
Figura 41. Porcentagem adsorvida dos íons metálicos em função da variação do pH utilizando solução multielementar. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; 120min; 25°C.	93
Figura 42. Efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção dos íons metálicos a partir de solução multielementar. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; pH 1,5; 25°C.....	95
Figura 43. Porcentagem adsorvida dos íons metálicos durante o tempo de contato utilizando solução multielementar. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; pH 1,5; 25°C.....	97
Figura 44. Efeito da massa de resina na capacidade de adsorção dos íons metálicos a partir de solução multielementar. Condições experimentais: 50mL de solução; pH 1,5; 120min; 25°C.....	99
Figura 45. Porcentagem adsorvida dos íons metálicos em função da massa de resina utilizando solução multielementar. Condições experimentais: 50mL de solução; pH 1,5; 120min; 25°C.....	99
Figura 46. Efeito da temperatura na capacidade de adsorção dos íons metálicos a partir de solução multielementar. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; pH 1,5; 120min.....	103

Figura 47. Porcentagem adsorvida dos íons metálicos em função da temperatura utilizando solução multielementar. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; pH 1,5; 120min.....	103
Figura 48. Isoterma de adsorção de Langmuir para a adsorção do cobre pela resina Dowex XUS43605. Condições experimentais: 0,055-7g de resina; 50mL de solução; pH 1,5; 120min; 25°C.....	106
Figura 49. Isoterma de adsorção de Freundlich para a adsorção do cobre pela resina Dowex XUS43605. Condições experimentais: 0,055-7g de resina; 50mL de solução; pH 1,5; 120min; 25°C.....	106
Figura 50. Isoterma de adsorção de Temkin para a adsorção do cobre pela resina Dowex XUS43605. Condições experimentais: 0,055-7g de resina; 50mL de solução; pH 1,5; 120min; 25°C.....	107
Figura 51. Cinética de reação de pseudoprimeira-ordem para a adsorção do cobre pela resina Dowex XUS43605. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; pH 1,5; 30-1440min; 25°C.....	110
Figura 52. Cinética de reação de pseudosegunda-ordem para a adsorção do cobre pela resina Dowex XUS43605. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; pH 1,5; 30-1440min; 25°C.....	111
Figura 53. Cinética de reação de difusão intrapartícula para a adsorção do cobre pela resina Dowex XUS43605. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; pH 1,5; 30-1440min; 25°C.....	112
Figura 54. Curvas de ruptura para a adsorção de Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} na resina Dowex XUS43605 usando-se: a) 1,5VL/h, b) 2,5VL/h, (c) 3,5VL/h e (d) 4,5VL/h. Condições experimentais: 40VL; 30cm de altura do leito; pH 1,5; 25°C.	115
Figura 55. Curvas de ruptura para a adsorção de Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} na resina Dowex XUS43605. Condições experimentais: 20VL; 30cm de altura do leito; pH 1,3; 25°C; vazão de carregamento 1,5VL/h.	119
Figura 56. Perfil de eluição dos íons metálicos na resina Dowex XUS43605 utilizando H_2SO_4 1mol/L com vazão: a) 3VL/h e b) 10VL/h. Condições experimentais: 6VL; 30cm de altura do leito; 25°C.....	121
Figura 57. Diagrama de especiação considerando 1470ppm Cu^{2+} , 260ppm Fe^{3+} e 175ppm Ni^{2+}	123

Figura 58. Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV/EDS do precipitado de ferro por adição de CaCO_3 em pH 3,5, 60min de agitação e temperatura de 85°C.	126
Figura 59. Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV/EDS do precipitado de cobre por adição de CaCO_3 em pH 5,5, 60min de agitação e temperatura de 85°C.	127
Figura 60. Análise do DRX do precipitado de ferro por adição de CaCO_3 em pH 3,5, 60min de agitação e temperatura de 85°C.	128
Figura 61. Análise do DRX do precipitado de cobre por adição de CaCO_3 em pH 5,5, 60min de agitação e temperatura de 85°C.	129
Figura 62. a) Precipitado de ferro em pH 3,5 e b) precipitado de cobre em pH 5,5. Condições experimentais: agente precipitante CaCO_3 ; 60min de agitação; 85°C.	130
Figura 63. Fluxograma da rota proposta para recuperar o cobre de uma solução sintética obtida de um licor de lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel.	132
Figura 64. Ciclos de adsorção utilizando a) solução monoelementar de Cu^{2+} e b) solução multielementar e dessorção com ácido sulfúrico 1mol/L. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; 120min; 25°C.	134
Figura 65. Espectro do EDS para o grão da resina a) com cobre e b) sem cobre após a dessorção com ácido sulfúrico 1mol/L.	137
Figura 66. Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV do grão da resina a) com cobre e b) sem cobre após a dessorção com ácido sulfúrico 1mol/L.	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resina quelante comercial.	38
Tabela 2. Condições experimentais utilizadas nos ensaios em batelada com soluções monoelementares.....	71
Tabela 3. Condições experimentais utilizadas nos ensaios em batelada com solução multielementar.	72
Tabela 4. Condições experimentais usadas nos ensaios de precipitação utilizando a solução obtida na etapa de eluição.	80
Tabela 5. Composição do licor de lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel.	82
Tabela 6. Capacidades de adsorção calculadas para o Cu^{2+} em função da massa de resina utilizando 0,055-7g de resina, 50mL de solução em pH 1,5, com tempo de agitação de 120min e temperatura de 25°C.	101
Tabela 7. Parâmetros isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Temkin para a troca iônica do cobre pela resina Dowex XUS43605 utilizando 0,055-7g de resina, 50mL de solução em pH 1,5, com tempo de agitação de 120min e temperatura de 25°C.	107
Tabela 8. Parâmetros cinéticos de pseudoprimeira-ordem, pseudosegunda-ordem e difusão intrapartícula para a troca iônica do cobre pela resina Dowex XUS43605 utilizando 1g de resina, 50mL de solução em pH 1,5, com tempo de agitação variando de 30-1440min e temperatura de 25°C.	112
Tabela 9. Porcentagem precipitada dos íons Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} em função da variação do pH por adição do agente precipitante CaCO_3 . Condições experimentais: 500mL de solução; 60min de agitação; 85°C.....	124
Tabela 10. Porcentagem precipitada dos íons Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} em função da variação do pH por adição do agente precipitante CaCO_3 . Condições experimentais: 500mL de solução; 60min de agitação; 85°C.....	125

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

%	Porcentagem adsorvida de íon metálico em equilíbrio	-
ΔG°	Variação da energia livre de Gibbs	J
ΔH°	Variação da entalpia	J
ΔS°	Variação da entropia	J/K
A	Constante de ligação de equilíbrio	(L/mg)
B	Calor de sorção	-
C_e	Concentração final	mg/L
C_o	Concentração inicial	mg/L
k_1	Constante de velocidade da equação cinética pseudoprimeira-ordem	1/min
k_2	Constante de velocidade da equação cinética pseudosegunda-ordem	g/mg min
K_a	Constante de Langmuir	L/mg
K_d	Coeficiente de distribuição	L/g
K_f	Constante de Freundlich	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}
k_{id}	Constante de velocidade da intrapartícula	mg/g min ^{0.5}
M	Massa da resina seca	g
n	Fator de heterogeneidade	-
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio	mg/g
q_m	Capacidade de adsorção da monocamada saturada de Langmuir	mg/g
q_t	Capacidade de adsorção no tempo t	mg/g
R	Constante universal dos gases	8,314 J/mol K
R_L	Parâmetro adimensional	-
T	Temperatura absoluta	K
t	Tempo	min
V	Volume do licor	L

LISTA DE SIGLAS

AL	Lixiviação ácida em pressão atmosférica
AP	Ácido aminofosfônico
Bis-PA	Bis-picolilamina
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de raios X
DVB	Divinilbenzeno
EDX	Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva
HPAL	Lixiviação ácida sob pressão
HPPA	Hidroxipropilpicolilamina
IDA	Ácido iminodiacético
MEV/EDS	Microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X
MOCZ	Zeólitas revestida de óxido de manganês
USGS	United States Geological Survey
VL	Volume de leito
VL/h	Volume de leito por hora
TG	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	17
OBJETIVOS	19
1. REVISÃO DA LITERATURA	20
1.1 A INDÚSTRIA DA MINERAÇÃO DO COBRE E SEU PAPEL NA ECONOMIA.....	20
1.2 MINÉRIO LATERÍTICO DE NÍQUEL.....	23
1.3 PROCESSAMENTO DO MINÉRIO LATERÍTICO DE NÍQUEL.....	25
1.4 RECUPERAÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS A PARTIR DO LICOR DE LIXIVIAÇÃO ATMOSFÉRICA DO MINÉRIO LIMONÍTICO DE NÍQUEL.....	27
1.4.1 PRECIPITAÇÃO.....	29
1.4.2 TROCA IÔNICA COM ADSORVENTE SÓLIDO	31
1.5 MÉTODO DE TROCA IÔNICA EM BATELADA.....	41
1.5.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	44
1.5.2 CINÉTICA DE TROCA IÔNICA.....	49
1.5.3 TERMODINÂMICA	53
1.6 MÉTODOS DE TROCA IÔNICA EM COLUNAS.....	55
1.7 ADSORÇÃO-DESSORÇÃO	62
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	64
2.1 MATERIAIS.....	64
2.1.1 RESINA QUELANTE.....	64
2.1.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	64
2.1.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO SINTÉTICA	65
2.2 MÉTODOS	65
2.2.1 PRÉ-TRATAMENTO DA RESINA.....	65
2.2.2 ENSAIOS EM BATELADA	66
2.2.2.1 ENSAIOS COM SOLUÇÕES MONOELEMENTARES.....	68
2.2.2.2 ENSAIOS COM SOLUÇÃO MULTIELEMENTAR	71
2.2.3 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO	73
2.2.4 CINÉTICA DE REAÇÃO.....	73
2.2.5 ENSAIOS EM COLUNA	73
2.2.5.1 CARREGAMENTO.....	73
2.2.5.2 ELUIÇÃO.....	77

2.2.6 PRECIPITAÇÃO.....	78
2.2.7 ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DA RESINA.....	80
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	82
3.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO LICOR.....	82
3.2 ENSAIOS EM BATELADA COM SOLUÇÕES MONOELEMENTARES.....	82
3.2.1 TEMPO DE CONTATO	82
3.2.2 pH DA SOLUÇÃO	85
3.2.3 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE Cu^{2+} , Fe^{3+} E Ni^{2+} NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA RESINA	88
3.3 ENSAIOS EM BATELADA COM SOLUÇÃO MULTIELEMENTAR	91
3.3.1 pH DA SOLUÇÃO	92
3.3.2 TEMPO DE CONTATO	95
3.3.3 MASSA DE RESINA.....	98
3.3.4 TEMPERATURA	102
3.4 MODELAGEM PARA OS VALORES DE COBRE.....	104
3.4.1 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO.....	105
3.4.2 CINÉTICA DE REAÇÃO.....	109
3.5 ENSAIOS EM COLUNA DE LEITO FIXO COM SOLUÇÃO MULTIELEMENTAR.....	113
3.5.1 INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE CARREGAMENTO PARA RECUPERAR O COBRE	113
3.5.2 INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE CARREGAMENTO PARA RECUPERAR O NÍQUEL.....	118
3.5.3 INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE ELUIÇÃO PARA RECUPERAR COBRE	120
3.6 PRECIPITAÇÃO.....	123
3.7 FLUXOGRAMA DOS ENSAIOS PARA RECUPERAÇÃO DO COBRE ...	131
3.8 ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DA RESINA.....	133
3.9 DISCUSSÃO GERAL	138
4. CONCLUSÕES	143
REFERÊNCIAS.....	145

INTRODUÇÃO

O cobre é o terceiro metal mais utilizado no mundo, posicionando-se atrás do ferro e do alumínio. Cerca de cinquenta países são responsáveis pela sua produção, estando o Chile, Peru e Brasil na primeira, segunda e sétima posição como maiores produtores, respectivamente [1,2].

Entre as principais substâncias metálicas do Brasil, a participação do cobre corresponde a 10,3% e suas reservas brasileiras foram estimadas pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) em 10 milhões de toneladas, estando concentradas nos estados do Pará e Goiás [3,4]. Em 2017, houve uma alta de 30% em seu preço quando a Bolsa de Metais de Londres registrou o maior valor dos últimos quatro anos, atingindo US\$ 7312 por tonelada [2]. Em virtude da multifuncionalidade de aplicação do cobre, acredita-se que a demanda por esse metal irá aumentar, e consequentemente, o seu preço [2].

Frações de cobre podem ser encontradas em depósitos lateríticos de níquel, os quais são constituídos por misturas heterogêneas e compostos por três principais tipos de minério: limonita, saprolita e serpentina [5]. Cada minério recebe um tipo de processamento, de acordo com a sua composição, destacando-se as rotas pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas. O minério limonítico, por exemplo, é processado via rota hidrometalúrgica, em razão do ferro ser o elemento predominante [6,7].

O beneficiamento via hidrometalurgia pode ocorrer por meio do processo Caron (lixiviação amoniaca) e da lixiviação ácida [6]. A lixiviação ácida pode ser em pressão atmosférica (AL) ou sob pressão (HPAL) [8,9]. Durante a lixiviação do minério são produzidos licores, os quais podem ser tratados por meio de técnicas que promovam a recuperação dos íons metálicos [10].

No presente trabalho, optou-se por recuperar o Cu^{2+} por meio de uma resina de troca iônica do tipo quelante (Dowex XUS43605), por se tratar de uma técnica empregada nos estudos de recuperação de íons metálicos de transição [11–15]. Uma solução sintética foi preparada baseada na concentração dos íons metálicos contidos no licor de lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel. Os experimentos foram realizados utilizando os métodos em batelada e

em coluna de leito fixo. Por meio dos ensaios em batelada, foi analisado o efeito do pH, do tempo de contato, da temperatura e da quantidade de resina na recuperação de cobre. Já nos ensaios em coluna, foi verificada a influência das vazões de carregamento e a possibilidade de se obter uma solução concentrada em cobre por meio da etapa de eluição.

Dessa forma, por meio do uso da resina quelante, o trabalho teve como motivação a busca por uma alternativa para recuperar o cobre em vista da necessidade de reciclagem, reutilização e suprimento de sua futura demanda. Além disso, a literatura apresenta carência em trabalhos que tenham utilizado a resina quelante com grupo funcional hidroxipropilpicolilamina (HPPA), tornando-se necessárias novas investigações sobre o desempenho da resina Dowex XUS43605.

OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo estudar o processo de adsorção dos íons de cobre presente em um licor sintético baseado no licor de lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel através de um sistema de resina de troca iônica utilizando a resina quelante Dowex XUS43605. Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar por análise química o licor de lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel;
- Analisar o efeito do tempo de contato e do pH do licor sintético na adsorção dos íons de cobre para soluções monoelementares e multielementar, bem como analisar a massa de resina e da temperatura na seletividade dos íons de cobre frente aos demais íons metálicos para solução multielementar;
- Estudar o mecanismo de adsorção entre a resina e os íons de cobre utilizando modelos cinéticos pseudoprimeira-ordem, pseudosegunda-ordem e difusão intrapartícula e de isothermas de equilíbrio Langmuir, Freundlich e Temkin;
- Analisar a influência da vazão de carregamento na adsorção dos íons de cobre durante os ensaios em coluna de leito fixo;
- Obter uma solução final concentrada em íons de cobre através da etapa de eluição e avaliar a separação desses íons utilizando a precipitação e o agente precipitante CaCO_3 ;
- Verificar a possibilidade de reuso da resina ao final do estudo de adsorção-dessorção.

1. REVISÃO DA LITERATURA

1.1 A INDÚSTRIA DA MINERAÇÃO DO COBRE E SEU PAPEL NA ECONOMIA

Em 2008, a economia mundial passou por uma crise. Os reflexos dessa crise foram observados mesmo em 2014, quando a economia cresceu de maneira lenta e desigual entre os países desenvolvidos e os em desenvolvimento/emergentes. O mercado de *commodities*¹ foi um dos setores da indústria afetado diretamente pela crise. Os preços de metais como o cobre, chumbo, estanho e minério de ferro caíram devido ao excesso de oferta global e a queda da demanda por parte da China [16].

Apesar da estagnação econômica de 2014, o Brasil conquistou posição de destaque no cenário global, tanto em reservas quanto em produção mineral. O investimento no setor da mineração brasileira proporcionou a continuidade da exploração e o aproveitamento de depósitos minerais [17].

O Brasil enquadra-se entre os maiores produtores e exportadores de minérios do mundo, tanto para minérios metálicos quanto para não-metálicos, entre eles, o tântalo, as terras raras, a barita e a grafita [18].

De acordo com o DNPM [3], 37 substâncias metálicas estão cadastradas e são responsáveis por 76% do valor total da produção mineral brasileira comercializada (Figura 1). Oito substâncias metálicas (alumínio, cobre, estanho, ferro, manganês, nióbio, níquel e ouro) são responsáveis por 98,5% do valor da produção comercializada.

¹ Bens minerais produzidos em larga escala e comercializados em nível mundial.

Figura 1. Participação das principais substâncias metálicas no valor da produção mineral comercializada em 2015 (Adaptado de [3]).

Entre as principais substâncias metálicas comercializadas do Brasil, o cobre ocupa a terceira posição, com 10,3%, ficando atrás do ouro, com (13,9%) e do ferro, com 61,7%. Esse metal é o terceiro mais utilizado no mundo, estando o ferro na primeira posição e o alumínio na segunda [1].

Em 2016, a United States Geological Survey (USGS) relatou que foram identificadas 720 milhões de toneladas de reservas de cobre ao redor do mundo. Cerca de cinquenta países são responsáveis pela produção do cobre, sendo que sete deles somam 70% da produção mundial [4,19]. O Chile é o principal produtor respondendo por 28% das exportações mundiais, seguido do Peru, com 19%. O Brasil aparece na sétima posição com 4% [2].

Apesar de o Brasil não ter liderado as primeiras posições do *ranking*, é o segundo país com o maior crescimento de exploração de cobre, atrás apenas da República Democrática do Congo [2]. A mineração do cobre no Brasil se concentra, principalmente, nos estados do Pará e Goiás, e as reservas brasileiras foram estimadas em 10 milhões de toneladas [3,4].

O cobre é um dos metais mais utilizados na indústria moderna, proporcionando o desenvolvimento de novos produtos em função de suas propriedades que o caracterizam como um condutor de calor e eletricidade, dúctil e maleável. Por ser um transmissor de energia, o cobre é utilizado na fabricação de fios, cabos e conectores [20]. Outros segmentos também utilizam o cobre,

como a construção civil, componentes de bens de consumo, além de máquinas, equipamentos eletrônicos e meios de transporte (Figura 2) [4].

Figura 2. Consumo mundial de cobre por setor (Adaptado de [4]).

Em virtude da multifuncionalidade de aplicação do cobre, acredita-se que a demanda por esse metal irá aumentar, e consequentemente, o seu preço. Com uma alta de 30% no ano de 2017, no dia 28 de dezembro, a Bolsa de Metais de Londres registrou o maior valor para o preço do cobre dos últimos quatro anos, atingindo US\$ 7312 por tonelada. Estima-se que novos aumentos possam ocorrer até 2020 [2].

O aumento do preço do cobre foi impactado diretamente pela demanda chinesa. A China é a maior importadora de cobre, consumindo, aproximadamente, metade do cobre produzido no mundo [2]. Esse metal é imprescindível para que o país continue progredindo, uma vez que a produção de carros e ônibus elétricos e híbridos chineses deve exceder 27 milhões de unidades em 2027, requerendo, assim, 1,8 milhão de toneladas extra de cobre [4].

Dessa forma, as mineradoras enfrentam o desafio de aprimorar e aperfeiçoar os processos produtivos, a fim de atender a demanda futura pelo cobre. O desenvolvimento de novos projetos é dado como uma alternativa, pois podem recuperar e reaproveitar o cobre nos processos industriais [21].

1.2 MINÉRIO LATERÍTICO DE NÍQUEL

Frações de cobre podem ser encontradas em depósitos sulfetados e lateríticos de níquel, estando distribuídos por inúmeros países, como Austrália, Canadá, Indonésia, Rússia, Brasil e no arquipélago da Nova Caledônia [5].

A exploração de depósitos de níquel se concentrou, principalmente, nos depósitos sulfetados, em razão da concentração do níquel ser de 0,5-3%, ao passo que a dos minérios lateríticos é de 1-1,6% [22]. Além do teor de níquel, a sua exploração é dada via rota pirometalúrgica, uma técnica conhecida e bem estabelecida em comparação com o processamento do minério laterítico [23,24].

O minério sulfetado é beneficiado por meio da secagem, fusão e refino. Em geral, a produção dos metais provenientes do minério sulfetado abrange mineração a céu aberto ou subterrânea. Na etapa de fusão, o mate de níquel é produzido e, ao final do processamento do minério, é possível encontrar níquel e frações entre 0,05-0,1% de cobalto e 1-2% de cobre, o qual é obtido como um subproduto ou co-produto [5,24].

De todo o níquel existente, 60% estão situados nos depósitos lateríticos e 40% nos depósitos sulfetados [22,25]. Com a redução da produção de níquel sulfetado, o níquel laterítico passou a ser explorado. No ano de 1950, o minério laterítico representava menos de 10% da produção de níquel mundial, já em 2012, 51% [25].

Os depósitos de minérios lateríticos são constituídos por misturas heterogêneas de óxido de ferro e silicatos hidratados de magnésio, sendo divididos em três principais zonas (Figura 3).

Figura 3. Perfil do minério laterítico de níquel e suas respectivas zonas encontrados no Brasil (Adaptado de [26]).

As zonas que compõem o perfil do minério laterítico de níquel encontrado no Brasil são [6,26–28]:

i. Limonita:

- zona mais próxima à superfície, representando 60% dos recursos totais, com teores de 1-1,6% Ni e 0,05-0,3% Co [7,28,29];
- predominantemente composta por goethita FeO(OH) , correspondendo a 35% do minério [26,30];
- o óxido de magnésio (MgO) está presente em concentrações próximas de 3% [26];
- parcelas de cobre estão associadas à essa zona e representam 0,05% [31,32].

ii. Saprolita:

- zona situada em profundidades maiores do que a zona limonítica, tendo a garnierita como minério principal, representam 32% dos recursos totais [28];

- devido ao teor de níquel variar entre 2-5%, corresponde à zona mais explorada [28];
- a concentração do ferro representa 15% e 20% de MgO [26];

iii. Serpentina:

- zona mais profunda com teor de 1-1,5% Ni [26];
- formada por silicato de magnésio hidratado [7,26];
- equivale a 8% dos recursos de níquel laterítico [7,28].

Analisando o perfil do minério laterítico, verifica-se que as concentrações dos minerais contidos nas zonas limonita, saprolita e serpentina variam com a profundidade. O maior teor de níquel está concentrado na zona saprolita, e conforme a profundidade aumenta, o teor de ferro e cobalto é reduzido, enquanto o teor de sílica e de magnésio aumenta [7,30].

1.3 PROCESSAMENTO DO MINÉRIO LATERÍTICO DE NÍQUEL

Cada minério que constitui o minério laterítico de níquel recebe um tipo de processamento. O minério saprolítico, por apresentar maior teor de níquel, magnésio e sílica em relação aos minérios serpentínico e limonítico, é processado por meio da rota pirometalúrgica. Já o minério limonítico recebe processamento hidrometalúrgico, em razão de o ferro ser predominante [6,7].

O processo pirometalúrgico destina-se à produção do ferro-níquel e à fundição de mate, usando um fluxo convencional, envolvendo a secagem, calcinação/redução e fusão em forno elétrico [33]. O ferro-níquel produzido pode conter impurezas, como o enxofre e o ferro, podendo ser removidas na etapa de refino com a adição de Na_2O ou CaO e O_2 [33]. Se o produto desejado for o mate, o enxofre é aproveitado e adicionado ao forno, sendo posteriormente processado e refinado para produzir o produto final [6,34]. O mate é um produto intermediário do processo metalúrgico do níquel, contendo, aproximadamente, 70% de níquel numa mistura de sulfatos desse íon metálico e ferro, sendo que o cobre também pode fazer parte da composição [22].

Para o processo hidrometalúrgico do níquel laterítico, há duas principais rotas de lixiviação: processo Caron (lixiviação amoniacal) e a lixiviação ácida [6]. A lixiviação ácida pode ser tanto AL, quanto HPAL [8,9].

O processo Caron pode ser usado para a extração do níquel a partir do minério limonítico ou de uma mistura de limonita e saprolita utilizando técnicas de pirometalurgia e hidrometalurgia. Esse processo consiste em cinco etapas principais: secagem, moagem, redução, lixiviação com solução de carbonato de amônio, e recuperação de íons metálicos a partir da solução [7].

Um dos objetivos do processo Caron é reduzir seletivamente o níquel juntamente com o cobalto e o ferro, sendo que o minério reduzido é colocado em tanques agitados com solução de lixiviação de carbonato de amônio [7].

Para o processamento do minério limonítico, a lixiviação ácida é utilizada e pode ocorrer sob pressão pelo processo HPAL ou AL. No processo HPAL, a lixiviação pressurizada é realizada em tanques “Pachuca” (Moa Bay) ou em autoclaves. As temperaturas utilizadas na lixiviação podem variar entre 245°C e 270°C com pressão de 5,4MPa [35].

O minério limonítico também pode ser processado por meio de lixiviação ácida sob pressão atmosférica, como o licor de lixiviação utilizado no presente trabalho. A lixiviação AL ocorre em tanques abertos com temperaturas entre 95°C e 105°C. As etapas que envolvem a lixiviação AL são semelhantes às etapas da lixiviação HPAL, sendo iniciada pela lixiviação ácida, seguida de decantação em contracorrente e, por fim, purificação e recuperação de íons metálicos [35].

O licor produzido pela lixiviação AL é composto principalmente de sulfeto de níquel, sulfeto cúprico e sulfeto cuproso, enquanto na lixiviação HPAL, o níquel e o cobalto são dissolvidos, havendo perdas de cobre [7]. O licor da lixiviação AL também pode conter ferro e alumínio em concentrações maiores do que níquel e cobalto [9].

As principais vantagens apresentadas pela lixiviação AL em comparação com a lixiviação HPAL são o menor consumo de ácido, o menor gasto de energia e a facilidade em processar o licor produzido, dispensando o uso de autoclave para realizar o processo [9]. No entanto, a lixiviação AL possui algumas desvantagens, como maior tempo para lixiviar e maior presença de contaminantes, como ferro e alumínio [9,35].

1.4 RECUPERAÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS A PARTIR DO LICOR DE LIXIVIAÇÃO ATMOSFÉRICA DO MINÉRIO LIMONÍTICO DE NÍQUEL

A contaminação de corpos d'água por íons metálicos tem sido uma preocupação ambiental devido ao aumento da geração de efluentes oriundos de processos da galvanoplastia, da fabricação de baterias, da indústria de fertilizantes, de produtos farmacêuticos e metalúrgicos. No beneficiamento do minério limonítico de níquel, por exemplo, os licores de lixiviação contêm impurezas, conforme visto no item 1.2 [36,37].

Por um lado, os íons metálicos presentes nos efluentes são essenciais para os organismos vivos, por outro, quando excedem limites, apresentam ameaça para o meio ambiente, podendo ser ingeridos e acumulados nos seres vivos [15,38,39]. O Cu^{2+} é um dos íons metálicos encontrados nos efluentes e que pode causar doenças no cérebro, pele e coração, bem como ser responsável por doenças gastrointestinais [37,40–42].

Em vista dos impactos causados pela geração de efluentes, a recuperação de íons metálicos ganha destaque por conta da disposição dos resíduos em barragens. Somado a isso, há interesse de recuperação devido à escassez dos íons metálicos como matéria-prima na natureza, já que se tratam de recursos não renováveis e com valor econômico agregado [7,43,44].

Existem técnicas de separação que viabilizam a recuperação de íons metálicos [44]. Entre as tecnologias disponíveis destacam-se: a extração por solventes, os processos de separação por membranas e troca iônica com adsorvente sólido [45–50]. Além de possibilitar a recuperação de íons metálicos, tais técnicas proporcionam a produção de uma solução concentrada contendo os íons metálicos de interesse [10].

A precipitação também é uma técnica utilizada para recuperar íons metálicos, entretanto, apresenta como desvantagem com relação às demais técnicas citadas a formação de um subproduto, como o lodo, criando problemas de disposição [44]. No entanto, pode haver casos em que a precipitação seja usada com a finalidade de sintetizar novos produtos [51].

