

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AS TÉCNICAS DE PRECIPITAÇÃO POR REDUÇÃO QUÍMICA E RESINAS QUELANTES PARA RECUPERAÇÃO DE COBRE

Amilton Barbosa Botelho Junior ^{1*}

Iara Alves Anes ²

Jorge Alberto Soares Tenório ¹

Resumo

O presente trabalho teve por objetivo comparar o uso da precipitação por redução química com o uso de resina quelante para a obtenção de cobre presente no lixiviado de níquel laterítico. Uma solução sintética foi preparada para simular o licor obtido na lixiviação do minério. O processo de precipitação ocorreu através da redução do potencial redox da solução até 240 mV, e o agente redutor utilizado foi o ditonito de sódio. A velocidade de agitação também foi estudada na precipitação entre 0 e 200 rpm. A resina quelante Lewatit TP 207, de grupo funcional iminodiacetato, foi utilizada para os ensaios de troca-iônica. A solução foi posta em contato com a resina e submetida a agitação constante de 200 rpm. O efeito do pH foi estudado entre 0,50 e 2,00. Todos os ensaios foram realizados à 25 °C e 120 min. Resultados indicam que o uso da técnica de precipitação por redução química foi mais vantajosa frente ao uso de resinas quelantes. Na redução química, foi possível obter uma precipitação seletiva de 96% do cobre em pH 0,50 e 45 rpm. Nos ensaios com resina quelante, foi possível adsorver 48% do cobre em pH 2,00 além de adsorver contaminantes como ferro e alumínio. **Palavras-chave:** Ditonito de sódio; Lewatit TP 207; Troca-iônica.

COMPARATIVE STUDY BETWEEN TECHNIQUES OF PRECIPITATION BY CHEMICAL REDUCTION AND CHELATING RESINS FOR COPPER RECOVERY

Abstract

The goal of this work was to compare the use of precipitation by chemical reduction with the use of chelating resin to obtain copper present in nickel laterite leach solution. A synthetic solution was prepared to simulate the liquor obtained in ore leaching. The precipitation process was performed through reducing the redox potential of solution until 240 mV, and the reducing agent used was sodium dithionite. The effect of stirring speed was also studied for precipitation between 0 and 200 rpm. The chelating resin Lewatit TP 207, of functional group iminodiacetate, was used for ion exchange experiments. The solution was put in contact with the resin and taken a constant stirring in 200 rpm. The effect of pH was studied between 0.50 and 2.00. All experiments were performed at 25 °C and 120 min. Results indicated that the use of precipitation technique by chemical reduction was more advantageous than chelating resins. In chemical reduction, it was possible to obtain a selective precipitation of 96% of copper at pH 0.50 and 45 rpm. In experiments using chelating resins, it was possible to absorb 48% of copper at pH 2.00, and also contaminants such as iron and aluminum.

Keywords: Sodium dithionite; Lewatit TP 207; Ion-exchange.

1 INTRODUÇÃO

No processo hidrometalúrgico, após a etapa de lixiviação do minério, têm-se etapas de purificação e separação para remoção de impurezas. Isto se deve, pois, impurezas também são lixiviadas junto com o metal de interesse [1].

No caso do minério laterítico de níquel, entre estas etapas encontram-se a extração por solventes, precipitação e a troca-iônica por meio de resinas [2]. A técnica de extração por solventes é comumente utilizada no processo extrativo

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

²Escola Superior de Química, Faculdades Oswaldo Cruz, São Paulo, SP, Brasil.



para separação de cobalto da solução rica em níquel [2]. Aliprandini estudou a separação de metais do lixiviado de níquel laterítico utilizando a extração por