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 [52]. No entanto, de acordo com Kentish e Stevens [44], a concentração do íon metálico que se pretende remover pode ser decisiva na escolha da técnica.

Na Figura 4, os intervalos de concentração estão indicados, considerando técnicas de separação como biossorventes, troca iônica com adsorvente sólido, membranas líquidas, membranas de fibra oca e extração por solventes.

Figura 4. Relação entre as técnicas de separação e a concentração do íon metálico na solução (Adaptado de [44]).

Ao observar a Figura 4, a extração por solventes e as técnicas de separação por membranas são indicadas quando os íons estão em maiores concentrações. No entanto, em baixas concentrações, o uso dessas técnicas é desfavorecido. Esse fato ocorre em razão da perda de solvente por conta da solubilidade ou devido ao arraste ser maior do que a quantidade de íons recuperados [44].

A troca iônica com adsorvente sólido é uma possível tecnologia alternativa quando os íons metálicos estão em menores concentrações na solução [44]. Ela envolve materiais com propriedades trocadoras de íons, os quais variam de acordo com a sua morfologia e o seu grupo funcional [53]. Durante o processo de troca iônica, o efluente líquido (fase móvel) entra em contato com um

adsorvente (fase estacionária). As condições de trabalho determinam a seletividade e a adsorção dos íons provenientes da solução aquosa [54].

1.4.1 PRECIPITAÇÃO

A precipitação é um processo que consiste na formação de uma fase sólida após a reação química [10]. Sendo assim, é uma operação utilizada na separação e recuperação de íons metálicos a partir de soluções aquosas [55].

Diferentes métodos de precipitação estão disponíveis e são classificados como precipitação física e química. A cristalização é o processo de precipitação física, sendo o método mais simples, descartando a necessidade de adição de reagentes. A cristalização acontece a partir da variação de temperatura e pressão do sistema em que a solução pertence [7].

Os processos químicos de precipitação são mais comuns do que os físicos e são exemplificados por hidrolítico, iônico, redução e substituição, conforme apresentado na Figura 5 [7].

Figura 5. Precipitação física e química (Adaptado de [7]).

Para que a precipitação iônica aconteça, reagentes na forma aniônica são adicionados. Entre as espécies mais utilizadas têm-se Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} , OH^- e CO_3^{2-} [7,10].

A reação entre o íon da solução e o agente precipitante leva à formação de um composto. Geralmente, o composto formado possui baixa solubilidade, sendo denominado precipitado [56].

Caso o agente precipitante seja do tipo CO_3^{2-} , a reação prevista é dada conforme a Eq. 1 [7].

Em que $z+$ representa a valência de um cátion M .

A relação entre o log de concentração do íon metálico e o pH/log da concentração de CO_3^{2-} determina a precipitação dos íons metálicos (Figura 6). Por meio do diagrama, é possível pressupor qual pH o íon metálico de interesse precipita perante a ação do agente precipitante CO_3^{2-} a 25°C [7].

Figura 6. Diagrama de precipitação de íons metálicos sob a forma de carbonato em função da variação do pH em temperatura de 25°C (Adaptado de [7]).

Para que o íon metálico de interesse precipite, são necessárias condições específicas de pH, temperatura e tempo. A partir da variação do pH, a precipitação seletiva possibilita que os íons presentes em uma mesma solução sejam separados [57]. O ajuste do pH da solução deve ser compatível com o valor de precipitação do íon metálico. O íon Cu^{2+} precipita entre pH 4,5 e 6, por exemplo, enquanto o íon Ni^{2+} precipita em pH próximo a 7.

O uso do processo de precipitação tem se destacado na remoção de ferro na área da hidrometalurgia, já que esse íon metálico se apresenta em maiores concentrações frente aos demais íons presentes em licores de lixiviação [55]. O precipitado formado pode ser jarosite, goetita e hematita [58]. Caso o ferro esteja presente em estado de oxidação 2+, a sua precipitação ocorre em torno de pH 8, enquanto o íon férrico (Fe^{3+}) precipita em aproximadamente 3,5 [7].

A precipitação pode ser utilizada com o objetivo de recuperação de íons metálicos e de formação de produtos específicos. Tanaka et al. [51] confirmou a síntese de brochantite $[\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6]$ e posnjatike $[\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ por meio da precipitação de sulfato de cobre (CuSO_4) pelo agente precipitante hidróxido de sódio (NaOH).

1.4.2 TROCA IÔNICA COM ADSORVENTE SÓLIDO

Os trocadores iônicos sólidos são materiais com capacidade de trocar íons em razão dos sítios iônicos fixados às suas estruturas [53]. Os materiais de troca iônica estão disponíveis em diferentes formas e estruturas, recebendo classificações de acordo com a origem, morfologia, grupo funcional e suas funções [53].

A produção de adsorventes sólidos capazes de realizarem a troca iônica tem se expandido, visando materiais com maior seletividade e afinidade para diferentes íons. Além disso, estudos têm sido desenvolvidos para aperfeiçoar a síntese dos trocadores, prolongando a sua vida útil e possibilitando a sua reutilização [59].

Entre os fatores que caracterizam um trocador ideal estão [53,54]:

1. estrutura hidrofílica de forma regular;
2. capacidade de troca iônica;
3. rápida taxa de troca;
4. estabilidade química;
5. estabilidade física em termos de resistência mecânica e resistência ao atrito;
6. tamanho de partícula.

Os materiais de troca iônica podem ser naturais ou sintéticos. Entre os trocadores iônicos disponíveis, podem ser citadas as zeólitas e as resinas comerciais [14,60,61].

A utilização da troca iônica por meio de adsorvente sólido começou a ser empregada na indústria em 1910 para remover a dureza da água, como cálcio e magnésio. Inicialmente, utilizou-se zeólitas naturais e, posteriormente, zeólitas sintéticas [62]. Pesquisas foram desenvolvidas baseadas no uso de zeólitas, por ser um material inorgânico e possuir propriedades adsorptivas [61,63].

Zanin et al. [61] avaliaram o uso de zeólita natural de clinoptilolita², proveniente de rochas vulcânicas, como adsorvente para remover Cu^{2+} , Cr^{3+} e Fe^{3+} presentes em efluentes da indústria gráfica. Os autores relataram que 96% Cu^{2+} , 85,1% Cr^{3+} e 95,4% Fe^{3+} foram removidos em temperatura de 25°C e pH 4. Já Fang et al. [63] utilizaram zeólitas sintéticas 4A para o tratamento de águas radioativas contendo Cs^+ , Sr^{2+} e Co^{2+} . Os resultados mostraram que a taxa de adsorção atingiu aproximadamente 90% em condições ácidas e 98,7% em condições alcalinas [63].

Com o desenvolvimento de novas tecnologias, os polímeros orgânicos foram substituindo a aplicação dos trocadores inorgânicos (minerais e zeólitas) [62]. A introdução das primeiras resinas sintéticas orgânicas ocorreu na década de 1930, com a síntese de polímeros baseada em condensação fenólica com grupos sulfônicos ou amina, sendo capazes de realizar troca reversível com cátions e ânions [62].

Atualmente, há diversos tipos de resinas no mercado, caracterizadas por diferentes grupos químicos, estruturas e morfologias. Para a escolha da resina, é preferível aquela que possua propriedades compatíveis com o íon que se deseja recuperar [53].

Com foco nas resinas, por ser o material escolhido para o presente trabalho, existem características que interferem no processo de troca iônica. Destacam-se a resistência à abrasão, a taxa de troca, a seletividade, a capacidade de troca e o inchaço correspondente à água de hidratação fixada nos sítios iônicos [54,62].

² Zeólita natural mais abundante no mundo, sendo encontrada em solos e sedimentos.

Baseadas nas características físicas, as resinas sintéticas podem ser microporosas ou macroporosas. O tamanho dos poros das resinas microporosas é de aproximadamente 0,5-20nm, enquanto que das macroporosas, o tamanho varia entre 20-200nm. A estrutura e a porosidade da resina, por sua vez, são determinadas pelas condições estabelecidas durante a polimerização da matriz [62]. Na Figura 7 é possível identificar as estruturas das resinas micro e macroporosa.

Figura 7. Resinas a) microporosa e b) macroporosa (Adaptado de [64]).

As resinas microporosas são também chamadas de resinas tipo gel, apresentando uma fase polimérica contínua [65]. A matriz de resinas tipo gel é produzida por meio de co-polimerização de estireno e divinilbenzeno (DVB) [62]. Essas resinas não possuem uma estrutura bem definida, se comparada com as resinas macroporosas, principalmente quando estão secas [64].

As resinas macroporosas possuem matriz com área de superfície efetiva, obtida por adição de porogênio (reagentes que atuam como modelador de poros) durante a sua produção [53]. O grau de ligações cruzadas é característico das resinas macroporosas e é obtido durante o preparo, sendo dependente da protonação do monômero de estireno e das ligações cruzadas (DVB) [53]. O grau de reticulação é obtido por meio da porcentagem do reagente de reticulação utilizado na etapa de síntese da resina.

Devido à reticulação, o processo de troca iônica em resinas macroporosas é facilitado pelos espaços vazios na estrutura, havendo menor variação no inchaço da resina durante a troca [62]. A reticulação das resinas proporciona

tenacidade e insolubilidade, e evita que as propriedades físicas e químicas das resinas sejam afetadas [53].

O valor do grau de ligações cruzadas é uma ferramenta utilizada para comparar resinas macroporosas. Polímeros com menos de 0,1% de DVB são solúveis, já que com o aumento da porcentagem de DVB, a solubilidade da resina, a porosidade e o inchaço diminuem. Entretanto, há o aumento da rigidez [64].

Quanto menor for o grau das ligações cruzadas, maior será a tendência da resina inchar, já que o inchaço é causado pela absorção de água na estrutura da resina, a qual tende a hidratar o grupo funcional [66]. Quanto à escala de ligações cruzadas, as resinas comerciais possuem de 8 a 12% de DVB, podendo haver variações de 4 a 16% [54]. Como exemplo, pode ser citada a resina Dowex 50x8, a qual contém 8% de moléculas de DVB [64].

É válido destacar que o grau de reticulação modifica apenas a estrutura e as propriedades mecânicas da matriz da resina. As ligações cruzadas não alteram as propriedades dos grupos funcionais [64].

Os grupos funcionais são grupos iônicos fixados nas matrizes poliméricas das resinas, comportando-se na forma monomérica livre. As resinas sintéticas são classificadas de acordo com a natureza do seu grupo funcional, ressaltando as resinas catiônicas, aniônicas e quelantes [53].

A produção das resinas sintéticas do tipo catiônicas é dada por sulfonação, geralmente por copolímeros sulfonados de estireno e DVB [54,62].

Resinas catiônicas realizam troca iônica entre cátions. A troca iônica é tratada como uma reação química e é definida como uma troca reversível dos íons entre uma fase estacionária (trocador iônico) e uma fase móvel (solução) [54]. A Eq. 2 a Figura 8 representam a troca iônica realizada por um trocador catiônico [59].

Figura 8. Representação da troca iônica entre os cátions A^+ e B^+ (Adaptado de [64]).

Na Figura 8, A^+ e B^+ corresponde aos cátions que envolvem a troca iônica, enquanto M^+ , o grupo funcional da resina. Assim, um trocador tipo catiônico M^+A^+ carrega cátions A^+ como contra-íons, os quais serão permutados na solução aquosa por cátions B^+ . Os íons removidos na operação de troca são substituídos por íons com carga equivalente [59].

Entre as resinas catiônicas disponíveis, a resina Dowex-50W é uma das mais conhecidas e utilizadas [15,67]. Essa resina foi utilizada no estudo desenvolvido por Pehlivan e Altun [67] para recuperar íons metálicos de uma solução aquosa. Os autores averiguaram a influência do pH, da temperatura, do tempo de contato e da quantidade de resina na capacidade de adsorção dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . As maiores recuperações dos íons metálicos ocorreram entre o intervalo de pH 8-9. Para essa condição, a resina catiônica foi capaz de recuperar 97% de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e cerca de 80% de Pb^{2+} .

Além das resinas catiônicas, os trocadores iônicos do tipo aniônico são frequentemente empregados na recuperação de íons metálicos. A reação de troca dada por uma resina aniônica é descrita pela Eq. 3:

O trocador iônico M^+A^- carrega ânions A^- , os quais serão substituídos por B^- [59]. A produção das resinas sintéticas do tipo aniônica é feita através de clorometilação seguida de aminação do copolímero [54].

Resinas aniônicas podem ser aplicadas na recuperação de urânio, o qual é encontrado em efluentes industriais de mineração, especialmente em licores de lixiviação. O urânio geralmente se apresenta em formato hexavalente e na

forma de complexos aniônicos. Entre os complexos aniônicos em que o urânio pode ser encontrado estão fluoreto, carbonato, fosfato, cloreto e sulfato [54].

Semnani et al. [68] pesquisaram a recuperação de urânio complexado com fosfato pela resina aniônica Amberlite CG-400, sendo que 112mg de urânio foram adsorvidos por grama de resina.

Já os autores Solgy et al. [69] avaliaram a adsorção do urânio complexado com sulfato, utilizando a resina aniônica Amberlite IRA-402. Em soluções com ácido sulfúrico, o urânio forma complexos $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$. Para as condições experimentais estabelecidas pelos autores, 213mg de urânio puderam ser recuperados para cada grama de resina.

Com as limitações de seletividade e de capacidade das resinas catiônicas e aniônicas, em meados de 1950, uma nova classe de resina foi desenvolvida e denominada de resina quelante [66,70]. 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) [11,70–73].

Resinas do tipo quelante são capazes de formar quelatos com íons, como os cátions metálicos [64,74]. O quelato é formado a partir da interação eletrostática entre o cátion metálico e o grupo funcional. A formação de quelatos ocorre por agentes quelantes bidentados, tridentados e polidentados, ou seja, por substâncias que possuam dois ou mais grupos doadores de pares de elétrons [65].

Durante a adsorção do íon metálico pela resina quelante, o íon metálico age como ácido de Lewis, aceitando os elétrons, e o agente quelante age como base de Lewis, doando os elétrons [74,75]. Entre as espécies mais comuns que constituem os agentes quelantes estão o nitrogênio, o oxigênio, o fósforo e o enxofre [53,73].

Caso o grupo doador (agente complexante) possua apenas um par de elétrons doador (ligação monodentada), será formado um complexo em vez de um quelato [65]. A diferença entre complexo e quelato é demonstrada na Figura 9.

Figura 9. Formação de complexo e quelato entre os átomos doadores de pares de elétrons (D) e o íon metálico (M) (Adaptado de [76]).

A reação de troca iônica realizada por uma resina quelante ocorre da mesma maneira que um trocador catiônico (Eq. 2). A síntese das resinas quelantes é dada a partir da modificação de um polímero. As resinas quelantes são preparadas incorporando um agente quelante em sua estrutura, e a sua seletividade está diretamente relacionada com o agente quelante escolhido [70,73].

Um exemplo de síntese é a da resina quelante de ácido iminodiacético (IDA). O IDA é incorporado a uma matriz de poliestireno através da polimerização de adição e condensação (Figura 10) [53].

Figura 10. Síntese de resina quelante de IDA (Adaptado de [53]).

Além de resinas quelantes sintetizadas com IDA, existem resinas compostas por ácido aminofosfônico (AP), HPPA e bis-picolilamina (bis-PA). Esses componentes correspondem às substâncias do grupo funcional. Para um mesmo grupo funcional podem haver diferentes resinas comerciais, variando a

estrutura da matriz, o grau de ligações cruzadas e o tamanho da resina. A Tabela 1 mostra algumas resinas comerciais e seus respectivos grupos funcionais.

Tabela 1. Resina quelante comercial [77–80].

Resina Quelante	Grupo Funcional
Amberlite IRC748	IDA
Lewatit TP207/208	IDA
Lewatit MonoPlus TP207	IDA
Purolite S930	IDA
Purolite S950	AP
Dowex M4195	Bis-PA
Lewatit MonoPlus TP220	Bis-PA
Dowex XUS43605	HPPA

As resinas quelantes Dowex M4195 e Lewatit MonoPlus TP220 foram usadas no trabalho desenvolvido por Kołodyńska et al. [80] para a remoção do Cu^{2+} presente em uma solução ácida. O grupo funcional das duas resinas escolhidas é o bis-PA, o qual é composto por três átomos de nitrogênio [11].

Figura 11. Estrutura química da resina Dowex M4195 e Lewatit MonoPlus TP 220 (Adaptado de [80]).

A escolha das resinas foi baseada na ordem de seletividade do grupo funcional bis-PA: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Al}^{3+}$. É válido ressaltar que a seletividade da resina é dada em função da natureza e da configuração dos grupos funcionais [65].

A partir dos experimentos, os autores Kolodyńska et al. [80] concluíram que a adsorção do Cu^{2+} é dependente de fatores como a concentração de íons Cu^{2+} em solução, do pH e do tempo de contato. Ao comparar a eficiência das duas resinas, a Lewatit MonoPlus TP220 apresentou os melhores resultados de recuperação do cobre. Foram adsorvidos 94,20mg de cobre por grama de resina, considerando 300mg/L de concentração de Cu^{2+} , pH 2, 4h de agitação a 25°C. Para as mesmas condições experimentais, um grama de resina Dowex M4195 foi capaz de adsorver 56,66mg de cobre.

Zainol e Nicol [79] avaliaram cinco resinas quelantes com o grupo funcional IDA (Figura 12) para recuperar o níquel a partir de uma solução multielementar. As resinas selecionadas correspondem às: Amberlite IRC748, Lewatit MonoPlus TP207, Lewatit TP207 e 208 e Purolite S930.

Figura 12. Estrutura química do grupo funcional IDA (Adaptado de [79]).

Os autores Zainol e Nicol [79] verificaram que, entre as cinco resinas, a Amberlite IRC748 e a Lewatit MonoPlus TP207 apresentaram maiores valores de recuperação do níquel quando a solução estava ajustada entre pH 4-5. Apesar de as resinas serem constituídas pelo mesmo grupo funcional, o desempenho foi diferente devido à variação da estrutura da matriz, ao grau de ligações cruzadas e ao tamanho do grão da resina.

Os autores Deepatana e Valix [81] optaram pelo uso da Purolite S950 (grupo funcional: AP) (Figura 13) para o estudo de adsorção de Co^{2+} e Ni^{2+} apresentados em forma de complexo de ácidos orgânicos presentes em uma lixiviação biológica do minério laterítico do níquel.

Figura 13. Estrutura química da resina Purolite S950 [81].

O resultado encontrado pelos autores mostrou que um grama de resina foi capaz de adsorver 5,4mg de Co^{2+} e 16mg de Ni^{2+} . A ordem de seletividade da resina é dada por: $\text{H}^+ > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ [81]. A literatura sugere que os experimentos sejam conduzidos sob soluções fracamente ácidas devido à afinidade da resina ser maior para íons H^+ do que para Co^{2+} e Ni^{2+} [81].

A resina Dowex XUS43605 possui HPPA como grupo funcional, o qual é composto por dois átomos de nitrogênio e um átomo de oxigênio (Figura 14) [82].

Figura 14. Estrutura química da resina Dowex XUS43605 (Adaptado de [13]).

O grupo funcional da resina quelante Dowex XUS43605 possui 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 $\text{pH} < 2$ [83]. As resinas do tipo HPPA, como a Dowex XUS43605, foram desenvolvidas com a intenção de substituir os solventes orgânicos usados na mineração do cobre [82].

Liebenberg et al. [13] propuseram a recuperação do cobre presente em uma solução de biolixiviação através da resina quelante Dowex XUS43605. A resina empregada pelos autores corresponde à mesma do presente estudo. A solução estudada por Liebenberg et al. [13] 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 aproximadamente 80% do cobre pôde ser recuperado em 2,5h.

1.5 MÉTODO DE TROCA IÔNICA EM BATELADA

O processo de troca iônica entre o adsorvente (resina) e o adsorbato (íon metálico) pode ocorrer por meio do método em batelada. Nesse método, a resina e a solução são misturadas e mantidas em contato até que a reação atinja o equilíbrio e, em seguida, são separadas por filtração simples. Na Figura 15 está representada uma operação em batelada, estando a solução e a resina em agitação.

Figura 15. Sistema representativo de uma operação em batelada (Adaptado de [64]).

O método em batelada apresenta como vantagem a facilidade de operação e a aplicabilidade em escala laboratorial, sendo usualmente utilizado para o estudo de isotermas de equilíbrio e cinética, bem como para a determinação de parâmetros termodinâmicos [54,64].

A capacidade de adsorção no equilíbrio é uma das características da resina obtida pelo método em batelada. Esse parâmetro é específico para cada condição experimental utilizada e definido pela quantidade de íons adsorvidos pela resina em estado de equilíbrio [53,83]. A capacidade de adsorção no equilíbrio pode ser calculada conforme a Eq. 4 [15].

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{M} \times V \quad (4)$$

Em que q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio, a qual está relacionada à quantidade de íons adsorvidos em miligrama (mg) por grama de resina (g). Além disso, V é o volume do licor (L), M é a massa da resina seca (g), C_o e C_e são as concentrações inicial e final dos íons metálicos na solução (mg/L), respectivamente [15].

A porcentagem adsorvida de cada íon metálico em equilíbrio pode ser calculada a partir da Eq. 5 [52,84]:

$$\% = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (5)$$

Há alguns fatores capazes de influenciar a capacidade de adsorção, entre eles, o tempo de contato, o pH, a concentração inicial do íon metálico, a massa de resina e a temperatura.

- Tempo de contato:

Para que a reação de troca de íons entre a resina e o adsorbato atinja o equilíbrio é necessário que o tempo de contato entre as duas fases seja suficiente. Ao atingir o equilíbrio, a concentração do adsorbato na solução permanece constante, não havendo alteração no valor da capacidade de adsorção [53,64].

- pH:

O pH da solução é capaz de afetar a carga superficial do adsorvente. A seletividade da resina, bem como sua capacidade de adsorção são dependentes do valor do pH. À medida que o pH aumenta, a solução torna-se mais básica e a concentração de H^+ diminui. Tal situação promove a desprotonação do grupo funcional da resina e o aumento da extração do íon metálico [85].

O pH também influencia o comportamento do íon metálico. O aumento do pH pode levar à formação de complexos insolúveis compostos pelos hidróxidos dos íons metálicos presentes na solução [86]. Dessa forma, o aumento do pH acarretará na diminuição da extração do íon metálico. A Figura 16 apresenta o

resultado encontrado pelos autores Bhatt e Shah [86] ao relacionar a capacidade de adsorção da resina SFC em função do pH.

Figura 16. A capacidade de adsorção da resina SFC em função do pH (Adaptado de [86]).

Os resultados mostram que a capacidade de adsorção da resina aumentou conforme o aumento do pH, e diminuiu com a formação de complexos insolúveis dos íons metálicos.

- Concentração inicial de íon metálico:

A capacidade de adsorção está relacionada com a concentração do íon metálico em solução. Sendo assim, o valor da capacidade é proporcional à concentração do íon. Na literatura, é frequentemente relatado o aumento da capacidade de adsorção devido ao aumento da concentração dos íons metálicos em solução [87,88]. De acordo com Adebowale et al. [88], a relação entre o aumento da concentração dos íons metálicos com o aumento da adsorção dos íons pela resina é justificada pelo aumento da força motriz, o qual é provocado pela maior concentração de íons metálicos ao redor dos locais ativos da resina.

- Massa de resina:

A quantidade de massa de resina usada no sistema de batelada influencia na adsorção, uma vez que está diretamente associada à quantidade de sítios ativos da resina. É esperado que a extração do íon metálico aumente à medida que aumente a massa de resina. Entretanto, a capacidade de adsorção tem comportamento oposto. O motivo pelo qual a capacidade de adsorção diminuiu

pode estar relacionado ao fato de que nem todos os sítios da resina estão saturados. Isso significa que alguns sítios da resina permanecem insaturados por causa da maior quantidade de sítios de adsorção disponíveis quando há o aumento da massa de resina no sistema [89–91].

- Temperatura:

O calor de adsorção pode revelar informações a respeito da natureza da superfície do adsorvente [71]. Na literatura, é possível encontrar situações em que a temperatura interfira na adsorção de íons metálicos. O incremento da temperatura do sistema de troca iônica pode ser responsável tanto pela diminuição da adsorção, quanto pelo aumento. Os autores Gode e Pehlivan [39], ao investigarem a adsorção do cromo pelas resinas Lewatit MP 62 e Lewatit M610, constataram que a adsorção diminuiu à medida que a temperatura variou de 25°C para 60°C. Quando é identificado esse comportamento, diz-se que a natureza do processo é exotérmica. Para processos dessa natureza, a justificativa dada pelos autores foi que, quando se eleva a temperatura, o íon metálico pode ser movido da resina para a solução [39]. Outra possibilidade reportada por Kumar et al. [15], é que os locais ativos da resina podem ter sofrido deformação com o aumento da temperatura, reduzindo sua capacidade de adsorção. Resultados similares foram encontrados por Liebenberg et al. [13], a partir dos ensaios de temperatura (25°C e 60°C) usando a mesma resina quelante Dowex XUS43605 utilizada no presente trabalho. Os autores verificaram que a variação da temperatura de 25°C para 60°C resultou na diminuição da capacidade de adsorção de 23,97g de cobre/L de resina para 22,77g de cobre/L de resina.

Entretanto, há casos opostos aos mencionados. Gando-Ferreira et al. [92] verificaram processo de natureza endotérmica durante a adsorção entre o cobre e a resina quelante Diaion CR11. Isso significa que a adsorção do íon metálico pelo adsorvente foi favorecida com o aumento da temperatura.

1.5.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são equações matemáticas utilizadas para estudar o comportamento de adsorção de um sistema em equilíbrio. Os modelos

de adsorção são instrumentos para o planejamento de um sistema de adsorção, uma vez que são capazes de informar a quantidade de íon metálico adsorvido pela resina, numa dada condição experimental. Além disso, as isothermas podem indicar o mecanismo de sorção, ou seja, se a adsorção ocorreu em mono ou multicamada, bem como a afinidade da resina com o íon metálico [93,94]. Ressalta-se que as isothermas são definidas com base nos dados experimentais obtidos nos ensaios em batelada.

O processo de adsorção pode ser representado por diversos tipos de isothermas, as quais são determinadas por meio da relação entre a capacidade de adsorção (q_e (mg/g)) *versus* a concentração final do íon metálico na solução (C_e (mg/L)). A Figura 17 apresenta os tipos de isothermas de adsorção.

Figura 17. Tipos de isothermas de adsorção (Adaptado de [94]).

A isoterma do processo de adsorção será do tipo favorável ou extremamente favorável quando altos carregamentos na resina forem alcançados para baixas concentrações de íon metálico na solução. No entanto, a isoterma do tipo não favorável acontecerá quando a quantidade de íon metálico adsorvido pela resina for baixa. Para isoterma linear, a adsorção ocorre em uma superfície uniforme e a baixas concentrações de adsorbato na solução. Caso a isoterma seja do tipo irreversível, isso mostra que a adsorção ocorre independentemente da concentração do íon metálico na solução, até mesmo para concentrações baixíssimas [94].

Para conhecer qual tipo de isoterma representa o processo de adsorção de um sistema, os dados experimentais devem ser ajustados por modelos

matemáticos. Entre os modelos destacam-se: Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin–Radushkevich, Toth, Sips e Redlich–Peterson [89,95,96]. No presente estudo, os modelos escolhidos foram de Langmuir, Freundlich e Temkin, por corresponderem a modelos que expressam diferentes mecanismos de adsorção entre trocadores iônicos e íons metálicos [97,98].

- Isoterma de Langmuir

O modelo foi desenvolvido em 1915 por Langmuir, assumindo que, para cada sítio da resina disponível, há a adsorção de apenas uma molécula de adsorbato, dando origem à monocamada [89,99]. Nesse modelo, é dito que as moléculas adsorvidas não interagem entre si e que não migram para outros sítios [100]. É considerado que a energia de contato entre a resina e a solução é uniforme para todos os sítios e que a formação da monocamada ocorre a partir do momento em que todos os sítios da resina estiverem ocupados [89].

A equação de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para modelar a adsorção de soluções na fase sólida e líquida e é representada pela Eq. 6 [43,99,101]:

$$q_e = \frac{q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e} \quad (6)$$

Enquanto a Eq. 7 representa o modelo de Langmuir linearizado [53]:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_a q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (7)$$

Em que K_a é a constante de Langmuir e corresponde à afinidade entre o íon metálico e a resina quelante. Quanto maior for o valor de K_a , maior será a afinidade da resina pelo íon metálico [102,103]. Já o parâmetro q_m representa a capacidade de adsorção da monocamada saturada de Langmuir (mg/g). Por meio de q_m é possível verificar a máxima capacidade de adsorção do sistema, isto é, a quantidade de íon metálico adsorvido por unidade de massa da resina para a concentração do íon metálico em equilíbrio na solução [103].

O modelo de Langmuir também pode ser expresso por meio do parâmetro adimensional R_L , o qual expressa a natureza de adsorção e fornece

características da isoterma de Langmuir [104]. A Eq. 8 representa R_L , sendo que K_a e q_m são parâmetros obtidos por meio da Eq. 7.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_a q_m} \quad (8)$$

Os valores encontrados para R_L sugerem o quanto a adsorção do sistema é favorável, considerando as condições experimentais adotadas. Se o valor de R_L compreender o intervalo $0 < R_L < 1$, diz-se que a adsorção é favorável. Caso $R_L > 1$, a adsorção é desfavorável. Há casos em que $R_L = 1$, sendo considerada uma adsorção linear [104].

- **Isoterma de Freundlich**

Diferentemente do que propõe a isoterma de Langmuir, o modelo de Freundlich se embasa na adsorção em multicamadas, ocorrendo interação entre as moléculas adsorvidas [93,105]. Verifica-se que a quantidade de adsorbato presente na superfície do adsorvente aumenta com a concentração de adsorbato em solução. O modelo ainda sugere que a energia não é constante, diminuindo exponencialmente ao final do processo de adsorção [100,105]. A equação não-linear do modelo é expressa Eq. 9 [106]:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

Já a forma linear é apresentada pela Eq. 10 [53,103]:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (10)$$

Em que K_f é a constante de Freundlich $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$ e n é fator de heterogeneidade.

O valor calculado para o fator n possibilita analisar o quão favorável é a adsorção de um íon pela resina através da relação $1/n$. Se o valor de $1/n$ encontra-se entre o intervalo $0 < 1/n < 1$, a adsorção é favorável. Quanto mais próximo de 1 for $1/n$, mais favorável é a adsorção [36].

- Isoterma de Temkin

O modelo de isoterma de Temkin supõe que o calor de adsorção das moléculas na superfície do adsorvente diminui de maneira linear em vez de logarítmica, contrapondo o modelo de Freundlich [100,105]. Com relação à distribuição de energia de ligação entre adsorvente-adsorbato, o modelo assume distribuição uniforme [105].

A isoterma de Temkin é comumente representada pela Eq. 11 [15]:

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (11)$$

Em que A é a constante de ligação de equilíbrio correspondente à máxima ligação (L/mg) e B está relacionado ao calor de sorção.

Esse modelo não considera alguns parâmetros importantes que envolvem um sistema sólido-líquido, como pH e a disposição das moléculas sobre a superfície do adsorvente. Sendo assim, o modelo é usualmente utilizado para descrever processos de adsorção de um sistema sólido-gasoso [107,108].

Com base na literatura, os modelos de isotermas têm sido aplicados durante os estudos envolvendo diferentes sistemas de adsorção. Jovanovic et al. [109] estudaram a remoção de cobre utilizando zeolita A e modelaram seus dados experimentais considerando as isotermas de Langmuir e Freundlich. Nesse trabalho, o modelo de Langmuir descreveu melhor os dados do que o modelo de Freundlich.

Há casos em que o modelo de Freundlich apresenta melhor ajuste para os dados de adsorção, podendo ser exemplificado pelo trabalho desenvolvido por Polowczyk et al. [110]. Os autores utilizaram a resina comercial Amberlite IRA-743 para investigar a adsorção de molibdênio. Os dados obtidos por meio dos experimentos foram ajustados pelas isotermas de adsorção tanto de Langmuir quanto de Freundlich. Polowczyk et al. [110] averiguaram que o processo de adsorção é descrito pelo modelo de Freundlich.

É possível observar que um sistema de adsorção pode ser descrito pelos modelos de Langmuir e de Freundlich. Taffarel e Rubio [103] realizaram experimentos de adsorção de manganês por zeólitas revestida de óxido de manganês (MOCZ) e assumiram que os dados se encaixavam nos dois modelos. Uma vez que ambos apresentaram aplicação, os autores estabeleceram que a

adsorção do manganês em MOCZ corresponde à adsorção em mono e multicamada. Tal fato pode ser verificado visualmente observando a Figura 18, na qual os dados experimentais coincidem com os dois modelos.

Figura 18. Isotermas de adsorção do manganês por MOCZ (Adaptado de [103]).

Mesmo não sendo comum, a isoterma de Temkin foi mais adequada na descrição de um sistema sólido-líquido no trabalho desenvolvido por Vidal et al. [111]. Os autores utilizaram como adsorvente zeólita modificada na remoção de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) presente em áreas contaminadas. Os modelos de isotermas investigados foram Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin.

1.5.2 CINÉTICA DE TROCA IÔNICA

A cinética da troca iônica representa a velocidade com a qual a reação acontece e é capaz de fornecer informações sobre a operação do processo de troca iônica [53]. É afetada pelo tipo e natureza do trocador, concentração de íons, pH da solução e temperatura em que o processo de troca iônica opera. Consequentemente, a taxa de troca iônica varia para cada sistema, podendo durar poucos segundos para alcançar o equilíbrio da reação, bem como alguns meses [53].

Quando a resina é posta em contato com a solução aquosa, seis principais etapas controlam os mecanismos da cinética de troca iônica (Figura 19).

Figura 19. Mecanismo geral do processo de troca iônica envolvendo seis etapas que controlam a cinética (Adaptado de [64]).

Tais etapas são [53,64]:

- i. Difusão do íon metálico através da solução ao redor da resina;
- ii. Difusão do íon metálico através da película (camada limite de Nernst), a qual está próxima a matriz da resina;
- iii. Difusão do íon metálico dentro da matriz da resina;
- iv. Troca-iônica;
- v. Difusão dos trocadores iônicos para fora da resina;
- vi. Difusão dos trocadores iônicos da partícula superficial da resina para a solução.

Destaca-se que o cátion da “etapa i” é o íon que realiza a troca iônica com o cátion que estava adsorvido na resina. Dessa forma, o cátion correspondente à “etapa vi” é diferente do cátion da “etapa i”.

No estudo de cinética, deve ser considerada a difusão dentro da resina, a difusão na solução e a troca iônica. Vale destacar o aparecimento de uma película (camada limite de Nernst), a qual é formada inevitavelmente na solução em torno da superfície da resina [64]. A espessura da camada limite de Nernst é dependente do grau de agitação da solução. Assim, o mecanismo de troca iônica é controlado por etapas, as quais ocorrem entre a solução de um sistema heterogêneo, a camada limite de Nernst e o trocador iônico.

Com isso, busca-se identificar a etapa limitante do processo de troca iônica. Modelos matemáticos de cinética de troca iônica permitem que o comportamento cinético do sistema sólido-líquido seja conhecido. Entre os

modelos cinéticos disponíveis na literatura, podem ser citados: pseudoprimeira-ordem, pseudosegunda-ordem e difusão intrapartícula [97,112].

A equação cinética pseudoprimeira-ordem, apresentada por Lagergren, é um dos modelos mais utilizados na literatura para descrever o mecanismo de troca iônica [95,113–116]. A pseudoprimeira-ordem considera que a adsorção de uma única espécie é reversível e acontece numa superfície heterogênea. O modelo pseudoprimeira-ordem é baseado na capacidade da resina e relaciona a velocidade de adsorção do íon metálico com a diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e) com a quantidade adsorvida em um tempo t (q_t) [67].

A equação do modelo cinético pseudoprimeira-ordem de Lagergren é dada pela Eq. 12 [53,117]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (12)$$

Aplicando a integração e considerando $q_t=0$ para $t=0$ e $q_t=q_t$ para $t=t$ tem-se a Eq. 13:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (13)$$

Em que q_t é a capacidade de adsorção no tempo t (mg/g) e k_1 é a constante de velocidade da equação cinética pseudoprimeira-ordem (1/min).

O modelo pseudosegunda-ordem descreve o processo de sorção considerando a quimiossorção³ como passo limitante da taxa de adsorção. A vantagem do pseudosegunda-ordem com relação ao pseudoprimeira-ordem é que não se faz necessário conhecer a capacidade de equilíbrio obtida experimentalmente (q_e), uma vez que q_e é obtida a partir do modelo [118]. Por meio desse modelo, é possível comparar os valores de q_e obtido pelo modelo com o experimental. Os valores de q_e serão próximos, caso o modelo pseudosegunda-ordem seja a taxa controladora do processo de adsorção.

A Eq. 14 descreve a equação do modelo pseudosegunda-ordem [117–119]:

³Compartilhamento ou troca de elétrons entre o íon metálico e o trocador iônico.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (14)$$

Aplicando a integração e considerando $q_t=0$ para $t=0$ e $q_t=q_t$ para $t=t$:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (15)$$

Em que k_2 é a constante de velocidade da equação cinética pseudosegunda-ordem (g/mg min).

O comportamento cinético de adsorção do cobre foi investigado por Veli e Alyüz [41] e Shaaban et al. [12] utilizando diferentes adsorventes. Veli e Alyüz [41] utilizaram bentonita *Cankiri*, uma argila natural, enquanto Shaaban et al. [12] fizeram uso de uma resina quelante de grupo funcional amidoxima. Ambos os trabalhos avaliaram os modelos cinéticos pseudoprimeira-ordem e pseudosegunda-ordem e relataram que a adsorção do cobre obedeceu ao modelo cinético pseudosegunda-ordem. Existem casos em que ambos os modelos podem descrever o processo de adsorção entre um adsorbato e adsorvente. Runping et al. [95] verificaram que a adsorção do corante vermelho neutro em casca de amendoim pôde ser descrito pelos modelos pseudoprimeira-ordem e pseudosegunda-ordem.

Além dos modelos já mencionados, os autores Weber e Morris [120] propuseram um modelo de difusão intrapartícula. Esse modelo considera que o adsorbato é transferido da solução aquosa para o sorvente envolvendo três diferentes estágios: (i) os adsorbatos são difundidos através da camada limite para a superfície do sorvente; (ii) os adsorbatos são difundidos por mecanismo de difusão intrapartícula, que são transportados da superfície exterior para cavidades interiores ou poros do sorvente; (iii) os adsorbatos são adsorvidos em um local ativo na superfície do sorvente por quelação. O modelo de difusão intrapartícula é representado pela Eq. 16 [110,116,121]:

$$q_t = k_{id} t^{0,5} \quad (16)$$

Em que k_{id} é a constante de velocidade da intrapartícula (mg/g min^{0.5}).

Para alguns processos de adsorção, ao relacionar q_t versus $t^{0,5}$ é possível identificar as três etapas propostas por Weber e Morris. Os autores El-Bahy e El-Bahy [97] identificaram três etapas para a adsorção do cobre (Cu^{2+}), cádmio (Cd^{2+}) e chumbo (Pb^{2+}) utilizando iminodiacético, como grupo funcional de uma resina quelante (Figura 20) [97].

Figura 20. Cinética de reação de difusão intrapartícula para a adsorção do cobre, cádmio e chumbo pela resina quelante (Adaptado de [97]).

A primeira etapa de adsorção é considerada a mais rápida do processo com relação às demais etapas. O íon metálico é transportado da solução para a película limite da resina e depois para a sua superfície. Na segunda etapa, ocorre a adsorção gradual correspondendo à difusão intrapartícula. Esse passo é lento e determinante para a taxa de reação. Na terceira e última etapa, a adsorção do íon metálico atinge o equilíbrio devido à diminuição da concentração do íon na solução, bem como a redução do número de locais disponíveis para adsorção [12,86,97,116].

1.5.3 TERMODINÂMICA

A análise da termodinâmica se faz necessária para verificar se o processo de adsorção ocorre espontaneamente [112]. Com a variação da temperatura, os

parâmetros termodinâmicos podem ser obtidos, tais como, a energia livre de Gibbs (ΔG°), a entalpia (ΔH°) e a entropia (ΔS°).

A variação da energia livre de Gibbs pode ser calculada conforme a Eq. 17:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (17)$$

Sendo ΔG° a variação de energia livre (J); R , a constante universal dos gases (8,314 J/mol K); T , a temperatura absoluta (K) e K_d , o coeficiente de distribuição (L/g) [53].

O coeficiente de distribuição (K_d) é definido pela razão entre a concentração do íon metálico na fase sólida (resina) e a concentração do íon metálico na fase líquida (solução) [53]. O K_d (L/g) é determinado pelo contato em batelada entre o trocador e a solução, o qual está expresso pela Eq. 18 [12,84]:

$$K_d = \frac{(C_o - C_e)}{C_e} \times \frac{V}{M} \quad (18)$$

Os valores encontrados para ΔG° compreendem a espontaneidade da reação química, uma vez que a reação irá acontecer apenas se houver diminuição global da energia do sistema [7]. Valores negativos de ΔG° indicam que a adsorção dos íons metálicos é um processo espontâneo e que o grau de espontaneidade é diretamente proporcional ao aumento da temperatura [71]. Se ΔG° for positivo, a reação não acontecerá, indicando que as condições estabelecidas para o sistema não favorecem a espontaneidade da reação [89].

Os parâmetros termodinâmicos como ΔH° (J) e ΔS° (J/K) podem ser calculados substituindo a Eq. 17 na Eq. 19, resultando na Eq. 20 [7,53,105]:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (19)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (20)$$

O cálculo de ΔH° traduz a natureza do processo de sorção. Se ΔH° for positivo, o processo será classificado como endotérmico. Caso contrário, se for negativo, é dito exotérmico. Em sistemas exotérmicos, a adsorção do íon metálico pela resina diminui com o aumento da temperatura [89]. Além disso, se ΔS° for positivo, sugere um aumento na desordem entre a interface sorbato-sorvente durante o processo de adsorção [106].

Diversos trabalhos disponíveis na literatura investigaram a termodinâmica envolvida em diferentes sistemas de adsorção. Os autores Shaaban et al. [12], El-Bahy e El-Bahy [116] e Kumar et al. [15] averiguaram a espontaneidade do processo de adsorção do cobre em resinas de troca iônica. Shaaban et al. [12] e El-Bahy e El-Bahy [116] encontraram comportamento similar para ΔG° , ΔH° e ΔS° para a adsorção do cobre utilizando novas resinas quelantes, constituídas de amidoxima e poliamidoxima, respectivamente. Para ΔG° , os valores foram negativos, indicando que a reação foi espontânea. Valores positivos foram calculados para ΔH° e ΔS° . Sendo assim, o processo foi endotérmico e o aumento da temperatura favoreceu a quantidade do íon metálico adsorvido. Além disso, a variação de entropia positiva indicou que houve um aumento na desordem do sistema [12].

Já os autores Kumar et al. [15] modificaram a resina Dowex-50 com L-metionina e estudaram o desempenho da resina em recuperar o cobre presente em uma solução aquosa. Ao calcularem ΔG° , ΔH° e ΔS° , encontraram valores negativos. Esses valores sugeriram que a adsorção do íon metálico foi de natureza espontânea e exotérmica. Kumar et al. [15] relataram que $\Delta S^\circ < 0$ apontou para uma redução de afinidade da resina pelo cobre.

1.6 MÉTODOS DE TROCA IÔNICA EM COLUNAS

As operações de troca iônica envolvendo resinas sintéticas podem ser desenvolvidas em batelada, assim como em sistemas contínuos. Os sistemas contínuos são geralmente representados por colunas de leito fixo, sendo o leito, a massa de resina na coluna. Para que o leito seja fixo, as colunas possuem estruturas porosas em suas extremidades. O fluxo da solução pode acontecer tanto descendente quanto ascendente [64].

O método em coluna de leito fixo é comumente aplicado na indústria, uma vez que essa operação possibilita que os íons, ao percolarem a resina, encontrem sítios ativos a cada centímetro da coluna. Isso possibilita que maior quantidade de íon metálico seja adsorvido com relação ao método em batelada [54].

O propósito do método em coluna é trabalhar dentro das limitações da resina. Por isso, durante a confecção da coluna, é fundamental que sejam analisadas as propriedades da resina. O espaço disponível na coluna deve ser suficiente para que a resina possa inchar e encolher sem prejudicar a operação. Ademais, deve ser verificado se a resina encontra-se uniformemente distribuída ao longo da coluna, evitando que caminhos preferenciais sejam criados [53].

Duas principais etapas envolvem a operação em coluna: adsorção ou carregamento e eluição (Figura 21). A Eq. 21 representa a reação química de troca iônica que ocorre no processo em coluna [59].

Em que RA é o trocador iônico referente à resina, sendo A , o contra-íon. B é o íon presente na solução aquosa e a troca iônica acontecerá entre os contra-íons A e B . Quando a reação se desloca para a direita, tem-se a etapa de carregamento. Quando o deslocamento ocorre para a esquerda, tem-se a etapa de eluição.

Baseada na Figura 21, na etapa de adsorção, os íons da solução passam pela coluna, ocorrendo a troca entre eles e os íons da resina. Já na etapa de eluição, os íons são removidos da resina por meio de um eluente (solução utilizada na eluição). Os íons do eluente são capazes de deslocar os íons que estavam na resina para a solução.

Figura 21. Representação esquemática das etapas de troca iônica para uma operação em coluna (Adaptado de [64]).

Além das duas etapas mencionadas, uma etapa adicional pode acontecer e é denominada de etapa de regeneração. Na regeneração, se faz necessário o uso de ácidos com excesso de íons H^+ , sais com excesso de íons Na^+ ou Cl^- , ou bases com excesso de íons OH^- . O regenerador deve ser capaz de converter a resina para seu estado inicial [53].

As diversas reações de troca iônica que ocorrem ao longo de um sistema em coluna podem ser identificadas pela curva de ruptura. A curva de ruptura representa a concentração do íon metálico na saída da coluna em função do volume de leito (VL) e é apresentada, geralmente, por uma curva sigmoidal [53]. O ponto em que o íon metálico é identificado na solução de saída é denominado de ponto de ruptura. A Figura 22 exhibe o perfil da adsorção do íon metálico em solução pela resina [59].

Figura 22. Representação da curva de ruptura (Adaptado de [59]).

Em que C_B/C_0 é a razão entre a concentração do íon B na solução e a sua concentração inicial; V_b , volume da solução em que ocorreu a máxima adsorção do íon B; V_s , volume total e V_z a diferença entre os volumes V_s e V_b ($V_z = V_s - V_b$).

A área que compreende V_b (Área = $V_b \cdot C_B/C_0$) corresponde à adsorção dos íons B pela resina até atingir a curva de ruptura. A partir da curva de ruptura, espera-se que a adsorção seja encerrada e que a razão entre C_B/C_0 seja igual a 1. A elaboração da curva de ruptura pode ser fornecida relacionando a razão entre a concentração final e inicial com o VL ou com o tempo, o qual pode ser em minutos ou em horas.

Com relação à curva de ruptura, é desejável que sua inclinação seja a mais íngreme possível, pois quanto mais acentuada, maior a concentração de íons adsorvidos. O perfil da curva de ruptura é dependente do tamanho da resina, das dimensões da coluna (altura e diâmetro), da vazão, da temperatura e das características da solução [53,54,59].

Entre os parâmetros capazes de afetar a adsorção do íon metálico pelo adsorvente, destaca-se a vazão de carregamento. Ensaios desenvolvidos em coluna de leito fixo variando a vazão podem ser encontrados na literatura [13,122–124]. Ressalta-se que, frequentemente, a unidade de medida correspondente à vazão é dada em volume de leito por hora (VL/h). Há casos em que a vazão pode ser fornecida em mL/min, L/h ou L/min [48,125,126].

Liebenberg et al. [13] propuseram a recuperação do cobre presente em uma solução de biolixiviação através da resina quelante Dowex XUS43605. Por

meio do método em coluna, os autores verificaram o efeito da vazão nos ensaios realizados. O estudo mostrou que a adsorção diminuiu de 20,03g/L para 18,72g/L quando a vazão aumentou de 2,5VL/h para 5VL/h. Com o incremento da vazão de 5VL/h para 7,5VL/h, a adsorção diminuiu para 16,45g/L (Figura 23) [13].

Figura 23. Efeito da vazão de carregamento na adsorção do cobre na resina Dowex XUS43605 em pH 4 (Adaptado de [13]).

Acheampong et. al [124] investigaram o efeito das vazões na biossorção do cobre em casca de coco (Figura 24). Os autores constataram que, durante a variação da vazão entre 10-30mL/min, o tempo de residência do cobre na coluna diminuiu com o aumento da vazão. Para a vazão de 10mL/min, o cobre atingiu o ponto de ruptura em 60h, enquanto para a vazão de 20mL/min, o ponto de ruptura foi atingido em 23h. E quando a vazão analisada foi 30mL/min, o cobre teve seu ponto de ruptura em 20h.

Figura 24. Efeito da vazão de carregamento na adsorção do cobre em casca de coco em pH 7 (Adaptado de [124]).

Sendo assim, as menores vazões estudadas correspondem às maiores taxas de adsorção relatadas pelos autores Liebenberg et al. [13] e Acheampong et. al [124]. Como esperado, o aumento da vazão de carregamento foi responsável pela redução da quantidade de íons adsorvidos [64]. Esse comportamento ocorreu em razão de o tempo ter sido insuficiente para que os íons se difundissem entre os poros dos adsorventes quando as vazões foram maiores [123].

Como etapa subsequente à etapa de carregamento, a resina disposta na coluna deve passar pela eluição. O objetivo da eluição é separar e concentrar um ou mais componentes presentes na solução. Ela é feita com o auxílio de uma solução, dita eluente. O perfil de eluição é obtido relacionando a concentração do íon metálico com o VL (Figura 25) [53]. Com base na curva de eluição, é possível identificar a máxima concentração do íon metálico e relacioná-la com o VL correspondente. A altura e a largura do pico da eluição podem ser alteradas com a variação da concentração e do pH do eluente, da vazão de eluição e da temperatura [54,64].

Figura 25. Representação da curva de eluição (Adaptado de [54]).

Para determinar a escolha do eluente, deve ser considerada a sua eficiência em desorver os íons metálicos, sem comprometer ou danificar o adsorvente [127]. Entre as soluções reportadas na literatura, enfatiza-se o uso de ácidos sulfúrico (H_2SO_4), clorídrico (HCl) e nítrico (HNO_3), bem como o hidróxido de amônia (NH_4OH) [13,128]. As concentrações das soluções utilizadas como eluentes variam de acordo com o objetivo de cada trabalho. A eluição pode ser feita utilizando um ácido ou uma base, ou ainda, uma combinação das duas soluções.

Diniz et. al [128] estudaram a adsorção do cobre, níquel, cobalto, chumbo, ferro e manganês, presentes em uma solução lixiviada de cloreto de manganês com a resina quelante Dowex M-4195 por meio de ensaios em coluna de leito fixo. Na etapa de eluição, os autores propuseram a combinação entre a eluição com H_2SO_4 1mol/L e NH_4OH 4mol/L, sequencialmente, para eluir os íons metálicos de maneira seletiva.

O ácido sulfúrico e o hidróxido de amônia foram escolhidos pelos autores por apresentarem eficiência em eluir metais de transição. O ácido sulfúrico se mostrou capaz de eluir íons metálicos como o níquel, ferro e cobalto, enquanto que o hidróxido de amônia teve capacidade de eluir o cobre [128]. Os autores reportaram que o ácido nítrico não foi utilizado como eluente por ser um agente oxidante capaz de danificar as propriedades da resina [128]. Além disso, verificaram que a eluição com H_2SO_4 1mol/L foi mais eficiente do que com HCl 6mol/L [128].

Os resultados encontrados por Diniz et. al [128] indicaram que os íons metálicos puderam ser recuperados por meio das condições experimentais propostas, sendo o cobre 99% eluído e o níquel, 72%.

Diferentemente da eluição combinada (H_2SO_4 e NH_4OH) realizada por Diniz et. al [128], Liebenberg et al. [13] fizeram a eluição apenas com ácido sulfúrico. No entanto, as resinas quelantes utilizadas pelos autores são diferentes. Diniz et. al [128] usou a resina quelante Dowex M-4195 com o grupo funcional bis-PA, enquanto Liebenberg et al. [13], Dowex XUS43605 com o grupo funcional HPPA.

A resina empregada por Liebenberg et al. [13] corresponde à mesma do presente estudo. Tal resina quelante foi desenvolvida com o objetivo de eliminar a eluição com soluções básicas, permitindo que a eluição seja feita com soluções ácidas. Assim, a dessorção dos íons metálicos da resina Dowex XUS43605 pode ser feita utilizando apenas o ácido sulfúrico, descartando o uso de hidróxido de amônio [82].

Liebenberg et al. [13] eluíram os íons metálicos com H_2SO_4 e investigaram a influência da vazão de eluição. As vazões escolhidas foram 2VL/h e 10VL/h. Com a concentração do ácido sulfúrico em 1mol/L, os resultados reportados pelos autores indicaram que, para a menor vazão, foi possível obter uma solução mais concentrada em cobre, quando comparada com a solução resultante do ensaio de maior vazão.

1.7 ADSORÇÃO-DESSORÇÃO

Estudos têm sido realizados visando a reutilização da resina. Os experimentos de reutilização envolvem questões econômicas e ambientais, uma vez que possibilitam a recuperação de íons metálicos e o reuso da resina [129,130].

O processo de reutilização consiste no deslocamento do íon metálico adsorvido, permitindo que o adsorvente possa ser utilizado novamente em uma nova etapa de adsorção. Sendo assim, esse procedimento consiste em adsorver o íon metálico e em seguida, dessorvê-lo. Uma etapa de adsorção e uma etapa de dessorção correspondem ao ciclo do adsorvente [98].

O ciclo de um adsorvente pode ser avaliado por meio de ensaios em batelada e em colunas. Wołowicz e Hubicki [98] investigaram o ciclo da resina quelante Lewatit MonoPlus TP-220 (grupo funcional: bis-PA) ao ser posta em contato com uma solução contendo Pd^{2+} , Pt^{4+} e Au^{3+} . Os autores optaram pelo método em batelada e avaliaram 3 ciclos. Entre os eluentes aplicados na fase de dessorção destacam-se: HCl (0,1-6mol/L); HNO_3 (0,1-4mol/L); H_2SO_4 (0,1-4mol/L) e NH_4OH (0,5-4mol/L). 50mL do eluente foram colocados em contato com a resina carregada de Pd^{2+} , Pt^{4+} e Au^{3+} , mantendo o contato por 2h.

A adsorção do Pd^{2+} foi de 99,9% para os três ciclos, enquanto que a adsorção do Pt^{4+} foi de 99,3% no “Ciclo 1”, diminuindo para 70% no “Ciclo 3”. O Au^{3+} apresentou adsorção similar para os três ciclos com valor aproximado de 97,9%.

Os resultados encontrados nas etapas de dessorção utilizando eluentes ácidos apresentaram porcentagens de dessorção dos íons metálicos menores do que 20%. Ao investigar a dessorção com NH_4OH (0,5-4mol/L), esse eluente se mostrou mais eficiente e as porcentagens de dessorção ultrapassaram 70% para Pd^{2+} , Pt^{4+} e Au^{3+} .

Shaaban et al. [12] estudaram 5 ciclos da resina quelante de grupo funcional amidoxima por meio do método em coluna. Na etapa de carregamento da resina, uma solução contendo Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} alimentou a coluna. Já para a eluição, o ácido utilizado foi HNO_3 0,2mol/L. A vazão de carregamento e de eluição foi igual a 1mL/min. A capacidade de adsorção da resina diminuiu à medida que os ciclos se sucederam. Após os 5 ciclos, a porcentagem dos íons metálicos adsorvidos foram 89% Cu^{2+} , 92% Ni^{2+} e 85% Pb^{2+} .

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 de cobre. Nesse tópico são apresentados os detalhes e as condições experimentais de cada ensaio e o método analítico utilizado.

2.1 MATERIAIS

2.1.1 RESINA QUELANTE

Para o trabalho, foi adotada a resina quelante Dowex XUS43605. A Figura 26 ilustra a resina escolhida e seu grupo funcional HPPA.

a)

b)

Figura 26. Resina quelante Dowex XUS43605 e seu grupo funcional. a) Resina quelante Dowex XUS43605 e b) Grupo funcional HPPA (Adaptado de [13]).

A escolha da resina está relacionada com a seletividade por íons metálicos de transição, como cobre, cobalto e níquel.

2.1.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

O licor sulfúrico produzido pela lixiviação atmosférica de um minério limonítico de níquel foi utilizado como material de estudo. Trata-se de uma amostra do licor obtida a partir da lixiviação atmosférica em ácido sulfúrico. O

estudo do mecanismo e dos parâmetros de lixiviação do minério limonítico não foi o alvo desse trabalho.

O licor da lixiviação foi caracterizado quimicamente. A análise química ocorreu por meio da técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX).

2.1.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO SINTÉTICA

Após a caracterização química da solução, preparou-se o licor sintético com base no resultado da análise química. Para isso, foram usados os seguintes reagentes de grau analítico $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18)\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, os quais foram dissolvidos em água deionizada.

A água de hidratação do $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi obtida por meio de análise termogravimétrica (TG). Para ambos os casos, a quantidade de água de hidratação foi igual a 8.

A concentração dos íons metálicos correspondeu às concentrações identificadas no licor da lixiviação do minério limonítico de níquel com ácido sulfúrico em pressão atmosférica. A solução foi acidificada até atingir pH 0,5, tal valor corresponde ao pH do licor original. Para ajustar o pH no valor desejado, utilizou-se H_2SO_4 P.A.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 PRÉ-TRATAMENTO DA RESINA

Para que a resina pudesse ser utilizada no presente estudo, realizou-se a etapa de pré-tratamento da resina anteriormente ao desenvolvimento dos ensaios. A resina foi condicionada em colunas e tratada para remover possíveis impurezas.

Inicialmente, a resina foi lavada com 10VL de água deionizada, com vazão de 10VL/h. Em seguida, a lavagem foi feita com 10VL de HCl 4mol/L, com vazão de 5VL/h, para permitir que ocorresse a troca iônica entre o cátion que estava

adsorvido na resina (Na^+) e o H^+ e para que a resina ficasse totalmente protonada. Por fim, passou-se água destilada. Destaca-se que a identificação da presença de Na^+ fixado à resina foi definido por meio de EDX.

O procedimento foi desenvolvido em coluna de leito fixo de vidro e encamisada, de 50cm de altura e 1cm de diâmetro. O procedimento foi repetido 2 vezes para garantir que a resina estivesse pronta para uso e foi baseado no trabalho de Liebenberg et al. [13].

A secagem não foi realizada para os ensaios em coluna, entretanto, para os ensaios em batelada, fez-se necessário a secagem da resina. A resina foi retirada da coluna e separada da água deionizada por meio de filtração simples utilizando papel de filtro milipore de 20 μm , sendo seca em estufa (60°C) por aproximadamente 2h.

2.2.2 ENSAIOS EM BATELADA

Os ensaios em batelada foram conduzidos a partir do contato da resina com a solução sintética, utilizando agitador horizontal tipo *shaker*. Os ensaios ocorreram em duas etapas. Na primeira etapa, foram preparadas soluções monoelementares dos íons metálicos presentes no licor. Essas soluções foram utilizadas para determinar parâmetros como pH e tempo de contato. Os parâmetros definidos na primeira etapa serviram de referência para o processo de extração dos íons metálicos pela resina nos ensaios com a solução sintética multielementar. Na segunda etapa, os experimentos foram realizados utilizando a solução multielementar.

Na Figura 27 estão indicadas as etapas envolvidas nos ensaios em batelada com as soluções monoelementares e multielementar e os parâmetros analisados.

Figura 27. Etapas desenvolvidas nos ensaios em batelada com as soluções monoelementares e multielementar e os parâmetros avaliados para a extração dos íons metálicos presentes na solução sintética do níquel limonítico.

Os procedimentos utilizados para os ensaios em batelada estão detalhados na Figura 28.

Figura 28. Sistema experimental para os ensaios em batelada. a) Pesagem da resina, b) Contato da solução sintética com a resina, c) Agitação em agitador horizontal tipo *shaker*, d) Filtração a vácuo e e) Análise química.

Na Figura 28, é possível identificar como os ensaios em batelada foram desenvolvidos. Inicialmente, uma quantidade de resina pré-definida para cada etapa de trabalho foi pesada em balança analítica em um *erlenmeyer* de

250mL (Figura 28 a). Em seguida, 50mL de solução sintética foram colocados em contato com a resina (Figura 28 b). O frasco contendo a resina e a solução foi agitado com o auxílio de um agitador horizontal tipo *shaker* com velocidade constante de 200rpm (Figura 28 c). O sistema de agitação utilizado estava termostatizado. O tempo de agitação e a temperatura foram definidos de acordo com cada etapa do trabalho. A solução remanescente de cada ensaio foi filtrada utilizando papel de filtro milipore de 20 μ m (Figura 28 d) e analisada quimicamente por EDX (Figura 28 e).

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 (%). As Equações 4 e 5 apresentadas no item 1.5 Batelada - Revisão da Literatura foram utilizadas para o cálculo da capacidade de adsorção e da porcentagem, respectivamente.

2.2.2.1 ENSAIOS COM SOLUÇÕES MONOELEMENTARES

A primeira etapa correspondeu aos ensaios realizados com as soluções monoelementares de todos os íons metálicos presentes no licor de lixiviação. Os parâmetros analisados foram pH e tempo de contato. Além disso, avaliou-se o efeito de diferentes concentrações dos seguintes íons metálicos: cobre, ferro e níquel. As condições estabelecidas para cada parâmetro analisado estão apresentadas a seguir:

a) Tempo de contato

- Massa de resina: 1g
- Volume de solução: 50mL
- pH: 0,5
- Tempo de contato: 30-1440min
- Temperatura: 25°C
- Velocidade de agitação: 200rpm

Para avaliar o efeito do tempo de contato, 50mL de cada solução monoelementar foram colocados em contato com 1g de resina. As soluções

foram acidificadas até atingir pH 0,5, que corresponde ao pH da solução original. O tempo de contato entre a resina e as soluções variou entre 30-1440min. Para cada tempo de contato avaliado, utilizaram-se frascos diferentes. Os frascos foram mantidos em agitação por 30min, 60min, 120min, 240min, 420min, 1260min e 1440min. As amostras foram coletadas ao final de cada tempo de agitação estabelecido. O intervalo do tempo de contato foi escolhido embasado nos trabalhos dos seguintes autores Shi et al. [131], Gode e Pehlivan [39], Pehlivan e Altun [67] e Liebenberg et al. [13].

b) pH da solução

- Massa de resina: 1g
- Volume de solução: 50mL
- pH: 0,5-2
- Tempo de contato: 120min
- Temperatura: 25°C
- Velocidade de agitação: 200rpm

Para o estudo do efeito da variação do pH, 50mL de cada solução monoelementar foram colocados em contato com 1g de resina. O pH inicial da solução foi variado entre 0,5-2. Os valores de pH analisados foram 0,5, 1, 1,5 e 2. Para o ajuste do pH no valor desejado para cada ensaio, utilizou-se H_2SO_4 P.A. ou NaOH 2mol/L. O tempo de contato entre a resina e as soluções foi de 120min.

A escolha dos valores do pH baseou-se na precipitação dos íons metálicos de estudo com a finalidade de evitar a precipitação do íon férrico e a co-precipitação do íon de cobre [7,10,13]. Segundo o diagrama de precipitação sob a forma de hidróxido (Figura 29), o íon férrico precipita em pH próximo de 2.

Figura 29. Diagrama de precipitação de íons metálicos sob a forma de hidróxidos em função da variação do pH em temperatura de 25°C (Adaptado de [7,10]).

c) Avaliação da concentração inicial de Cu^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+}

Para essa etapa, a concentração inicial de cobre, ferro e níquel foi analisada utilizando soluções monoelementares. A concentração de cobre variou entre 70-400ppm, de ferro, 180-18713ppm e de níquel, 75-2434ppm. A seguir, estão apresentadas as condições utilizadas para cada ensaio:

- Massa de resina: 1g
- Volume de solução: 50mL
- pH: 1,5
- Tempo de contato: 120min
- Temperatura: 25°C
- Velocidade de agitação: 200rpm

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.

Dessa forma, 50mL de cada solução monoelementar foram colocados em contato com 1g de resina separadamente. As soluções foram condicionadas em pH 1,5. O tempo de contato entre a resina e as soluções foi de 120min.

Na Tabela 2 estão apresentadas as condições experimentais de cada ensaio utilizando as soluções monoelementares.

Tabela 2. Condições experimentais utilizadas nos ensaios em batelada com soluções monoelementares.

Ensaio	Condições Experimentais		
	pH	Tempo de contato (min)	Concentração do íon metálico (ppm)
Tempo de contato	0,5	30-1440	Conforme determinado na caracterização do licor
pH	0,5-2	120	Conforme determinado na caracterização do licor
Concentração inicial Cu²⁺, Fe³⁺ e Ni²⁺	1,5	120	Cu ²⁺ : 70, 130, 270 e 400
			Fe ³⁺ : 180, 1040 e 18713
			Ni ²⁺ : 75, 860 e 2434

2.2.2.2 ENSAIOS COM SOLUÇÃO MULTIELEMENTAR

A solução sintética multielementar foi preparada de acordo com as concentrações dos íons metálicos identificadas na caracterização do licor. Os parâmetros analisados com a solução multielementar foram o tempo de contato, o pH, a massa de resina e a temperatura.

As condições experimentais utilizadas para os ensaios de tempo de contato e de pH foram as mesmas indicadas no item 2.2.2.1 – Ensaio com soluções monoelementares. Apenas o valor do pH para os ensaios de tempo de contato com solução multielementar foi diferente. O valor era igual a 1,5.

Para os ensaios variando a massa de resina e a temperatura, foram consideradas as seguintes condições:

a) Massa de resina

- Massa de resina: 0,055-7g
- Volume de solução: 50mL
- pH: 1,5
- Tempo de contato: 120min
- Temperatura: 25°C
- Velocidade de agitação: 200rpm

Para esse ensaio, 50mL de solução multielementar foram colocados em contato com diferentes massas de resina. As massas de resina estudadas foram 0,055g, 0,25g, 0,5g, 1g, 2,5g, 4g e 7g. As soluções foram condicionadas em pH 1,5. O tempo de contato entre a resina e as soluções foi de 120min.

b) Temperatura

- Massa de resina: 1g
- Volume de solução: 50mL
- pH: 1,5
- Tempo de contato: 120min
- Temperatura: 25-60°C
- Velocidade de agitação: 200rpm

Para os ensaios de temperatura, 50mL de solução multielementar foram colocados em contato com 1g de resina. As soluções estavam ajustadas em pH 1,5. O tempo de contato entre a resina e as soluções foi de 120min. As temperaturas avaliadas foram 25°C, 35°C, 45°C, 55°C e 60°C. A variação da temperatura entre 25-60°C fundamentou-se no trabalho de Liebenberg et al. [13]. Na Tabela 3, estão apresentadas as condições experimentais de cada ensaio realizado com a solução multielementar.

Tabela 3. Condições experimentais utilizadas nos ensaios em batelada com solução multielementar.

Ensaio	Condições Experimentais			
	pH	Tempo de contato (min)	Temperatura (°C)	Massa de resina (g)
Tempo de contato	1,5	30-1440	25	1
pH	0,5-2	120	25	1
Massa de resina	1,5	120	25	0,055-7
Temperatura	1,5	120	25-60	1

2.2.3 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

Os resultados dos ensaios em batelada da variação da massa de resina foram utilizados para calcular as isotermas de adsorção utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin. Esses modelos foram apresentados no item 1.5.1 Isotermas de adsorção - Revisão da Literatura.

2.2.4 CINÉTICA DE REAÇÃO

Os resultados dos ensaios em batelada de tempo de contato foram empregados no cálculo da cinética de troca iônica utilizando os modelos de pseudoprimeira-ordem, pseudosegunda-ordem e difusão intrapartícula. Esses modelos foram apresentados no item 1.5.2 Cinética de troca iônica - Revisão da Literatura.

2.2.5 ENSAIOS EM COLUNA

2.2.5.1 *CARREGAMENTO*

Os ensaios em coluna foram conduzidos a partir do contato da resina com a solução sintética, utilizando coluna de leito fixo e foram executados em duas etapas. Na primeira etapa, avaliou-se a recuperação do cobre e, na segunda etapa, a recuperação do níquel. Na Figura 30 estão indicadas as etapas envolvidas nos ensaios de coluna com solução multielementar e os parâmetros analisados.

Figura 30. Etapas desenvolvidas nos ensaios em coluna com a solução multielementar e os parâmetros avaliados para a extração dos íons metálicos presentes na solução sintética do níquel limonítico.

Na Figura 31 está apresentado o sistema experimental utilizado durante os ensaios em coluna de leito fixo.

Figura 31. Sistema experimental para os ensaios em coluna de leito fixo. a) Solução sintética, b) Bomba peristáltica, c) Coluna de leito fixo, d) Análise química e e) Banho termostático.

Para os ensaios realizados em coluna, a solução sintética (Figura 31 a) alimentou a coluna de leito fixo (Figura 31 c) por meio de uma bomba peristáltica (Figura 31 b). As amostras foram coletadas no final da coluna para cada intervalo de tempo pré-estabelecido e seguiram para a caracterização por meio do EDX

(Figura 31 d). A temperatura dos experimentos foi controlada por um banho termostático (Figura 31 e).

a) Recuperação do cobre

Na primeira etapa dos ensaios em coluna, os experimentos foram elaborados com a finalidade de recuperar os íons de cobre da solução sintética, a qual foi preparada conforme as concentrações identificadas na caracterização do licor. Com base nos dados dos ensaios em batelada, o pH da solução foi mantido em 1,5. O pH da solução foi ajustado utilizando H_2SO_4 P.A. Foi analisada a influência da vazão de carregamento. As condições estabelecidas para os ensaios de vazão de carregamento estão apresentadas a seguir:

- Altura do leito: 30cm
- Diâmetro da coluna: 1cm
- Volume de leito tratado: 40VL = 940mL
- Vazão de carregamento: 1,5-4,5VL/h
- pH: 1,5
- Temperatura: 25°C

Os ensaios foram desenvolvidos em coluna de leito fixo, de vidro e encamisada com 50cm de altura e 1cm de diâmetro, sendo preenchida com a resina até atingir altura do leito de 30cm (Figura 32). Após o preenchimento da coluna com a resina lavada, a mesma foi condicionada em pH 1,5.

Figura 32. Sistema utilizado durante os ensaios de coluna de leito fixo com solução sintética multielementar.

No processo de carregamento da resina, a solução sintética passou pela coluna de leito fixo em fluxo descendente, com auxílio de uma bomba peristáltica, com a vazão estabelecida para cada experimento. As vazões analisadas foram 1,5VL/h, 2,5VL/h, 3,5VL/h e 4,5VL/h (Figura 32). Dez mililitros de amostra foram coletados na saída da coluna em diferentes intervalos de tempo até atingir 40VL. As amostras foram coletadas a cada 30min até alcançar 3h de ensaio. A partir de 3h, as amostras foram coletadas a cada 60min até o final do experimento. A temperatura foi mantida constante em 25°C por meio do banho termostático.

b) Recuperação do níquel

Após a recuperação do cobre, a etapa seguinte correspondeu à de recuperação do níquel. A solução utilizada foi a solução de saída do ensaio de recuperação do cobre com vazão de carregamento de 1,5VL/h, a qual encontrava-se em pH 1,3. A solução era composta por Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , a qual foi preparada conforme as concentrações

identificadas por meio da caracterização do licor, com exceção da concentração do cobre que era de 9,8ppm. As condições utilizadas para esse ensaio são:

- Altura do leito: 30cm
- Diâmetro da coluna: 1cm
- Volume de leito tratado: 20VL = 470mL
- Vazão de carregamento: 1,5VL/h
- pH: 1,3
- Temperatura: 25°C

O ensaio desenvolveu-se em coluna de leito fixo de vidro, encamisada, com 50cm de altura e 1cm de diâmetro, com altura do leito de 30cm. Após o preenchimento da coluna com a resina lavada, a mesma foi condicionada em pH 1,3.

O carregamento da resina foi realizado por meio da alimentação da coluna de leito fixo pela solução sintética em fluxo descendente. Foi utilizada uma bomba peristáltica com vazão constante de 1,5VL/h. Dez mililitros de amostras foram coletados na saída da coluna em diferentes intervalos de tempo até atingir 20VL. As amostras foram coletadas a cada 30min até alcançar 3h de ensaio. A partir de 3h, as amostras foram coletadas a cada 60min até o fim do experimento. A temperatura foi mantida constante em 25°C por meio do banho termostático.

2.2.5.2 ELUIÇÃO

Na etapa de eluição, os experimentos foram elaborados com a finalidade de obter uma solução concentrada em cobre, conseqüentemente, não foram realizados ensaios de eluição para concentrar o níquel.

Avaliou-se a influência da vazão de eluição, utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1mol/L como eluente. O sistema experimental utilizado para os ensaios de eluição seguiram a configuração apresentada na Figura 31.

Anteriormente à etapa de eluição, a resina foi carregada com a solução sintética multielementar em pH 1,5 com vazão de carregamento de 1,5VL/h.

As condições estabelecidas para os ensaios avaliando as vazões de eluição estão apresentadas a seguir:

- Altura do leito: 30cm
- Diâmetro da coluna: 1cm
- Volume de leito: 6VL = 140mL
- Vazão de eluição: 3 e 10VL/h
- Eluente: H₂SO₄ 1mol/L
- Temperatura: 25°C

O ensaio desenvolveu-se em coluna de leito fixo, de vidro e encamisada de 50cm de altura e 1cm de diâmetro, com altura de leito de 30cm. Após o carregamento da resina com vazão de 1,5VL/h, estudou-se o efeito das vazões de eluição utilizando como eluente H₂SO₄ 1mol/L.

O eluente passou pela coluna de leito fixo em fluxo descendente com auxílio de uma bomba peristáltica, com as vazões de 3VL/h e 10VL/h. Dez mililitros de amostras foram coletados na saída da coluna a cada 7min até atingir 6VL. A temperatura foi mantida constante em 25°C por meio do banho termostático.

A resina foi lavada com água deionizada para retirar impurezas entre as etapas de carregamento e de eluição.

2.2.6 PRECIPITAÇÃO

Após a etapa de eluição, avaliou-se a possibilidade de recuperar os íons da solução concentrada por meio da precipitação.

Optou-se por iniciar o estudo de precipitação do ferro variando o pH da solução entre 2 e 4,5, com intervalos de 0,5. Após o estudo do pH de precipitação do ferro, avaliou-se a precipitação do ferro em pH 3,5 e a precipitação do cobre em pH 5,5.

O carbonato de cálcio (CaCO₃) foi utilizado como agente precipitante. Wang et al. [55] apresentaram vantagens em utilizar CaCO₃ ao invés de MgO. O preço do magnésio limita sua aplicação, além de que os produtos formados pelo CaCO₃ têm maior aplicação na indústria.

O sistema usado durante os ensaios de precipitação está ilustrado na Figura 33.

Figura 33. Sistema experimental para os ensaios de precipitação. a) Béquero contendo solução aquosa colocado sobre uma chapa de agitação magnética com aquecimento, b) Eletrodo medidor de pH, c) Adição de CaCO_3 com pipeta de Pasteur, d) Filtração a vácuo, e) Precipitado e f) Solução remanescente.

Todos os experimentos de precipitação foram conduzidos em um béquer colocado sobre uma chapa de agitação magnética com aquecimento (Figura 33 a). A solução permaneceu em agitação durante todo o ensaio e foi utilizado um volume de 500mL para cada estudo. A solução de trabalho utilizada na etapa de precipitação do Cu^{2+} correspondeu à solução remanescente da etapa de precipitação do Fe^{3+} . A solução básica de CaCO_3 0,02mol/L foi adicionada manualmente com o auxílio de uma pipeta de Pasteur para manter o pH no valor desejado (Figura 33 c). O pH foi monitorado através de um pHmetro (Figura 33 b). Uma vez que o pH foi atingido, cronometrou-se 60min de agitação. A temperatura do sistema permaneceu constante em 85°C. A escolha do tempo de agitação e da temperatura de trabalho foi baseada nos trabalhos de Wang et al. [55] e Aliprandini et al. [132].

Ao final das reações de precipitação, a solução remanescente (Figura 33 f) foi filtrada a vácuo (Figura 33 d) através de um filtro milipore de 20µm e caracterizada quimicamente por EDX. Os precipitados (Figura 33 e) foram lavados com água destilada e secos em estufa por 24h a 60°C. As amostras dos precipitados foram caracterizadas usando o microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS) e difração de raios X (DRX). É válido destacar, que para o estudo do valor do pH de precipitação do Fe^{3+} , foi analisado apenas a concentração de Fe^{3+} remanescente na solução.

Na Tabela 4 estão apresentadas as condições usadas para cada ensaio de precipitação.

Tabela 4. Condições experimentais usadas nos ensaios de precipitação utilizando a solução obtida na etapa de eluição.

Ensaio	Condições Experimentais			
	Tempo de contato (min)	pH	Agente precipitante	Temperatura (°C)
Estudo do valor do pH de precipitação do Fe^{3+}	60	2-4,5	CaCO_3 0,02mol/L	85
Precipitação do Fe^{3+}	60	3,5	CaCO_3 0,02mol/L	85
Precipitação do Cu^{2+}	60	5,5	CaCO_3 0,02mol/L	85

2.2.7 ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DA RESINA

Os ensaios de adsorção e dessorção foram realizados para verificar a possibilidade de reutilização da resina durante 5 ciclos. Considera-se um ciclo, o processo envolvendo adsorção, seguido de dessorção.

Os experimentos foram realizados em batelada e conduzidos a partir do contato da resina com a solução sintética utilizando agitador horizontal tipo *shaker*. O sistema experimental utilizado para os ensaios de adsorção-dessorção seguiram a configuração apresentada na Figura 28 e com base nos trabalhos desenvolvidos por Liu et al. [38], Mthombeni et al. [96], Wołowicz e Hubicki [98] e Anirudhan e Suchithra [127].

Para a etapa de adsorção, foram utilizadas duas soluções diferentes. A primeira solução era monoelementar contendo Cu^{2+} na concentração de 146,9ppm. A segunda solução era multielementar, a qual foi preparada de acordo com as concentrações dos íons metálicos identificadas na caracterização do licor. Ambas as soluções estavam ajustadas em pH 1,5.

Duas soluções foram utilizadas (mono e multielementar), com propósito de comparar o desempenho da resina na etapa de adsorção e o do ácido sulfúrico em dessorver o cobre em diferentes condições experimentais. A concentração do ácido foi de 1mol/L [13,43].

As condições estabelecidas para cada etapa estão apresentadas a seguir:

a) Adsorção

- Massa de resina: 1g
- Volume de solução: 50mL
- pH: 1,5
- Tempo de contato: 120min
- Temperatura: 25°C
- Velocidade de agitação: 200rpm

Para os ensaios de adsorção com solução monoelementar e solução multielementar, 50mL de solução foram colocados em contato com 1g de resina. As soluções estavam condicionadas em pH 1,5. O tempo de contato entre a resina e as soluções foi de 120min.

b) Dessorção

- Massa de resina: 1g
- Volume de solução: 50mL
- Eluente: H_2SO_4 1mol/L
- Tempo de contato: 120min
- Temperatura: 25°C
- Velocidade de agitação: 200rpm

Para os ensaios de dessorção, 50mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1mol/L foram colocados em contato com 1g de resina utilizada na etapa de adsorção. Após o contato com o eluente, os íons metálicos devem se deslocar para a solução aquosa. O tempo de contato entre a resina e as soluções foi de 120min.

Ao final de cada ciclo (adsorção-dessorção), a resina foi lavada com água deionizada e depois empregada novamente no processo. Além disso, as resinas foram caracterizadas usando MEV/EDS.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO LICOR

Por meio da caracterização do EDX, os íons metálicos provenientes do licor de lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel puderam ser identificados e quantificados. A concentração de cada íon metálico está exposta na Tabela 5.

Tabela 5. Composição do licor de lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel.

Íon Metálico	Concentração (ppm)
Al^{3+}	4.101,5
Co^{2+}	78,1
Cr^{3+}	195,2
Cu^{2+}	146,9
Fe^{3+}	18.713,5
Mg^{2+}	7.774,5
Mn^{2+}	397,2
Ni^{2+}	2.434,2
Zn^{2+}	36,7

O Fe^{3+} é o íon metálico mais concentrado na solução. A sua concentração é 127 vezes maior do que a concentração do Cu^{2+} e 7 vezes maior do que a concentração do Ni^{2+} . Verificou-se que o pH do licor original era igual a 0,5.

3.2 ENSAIOS EM BATELADA COM SOLUÇÕES MONOELEMENTARES

3.2.1 TEMPO DE CONTATO

Segundo Alyüz e Veli [41,133], o tempo de contato pode ser considerado um parâmetro de dependência para a remoção dos íons metálicos, uma vez que é capaz de afetar a eficiência da adsorção do íon metálico pela resina. O tempo de contato foi avaliado a fim de conhecer o comportamento dos íons metálicos

ao longo da variação do tempo. As soluções monoelementares foram ajustadas em pH 0,5, tal valor corresponde ao pH do licor original obtido na caracterização.

A adsorção dos íons metálicos pela resina em relação ao tempo de contato está exposta na Figura 34.

Figura 34. Efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção dos íons metálicos a partir de soluções monoelementares. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; pH 0,5; 25°C.

Analisando a Figura 34, observou-se que apenas o Cu^{2+} foi adsorvido pela resina. Os demais íons Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , não foram adsorvidos.

Como pode ser observado na Figura 34, o cobre foi adsorvido ao longo de todo o experimento. A remoção do cobre aumentou entre 30 e 120min e pode ter ocorrido devido a um maior número de sítios de troca da resina disponíveis para a sua adsorção [89,93]. O equilíbrio da reação foi atingido em 120min e a capacidade de adsorção correspondente foi de 2,7mg de cobre/g de resina. Isso significa que, durante o intervalo entre 30 e 120min, os sítios da resina foram sendo ocupados, até que, a partir de 120min, não havia mais sítios disponíveis para que mais íons de cobre fossem adsorvidos. Sendo assim, após o equilíbrio, pode-se dizer que os sítios ativos da resina haviam sido saturados [89].

As porcentagens adsorvidas dos íons metálicos foram calculadas e os resultados estão apresentadas na Figura 35.

Figura 35. Porcentagem adsorvida dos íons metálicos em função do tempo de contato utilizando soluções monoelementares. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; pH 0,5; 25°C.

Observando a Figura 35, avaliou-se que a saturação da resina pelo íon de cobre aconteceu em 120min correspondendo à 38,8% de extração. Os demais tempos de contato analisados, tais como, 240min, 420min, 1260min e 1440min, apresentaram efeito irrelevante sobre a porcentagem de remoção do cobre, bem como dos demais íons.

Edebali e Pehlivan [75] investigaram o efeito do tempo de contato na adsorção do cobre pela resina quelante Dowex XUS43578 (grupo funcional: bis-PA). Os autores observaram que o equilíbrio foi atingido em 80min. A razão do equilíbrio ter sido alcançado em um tempo menor pelos autores, pode estar associada ao tipo do grupo funcional. O grupo funcional bis-PA (Dowex XUS43578) possui três nitrogênios, já o grupo funcional HPPA (Dowex XUS43605), possui dois nitrogênios e um oxigênio. Segundo Wołowicz e Hubicki [98], o cobre apresenta maior afinidade de adsorção por resinas quelantes com grupo funcional composto por apenas átomos de nitrogênio, justificando a discrepância encontrada entre os resultados desse trabalho com o da literatura. Além disso, outras condições experimentais, tais como, concentração do cobre e pH, foram utilizadas durante o estudo de Edebali e Pehlivan [75], as quais interferiram no resultado.

A partir dos resultados, definiu-se que os demais ensaios em batelada com solução mono e multielementar utilizariam 120min como tempo de contato.

3.2.2 pH DA SOLUÇÃO

Segundo Diniz et al. [134], é necessário conhecer o impacto da variação do pH durante os processos de recuperação dos íons metálicos. Assim, foram feitos ensaios variando o pH entre 0,5–2. O tempo de contato escolhido foi de 120min, o qual corresponde ao tempo de equilíbrio de adsorção do cobre, conforme avaliado no item 3.2.1. Os resultados apresentados na Figura 36 e na Figura 37 expressam a capacidade de adsorção da resina e a porcentagem de cada íon metálico adsorvido, respectivamente.

Figura 36. Efeito do pH na capacidade de adsorção dos íons metálicos a partir de soluções monoelementares. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; 120min; 25°C.

Na Figura 36, tem-se as capacidades de troca de cada íon metálico. Para pH 0,5, apenas o cobre foi adsorvido pela resina. Os demais íons metálicos não foram adsorvidos. Além desses íons metálicos apresentarem menor afinidade com a resina em relação ao cobre, o pH da solução pode ter influenciado nesse resultado, uma vez que as soluções se encontravam em pH 0,5.

Para os demais valores de pH (1, 1,5 e 2), além do cobre, o ferro e o níquel foram adsorvidos. Em pH 2, também houve adsorção de cobalto e cromo, o que não foi observado nos outros valores de pH.

A capacidade de adsorção do cobre oscilou de 2,7mg de cobre/g de resina em pH 0,5, para 7,6mg de cobre/g de resina em pH 2. Assim como o cobre, o ferro e o níquel alcançaram a máxima capacidade de adsorção para pH 2, sendo encontrados os valores de 49,1mg de ferro/g de resina e 20,2mg de níquel/g de resina. O alumínio, o magnésio, o manganês e o zinco não foram adsorvidos pela resina para nenhum valor de pH avaliado. O cobalto e o cromo só foram adsorvidos em pH 2, com capacidades de troca de 0,2mg de cobalto/g de resina e 0,4mg de cromo/g de resina, respectivamente.

Na Figura 37, é possível verificar que a porcentagem adsorvida de cobre pela resina foi de 100% para os valores de pH 1,5 e 2. Os valores encontrados indicam que a resina Dowex XUS43605 possui maior seletividade pelo cobre frente aos demais íons metálicos para os valores de pH entre 0,5-2.

O pH 2 apresentou as maiores porcentagens de adsorção para os íons metálicos adsorvidos, sendo 25,9% Ni^{2+} , 11,4% Cr^{3+} , 6,6% Fe^{3+} e 5,5% Co^{2+} .

Figura 37. Porcentagem adsorvida dos íons metálicos em função da variação do pH utilizando soluções monoelementares. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; 120min; 25°C.

Verificando a capacidade de adsorção e a porcentagem adsorvida dos íons metálicos para cada valor de pH, destacam-se os resultados encontrados

em pH 1,5. Para esse valor o cobre foi 100% adsorvido, enquanto que o ferro e o níquel foram menos extraídos, comparando com os valores encontrados para pH igual a 2. Além disso, em pH 1,5 não foi identificado a adsorção do cobalto e do cromo pela resina.

Com a finalidade de recuperar o cobre nas etapas subsequentes, definiu-se que o pH de trabalho seria de 1,5. Para esse pH, a resina possui maior afinidade com o cobre e menor com os demais íons metálicos presentes na solução.

Ao avaliar a porcentagem extraída dos íons metálicos, constatou-se que o aumento da porcentagem ocorreu com o aumento do pH. Tal situação está relacionada com a carga do grupo funcional da resina, que tende a ficar mais eletronegativa à medida que o pH aumenta, proporcionando maior atração eletrostática entre os cátions metálicos e a resina [86]. Assim, era esperado que a extração dos íons metálicos aumentasse quando o pH da solução variou de 0,5 para 2.

Além disso em pH 2, o cobre foi 100% adsorvido e em pH 0,5, 38,8%. Esse resultado está associado ao aumento da concentração de H^+ conforme a solução se torna mais ácida. Os íons H^+ competem com os íons metálicos pelos sítios de adsorção, reduzindo a capacidade de troca da resina [93].

Verificou, também, que o cobre foi único íon metálico a ser extraído em pH 0,5. De acordo com Wolowicz e Hubicki [98], o cobre possui afinidade de adsorção por resinas quelantes com grupo funcional composto por átomos de nitrogênio. Vale destacar que o grupo funcional da resina Dowex XUS43605, HPPA, possui dois átomos de nitrogênio doadores de elétrons. Além disso, o Cu^{2+} tem o orbital 3d incompleto na configuração eletrônica e se comporta como um ácido de Lewis. Dessa forma, o Cu^{2+} é capaz de formar quelatos com uma base doadora de pares de elétrons (base de Lewis) e ser adsorvido pela resina mesmo em situações em que a solução esteja condicionada em pH 0,5 [98].

3.2.3 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE Cu^{2+} , Fe^{3+} E Ni^{2+} NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA RESINA

A próxima avaliação foi a influência da concentração inicial de Cu^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} na capacidade de adsorção da resina. A escolha desses três íons metálicos está baseada nos resultados dos ensaios de variação do pH, uma vez que para o pH de trabalho (1,5), apenas o cobre, o ferro e o níquel foram adsorvidos.

A capacidade de adsorção e a porcentagem adsorvida de cada íon metálico estão apresentadas na Figura 38 e na Figura 39. As concentrações estudadas para Cu^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} seguiram conforme exposto na Tabela 2.

Figura 38. 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 38, 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 3,4mg de cobre/g de resina. Já com o aumento da concentração inicial para 400ppm, a capacidade de troca encontrada foi 13,6mg 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 36,2mg 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 39.

Figura 39. Porcentagem adsorvida dos íons metálicos em função da variação da concentração inicial a) Cu²⁺, b) Fe³⁺ e c) Ni²⁺. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; pH 1,5; 120min; 25°C.

Na Figura 39 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, 69,5%. Comportamento similar foi retratado por Veli e Alyüz [41], 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, 11,8% do íon metálico foi adsorvido.

O ferro foi 5,5% adsorvido quando a concentração inicial era 180ppm, já para 1040ppm, 21,8% do ferro foi adsorvido. Para a maior concentração avaliada (18713ppm), 4,6%. 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 [41]. 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 (36,2mg 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+} .

3.3 ENSAIOS EM BATELADA COM SOLUÇÃO MULTIELEMENTAR

Após os ensaios em batelada utilizando soluções monoelementares, verificou-se que a resina apresentou maior afinidade com o cobre do que com os demais íons metálicos. Portanto, nesta etapa, foram feitos ensaios em batelada para analisar a afinidade da resina e o comportamento dos íons metálicos quando todos estiverem presentes em uma solução multielementar.

3.3.1 pH DA SOLUÇÃO

Novamente foram feitos ensaios variando o pH da solução, entretanto, com o propósito de analisar a afinidade da resina com o cobre quando a solução de estudo for multielementar. Os ensaios visando analisar o efeito do pH na solução multielementar foram executados em batelada, variando o pH em 0,5, 1, 1,5 e 2. A solução foi ajustada em até pH 2, a fim de evitar a precipitação do íon férrico e também a co-precipitação de outros íons, como o cobre [7,10,13].

O pH da solução é um dos parâmetros capazes de controlar e impactar o processo de adsorção da resina, afetando a carga superficial do adsorvente. A mudança do pH é responsável pela formação de quelatos específicos entre os agentes quelantes e os íons metálicos [15,86]. Estudou-se o efeito da variação do pH na capacidade de quelação da resina com os íons disponíveis na solução. Os resultados encontrados estão na Figura 40 e na Figura 41. Destaca-se que o tempo de contato de 120min foi estabelecido através do ensaio em batelada com soluções monoelementares (Figura 34).

Figura 40. Efeito do pH na capacidade de adsorção dos íons metálicos a partir de solução multielementar. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; 120min; 25°C.

Figura 41. Porcentagem adsorvida dos íons metálicos em função da variação do pH utilizando solução multielementar. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; 120min; 25°C.

Observando a Figura 40 e a Figura 41, o alumínio, cobalto, cromo, magnésio, manganês e zinco não foram extraídos pela resina, sendo adsorvidos apenas o cobre, ferro e níquel.

Avaliando o comportamento dos íons metálicos adsorvidos pela resina, notou-se que a porcentagem de extração aumentou gradativamente com o aumento do pH. Esse resultado é condizente com o proposto pela literatura. Segundo Bhatt e Shah [86], a capacidade de sorção da resina quelante é dependente do valor do pH. Assim, aumenta do pH, aumenta a capacidade de adsorção.

Após a análise dos resultados obtidos, verificou-se que a adsorção do cobre, ferro e níquel foi favorecida pelo aumento do pH, o qual alterou o caráter negativo da resina, proporcionando maior atração eletrostática entre os íons metálicos carregados positivamente [86]. Da mesma forma, quando o pH diminui existem mais H^+ disponíveis na solução, os quais competem com os íons metálicos para se fixarem na superfície do adsorvente [71].

Os resultados encontrados para o níquel e para o ferro indicam que esses íons metálicos não foram adsorvidos em pH 0,5. A capacidade de adsorção do níquel variou entre 6,6-7,7mg de níquel/g de resina, conforme a mudança do pH de 1 para 2. A porcentagem máxima extraída do Ni^{2+} ocorreu para pH 2,

correspondendo a 7,3%. Para o Fe^{3+} , a adsorção foi a maior entre os íons metálicos estudados, considerando a massa adsorvida pela resina. A capacidade de troca do Fe^{3+} foi de 38,2mg de ferro/g de resina em pH 2.

Para pH 0,5, somente o cobre foi adsorvido. Tal comportamento foi discutido e justificado no item 3.2.2, durante o desenvolvimento dos ensaios em batelada utilizando soluções monoelementares. Tanto para os ensaios com solução monoelementar quanto multielementar, o valor da capacidade de adsorção do cobre em pH 0,5 foi de 2,7mg de cobre/g de resina correspondendo a, aproximadamente, 40% de extração. Com a variação do pH para 2, a capacidade de troca e a porcentagem foram de 6,1mg de cobre/g de resina e 83,6%, respectivamente. O aumento do pH possibilitou a desprotonação do grupo funcional da resina. Dessa forma, mais sítios da resina estavam disponíveis e, conseqüentemente, ocorreu maior adsorção dos íons metálicos presentes em solução [71,90,135].

Mesmo observando que o aumento do pH promoveu o aumento da extração dos íons metálicos pela resina, optou-se para as próximas etapas, que o pH da solução multielementar fosse ajustado em 1,5. Notou-se que a solução ajustada em pH 2 apresentou a formação de precipitado posteriormente aos ensaios. O procedimento do estudo foi o mesmo para todas as soluções com valores distintos de pH (0,5, 1 e 1,5). Ao final do tempo de agitação, a solução remanescente foi filtrada e imediatamente analisada. Contudo, a solução ao ser armazenada e mantida em repouso, apresentou a formação de precipitado. Não foram feitas análises do precipitado, mas de acordo com o diagrama de precipitação indicado na Figura 29 item 2.2.2.1 – Materiais e Métodos, há possibilidade do precipitado ser composto de Fe^{3+} e ter formado as espécies Fe_2O_3 ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Uma vez que o diagrama relaciona o log da concentração do íon metálico com o pH, o log correspondente à concentração do ferro é de -0,48, o que condiz com um valor de pH menor do que 2.

Dessa forma, para as etapas subsequentes, definiu-se que a solução multielementar seria ajustada em pH 1,5. Tal valor já havia sido determinado nos ensaios em batelada utilizando soluções monoelementares. Para esse valor (pH 1,5), evita-se que haja o comprometimento da resina, caso ocorra precipitação do ferro sobre a superfície do polímero, bem como a perda de cobre por co-precipitação.

Vale destacar que os íons metálicos adsorvidos nos ensaios com solução multielementar sob o efeito da variação do pH foram os mesmos adsorvidos no estudo utilizando solução monoelementar, conforme apresentado no item 3.2.2. Exceção para o cromo e o cobalto, os quais foram adsorvidos apenas em soluções monoelementares. Notou-se que o cobre permaneceu sendo o íon metálico que sofreu maior extração, seguido do níquel e ferro, estando de acordo com a ordem de seletividade da resina: $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$ para $\text{pH} < 2$ [83].

3.3.2 TEMPO DE CONTATO

A relação entre o tempo de contato e a capacidade de adsorção dos íons metálicos presentes na solução multielementar foi avaliada a fim de examinar o tempo necessário para obter o equilíbrio das reações. Variou-se o tempo de contato entre 30min e 1440min. A solução foi condicionada em pH 1,5, por corresponder ao valor do pH definido durante os ensaios da variação do pH com soluções mono e multielementar.

A adsorção dos íons metálicos pela resina em relação ao tempo de contato está exposta na Figura 42.

Figura 42. Efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção dos íons metálicos a partir de solução multielementar. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; pH 1,5; 25°C.

A partir dos resultados encontrados, verificou-se que, durante a avaliação do tempo de contato, apenas o cobre, o ferro e o níquel foram adsorvidos para os 1440min de ensaio. Os demais íons (Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+}) não foram adsorvidos pela resina.

De acordo com os resultados obtidos para o Cu^{2+} , a concentração do cobre em solução diminuiu entre 30 e 120min de agitação, indicando que a resina é capaz de adsorver o cobre para as condições experimentais avaliadas. Consequentemente, a capacidade de adsorção aumentou de 4,4 para 5,6mg de cobre/g de resina. A partir de 240min de contato, a adsorção do cobre pela resina atingiu o equilíbrio e a capacidade de adsorção foi praticamente a mesma encontrada para os demais tempos de contato (420min, 1260min e 1440min), correspondendo a 6,1mg de cobre/g de resina.

A capacidade de adsorção da resina para o ferro e para o níquel aumentou progressivamente com o aumento do tempo de contato. Os menores valores encontrados correspondem ao menor tempo de agitação avaliado. Assim, para 30min de reação, a capacidade de adsorção foi de 29mg de ferro/g de resina e 5mg de níquel/g de resina. Para o tempo de contato máximo estudado (1440min), 46mg de ferro e 12,1mg de níquel foram adsorvidos por 1g de resina.

Na Figura 43, está expressa a relação entre o tempo de contato e a porcentagem adsorvida dos íons metálicos.

Figura 43. Porcentagem adsorvida dos íons metálicos durante o tempo de contato utilizando solução multielementar. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; pH 1,5; 25°C.

Observando a Figura 43, o aumento do tempo de contato também resultou no incremento das porcentagens dos íons metálicos adsorvidos. Analisando o perfil das curvas apresentadas na Figura 43, com destaque para a curva do cobre, é possível identificar um comportamento cinético em dois estágios durante a adsorção do íon metálico, sendo o primeiro mais rápido com relação ao segundo [136,137].

O primeiro estágio é dado pela extração ocorrida nos tempos de 30, 60 e 120min, no qual as porcentagens aumentam em maior velocidade com relação ao segundo estágio. Após 120min, a mudança na porcentagem de adsorção ocorre menor velocidade do que o primeiro estágio, até que o equilíbrio seja atingido em 240min. Vale ressaltar que a identificação dos estágios foi reportada por outros autores na literatura considerando apenas o comportamento visual da curva da capacidade de adsorção *versus* tempo de contato [84,136,137].

Dessa forma, logo nos primeiros 30min de reação, 57,3% de cobre foi adsorvido. Para o intervalo entre 60min e 120min, a extração do cobre foi de 70,3% para 72,8%. E no equilíbrio (240min), o valor da extração foi de 78,6%.

Após 240min, a porcentagem de extração não aumentou com o aumento do tempo de contato, fato que pode estar relacionada com a saturação da resina [12,73]. Esse comportamento tem sido relatado por diversos autores

durante os estudos envolvendo adsorção entre diferentes íons metálicos e adsorventes [12,15,84,136,137].

Os autores Gode e Pehlivan [89] sugeriram que as curvas de porcentagem de íon metálico adsorvido *versus* tempo possuem um perfil que traduz uma possível saturação e cobertura da monocamada da resina pelos íons metálicos.

As porcentagens de extração do Ni^{2+} para os tempos de contato de 30min e 1440min foram 3,8% e 9,3%, respectivamente. Apesar do Fe^{3+} ter sido o íon metálico com maior massa adsorvida (46mg de ferro/g de resina), a sua porcentagem durante o experimento não ultrapassou 5%.

Dessa forma, determinou-se que o intervalo de tempo de contato estudado foi suficiente para que o íon metálico de interesse (Cu^{2+}) atingisse o equilíbrio. Verificou-se também que mesmo com o aumento do tempo de contato, o Fe^{3+} e o Ni^{2+} foram adsorvidos em menos de 10% e que os demais íons metálicos presentes na solução (Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+}) não foram extraídos pela resina. As condições experimentais estabelecidas sugerem que a resina apresentou maior afinidade pelo cobre mesmo estando 127 vezes menos concentrado do que o ferro e 16 vezes menos concentrado do que o níquel. Além disso, o cobre pôde ser extraído estando na presença dos demais íons metálicos que compõem a solução multielementar.

3.3.3 MASSA DE RESINA

Em todas as etapas anteriores, a massa de resina utilizada foi de 1g. Com o intuito de conhecer a influência da massa de resina em contato com uma solução de concentração fixa dos íons metálicos, avaliaram-se diferentes massas. As massas de resina estudadas foram 0,055g, 0,25g, 0,5g, 1g, 2,5g, 4g e 7g, com tempo de contato de 120min e a solução ajustada em pH 1,5.

O efeito da massa de resina na adsorção dos íons metálicos pela resina quelante Dowex XUS43605 está apresentado na Figura 44 e na Figura 45.

Figura 44. Efeito da massa de resina na capacidade de adsorção dos íons metálicos a partir de solução multielementar. Condições experimentais: 50mL de solução; pH 1,5; 120min; 25°C.

Figura 45. Porcentagem adsorvida dos íons metálicos em função da massa de resina utilizando solução multielementar. Condições experimentais: 50mL de solução; pH 1,5; 120min; 25°C.

O alumínio, o magnésio, o manganês e o zinco não foram adsorvidos, mesmo com o incremento da massa de resina, comprovando mais uma vez que esses íons metálicos não possuem afinidade com a resina quelante Dowex XUS43605.

Analizando o cobalto e o cromo, esses íons metálicos foram adsorvidos apenas para as massas de resina 2,5g, 4g e 7g, ou seja, quando a massa de resina foi maior do que 1g.

A adsorção tanto do cobalto quanto do cromo pode ser justificada mais pelo fato do aumento da massa de resina em contato com a solução multielementar, do que pela afinidade da resina com esses íons metálicos. O aumento da massa de resina proporcionou maior área de superfície em contato com os íons metálicos da solução e mais locais disponíveis para que ocorresse a adsorção, inclusive do cobalto e do cromo [89,138]. Sendo assim, nos ensaios realizados anteriormente, não foi verificada a extração do cobalto e do cromo devido à massa de resina ter sido 1g.

A capacidade de troca para o cobalto e o cromo permaneceu constante mesmo com a variação da massa de resina. Identificou-se valor igual para Co^{2+} e Cr^{3+} estando próximo à 0,1 mg de íon metálico/g de resina. Em contrapartida, as porcentagens de adsorção foram diferentes. O cromo foi extraído em 4% para as massas de resina 2,5g, 4g e 7g. Já o cobalto, a porcentagem aumentou de 4% para 8,2%, quando a massa de resina variou entre 2,5-7g.

O Fe^{3+} só foi adsorvido para massa igual ou maior do que 1g. É possível que, para massas menores do que 1g, os íons de cobre ocuparam todos os sítios disponíveis da resina. Verificou-se que o cobre foi o único íon metálico a ser adsorvido nessas condições, devido à sua afinidade com a resina ser maior frente aos demais íons metálicos.

Ao longo de todo o experimento, notou-se que o Fe^{3+} apresentou o maior valor para a capacidade de adsorção. Isso significa que esse íon metálico foi adsorvido em maior quantidade de massa pela resina, o que está relacionado com a sua concentração. O ferro possui uma concentração (18713,5ppm) 127 vezes maior do que a do cobre (146,9ppm). Para massa de resina igual a 2,5g, a capacidade de adsorção do Fe^{3+} foi 34,5mg de ferro/g de resina, correspondente a 10,1% de extração. Já para massa de resina igual a 7g, a capacidade de adsorção calculada foi de 33,2mg de ferro/g de resina, sendo 27% extraído da solução.

Do mesmo modo que o Fe^{3+} , o Ni^{2+} não foi adsorvido para as massas de resina menores do que 1g. No entanto, quando a massa de resina variou de 1g

para 7g, a extração do níquel em porcentagem aumentou de 5,5% para 43%. Já a sua capacidade de adsorção oscilou entre 7-10mg de níquel/g de resina.

A porcentagem de cobre extraída da solução aumentou à medida que a massa de resina variou de 0,055g para 7g. Assim, para a massa de resina igual a 0,055g, 7,9% de cobre foi adsorvido. Para 7g, 96,6% de Cu^{2+} foi adsorvido. Esse fato pode ser justificado da seguinte forma. O aumento da massa de resina acarretou no aumento de sítios de adsorção disponíveis, favorecendo a capacidade de remoção [39].

Entretanto, o aumento da dosagem de resina resultou na diminuição da capacidade de adsorção até que o equilíbrio fosse alcançado [139]. O motivo pelo qual a capacidade de adsorção diminuiu pode estar relacionado ao fato de que nem todos os sítios da resina foram saturados, permanecendo disponíveis [89–91,115]. Isso significa que a insaturação da resina está relacionada com a maior quantidade de sítios de adsorção disponíveis devido ao aumento da massa de resina no sistema, enquanto a quantidade dos íons metálicos em solução foi a mesma para todas as massas de resina avaliadas.

Dessa forma, ao manter a concentração dos íons metálicos e o volume de solução e aumentando a massa de resina, mais sítios ativos estavam disponíveis para a adsorção de uma mesma quantidade de íons metálicos. Como resultado, os grãos de resina não foram saturados, e conseqüentemente, devido à maior disposição de resina no sistema, cada unidade de resina adsorveu menores quantidades de cátions.

A Tabela 6 apresenta os dados encontrados para as massas de resina estudadas e as capacidades de adsorção experimentais para o cobre, comprovando por meio dos valores calculados que, com o aumento da massa de resina, houve a diminuição da capacidade de adsorção.

Tabela 6. Capacidades de adsorção calculadas para o Cu^{2+} em função da massa de resina utilizando 0,055-7g de resina, 50mL de solução em pH 1,5, com tempo de agitação de 120min e temperatura de 25°C.

Massa de resina (g)	q_e (mg de Cu^{2+}/g de resina)
0,055	10,9
0,25	10,3
0,5	7,4

<i>(Cont. Tabela 6)</i>	
1	5,6
2,5	2,8
4	1,8
7	1,1

A mesma situação foi verificada por Veli e Alyüz [41] durante os ensaios de adsorção do cobre usando argila natural. Os autores concluíram que, quando houve aumento da dosagem de argila de 0,1g para 0,9g, o cobre foi 100% extraído, porém, a capacidade de adsorção diminuiu de 40mg de cobre/g de resina para 10,8mg de cobre/g de resina.

Ao final da interpretação dos resultados obtidos para a variação da massa de resina, pode-se concluir que a massa de 1g empregada nos experimentos antecedentes pôde recuperar Cu^{2+} da solução sintética. Para as massas menores do que 1g, a porcentagem de remoção do cobre atingiu apenas 50%. Para as massas maiores do que 1g, a porcentagem de adsorção do Fe^{3+} e do Ni^{2+} aumentou, além de haver a adsorção do cromo e do cobalto.

Portanto, 1g de resina é considerado como uma dosagem suficiente para recuperar o cobre da solução em escala laboratorial. A porcentagem de extração de Cu^{2+} aumentou 40% ao comparar o valor encontrado para 0,5g e 1g, ou seja, para 0,5g de resina houve 50% de remoção de Cu^{2+} , já para 1g, 70%. A massa de resina igual a 1g ainda pode ser considerada a melhor opção, mesmo havendo adsorção de Fe^{3+} e Ni^{2+} , visto que apenas 3% Fe^{3+} e 5,5% Ni^{2+} foram adsorvidos.

3.3.4 TEMPERATURA

Nesta etapa, foi avaliado o efeito da temperatura na recuperação dos íons metálicos presentes na solução multielementar pela resina quelante (Figura 46 e Figura 47). O tempo de contato utilizado nesse experimento foi de 120min e a solução condicionada em pH 1,5.

Figura 46. Efeito da temperatura na capacidade de adsorção dos íons metálicos a partir de solução multielementar. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; pH 1,5; 120min.

Figura 47. Porcentagem adsorvida dos íons metálicos em função da temperatura utilizando solução multielementar. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; pH 1,5; 120min.

De acordo com Ceglowski e Schroeder [71], o calor de adsorção pode revelar informações à respeito da natureza da superfície do adsorvente. Por essa razão, foram realizados ensaios variando a temperatura e os valores analisados foram 25°C, 35°C, 45°C, 55°C e 60°C.

Os resultados mostraram que, dos íons metálicos presentes na solução sintética multielementar (Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}), apenas três foram adsorvidos, sendo o cobre, o ferro e o níquel.

Tanto o Fe^{3+} quanto o Ni^{2+} tiveram suas capacidades de adsorção osciladas para as temperaturas investigadas. Para o Fe^{3+} , a capacidade de adsorção variou entre 21-30mg de ferro/g de resina. Já para o níquel, os valores encontrados compreenderam o intervalo 7-9mg de níquel/g de resina. Ao analisar a porcentagem de adsorção, 3% Fe^{3+} e 8% Ni^{2+} foram adsorvidos.

Analisando o comportamento do cobre por meio da Figura 46 e da Figura 47, observou-se que quando a temperatura aumentou, a porcentagem do cobre sofreu pouca variação. Foram adsorvidos 5,8mg de cobre para 1g de resina, correspondendo a 75,7% de cobre extraído da solução.

A partir das análises dos resultados, pode-se determinar que o incremento na temperatura não alterou a adsorção dos íons metálicos pela resina. Dessa forma, torna-se irrelevante o cálculo da variação de energia livre de Gibbs, entalpia e entropia. Determinou-se que a temperatura de trabalho esteja entre 25-35°C.

Há casos em que a temperatura influencia na adsorção dos íons metálicos. O incremento da temperatura do sistema de troca iônica pode ser responsável tanto pela diminuição da adsorção quanto pelo aumento. Essas duas situações distintas foram discutidas no item 1.5.3 – Revisão da Literatura e exemplificadas com os trabalhos de Gode e Pehlivan [39] e Gando-Ferreira et al. [92].

3.4 MODELAGEM PARA OS VALORES DE COBRE

Durante o desenvolvimento de trabalhos envolvendo resinas de troca iônica, se faz necessário investigar não somente parâmetros como os discutidos anteriormente, mas também conhecer os modelos cinético e isotermas de adsorção que descrevam os dados encontrados experimentalmente.

Os modelos de isotermas e de cinética apresentados nos itens 1.5.1 e 1.5.2 – Revisão da Literatura do presente trabalho foram estudados com a

finalidade de explorar qual método melhor descreve os dados encontrados experimentalmente.

Conforme observado nos resultados obtidos para os ensaios de tempo de contato e massas de resina, utilizando solução multielementar, o cobre foi o íon metálico adsorvido pela resina que atingiu o equilíbrio durante os experimentos.

Os resultados dos ensaios em batelada da variação da massa de resina foram utilizados para calcular as isotermas de adsorção utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin. Já os resultados dos ensaios em batelada de tempo de contato foram empregados no cálculo da cinética de troca iônica utilizando os modelos de pseudoprimeira-ordem, pseudosegunda-ordem e difusão intrapartícula.

3.4.1 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

Os dados de equilíbrio, os quais são conhecidos como isotermas de adsorção, fornecem informações como a capacidade de adsorção de um determinado adsorvente, podendo ser aplicado para projetar sistemas de adsorção [103].

Para o cálculo das isotermas de adsorção, o único parâmetro que variou foi a massa de resina. A concentração de cobre na solução e a temperatura do sistema permaneceram constantes. Os valores obtidos através dos ensaios variando a massa de resina foram aplicados para o cálculo das isotermas de equilíbrio através dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Por meio do modelo de isoterma de Langmuir e relacionando $1/q_e$ versus $1/C_e$ (Figura 48), a constante de Langmuir (K_a) e a capacidade de adsorção da monocamada saturada de Langmuir (q_m) foram determinadas a partir da inclinação e intersecção da reta (Tabela 7).

Figura 48. Isoterma de adsorção de Langmuir para a adsorção do cobre pela resina Dowex XUS43605. Condições experimentais: 0,055-7g de resina; 50mL de solução; pH 1,5; 120min; 25°C.

O modelo de isoterma de Freundlich também foi utilizado e os parâmetros K_f (constante de Freundlich) e n (fator de heterogeneidade) (Tabela 7) foram calculados a partir da relação entre $\log q_e$ e $\log C_e$ (Figura 49) por meio da intersecção e inclinação da reta.

Figura 49. Isoterma de adsorção de Freundlich para a adsorção do cobre pela resina Dowex XUS43605. Condições experimentais: 0,055-7g de resina; 50mL de solução; pH 1,5; 120min; 25°C.

O último modelo utilizado para o cálculo das isotermas foi o modelo de Temkin. Calculou-se o parâmetro A , sendo a constante de ligação de equilíbrio correspondente à máxima ligação, e o parâmetro B , o qual relaciona o calor de adsorção (Tabela 7). A e B foram definidos através da relação de q_e versus $\ln C_e$, a partir da intersecção e inclinação da reta (Figura 50).

Figura 50. Isotherma de adsorção de Temkin para a adsorção do cobre pela resina Dowex XUS43605. Condições experimentais: 0,055-7g de resina; 50mL de solução; pH 1,5; 120min; 25°C.

Tabela 7. Parâmetros isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Temkin para a troca iônica do cobre pela resina Dowex XUS43605 utilizando 0,055-7g de resina, 50mL de solução em pH 1,5, com tempo de agitação de 120min e temperatura de 25°C.

Equações	Parâmetros	Cu^{2+}
Langmuir	k_a (L/mg)	0,01
	q_m (mg/g)	14,9
	R^2	0,9897
Freundlich	k_f (mg/g)(L/mg) $^{1/n}$	0,3
	$1/n$	0,7
	R^2	0,9892
Temkin	A (L/mg)	0,2
	B	3,2
	R^2	0,9494

Na Figura 48, na Figura 49 e na Figura 50, os dados calculados pelos modelos teóricos estão representados por linhas contínuas, as quais foram baseadas na regressão linear formada pelos dados calculados experimentalmente (▼).

Após o cálculo e análise dos parâmetros dos três modelos empregados, foi possível identificar que os modelos de Langmuir e Freundlich apresentaram melhor ajuste dos dados experimentais do que o modelo de Temkin. Os valores do coeficiente de correlação (R^2) do modelo de Langmuir ($R^2=0,9897$) e de Freundlich ($R^2=0,9892$) são próximos entre si e maiores do que Temkin ($R^2=0,9494$).

Apesar dos coeficientes de correlação de Langmuir e Freundlich serem parecidos, ao observar a Figura 48 e a Figura 49, é perceptível que os pontos experimentais (▼) se encaixam melhor na regressão linear gerada a partir do modelo teórico de Langmuir.

Dessa maneira, diz-se que o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste do processo de adsorção entre a resina e o cobre. Logo, para cada sítio da resina disponível, apenas uma molécula de cobre foi adsorvida, dando origem à monocamada. O resultado encontrado está de acordo com estudos que utilizaram resinas quelantes como adsorventes [13,75,116]. Liebenberg et al. [13] avaliaram as isotermas de adsorção do cobre pela resina Dowex XUS43605 e a isoterma de Langmuir ($R^2=0,964$) apresentou melhor ajuste do que o modelo de Freundlich ($R^2=0,88$). El-Bahy e El-Bahy [116] e Edebali e Pehlivan [75] investigaram a adsorção do cobre por resinas quelantes, nova poliamidoxima e Dowex XUS43578, respectivamente, e os dados de adsorção também foram melhor descritos pelo modelo de Langmuir do que pelo modelo de Freundlich e Temkin.

Os parâmetros do modelo de Langmuir, K_a e q_m foram calculados. O valor encontrado para K_a foi 0,01L/mg. O cálculo de q_m indicou que a máxima adsorção de cobre baseada em 1g de resina foi de 14,9mg. Esse valor ($q_m=14,9$ mg de cobre/g de resina) foi determinado para as condições experimentais estabelecidas, sendo elas, 0,055-7g de resina, 50mL de solução em pH 1,5, com tempo de agitação de 120min e temperatura de 25°C. Assim, caso outras condições sejam determinadas, o valor de q_m será alterado.

O modelo de isotermas de Langmuir pode ser expresso por meio do parâmetro adimensional R_L . Para o presente estudo, o valor calculado de R_L foi igual a 0,8. Isso indica que a adsorção do cobre pela resina Dowex XUS43605 é favorável, uma vez que o valor está contido no intervalo $0 < R_L < 1$.

A constante de Freundlich (K_f) e $1/n$ foram calculados e os respectivos valores foram encontrados $0,3(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$ e 0,7. O valor de $1/n$ representa o quão favorável é a adsorção de um elemento pela resina. Ao averiguar que $1/n=0,7$, constatou-se que a adsorção do cobre pela resina é favorável para as condições estabelecidas para o estudo, uma vez que 0,7 pertence ao intervalo $0 < 1/n < 1$.

Os valores para os parâmetros de Temkin, A e B, foram determinados, correspondendo a 0,2L/mg e 3,2, respectivamente. Esses valores não foram capazes de apresentar informação a respeito do sistema de adsorção entre o cobre e a resina. Caso fossem alteradas as condições de trabalho e novos valores calculados, haveria a possibilidade de comparar os valores entre si.

3.4.2 CINÉTICA DE REAÇÃO

De acordo com Wołowicz e Hubicki [98], existem mecanismos que interferem no processo de adsorção, destacando a transferência de massa e as reações químicas. Diversos estudos têm sido realizados com a finalidade de conhecer o comportamento cinético de sistema sólido-líquido [12,40,139,140]. Por isso, no presente trabalho, foram estudados três modelos cinéticos: pseudoprimeira-ordem de Lagergren, pseudosegunda-ordem e difusão intrapartícula.

Através do modelo cinético pseudoprimeira ordem de Lagergren, k_1 (constante de velocidade da equação cinética pseudoprimeira-ordem) e q_e (capacidade de adsorção no equilíbrio) puderam ser determinados a partir da inclinação e intersecção da reta (Tabela 8), correlacionando $\ln (q_e - q_t)$ versus t (Figura 51).

Figura 51. Cinética de reação de pseudoprimeira-ordem para a adsorção do cobre pela resina Dowex XUS43605. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; pH 1,5; 30-1440min; 25°C.

O valor de q_e calculado por meio do modelo de pseudoprimeira-ordem de Lagergren foi de 0,7mg de cobre/g de resina. Esse valor é diferente de q_e (6,1mg de cobre/g de resina) obtido por meio dos experimentos, conforme apresentado pela Figura 42, item 3.3.2.

O coeficiente de correlação (R^2) também é utilizado como uma ferramenta na escolha do modelo cinético. O valor de R^2 para o modelo pseudoprimeira-ordem foi de 0,6327, podendo-se concluir que a cinética de adsorção do cobre não pode ser descrita por esse modelo.

Os dados também foram avaliados de acordo com o modelo cinético pseudosegunda-ordem, avaliando os parâmetros k_2 (constante de velocidade da equação cinética pseudosegunda-ordem) e q_e (capacidade de adsorção no equilíbrio) (Tabela 8), os quais foram determinados pela relação t/q_t versus t por meio da inclinação e intersecção da reta (Figura 52).

Figura 52. Cinética de reação de pseudosegunda-ordem para a adsorção do cobre pela resina Dowex XUS43605. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; pH 1,5; 30-1440min; 25°C.

Analizando os resultados obtidos por meio do modelo de cinética pseudosegunda-ordem, pode-se determinar que $R^2=0,9999$, sendo maior e mais próximo de 1 do que o valor encontrado para pseudoprimeira-ordem ($R^2=0,6327$). O valor da capacidade de adsorção no equilíbrio calculado pelo modelo ($q_e=6,1\text{mg}$ de cobre/g de resina) é igual ao q_e determinado pelos experimentos. O resultado sugere, por meio dos dados obtidos para q_e e R^2 , que o processo de adsorção do cobre pela resina pode ser representado pelo modelo pseudosegunda-ordem. Uma vez que o modelo pseudosegunda-ordem descreve o sistema, é dito que o passo limitante da taxa de troca iônica é a quimiossorção [141]. A quimiossorção ocorre através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o cobre e a resina quelante Dowex XUS43605.

Além disso, os dados obtidos experimentalmente (▼) coincidem com a regressão linear gerada a partir do modelo cinético pseudosegunda-ordem.

O modelo cinético pseudosegunda-ordem é capaz de fornecer a melhor correlação para diferentes sistemas, sendo relatado por diversos autores [12,36,41,43,73,114,116,133,142]. Deve-se destacar que os autores El-Bahy e El-Bahy [116] também tiveram os resultados cinéticos ajustados pelo modelo pseudosegunda-ordem durante o processo de adsorção entre o cobre e a resina quelante nova poliamidoxima.

Usando o modelo de Waber-Morris, a difusão intrapartícula foi avaliada relacionando q_t e $t^{0.5}$ (Figura 53), determinando k_{id} (a constante de velocidade da intrapartícula) (Tabela 8) a partir da inclinação e intersecção da reta.

Figura 53. Cinética de reação de difusão intrapartícula para a adsorção do cobre pela resina Dowex XUS43605. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; pH 1,5; 30-1440min; 25°C.

Baseado nos resultados (Tabela 8) e no coeficiente de correlação ($R^2=0,572$), determinou-se que a difusão intrapartícula não pode ser considerado passo controlador da taxa de adsorção do cobre pela resina.

Tabela 8. Parâmetros cinéticos de pseudoprimeira-ordem, pseudosegunda-ordem e difusão intrapartícula para a troca iônica do cobre pela resina Dowex XUS43605 utilizando 1g de resina, 50mL de solução em pH 1,5, com tempo de agitação variando de 30-1440min e temperatura de 25°C.

Equações	Parâmetros	Cu^{2+}
Pseudoprimeira-ordem	$k_1 \text{ (1/min)}$	0,002
	$q_e \text{ (mg/g)}$	0,7
	R^2	0,6327
Pseudosegunda-ordem	$k_2 \text{ (g/mg min)}$	0,01
	$q_e \text{ (mg/g)}$	6,1
	R^2	0,9999
Difusão intrapartícula	$k_{id} \text{ (mg/g min}^{0.5}\text{)}$	0,03
	R^2	0,572

3.5 ENSAIOS EM COLUNA DE LEITO FIXO COM SOLUÇÃO MULTIELEMENTAR

Após avaliar o desempenho da resina na extração do cobre e dos demais íons metálicos presentes em soluções mono e multielementar em batelada, foram realizados ensaios em coluna de leito fixo. Os ensaios em coluna foram desenvolvidos com o intuito de recuperar seletivamente o cobre e, se possível, outros íons metálicos, como o níquel, a partir de uma solução multielementar.

Investigou-se o efeito da vazão de carregamento e da vazão de eluição. O fluxo da solução de alimentação e do agente eluente foi descendente. Para a etapa de carregamento, a solução sintética multielementar utilizada foi preparada de acordo com as concentrações dos íons metálicos encontradas na etapa de caracterização e expostas na Tabela 5. Para a eluição dos íons metálicos, usou-se ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1mol/L.

3.5.1 INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE CARREGAMENTO PARA RECUPERAR O COBRE

Na etapa de recuperação do cobre, foi analisada a influência das vazões de carregamento entre 1,5VL/h e 4,5VL/h. Os experimentos foram desenvolvidos em condições fixas de altura de leito e da concentração dos íons metálicos na solução.

Para a etapa de carregamento da coluna de leito fixo, foi estabelecida uma alimentação de 40VL (940mL) de solução sintética em pH 1,5. A escolha do pH foi definida nos ensaios em batelada com soluções mono e multielementar.

Com o propósito de avaliar a influência da vazão durante o processo de carregamento, foram estudados os seguintes valores 1,5VL/h, 2,5VL/h, 3,5VL/h e 4,5VL/h. Na Figura 54 a), b), c) e d) podem ser observadas as curvas de ruptura dos íons metálicos presentes na solução durante o carregamento da resina. As curvas de ruptura decorrentes de cada vazão foram obtidas por meio da relação entre a concentração inicial do íon metálico (C_o), a qual corresponde com a concentração de entrada, e a final (C_e) correspondendo à concentração de saída, *versus* VL.

a)

b)

c)

d)

Figura 54. Curvas de ruptura para a adsorção de Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} na resina Dowex XUS43605 usando-se: a) 1,5VL/h, b) 2,5VL/h, (c) 3,5VL/h e (d) 4,5VL/h. Condições experimentais: 40VL; 30cm de altura do leito; pH 1,5; 25°C.

Como pode ser observado na Figura 54 a), b), c) e d), as curvas de ruptura do Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} indicam que esses íons metálicos foram adsorvidos aproximadamente até 4VL e logo em seguida, deslocados para a solução. Esse comportamento indica que esses íons

metálicos apresentam pouca ou nenhuma afinidade com a resina. Após 4VL, verificou-se que a relação entre as concentrações de entrada e saída para o Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} era unitária ($C_e/C_o=1$). Sendo assim, a solução de saída apresentava a mesma concentração da solução de entrada. Para situações em que C_e/C_o é igual a 1, diz-se que a reação atingiu o equilíbrio e que não houve mais adsorção ou dessorção do íons metálico pela resina [143].

Em estudo similar desenvolvido por Mendes e Martins [143], ao analisarem a adsorção de íons metálicos presentes em um licor de níquel laterítico pela resina Amberlite IRC748 (grupo funcional: IDA), encontraram curvas parecidas para o Al^{3+} , Mg^{2+} e Mn^{2+} . Os autores concluíram que esses íons metálicos foram adsorvidos no início do experimento e em seguida, deslocados para a solução. Esse comportamento pode ser esclarecido da seguinte forma: após o contato da solução sintética com a resina, os íons metálicos presentes na solução foram adsorvidos. Devido à afinidade da resina pelo cobre ser maior, esse íon é capaz de deslocar os íons metálicos que tinham sido adsorvidos inicialmente. Consequentemente, os íons metálicos adsorvidos sofreram dessorção por parte do cobre. Por isso, a adsorção predominante é dada pelos íons Cu^{2+} [144].

Analisando o perfil das curvas de ruptura para o cobre, esse íon metálico foi mais adsorvido do que os demais para as todas as vazões, comportamento comprovado pelos ensaios em batelada com solução mono e multielementar. A adsorção do cobre é justificada pela ordem de seletividade do grupo funcional HPPA da resina quelante Dowex XUS43605: $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$ para $\text{pH} < 2$ [83].

Considerando a adsorção do cobre para as vazões analisadas, para a vazão de 1,5VL/h, o íon metálico foi adsorvido e o ponto de ruptura atingido em aproximadamente 20VL (Figura 54 a). No ponto de ruptura (20VL), a concentração de saída analisada era de 9,8ppm, correspondendo com 93,3% de redução da concentração inicial do Cu^{2+} (146,9ppm).

Após o ponto de ruptura, a concentração do cobre que deixa a coluna irá aumentar, até o momento em que as concentrações de entrada e saída sejam iguais, obtendo a razão $C_e/C_o=1$. Quando o ponto de ruptura é atingido, a adsorção decresce devido à saturação dos sítios disponíveis da resina e, portanto, todo o cobre presente na solução não será mais adsorvido [145].

Quando a vazão aumentou de 1,5VL/h para 2,5VL/h, percebeu-se novamente a seletividade da resina pelo cobre e que o ponto de ruptura foi atingido antes dos 20VL, em aproximadamente 10VL. Já para a mudança da vazão de 2,5VL/h para 3,5VL e para 4,5VL/h, foi analisado que a adsorção do cobre pode ser considerada a mesma, atingindo o ponto de ruptura em aproximadamente 10VL. Quando a vazão aumentou de 1,5VL/h para 2,5VL/h houve diferença do valor encontrado para o ponto de ruptura, diminuindo de 20VL para 10VL. Já para a mudança da vazão de 2,5VL/h para 4,5VL/h, encontrou-se o mesmo valor para o ponto de ruptura (10VL). Isso quer dizer que o aumento da vazão de 2,5VL/h para 4,5VL/h não comprometeu a difusão dos íons metálicos até os sítios ativos da resina, verificando o mesmo ponto de ruptura e saturação da resina para as três maiores vazões estudadas (2,5, 3,5 e 4,5VL/h).

Ao observar o comportamento do cobre, o melhor desempenho da resina em coluna de leito fixo foi para a vazão de carregamento de 1,5VL/h com relação as demais vazões (2,5VL/h, 3,5VL/h e 4,5VL/h). A vazão de 1,5VL/h apresentou o maior tempo de residência do cobre na coluna, permitindo que o íon metálico se difundisse nos poros da resina [124]. Com o aumento da vazão de 1,5VL/h para 4,5VL/h, o tempo de contato entre a resina e a solução foi insuficiente para que o cobre se difundisse nos poros da resina e, conseqüentemente, a saturação do leito não foi atingida e o tempo de serviço do leito foi reduzido [122,124,146]. Tal situação pode ser compreendida, observando os pontos de rupturas atingidos para cada vazão de estudo, conforme discutido anteriormente.

Segundo Acheampong et. al [124], era esperado que o ponto de ruptura, bem como a exaustão da resina, aumentassem com a diminuição da vazão, pois, à medida que a vazão aumenta, a inclinação da curva de ruptura se torna mais acentuada. Além disso, o incremento da vazão reduz o volume de solução tratada e o ponto de ruptura é atingido antes que a resina tenha sido saturada [122,124].

O mesmo comportamento foi apresentado por Liebenberg et. al [13]. Os autores analisaram a curva de ruptura para o cobre utilizando a resina Dowex XUS43605. Verificou-se que o carregamento da resina diminuiu de 20,03g de cobre/L de solução, para 18,72g de cobre/L de solução e depois para 16,45g de cobre/L de solução, quando a vazão aumentou de 2,5VL/h, para 5VL/h e para

7,5VL/h, respectivamente. O estudo também mostrou que o ponto de ruptura do cobre foi atingido em 30VL para a vazão de 2,5VL/h, correspondendo 10VL a mais do que encontrado no presente estudo (20VL). Isso pode ser justificado pelo pH da solução utilizada pelo autor ser igual a 4, enquanto que no presente trabalho o pH da solução foi 1,5.

3.5.2 INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE CARREGAMENTO PARA RECUPERAR O NÍQUEL

Após avaliar a seletividade da resina pelo cobre, o próximo passo foi investigar a seletividade pelo níquel. Para essa etapa, a solução utilizada correspondeu à solução de saída do ensaio de recuperação do cobre com a vazão de 1,5VL/h (Figura 54 a). A solução era composta por Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} conforme as concentrações indicadas na Tabela 5, com exceção da concentração do cobre que era de 9,8ppm. O pH da solução de saída foi medido encontrando o valor de 1,3, sendo menor do que o pH da solução de alimentação (1,5). A diminuição do pH está relacionada com o deslocamento dos íons H^+ que estavam na resina pelos íons metálicos presentes na solução de alimentação [128]. Consequentemente, com o aumento da concentração de H^+ em solução, houve a diminuição do valor do pH.

O volume da solução de alimentação foi de 20VL, correspondendo ao ponto de ruptura e consequentemente com o volume máximo tratado durante o ensaio de recuperação do cobre com vazão de 1,5VL/h (Figura 54 a). Por apresentar o melhor desempenho para a recuperação do cobre, o valor da vazão escolhido para essa etapa foi 1,5VL/h.

A Figura 55 mostra as curvas de ruptura para a adsorção de Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} na resina Dowex XUS43605.

Figura 55. Curvas de ruptura para a adsorção de Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} na resina Dowex XUS43605. Condições experimentais: 20VL; 30cm de altura do leito; pH 1,3; 25°C; vazão de carregamento 1,5VL/h.

Por meio da Figura 55, observou-se que, as curvas de ruptura do Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} indicam que esses íons metálicos foram adsorvidos, sendo deslocados para a solução no início do experimento. Novamente, esse comportamento mostra que esses íons metálicos apresentam pouca ou nenhuma afinidade com a resina, conforme verificado nos ensaios no item 3.5.1.

Era esperado que o Ni^{2+} fosse extraído da solução, uma vez que a concentração do cobre presente na solução era 93,3% menor do que comparado com a sua concentração inicial, ou seja, a concentração do Cu^{2+} de 146,9ppm diminuiu para 9,8ppm. Além disso, a ordem de seletividade da resina apresenta o Ni^{2+} como o segundo íon metálico na ordem de afinidade: $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$ [83]. Contudo, o cobre, mesmo em menor concentração do que da solução original, foi totalmente adsorvido, mostrando ausência de seletividade da resina com qualquer outro íon metálico, considerando as condições experimentais estabelecidas. Tal situação está relacionada com o pH da solução utilizada nessa etapa (1,3). É possível que, para valores de pH acima de 1,3, haja adsorção do níquel pela resina.

Conforme os resultados apresentados por Liebenberg et. al [13] durante os ensaios em coluna, a resina Dowex XUS43605 foi capaz de recuperar o níquel

na presença de cobre. Porém, os experimentos foram realizados com a solução ajustada em pH 4.

Uma vez que o níquel não ficou retido na resina, tornou-se desnecessário realizar os ensaios de eluição, pois não seria possível obter uma solução concentrada desse íon metálico.

Outras variáveis, como a vazão e a composição da solução de trabalho, são parâmetros capazes de influenciar o carregamento da resina. As vazões analisadas por Liebenberg et. al [13] foram 2,5VL/h, 5VL/h e 7,5VL/h, sendo maiores do que a utilizada (1,5VL/h). Dessa forma, a vazão do presente trabalho permitiu que o níquel tivesse mais tempo para se difundir pelos poros da resina. A solução empregada pelos autores e a utilizada nesse projeto possuíam praticamente os mesmos íons metálicos (Al^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}), porém em concentrações diferentes. O ferro se encontrava em estado de oxidação 2+, permitindo que a solução fosse ajustada em pH maior do que 2, sem que houvesse precipitação.

Após investigação e comparando com o trabalho de Liebenberg et. al [13], as razões para o níquel não ter sido adsorvido pela resina podem estar relacionadas com o pH da solução, bem como com a concentração dos íons que constituem a solução sintética.

3.5.3 INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE ELUIÇÃO PARA RECUPERAR COBRE

Com o intuito de conhecer o perfil de eluição dos íons metálicos e recuperá-los, foi feita a eluição utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1mol/L. Para esse estudo, investigou-se as seguintes vazões de eluição: 3VL/h e 10VL/h.

Antecedendo os ensaios de eluição, a resina foi carregada com a solução sintética ajustada em pH 1,5 utilizando como vazão de carregamento 1,5VL/h. Essa vazão corresponde ao melhor desempenho da resina em recuperar o cobre conforme exposto no item 3.5.1.

Os perfis de eluição dos íons metálicos presentes na solução estão expostos na Figura 56, a qual apresenta a relação entre a concentração do íon metálico na saída da coluna com o VL.

a)

b)

Figura 56. Perfil de eluição dos íons metálicos na resina Dowex XUS43605 utilizando H_2SO_4 1mol/L com vazão: a) 3VL/h e b) 10VL/h. Condições experimentais: 6VL; 30cm de altura do leito; 25°C.

Identificou-se que os íons metálicos presentes na eluição para ambas as vazões estudadas foram o cobre, o ferro e o níquel. A composição da solução eluída indica que esses íons metálicos foram adsorvidos durante a etapa de carregamento. Esse fato justifica o exposto no item 3.5.1, ao mencionar que os íons metálicos foram adsorvidos, mas logo em seguida, deslocados para a

solução de saída. Considerando a ordem de afinidade da resina: $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$, é possível que alguns íons metálicos de Fe^{3+} e de Ni^{2+} não tenham sido deslocados para a solução, permanecendo adsorvidos na resina. Ao comparar as concentrações de cobre com as de ferro e de níquel, é compreensível que o cobre tenha sido adsorvido em maior quantidade e consequentemente, esteja em maior concentração na solução eluída. Dessa forma, com o objetivo de obter uma solução concentrada em cobre, resquícios de ferro e níquel podem ser considerados como impurezas na solução obtida após a eluição. Uma nova etapa de purificação para separar o cobre dos demais íons metálicos se faz necessária.

Para a menor vazão avaliada 3VL/h, o cobre atingiu a máxima concentração em aproximadamente 3VL, estando 11 vezes mais concentrado com relação à solução de alimentação. Isso significa que por meio da eluição foi possível obter uma solução com concentração de cobre igual a 1616ppm.

O ferro presente na solução eluída apresentou concentração de 260ppm para 3VL. Já o níquel teve sua concentração em torno de 400ppm para 3,75VL. A concentração do ferro encontrada é 71 vezes menor do que a de alimentação, e a do níquel, 6 vezes.

Para a vazão de 10VL/h, verificou-se que com o aumento da vazão, o Cu^{2+} foi desorvido da resina em 1,2VL, sendo mais rápido em relação a vazão de eluição de 3VL/h. A concentração do Cu^{2+} identificada foi de, aproximadamente, 10 vezes maior do que a concentração na solução de alimentação. Nesse ensaio o Ni^{2+} foi eluído em 175ppm e o Fe^{3+} , 260ppm, ambos em 1,2VL.

Após analisar os resultados encontrados, avaliou-se que o aumento da vazão de 3VL/h para 10VL/h não apresentou prejuízos para que o cobre fosse concentrado. Para 3VL/h, o Cu^{2+} foi concentrado em aproximadamente 11 vezes com relação à concentração inicial, e para 10VL/h, 10 vezes. A vazão de 10VL/h é vantajosa por eluir a resina mais rapidamente do que 3VL/h e obter uma solução praticamente com a mesma concentração de Cu^{2+} e menor concentração de Ni^{2+} .

Liebenberg et. al [13] realizaram a eluição do cobre, o qual estava adsorvido na resina quelante Dowex XUS43605, utilizando H_2SO_4 1mol/L e vazões de eluição 2VL/h e 10VL/h. Perfis de eluição apresentados no presente trabalho foram similares aos encontrados pelos autores.

3.6 PRECIPITAÇÃO

A etapa de eluição realizada em coluna de leito fixo possibilitou a produção de uma solução concentrada em íons Cu^{2+} . No entanto, identificou-se na solução outros íons metálicos, como o Fe^{3+} e o Ni^{2+} . Com o propósito de separar o Cu^{2+} dos íons Fe^{3+} e Ni^{2+} , a precipitação foi dada como alternativa.

Para conhecer o comportamento dos íons na solução e determinar os valores de pH em que eles precipitam, foi criado um diagrama de especiação com a ajuda do *software* Hydra-Medusa (Figura 57). O diagrama foi gerado considerando a concentração dos íons metálicos presentes na solução de estudo, após eluição com vazão de 10VL/h, sendo 1470ppm Cu^{2+} , 260ppm Fe^{3+} e 175ppm Ni^{2+} .

Figura 57. Diagrama de especiação considerando 1470ppm Cu^{2+} , 260ppm Fe^{3+} e 175ppm Ni^{2+} .

Por meio da relação entre o log da concentração do íon metálico *versus* pH, identificou-se a espécie formada por cada íon metálico, podendo prever a sua precipitação.

De acordo com o diagrama de precipitação apresentado anteriormente na Figura 29, o Fe^{3+} precipita em torno de pH 2, porém sob a forma de hidróxido. Gupta [7] relatou que pH 3,5 é um valor suficiente para que o íon férrico seja precipitado. Já os autores Wang et al. [55] identificaram precipitação completa do íon Fe^{3+} em pH 3. Para o diagrama apresentado na Figura 57, notou-se que o ferro pode precipitar entre o pH 1,5-3,8 em forma de Fe_2O_3 . A discrepância

entre os valores de pH pode estar relacionada com a concentração do íon metálico em solução.

Dessa maneira, para corroborar os pHs de precipitação do íon férrico reportados pela literatura e conhecer o comportamento dos íons na solução, optou-se por iniciar o estudo de precipitação do ferro variando o pH da solução entre 2 e 4,5, com intervalos de 0,5.

Na Tabela 9, identifica-se a porcentagem de precipitação do Cu^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} em função do pH. Os valores avaliados no estudo foram pH igual a 2, 2,5, 3, 3,5, 4 e 4,5.

Tabela 9. Porcentagem precipitada dos íons Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} em função da variação do pH por adição do agente precipitante CaCO_3 . Condições experimentais: 500mL de solução; 60min de agitação; 85°C.

pH	Íons metálicos precipitados (%)		
	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}
2	0	0	0
2,5	0	91	0
3	0	95	0
3,5	5	100	0
4	70	100	0
4,5	94	100	0

Em pH igual a 2, o ferro não foi precipitado. No entanto, a partir de 2,5, identificou-se 91,2% de precipitação, atingindo 100% entre pH 3,5-4,5. O ferro foi o único íon metálico precipitado entre 2-3. O cobre foi precipitado junto com o ferro a partir de 3,5. Segundo o diagrama de especiação (Figura 57), não era esperado que o cobre precipitasse em pH 3,5. O íon de cobre foi carregado pelo precipitado formado pelo ferro e esse fenômeno é dito co-precipitação [7,10,13].

Mesmo havendo a co-precipitação do cobre para pH 3,5, optou-se para o ensaio de precipitação do ferro esse valor, uma vez que o ferro foi 100% precipitado e o cobre apenas 5%.

Não foi verificada mudanças na concentração do níquel ao longo do estudo, sugerindo que não houve precipitação desse íon metálico.

Para a precipitação do cobre, foi escolhido pH igual a 5,5. Esse valor corresponde com o intervalo de precipitação do Cu^{2+} fornecido pelo diagrama de especiação (Figura 57), identificando que o cobre deve precipitar em condições mais básicas do que o íon férrico. A precipitação do cobre ocorre entre valores

de pH maiores do que 4 e menores do que 7, compondo as espécies $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ e $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$. Já o níquel é precipitado apenas a partir de pH 7.

Na Tabela 10, está indicada a porcentagem de precipitação dos íons metálicos para os valores de pH 0,9, 3,5 e 5,5. O pH 0,9 corresponde ao valor da solução concentrada obtida na etapa de eluição e utilizada como solução de trabalho para os estudos de precipitação. O pH 3,5 foi definido como pH de precipitação do ferro conforme apresentado na Tabela 9.

Tabela 10. Porcentagem precipitada dos íons Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} em função da variação do pH por adição do agente precipitante CaCO_3 . Condições experimentais: 500mL de solução; 60min de agitação; 85°C.

pH	Íons metálicos precipitados (%)		
	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}
0,9	0	0	0
3,5	5	100	0
5,5	100	-	0

Em função dos valores de pH avaliados, para 0,9, o Cu^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} não precipitaram. Para pH 3,5, o ferro foi precipitado completamente, não sendo mais identificado na solução aquosa. Para pH > 3,5, havia somente o cobre e o níquel em solução.

Quando a solução atingiu pH igual a 5,5 e mantida em agitação por 60min, verificou-se a total precipitação do cobre por adição do agente precipitante CaCO_3 . Após as duas etapas de precipitação (pH 3,5 e 5,5), os íons Fe^{3+} e Cu^{2+} foram precipitados e a solução remanescente foi analisada quimicamente por EDX. Por meio da análise, determinou-se que a composição da solução era dada apenas pelo níquel.

Para confirmar a presença do ferro e do cobre, e a ocorrência de co-precipitação, as amostras foram analisadas por MED/EDS (Figura 58 e Figura 59).

Figura 58. Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV/EDS do precipitado de ferro por adição de CaCO_3 em pH 3,5, 60min de agitação e temperatura de 85°C .

Observou-se a presença do ferro no precipitado no espectro do EDS (Figura 58). O cobre também foi detectado e confirma a sua co-precipitação durante os ensaios de precipitação do ferro em pH 3,5. Os elementos Ca, C e O são provenientes do agente precipitante, enquanto o S é devido ao preparo da solução ter sido feito com sulfato.

O precipitado da segunda etapa foi analisado e, conforme o esperado, o cobre faz parte da amostra resultante da precipitação em pH igual a 5,5 (Figura 59).

Figura 59. Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV/EDS do precipitado de cobre por adição de CaCO_3 em pH 5,5, 60min de agitação e temperatura de 85°C .

No espectro do EDS foi identificado apenas uma espécie metálica, o cobre. É possível determinar que as condições experimentais estabelecidas para a precipitação do cobre foram suficientes para que houvesse sua total precipitação e fosse evitada a co-precipitação do níquel.

A técnica de difração de raios X também foi utilizada para analisar as fases presentes nos precipitados de ferro e de cobre (Figura 60 e Figura 61).

Figura 60. Análise do DRX do precipitado de ferro por adição de CaCO_3 em pH 3,5, 60min de agitação e temperatura de 85°C.

Embora o ferro tenha sido identificado no precipitado por EDS, por meio da análise do DRX, não foi mostrada nenhuma fase constituída por esse íon metálico. A razão para o ferro não ter sido identificado pelo DRX pode ser devido à sua concentração ser de 260ppm, sendo uma quantidade insuficiente para que o DRX consiga detectar [147].

Foi reportada apenas uma fase, sulfato de cálcio di-hidratado, conhecida como gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). O gesso é um produto comumente encontrado no processo de precipitação envolvendo uma solução de sulfato e CaCO_3 como agente precipitante [55]. O seu uso está vinculado à produção de cimento *Portland* e como condicionador de solo [7,148].

O produto da precipitação do cobre também foi analisado via DRX. Foram identificadas duas fases compostas por cobre, sendo elas, brochantite [$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$] e posnjatike [$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$] (Figura 61). O gesso também foi encontrado.

Figura 61. Análise do DRX do precipitado de cobre por adição de CaCO_3 em pH 5,5, 60min de agitação e temperatura de 85°C.

A brochantite é obtida pelo método de precipitação, em temperaturas variando de 30°C até 85°C e com pH máximo entre 7,5-8. A brochantite é sintetizada a partir da mistura entre sulfato de cobre (CuSO_4) e um agente precipitante, como NaOH, Na_2CO_3 e CaCO_3 [149–151]. Já a posnjatike é uma forma hidratada da brochantite, sendo produzida por precipitação em condições diferentes de temperatura e pH do que a brochantite [151].

A brochantite e a posnjakite são encontradas como produto de corrosão de cobre metálico e ligas de cobre. A brochantite é também conhecida como pátina e reveste objetos de bronze com uma coloração verde-claro. Um exemplo ilustrativo é a Estátua da Liberdade situada na cidade de Nova Iorque nos Estados Unidos [150]. Sais à base de cobre, como brochantite e posnjakite, atuam como fungicida no tratamento de sementes. Há estudos em desenvolvimento visando a aplicação de nanoestruturas de hidrossulfato de cobre como encapsulante de enzimas [152].

Conforme apresentado pela Figura 61, o gesso também foi observado no DRX. A produção de gesso como precipitado secundário foi relatada por Baltpurvins et al. [153]. Os autores observaram que a presença de cálcio (Ca) no sistema inibe a formação de brochantite pura.

Para que seja formado um precipitado composto por apenas brochantite, outras condições experimentais devem ser estudadas. Segundo Novikova et al. [149], brochantite pura é formada em 60°C, pH 8, concentração de CuSO_4 0,5mol/L e Na_2CO_3 0,5mol/L. Nesse trabalho, o pH, temperatura, bem como a concentração do CuSO_4 se diferem do proposto pela literatura. A concentração de sulfato de cobre era menor do que 0,5mol/L correspondendo à 0,02mol/L e o pH 8 não poderia ser usado, uma vez que havia íons Ni^{2+} na solução, o qual precipitaria junto com o cobre.

O aspecto visual pode corroborar os resultados dado pelo MEV/EDS e DRX. O precipitado de cada etapa da precipitação está ilustrado na Figura 62.

Figura 62. a) Precipitado de ferro em pH 3,5 e b) precipitado de cobre em pH 5,5. Condições experimentais: agente precipitante CaCO_3 ; 60min de agitação; 85°C.

Apesar do ferro não ter sido identificado pelo DRX, os resultados obtidos por EDS, pelo diagrama de especiação (Figura 57) e pela coloração do precipitado, indicam que o ferro pode ter precipitado formando óxido de ferro (Fe_2O_3).

Para a análise de precipitado do cobre, tanto o DRX, quanto o EDS, o diagrama de especiação e a coloração, indicaram o mesmo produto. Segundo

Novikova et al. [149], a coloração verde do precipitado e forma de “flor” (vide Figura 59) indicam a formação de brochantite.

3.7 FLUXOGRAMA DOS ENSAIOS PARA RECUPERAÇÃO DO COBRE

Após finalizados os ensaios em coluna e de precipitação para recuperar o cobre, definiram-se condições experimentais que possibilitaram obter a separação do cobre da solução. A rota de extração do íon metálico proposta é apresentada pela Figura 63, indicando um sistema de troca iônica com a resina quelante Dowex XUS43605 somado ao processo de precipitação com CaCO_3 .

Figura 63. Fluxograma da rota proposta para recuperar o cobre de uma solução sintética obtida de um licor de lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel.

Nota: *De acordo com o diagrama de especiação (Figura 57), pode ser que o Fe^{3+} tenha precipitado na forma de Fe_2O_3 . **O mesmo diagrama indicou que os íons Cu^{2+} podem ter precipitado na forma de CuFe_2O_4 . Outras espécies constituídas por Cu^{2+} e Fe^{3+} podem ter sido formadas, mas não foi realizado nenhum estudo sobre elas.

A etapa 1 corresponde ao carregamento da resina com a solução sintética do licor de lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel. A solução de alimentação foi ajustada em pH 1,5 e a temperatura do experimento foi mantida constante em 25°C. Tanto o valor do pH quanto o da temperatura foram justificados por meio dos ensaios em batelada com solução multielementar. A

partir dos testes de vazões de carregamento realizados em colunas de leito fixo, 1,5VL/h garantiu os melhores resultados, conforme apresentado no item 3.5.1.

A etapa 2 condiz com a eluição ácida da resina, utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1mol/L com vazão de 10VL/h. Ao final do processo de eluição foi possível obter uma solução concentrada de Cu^{2+} com 1470ppm.

Na etapa 03 – precipitação, o agente precipitante CaCO_3 foi utilizado. Para o primeiro ensaio de precipitação, o Fe^{3+} foi precipitado em pH 3,5, obtendo uma solução isenta de ferro, a qual seguiu para a segunda precipitação. O cobre foi precipitado na segunda precipitação em pH 5,5. Esse íon metálico foi precipitado na forma de brochantite $[\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6]$ e posnjatike $[\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6.\text{H}_2\text{O}]$.

3.8 ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DA RESINA

Os experimentos foram desenvolvidos com o propósito de verificar a possibilidade de reuso da resina, bem como a recuperação do íon metálico adsorvido. Os ensaios envolveram duas etapas: adsorção e dessorção.

Na etapa de adsorção, os ensaios em batelada foram elaborados para analisar a capacidade da resina em extrair o cobre presente em soluções mono e multielementar durante 5 vezes.

Conforme mencionado na revisão da literatura, a resina utilizada (grupo funcional: HPPA) foi desenvolvida tendo como um dos objetivos viabilizar a dessorção de íons metálicos com ácido sulfúrico, eliminando o uso de amônia. A eluição alcalina com amônia é empregada para resinas compostas pelo grupo funcional bis-PA [82].

O eluente escolhido para dessorver o cobre foi o ácido sulfúrico em concentração 1mol/L. Tal eluente foi testado e utilizado na etapa de eluição realizado em coluna de leito fixo (item 3.5.3).

As porcentagens de Cu^{2+} encontradas durante o processo de adsorção e dessorção realizado em batelada para cada ciclo avaliado estão indicadas na Figura 64. O eixo das ordenadas (eixo y) da Figura 64 a) e b) nomeado como “Íon metálico (%)” indica, para a etapa de adsorção, a porcentagem de Cu^{2+} adsorvido pela resina, e para a etapa de dessorção, a porcentagem de Cu^{2+} na

solução. Cabe destacar que, após finalizada a etapa de dessorção, a resina foi utilizada novamente nos ensaios subsequentes de adsorção.

a)

b)

Figura 64. Ciclos de adsorção utilizando a) solução monoelementar de Cu^{2+} e b) solução multielementar e dessorção com ácido sulfúrico 1mol/L. Condições experimentais: 1g de resina; 50mL de solução; 120min; 25°C.

As porcentagens de adsorção e dessorção utilizando solução monoelementar de Cu^{2+} estão indicadas na Figura 64 a). Os resultados mostraram que a maior variação entre as cinco adsorções ocorreu entre o primeiro e segundo ciclo. Para o primeiro ciclo, 100% de cobre foi adsorvido, enquanto para o segundo, 84%. Os demais ciclos (3,4,5) obtiveram porcentagem de adsorção próxima à do segundo ciclo.

O estudo de adsorção-dessorção utilizando solução multielementar (Figura 64 b) apresentou valores de adsorção em torno de 73%. Diferentemente do processo de adsorção-dessorção com solução monoelementar, não foi verificado decréscimo de adsorção entre o primeiro e o segundo ciclo.

Os resultados indicam que a resina pode ser reutilizada no processo de extração do Cu^{2+} a partir de uma solução mono e multielementar sem que a capacidade de adsorção seja prejudicada.

Para a etapa de dessorção, o cálculo efetuado para obter as porcentagens de Cu^{2+} dessorvido é dado relacionando a concentração do cobre presente na solução após a dessorção com ácido sulfúrico 1mol/L com a concentração do cobre adsorvido na etapa de adsorção. Analisando as porcentagens de dessorção na Figura 64 a), o valor para o “Ciclo 1” foi de 71,2%, sendo o menor com relação aos ciclos 2, 3, 4 e 5, os quais tiveram valores de dessorção oscilando entre 81-87%. O mesmo comportamento foi verificado quando se utilizou solução multielementar. Para o primeiro ciclo de dessorção, 66,6% do cobre foi recuperado, sendo que para os demais, 74% aproximadamente.

Apesar de haver diminuição entre a dessorção do ciclo 1 com os demais, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1mol/L empregado para a etapa de dessorção foi capaz de recuperar os íons metálicos de cobre que estavam adsorvidos na resina. Isso significa que o excesso de íons H^+ presentes na solução ácida deslocaram o Cu^{2+} para a solução, fixando-os na resina [43]. Visualmente, também foi possível observar que a solução obtida pela dessorção apresentava coloração azulada, caracterizando a presença de cobre.

Como o valor da dessorção é dependente da adsorção, e verificando que a dessorção do “Ciclo 1” foi menor do que os demais ciclos, essa associação levantou uma hipótese. A hipótese sugere que a menor concentração de cobre na solução de dessorção do “Ciclo 1” está relacionada com a retenção de íons metálicos de cobre na resina.

Ao expor a resina virgem ao primeiro contato com a solução e em seguida realizar a dessorção com o ácido sulfúrico, notou-se que alguns grãos de resina não liberaram o cobre para o seio da solução, apresentando uma coloração azul. A análise de EDS confirmou a presença de cobre no grão da resina, conforme apresentada na Figura 65 a), que pode ser comparada com a Figura 65 b), a qual condiz com um grão de resina sem cobre após a dessorção.

a)

Figura 65. Espectro do EDS para o grão da resina a) com cobre e b) sem cobre após a dessorção com ácido sulfúrico 1mol/L.

Além da coloração da resina ter mudado, uma vez que a cor original é bege, observou-se que o tamanho do grão da resina com cobre foi modificado/alterado, quando comparado com o grão sem cobre. Uma análise de MEV foi realizada para comprar o tamanho dos grãos com e sem cobre (Figura 66).

a)

b)

Figura 66. Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV do grão da resina a) com cobre e b) sem cobre após a dessorção com ácido sulfúrico 1mol/L.

Observou-se pela Figura 66 a) e b) que o tamanho do grão da resina com cobre mediu aproximadamente 600μm. Esse tamanho é maior do que o tamanho do grão sem cobre, que foi de aproximadamente 370μm. Esse diâmetro de grão de resina está de acordo com a literatura [13].

Vale ressaltar que foi testada eluição com hidróxido de amônio (NH_4OH) 4mol/L para validar o proposto pela literatura e averiguar se, em condições básicas, o cobre retido na resina se deslocaria para a solução. Por meio do resultado encontrado, não foi obtido sucesso com a eluição básica, permanecendo o cobre na resina.

3.9 DISCUSSÃO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo a recuperação de cobre de uma solução sintética baseada no licor de lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel por troca iônica utilizando a resina quelante Dowex XUS43605. O estudo foi dividido em quatro etapas. A primeira e a segunda etapas foram desenvolvidas em batelada, enquanto a terceira, em coluna de leito fixo. Já na quarta etapa, foram desenvolvidos ensaios de precipitação. Na primeira etapa

foi avaliada a influência de parâmetros como tempo de contato e pH na adsorção de Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} presentes em soluções monoelementares. Na segunda etapa o efeito do tempo de contato e do pH foi estudado novamente, entretanto, a solução de estudo era multielementar.

Considerou-se o intervalo entre 30 e 1440min para os ensaios de tempo de contato para a primeira e a segunda etapas. Para os ensaios utilizando soluções monoelementares, observou-se que apenas o Cu^{2+} foi adsorvido pela resina devido ao pH das soluções ter sido ajustado em 0,5. Tal valor corresponde ao pH da solução original. Avaliou-se que o equilíbrio da reação de adsorção do cobre foi atingido em 120min, com capacidade correspondente de 2,7mg de cobre/g de resina e 38,8% de Cu^{2+} extraído.

Durante a avaliação do tempo de contato para solução multielementar, além do cobre, o ferro e o níquel também foram adsorvidos. Verificou-se que para atingir a reação de equilíbrio do cobre em solução multielementar foi necessário mais tempo de contato ao comparar com o tempo de equilíbrio necessário quando o íon Cu^{2+} estava disponível em solução monoelementar.

A adsorção do cobre pela resina, em solução multielementar atingiu o equilíbrio em 240min e 6,1mg de cobre foram adsorvidos para 1g de resina, indicando 78,6% de extração de Cu^{2+} . Em 120min, a extração do cobre foi de 72,8%, sendo mais do que os 38,8% extraídos a partir da solução monoelementar. Essa diferença está associada ao pH da solução multielementar ter sido ajustado em 1,5, o qual propiciou que mais cobre fosse adsorvido, mesmo na presença de outros íons metálicos.

Além disso, mesmo havendo a adsorção de níquel e ferro pela resina, foi possível observar que não foram capazes de interferir na porcentagem de extração do cobre, e que, apenas retardaram o equilíbrio da reação de 120 para 240min. Logo, para os experimentos realizados com soluções monoelementares, não houve concorrência entre os íons metálicos pelos sítios ativos da resina e a adsorção ocorreu em um período de tempo menor com relação aos ensaios com solução multielementar. Sendo assim, o equilíbrio da reação para solução monoelementar de Cu^{2+} foi atingido em 120min e para solução multielementar, 240min.

Analizou-se o efeito do pH para soluções mono e multielementar, variando o pH inicial entre 0,5-2. Para os experimentos em que o pH das soluções mono

e multielementar era igual a 0,5, apenas o cobre foi adsorvido, independentemente do tempo de agitação entre a solução e a resina, conforme justificado no item 3.2.2. Em pH 1, 1,5 e 2, foram identificados a adsorção do Cu^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} tanto para os ensaios com soluções mono, quanto multielementar. O cobalto e o cromo foram adsorvidos apenas em pH 2 durante os experimentos com solução monoelementar.

A extração do Cu^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} apresentou comportamento similar, assim, as maiores extrações foram obtidas para os ensaios com as soluções monoelementares e quanto mais básica encontrava-se a solução. O cobre foi 100% adsorvido, considerando solução monoelementar e pH 1,5. Para o mesmo pH de 1,5, porém, utilizando solução multielementar, a sua adsorção diminuiu registrando um valor de 72,8%. O ferro foi adsorvido 4,6% e o níquel 14,7% a partir de soluções monoelementares considerando tempo de agitação de 120min e pH igual a 1,5. Para a mesma condição, porém, em solução multielementar, a extração foi de 3,1% e 5,5% para o Fe^{3+} e o Ni^{2+} , respectivamente. Esse fato está relacionado com a competição pelos sítios ativos da resina entre os diversos íons metálicos presentes em uma mesma solução [154].

Ao comparar a interferência dos parâmetros para as soluções mono e multielementar, o pH foi capaz de impactar mais a capacidade de adsorção dos íons metálicos pela resina do que o tempo de contato. Conforme apresentado nos itens 3.2.1 e 3.3.2, após o equilíbrio ser atingido, o aumento do tempo de agitação apresentou efeito irrelevante sobre a porcentagem de remoção do cobre, bem como dos demais íons.

Ainda na segunda etapa do projeto (ensaios em batelada com solução multielementar), verificou-se a influência da massa da resina e da temperatura. Para as massas avaliadas, 1g de resina mostrou-se mais vantajosa do que as demais massas, conforme discutido no item 3.3.3, sendo uma quantidade satisfatória para o desenvolvimento dos ensaios em batelada em escala laboratorial. Através dos ensaios de temperatura, pôde-se notar que o incremento na temperatura não comprometeu a adsorção do cobre, do ferro e do níquel, determinando-se que a temperatura de trabalho esteja entre 25-35°C.

Após investigar a adsorção dos íons metálicos a partir de soluções mono e multielementar usando o método em batelada, foi encontrado a mesma ordem de afinidade para ambas as soluções: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$.

Para todos os casos, a resina se mostrou mais seletiva em relação aos íons Cu^{2+} , tanto a partir de soluções mono, quanto multielementar, mesmo havendo competição entre os diversos íons metálicos presentes na solução multielementar. Observou-se que, para os ensaios com solução multielementar, a concorrência entre os íons metálicos foi responsável pela redução da porcentagem adsorvida de cada íon e que variou de acordo com as condições experimentais atribuídas para cada experimento.

Com relação às concentrações de cada íon metálico na solução multielementar, notou-se que os íons Cu^{2+} foram mais adsorvidos mesmo estando 127 vezes menos concentrado do que os íons Fe^{3+} e 16 vezes menos concentrado do que os íons Ni^{2+} .

Na terceira etapa, os experimentos de adsorção foram desenvolvidos em sistema contínuo por meio de coluna de leito fixo, sendo capaz de produzir uma solução com concentração reduzida de Cu^{2+} na fase de carregamento e uma solução concentrada na fase de eluição. A composição da solução concentrada foi de 1470ppm Cu^{2+} , 175ppm Ni^{2+} e 260ppm Fe^{3+} .

Os resultados alcançados pelas operações em batelada e em coluna de leito fixo indicaram que a resina possui capacidade em adsorver Cu^{2+} , Ni^{2+} e Fe^{3+} para todos os parâmetros estudados no presente trabalho. De fato, os íons Ni^{2+} e Fe^{3+} foram responsáveis pela diminuição da porcentagem extraída do Cu^{2+} da solução multielementar. Entretanto, devido à afinidade do Cu^{2+} com a resina ser maior do que o níquel e o ferro, foi possível extrair e concentrar (etapa de eluição) o íon metálico de interesse.

Com o propósito de separar o Cu^{2+} dos íons Fe^{3+} e Ni^{2+} , a precipitação foi estudada como alternativa. A solução concentrada obtida pela eluição foi utilizada para os ensaios de precipitação. Os ensaios de precipitação foram preparados adicionando-se CaCO_3 . A partir da precipitação, a composição da solução remanescente e os precipitados foram analisados por EDX, MEV/EDS e DRX. As análises indicaram que as condições experimentais estipuladas para as etapas de precipitação foram satisfatórias para que o cobre fosse separado do Fe^{3+} e do Ni^{2+} . Na primeira etapa de precipitação foi possível precipitar o ferro completamente. Na segunda, o cobre foi precipitado e foram encontradas três fases, sendo duas constituídas por cobre (brochantite e posnjatike).

Ao final de todas as etapas que envolveram o desenvolvimento do presente trabalho, pode-se dizer que o uso da troca iônica com a resina quelante somado ao processo de precipitação garantiram que o objetivo de recuperar o cobre da solução sintética baseada no licor de lixiviação atmosférica de níquel laterítico fosse alcançado.

Dessa forma, as técnicas empregadas podem ser uma alternativa para recuperar o cobre do licor de lixiviação, evitando o descarte e possibilitando a utilização desse íon metálico.

4. CONCLUSÕES

Por meio dos experimentos foi possível concluir:

1. A composição do licor de lixiviação atmosférica do minério limonítico de níquel é dada por nove íons metálicos (Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}). A concentração do Cu^{2+} foi igual a 146,9ppm.
2. A partir dos ensaios em batelada com soluções monoelementares avaliando o tempo de contato, apenas o cobre foi adsorvido pela resina e o equilíbrio da reação ocorreu em 120min;
3. A resina mostrou-se mais seletiva para o cobre em pH igual a 1,5 nos ensaios com soluções monoelementares e multielementar, tendo sido definido esse pH como o de trabalho;
4. Nos ensaios em batelada com a solução multielementar, a adsorção do cobre pela resina atingiu o equilíbrio em 240min e pela avaliação da massa de resina, verificou-se que 1g é uma dosagem suficiente para recuperar o cobre da solução;
5. O incremento na temperatura não alterou a adsorção do cobre pela resina. Determinou-se que a temperatura de trabalho esteja entre 25-35°C.
6. O modelo de isoterma de equilíbrio de Langmuir apresentou melhor ajuste dos dados experimentais em relação aos modelos de Freundlich e Temkin, sendo a capacidade máxima de adsorção 14,9mg de cobre/g de resina.
7. A cinética da adsorção do cobre na resina quelante seguiu o modelo pseudosegunda-ordem, assim, o passo limitante da taxa foi a quimiossorção.
8. A vazão de 1,5VL/h apresentou o maior tempo de residência do cobre na coluna atingido o ponto de ruptura em 20VL.
9. O processo de eluição permitiu a recuperação do cobre, obtendo uma solução concentrada desse íon metálico. O Cu^{2+} foi concentrado em aproximadamente 10 vezes com relação à concentração inicial.
10. Em todo o trabalho, a resina apresentou maior seletividade pelo cobre frente aos demais íons metálicos, possibilitando que esse íon metálico seja recuperado do licor por meio da resina escolhida para o estudo.
11. A precipitação por adição de CaCO_3 possibilitou a separação dos íons Cu^{2+} dos íons Fe^{3+} e Ni^{2+} .

12. A resina pôde ser reutilizada no processo de extração do Cu^{2+} em pelo menos 5 ciclos sem prejudicar a capacidade de adsorção.

REFERÊNCIAS

- 1 Vale. **Cobre.** Disponível em: <<http://www.vale.com/brasil/PT/business/mining/copper/Paginas/default.aspx>> Acesso em: 17 jan. 2018.
- 2 BBC Mundo. **Como o preço do cobre disparou – e o que a China e os carros elétricos têm a ver com isso.** Disponível em: <<http://www.bbc.com/portuguese/geral-42560695>> Acesso em: 17 jan. 2018.
- 3 Brasil. **Anuário Mineral Brasileiro: Principais substâncias metálicas.** Departamento Nacional de Produção Mineral, 2016. p. 1-2.
- 4 BNDES. **BNDES Setorial 36.** Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2012. p. 472.
- 5 Mudd, G.M. Nickel Sulfide Versus Laterite: The Hard Sustainability Challenge Remains. **48th Annual Conference of Metallurgists**, p. 1-10, 2009.
- 6 Dalvi, A.D.; Bacon, W.G.; Osborne, R.C. The Past and the Future of Nickel Laterites. **PDAC 2004 International Convention**, p. 1–27, 2004.
- 7 Gupta, C.K. **Chemical Metallurgy Principles and Practice.** Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. p. 66-67, 225- 260, 343, 458-478, 487-494, 508-529.
- 8 Arroyo, J.C.; Neudorf, D.A. BHP Minerals International, Inc. **Atmospheric leach process for the recovery of nickel and cobalt from limonite and saprolite ores.** US6680035 B2, 20 jan. 2004.
- 9 McDonald, R.G.; Whittington, B.I. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part I. Sulphuric acid technologies. **Hydrometallurgy**, v. 91, n. 1–4, p. 35–55, 2008.
- 10 Jackson, E. **Hydrometallurgical Extraction and Reclamation.** Ellis Horwood, 1986. p. 109-123, 147-160.
- 11 Zainol, Z.; Nicol, M.J. Ion-exchange equilibria of Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ and Mg²⁺ with iminodiacetic acid chelating resin Amberlite IRC 748. **Hydrometallurgy**, v. 99, n. 3-4, p. 175–80, 2009.
- 12 Shaaban, A.F.; Fadel, D.A.; Mahmoud, A.A.; Elkomy, M.A.; Elbahy, S.M. Synthesis of a new chelating resin bearing amidoxime group for adsorption of Cu(II), Ni(II) and Pb(II) by batch and fixed-bed column methods. **Journal of**

Environmental Chemical Engineering, v. 2, n. 1, p. 632–41, 2014.

13 Liebenberg, C.J.; Dorfling, C.; Bradshaw, S.M.; Akdogan, G.A.; Eksteen, J.J. 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**, v. 113, n. 5, p. 389–97, 2013.

14 Liebenberg, C.J.; Dorfling, C.; Bradshaw, S.M.; Akdogan, G.A.; Eksteen, J.J. The recovery of nickel and cobalt from a sulphate bioleach solution using Dow M4195. **The Southern African Institute of Mining and Metallurgy Base Metals Conference 2013**, p. 269–82, 2013.

15 Kumar, R.; Kumar, M.; Ahmad, R.; Barakat, M.A. 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**, v. 218, p. 32–8, 2013.

16 Brasil. **Sumário Mineral 2015**. Departamento Nacional de Produção Mineral, 2015. p. 1-6, 50-52, 90-92.

17 IBRAM. **Informações sobre a economia mineral brasileira 2015**. 2015. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00005836.pdf>>. Acesso em: 7 maio 2017.

18 Fernandes, F.R.C.; Alamino, R.C.J.; Araujo, E.R. **Recursos minerais e comunidade**. Cetem, 2014. p. 1-15.

19 U.S.Geological Survey Mineral Commodity Summaries. **Mineral Commodity Summaries 2017**, p. 206, 2017.

20 Rodrigues, A.F.S.; Heider, M.; Fonseca, D.S. **Cobre**. Economia Mineral do Brasil, 2009. p. 216-235.

21 Luz, A.B.; Sampaio, J.A.; França, S.C.A. **Tratamento de Minérios**. CETEM, 2010. p. 7-13.

22 Bide, T.; Hetherington, L.; Gunn, G.; Minks, A. Nickel. **British Geological Survey**, p. 1–24, 2008.

23 Sengupta, A.K.; Marcus, Y. **Ion Exchange and Solvent Extraction**. Marcel Dekker, Inc, 2002. p. 158-159.

24 Oliveira, S.M.B. Estágio atual do conhecimento a cerca do minério laterítico de níquel no brasil e no mundo. **Revista do Instituto Geológico**, v. 11, n. 2, p. 49–57, 1990.

25 U.S.Geological Survey Mineral Commodity Summaries. **Mineral**

Commodity Summaries 2016, p. 202, 2016.

26 Crundwell, F.K.; Moats, M.S.; Ramachandran, V.; Robinson, T.G.; Davenport, W.G. **Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals**. Elsevier, 2011. p.147-148, 338.

27 Brasil. **Relatório Técnica 24 - Perfil da Mineração de Níquel**. J Mendo Consultoria, 2009. p. 8-32.

28 Butt, C.R.M.; Cluzel, D. Nickel laterite ore deposits: Weathered serpentinites. **Elements**, v. 9, n. 2, p. 123–8, 2013.

29 Kyle, J. Nickel laterite processing technologies – where to next?. **ALTA 2010 Nickel/Cobalt/Copper Conference**. p. 1–36, 2010.

30 Burkin, A.R. **Extractive metallurgy of Nickel: Critical reports on applied chemistry**. Society of Chemical Industry, 1987. p. 52, 53, 64, 65.

31 Georgiou, D.; Papangelakis, V.G. Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics. **Hydrometallurgy**, v. 49, n. 1–2, p. 23–46, 1998.

32 Deepatana, A.; Tang, J.A.; Valix, M. Comparative study of chelating ion exchange resins for metal recovery from bioleaching of nickel laterite ores. **Minerals Engineering**, v. 19, n. 12, p. 1280–9, 2006.

33 Boldt Jr., J.R. **The winning of nickel: its geology, mining, and extractive metallurgy**. D.Van Nostrand Company Inc., 1967. p.

34 Silva, C.S. **Níquel**. Balanço Mineral Brasileiro, 2001. p. 1-8.

35 Liu, H.; Reynolds, G.A. BHP Billiton SSM Development Pty Ltd. **Process for atmospheric leaching of laterite ores using hypersaline leach solution**, US8268039, 18 set. 2012.

36 Sari, A.; Tuzen, M.; Citak, D.; Soylak, M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal Hazardous Materials**, v. 149, n. 2, p. 283–91, 2007.

37 Ozcan, A.; Ozcan, A.; Tunali, S.; Akar, T.; Kiran, I. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of Capsicum annuum. **Journal Hazardous Materials**, v.124, p. 200–08, 2005.

38 Liu, F.; Shan, C.; Zhang, X.; Zhang, Y.; Zhang, W.; Pan, B. Enhanced removal of EDTA-chelated Cu(II) by polymeric anion-exchanger supported nanoscale zero-valent iron. **Jounal Hazardous Materials**, v. 321, p. 290-98,

2017.

39 Gode, F.; Pehlivan, E. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins. **Journal Hazardous Materials**, v. 119, n. 1-3, p. 175–82, 2005.

40 Fu, F.; Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–18, 2011.

41 Veli, S.; Alyüz, B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. **Journal Hazardous Materials**, v. 149, n. 1, p. 226–33, 2007.

42 Gündoğan, R.; Acemioğlu, B.; Alma, M.H; Copper (II) adsorption from aqueous solution by herbaceous peat. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 269, p. 303–09, 2004.

43 Lin, Z.; Zhang, Y.; Chen, Y.; Qian, H. Extraction and recycling utilization of metal ions (Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+}) with magnetic polymer beads. **Chemical Engineering Journal**, 200–202:104–12, 2012.

44 Kentish, S.E.; Stevens, G.W. Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams. **Chemical Engineering Journal**, v. 84, p. 149–59, 2001.

45 Abdel Rahman, R.O.; Ibrahim, H.A.; Hung, Y.T. Liquid radioactive wastes treatment: A review. **Water (Switzerland)**, v. 3, n. 2, p. 551–65, 2011.

46 Bessbousse, H.; Rhlalou, T.; Verchère, J.F.; 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. **Journal of Membrane Science**, v. 307, n. 2, p. 249–59, 2008.

47 Cheng, C.; Boddy, G.; Zhang, W.; Godfrey, M.; Barnard, K.; Robinson, D.; Pranolo, Y.; Zhu, Z.; Zeng, L.; Wang, W.; Turner, N.; Shiers, D.; Hill, T. Separation of Nickel and Cobalt From Manganese, Magnesium and Calcium By Synergistic Solvent Extraction – From Batch Tests To Pilot Plant Operation. **XXV International Mineral Processing Congress**, p. 285–97, 2010.

48 Chaudhari, L.B.; Murthy, Z.V.P. Separation of Cd and Ni from multicomponent aqueous solutions by nanofiltration and characterization of membrane using IT model. **Journal Hazardous Materials**, v. 180, n. 1–3, p. 309–15, 2010.

49 Guimarães, A.S.; Da Silva, P.S.; Mansur, M.B. Purification of nickel from

multicomponent aqueous sulfuric solutions by synergistic solvent extraction using Cyanex 272 and Versatic 10. **Hydrometallurgy**, v. 150, p. 173–7, 2014.

50 Zhu, Z.; Pranolo, Y.; Zhang, W.; Wang, W.; Cheng, C.Y. Precipitation of impurities from synthetic laterite leach solutions. **Hydrometallurgy**, v. 104, p. 81–5, 2010.

51 Tanaka, H.; Kawano, M.; Koga, N. Thermogravimetry of basic copper(II) sulphates obtained by titrating NaOH solution with CuSO₄ solution. **Thermochimica Acta**, v. 182, p. 281–92, 1991.

52 Yadav, S.; Srivastava, V.; Banerjee, S.; Gode, F.; Sharma, Y.C. Studies on the removal of nickel from aqueous solutions using modified riverbed sand. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 1, p. 558–67, 2013.

53 Mohammad, L. **Ion Exchange Technology I: Theory and Materials**. Springer, 2012. p. 1–40, 42–49, 51–110, 210–231, 373–400.

54 Abrão, A. **Operações de Troca Iônica**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP, 2014. p. 8, 21, 41–45, 56, 181.

55 Wang, K.; Li, J.; McDonald, R.G.; Browner, R.E. The effect of iron precipitation upon nickel losses from synthetic atmospheric nickel laterite leach solutions: Statistical analysis and modelling. **Hydrometallurgy**, v. 109, p. 140–52, 2011.

56 Lewis, A.E. Review of metal sulphide precipitation. **Hydrometallurgy**, v. 104, p. 222–34, 2010.

57 Free, M. **Hydrometallurgy: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2013. p. 183–214.

58 Chang, Y.; Zhai, X.; Li, B.; Fu, Y. Removal of iron from acidic leach liquor of lateritic nickel ore by goethite precipitate. **Hydrometallurgy**, v. 101, p. 84–7, 2010.

59 Harland, C.E. **Ion Exchange Theory and Practice**. The Permutit Company Limited, 1994. p. 1–19, 39–48, 50–81, 158–162.

60 Chávez-Guerrero, L.; Rangel-Méndez, R.; Muñoz-Sandoval, E.; Cullen, D.A.; Smith, D.J.; Terrones, H.; Terrones, M. Production and detailed characterization of bean husk-based carbon: Efficient cadmium (II) removal from aqueous solutions. **Water Research**, v. 42, p. 3473–79, 2008.

61 Zanin, E.; Scapinello, J.; Oliveira, M.; Rambo, C.L.; Franscescon, F.; Freitas, L.; Mello, J.M.M.; Fiori, M.A.; Oliveira, J.V.; Magro, J.D. Adsorption of

heavy metals from wastewater graphic industry using clinotilolite zeolite as adsorbent. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 105, p. 194-200, 2017.

62 Wheaton, R.M.; Lefevre, L.J. **Fundamentals of Ion Exchange**. Dow Chemical, 1999. p. 70.

63 Fang, X.; Fang, F.; Lu, C.; Zheng, L. Removal of Cs^+ , Sr^{2+} , and Co^{2+} Ions from the Mixture of Organics and Suspended Solids Aqueous Solutions by Zeolites. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 49, p. 556–61, 2017.

64 Zagorodni, A.A. **Ion Exchange Materials: Properties and Applications**. Elsevier, 2007. p. 9-50, 55-61, 221-239, 243-260, 263-280.

65 Coutinho, F.M.B.; Rezende, S.M.; Barbosa, C.C.R. Resinas quelantes amidoxímicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 4, p. 129–35, 1999.

66 Dreisinger, D.B. **Introduction to Ion Exchange**. U.O.B Columbia, 1990. p. 1-7.

67 Pehlivan, E.; Altun, T. The study of various parameters affecting the ion exchange of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin. **Journal Hazardous Materials**, v. 134, n. 1–3, p. 149–56, 2006.

68 Semnani, F.; Asadi, Z.; Samadfam, M.; Sepehrian, H. Uranium(VI) sorption behavior onto amberlite CG-400 anion exchange resin: Effects of pH, contact time, temperature and presence of phosphate. **Annals of Nuclear Energy**, v. 48, p. 21-4, 2012.

69 Solgy, M.; Taghizadeh, M.; Ghoddocynejad, D. Adsorption of uranium(VI) from sulphate solutions using Amberlite IRA-402 resin: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. **Annals of Nuclear Energy**, v. 75, p. 132-8, 2015.

70 Alexandratos, S.D. Ion-Exchange Resins: A Retrospective from Industrial and Engineering Chemistry Research. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 388-98, 2009.

71 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**, v. 263, p. 402–11, 2015.

72 Rahmani-Sani, A.; Hosseini-Bandegharai, A.; Hosseini, S.H.; Kharghani, K.; Zarei, H.; Rastegar, A. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on sorption of uranium and thorium from aqueous solutions by a selective

impregnated resin containing carminic acid. **Journal Hazardous Materials**, v. 286, p. 152–63, 2015.

73 Ilaiyaraja, P.; Deb, A.K.S.; Ponraju, D.; Ali, S.M.; Venkatraman, B. Surface Engineering of PAMAM-SDB Chelating Resin with Diglycolamic Acid (DGA) Functional Group for Efficient Sorption of U(VI) and Th(IV) from Aqueous Medium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 328, p. 1–11, 2017.

74 Lavorenti, A. Equilíbrio dos complexos e quelatos. **Ensino de Ciências - Química**, 2002. p. 1-17.

75 Edebali, S.; Pehlivan, E. Evaluation of chelate and cation exchange resins to remove copper ions. **Powder Technology**, v. 301, p. 520–5, 2016.

76 Flora, S.J.S.; Pachauri, V. Chelation in metal intoxication. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 7, p. 2745-88, 2010.

77 Mendes, F.D.; Martins, A.H. Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins. **International Journal Mineral Processing**, v. 74, p. 359-71, 2004.

78 Deepatana, A.; Tang, J.A.; Valix, M. Comparative study of chelating ion exchange resins for metal recovery from bioleaching of nickel laterite ores. **Minerals Engineering**, v. 19, n. 12, p. 1280–9, 2006.

79 Zainol, Z.; Nicol, M.J. Comparative study of chelating ion exchange resins for the recovery of nickel and cobalt from laterite leach tailings. **Hydrometallurgy**, v. 96, n. 4, p. 283–7, 2009.

80 Kołodzyńska, D.; Sofińska-Chmiel, W.; Mendyk, E.; Hubicki, Z. DOWEX M 4195 and LEWATIT®MonoPlus TP 220 in Heavy Metal Ions Removal from Acidic Streams. **Separation Science and Technology**, v. 49, p. 2003-15, 2014.

81 Deepatana, A.; Valix, M. Recovery of nickel and cobalt from organic acid complexes: Adsorption mechanisms of metal-organic complexes onto aminophosphonate chelating resin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 925-33, 2006.

82 Marston, C.R.; Rodgers, M. **Process for separating copper and/or nickel from cobalt containing solutions**, US20110290077A1, 1 dez. 2011.

83 Zaganiaris, E.J. **Ion Exchange Resins and Adsorbents in Chemical Processing**. Demand GmbH, 2013. p. 1-27.

84 Wang, X.S.; Huang, J.; Hu, H.Q.; Wang, J.; Qin, Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous

solutions by Na-mordenite. **Journal Hazardous Materials**, v. 142, n. 1–2, p. 468–76, 2007.

85 Baraka, A.; Hall, P.J.; Heslop, M.J. Preparation and characterization of melamine-formaldehyde-DTPA chelating resin and its use as an adsorbent for heavy metals removal from wastewater. **Reactive and Functional Polymers**, v. 67, p. 585-600, 2007.

86 Bhatt, R.R.; Shah, B.A. Sorption studies of heavy metal ions by salicylic acid-formaldehyde-catechol terpolymeric resin: Isotherm, kinetic and thermodynamics. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, n. 3, p. 414–26, 2015.

87 Jiang, M.; Jin, X.; Lu, X.; Chen, L. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. **Desalination**, v. 252, p. 33-9, 2010.

88 Adebawale, K.O.; Unuabonah, I.E.; Olu-Owolabi, B.I. The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay. **Journal Hazardous Materials**, v. 134, p. 130-9, 2006.

89 Gode, F.; Pehlivan, E. Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature. **Journal Hazardous Materials**, v. 136, n. 2, p. 330–7, 2006.

90 Gode, F.; Pehlivan, E. Adsorption of Cr(III) ions by Turkish brown coals. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 8, p. 875–84, 2005.

91 Huang, H.; Yang, L.; Xue, Q.; Liu, J.; Hou, L.; Ding, L. Removal of ammonium from swine wastewater by zeolite combined with chlorination for regeneration. **Journal of Environmental Management**, v. 160, p. 333–41, 2015.

92 Gando-Ferreira, L.M.; Romão, I.S.; Quina, M.J. Equilibrium and kinetic studies on removal of Cu²⁺ and Cr³⁺ from aqueous solutions using a chelating resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 277-86, 2011.

93 Shaaban, A.F.; Fadel, D.A.; Mahmoud, A.A.; Elkomy, M.A.; Elbahy, S.M. Removal of Pb(II), Cd(II), Mn(II), and Zn(II) using iminodiacetate chelating resin by batch and fixed-bed column methods. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 28–30, p. 5526–36, 2013.

94 McCabe, W.; Smith, J.; Harriott, P. **Unit operations of chemical engineering**. McGraw-Hill, 1998. p. 801-802.

95 Han, R.; Han, P.; Cai, Z.; Zhao, Z.; Tang, M. Kinetics and isotherms of Neutral Red adsorption on peanut husk. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 9, p. 1035–41, 2008.

- 96 Mthombeni, N.H.; Mbakop, S.; Ochieng, A.; Onyango, M.S. Vanadium (V) adsorption isotherms and kinetics using polypyrrole coated magnetized natural zeolite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 66, p. 172–80, 2016.
- 97 El-Bahy, S.M.; El-Bahy, Z.M. Synthesis and characterization of a new iminodiacetate chelating resin for removal of toxic heavy metal ions from aqueous solution by batch and fixed bed column methods. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 33, p. 2492-2501, 2016.
- 98 Wołowicz, A.; Hubicki, Z. The use of the chelating resin of a new generation Lewatit MonoPlus TP-220 with the bis-picolylamine functional groups in the removal of selected metal ions from acidic solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 493–508, 2012.
- 99 Langmuir, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–403, 1918.
- 100 Kumar, P.S.; Ramalingam, S.; Senthamarai, C.; Niranjanaa, M.; Vijayalakshmi, P.; Sivanesan, S. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. **Desalination**, v. 261, n. 1–2, p. 52–60, 2010.
- 101 Debrassi, A.; Claudia, M.; Largura, T.; Rodrigues, A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764–70, 2011.
- 102 Vijayaraghavan, K.; Jegan, J.R.; Palanivelu, K. Nickel Recovery from Aqueous Solution Using Crab Shell Particles. **Adsorption Science & Technology**, v. 23, n. 4, p. 303–12, 2005.
- 103 Taffarel, S.R.; Rubio, J. Removal of Mn^{2+} from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. **Minerals Engineering**, v. 23, p. 1131-38, 2010.
- 104 Weber, W.; Chakravorti, R.K. Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 20, n. 2, p. 229–38, 1974.
- 105 Wibowo, E.; Rokhmat, M.; Sutisna; Khairurrijal; Abdullah, M. Reduction of seawater salinity by natural zeolite (Clinoptilolite): Adsorption isotherms, thermodynamics and kinetics. **Desalination**, v. 409, p. 146–56, 2017.

- 106 Yuh-Shan, H. Isotherms for the Sorption of Lead Onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 15, n. 1, p. 81–6, 2006.
- 107 Kim, Y.; Kim, C.; Choi, I.; Rengaraj, S.; Yi, J. Arsenic Removal Using Mesoporous Alumina Prepared via a Templating Method. **Environmental Science and Technology**, v. 38, p. 924–31, 2004.
- 108 Nascimento, R.F.; Lima, A.C.A.; Vidal, C.B.; Melo, D.Q.; Raulino, G.S.C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária, 2014. p. 256.
- 109 Jovanovic, M.; Grbavcic, Z.; Rajic, N.; Obradovic, B. Removal of Cu (II) from aqueous solutions by using fluidized zeolite A beads: Hydrodynamic and sorption studies. **Chemical Engineering Science**, v. 117, p. 85-92, 2014.
- 110 Polowczyk, I.; Cyganowski, P.; Urbano, B.F.; Rivas, B.L.; Bryjak, M.; Kabay, N. Amberlite IRA-400 and IRA-743 chelating resins for the sorption and recovery of molybdenum(VI) and vanadium(V): Equilibrium and kinetic studies. **Hydrometallurgy**, v. 169, p. 496-507, 2017.
- 111 Vidal, C.B.; Raulino, G.S.C; Barros, A.L.; Lima, A.C.A.; Ribeiro, J.P.; Pires, M.J.R.; Nascimento, R.F. BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. **Journal Environmental Management**, v. 112, p. 178-184, 2012.
- 112 Ma, R.; Zhu, J.; Wu, B.; Li, X. Adsorptive removal of organic chloride from model jet fuel by Na-LSX zeolite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 114, p. 321–30, 2016.
- 113 Qiu, H.; Lv, L.; Pan, B.; Zhang, Q.Q.; Zhang, W.; Zhang, Q.Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science A**, v. 10, n. 5, p. 716–24, 2009.
- 114 Ge, F.; Li, M.; Ye, H.; Zhao, B. Effective removal of heavy metal ions Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. **Journal Hazardous Materials**, v. 211–212, p. 366–72, 2012.
- 115 Rengaraj, S.; Joo, C.K.; Kim, Y.; Yi, J. Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H. **Journal Hazardous Materials**, v. 102, n. 2–3, p. 257–75, 2003.
- 116 El-Bahy, S.M.; El-Bahy, Z.M. Synthesis and characterization of

polyamidoxime chelating resin for adsorption of Cu(II), Mn(II) and Ni(II) by batch and column study. **Journal Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, .p. 276–86, 2016.

117 Sari, A.; Tuzen, M.; Citak, D.; Soylak, M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal Hazardous Materials**, v. 149, n. 2, p. 283–91, 2007.

118 Ho, Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 681–9, 2006.

119 Ho, Y.S.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–65, 1999.

120 Weber, W.J.; Morris, J.C. Equilibria and capacities for adsorption on carbon. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 90, n. 3, p. 79–108, 1964.

121 Jovanovic, M.; Arcon, I.; Kovac, J.; Tusar, N.N.; Obradovic, B.; Rajic, N. Removal of manganese in batch and fluidized bed systems using beads of zeolite a as adsorbent. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 226, p. 378-85, 2016.

122 Hasfalina, C.M.; Maryam, R.Z.; Luqman, C.A.; Rashid, M. Adsorption of Copper (II) From Aqueous Medium In Fixed-Bed Column By Kenaf Fibres. **APCBEE Procedia**, v. 3, p. 255–63, 2012.

123 Rajeshkannan, R.; Rajasimman, M.; Rajamohan, N. Packed bed column studies for the removal of dyes using novel sorbent. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 19, p. 461-70, 2013

124 Acheampong, M.A.; Pakshirajan, K.; Annachhatre, A.P.; Lens, P.N.L. Removal of Cu(II) by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 3, p. 841–8, 2013.

125 Pember, N.; Millar G.; Couperthwaite, S.R.; Bruyn, M. Nuttall, K. BDST modelling of sodium ion exchange column behaviour with strong acid cation resin in relation to coal seam water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 2216-24, 2016.

126 Juang, R.; Kao, H.; Chen, W. Column removal of Ni(II) from synthetic electroplating waste water using a strong-acid resin. **Separation and Purification Technology**, v. 49, p. 36-42, 2006.

127 Anirudhan, T.S.; Suchithra, P.S Heavy metals uptake from aqueous solutions and industrial wastewaters by humic acid-immobilized

polymer/bentonite composite: Kinetics and equilibrium modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 146-56, 2010.

128 Diniz, C.V.; Ciminelli, V.S.T.; Doyle, F.M. The use of the chelating resin Dowex M-4195 in the adsorption of selected heavy metal ions from manganese solutions. **Hydrometallurgy**, v. 78, n. 3–4, p. 147–55, 2005.

129 Mthombeni, N.H; Onyango, M.S.; Aoyi, O. Adsorption of hexavalent chromium onto magnetic natural zeolite-polymer composite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 50, p. 242-51, 2015.

130 Anirudhan, T.S.; Suchithra, P.S. Humic acid-immobilized polymer/bentonite composite as an adsorbent for the removal of copper(II) ions from aqueous solutions and electroplating industry wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, p. 130-9, 2010.

131 Shi, X.; Fu, L.; Wu, Y.; Zhao, H.; Zhao, S.; Xu, S. Functionalized dithiocarbamate chelating resin for the removal of Co^{2+} from simulated wastewater. **Applied Water Science**, 2017.

132 Aliprandini, P.; Correa, M.M.J.; Rosario, C.G.A.; Tenório, J.A.S.; Espinosa, D.C.R. Comparison between precipitation and solvent extraction for iron removal of a water mining waste. **Fifth International Conference on Industrial & Hazardous Waste Management**, p. 8, 2016.

133 Alyüz, B.; Veli, S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. **Journal Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 482–8, 2009.

134 Diniz, C.V.; Doyle, F.M.; Ciminelli, V.S.T. Effect of pH on the adsorption of selected heavy metal ions from concentrated chloride solutions by the chelating resin Dowex M-4195. **Separation Science and Technology**, v. 37, n. 14, p. 3169–85, 2002.

135 Gode, F.; Pehlivan, E. A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium(III) from aqueous solution. **Journal Hazardous Materials**, v. 100, p. 231-43, 2003.

136 El-Sayed, G.O.; Dessouki, H.A.; Ibrahim, S.S. Removal of Zn(II), Cd(II) and Mn(II) from aqueous solutions by adsorption on maize stalks. **Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 15, n. 1, p. 8–21, 2011.

137 Saeed, A.; Akhter, M.W.; Iqbal, M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. **Separation and**

Purification Technology, v. 45, n. 1, p. 25–31, 2005.

138 Rengaraj, S.; Yeon, K-H.; Moon, S-H. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. **Journal Hazardous Materials**, v. 87, n. 1–3, p. 273–87, 2001.

139 Edebali, S.; Pehlivan, E. Evaluation of Cr(III) by ion-exchange resins from aqueous solution: equilibrium, thermodynamics and kinetics. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, p. 37–39, 2014.

140 Hubicki, Z.; Wołowicz, A. A comparative study of chelating and cationic ion exchange resins for the removal of palladium(II) complexes from acidic chloride media. **Journal Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 1414–9, 2009.

141 Xiong, C.; Li, Y.; Wang, G.; Fang, L.; Zhou, S.; Yao, C.; Chen, Q.; Zheng, X.; Qi, D.; Fu, Y.; Zhu, Y. Selective removal of Hg(II) with polyacrylonitrile-2-amino-1,3,4-thiadiazole chelating resin: Batch and column study. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 257–652, 2015.

142 Esma, B.; Omar, A.; Amine, D.M. Comparative study on lanthanum(III) sorption onto Lewatit TP 207 and Lewatit TP 260. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 299, n. 1, p. 439–46, 2014.

143 Mendes, F.D.; Martins, A.H. Selective nickel and cobalt uptake from pressure sulfuric acid leach solutions using column resin sorption. **International Journal of Mineral Processing**, v. 77, n. 1, p. 53–63, 2005.

144 Lv, L.; Hor, M.P.; Su, F.; Zhao, X.S. Competitive adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺, and Cd²⁺ ions on microporous titanasilicate ETS-10. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 178-84, 2005.

145 Dizge, N.; Keskinler, B.; Barlas, H. Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin. **Journal Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 915–26, 2009.

146 Aguayo-Villarreal, I.A.; Bonilla-Petriciolet, A.; Hernández-Montoya, V.; Montes-Morán MA, Reynel-Avila HE. Batch and column studies of Zn²⁺ removal from aqueous solution using chicken feathers as sorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 1, p. 67–76, 2011.

147 Wang, K.; Li, J.; McDonald, R.G.; Browner, R.E. Characterisation of iron-rich precipitates from synthetic atmospheric nickel laterite leach solutions. **Minerals Engineering**, v. 40, p. 1-11, 2013.

148 Rawashdeh, R.A.; Campbell, G.; Titi, A. The socio-economic impacts of

mining on local communities: The case of Jordan. **The Extractive Industries and Society**, v. 3, p. 494-507, 2016.

149 Novikova, A.A.; Moiseeva, D.Y.; Karyukov, E.V.; Kalinichenko, A.A. Facile preparation photocatalytically active CuO plate-like nanoparticles from brochantite. **Materials Letters**, v. 167, p. 165-69, 2016.

150 Zittlau, A.H.; Shi, Q.; Boerio-Goates, J.; Woodfield, B.F.; Majzlan, J. Thermodynamics of the basic copper sulfates antlerite, posnjakite, and brochantite. **Chemie Der Erde**, v. 73, p. 39-50, 2013.

151 Zaffino, C.; Guglielmi, V.; Faraone, S.; Vinaccia, A.; Bruni, S. Exploiting external reflection FTIR spectroscopy for the in-situ identification of pigments and binders in illuminated manuscripts. Brochantite and posnjakite as a case study. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 136, p. 1076-85, 2015.

152 Kociołek-Balawejder, E.; Stanisławska, E.; Jacukowicz-Sobala, I. Hybrid polymers containing brochantite/tenorite obtained using gel type anion exchanger. **Reactive and Functional Polymers**, v. 124, p.12-9, 2018.

153 Baltpurvins, K.A.; Burns, R.C.; Lawrance, G.A. Heavy metals in wastewater: Modelling the hydroxide precipitation of copper(II) from wastewater using lime as the precipitant. **Waste Management**, v. 16, p. 717-25, 1996.

154 Swayampakula, K.; Boddu, V.M.; Nadavala, S.K.; Abburi, K. Competitive adsorption of Cu (II), Co (II) and Ni (II) from their binary and tertiary aqueous solutions using chitosan-coated perlite beads as biosorbent. **Journal Hazardous Materials**, v. 170, p. 680-89, 2009.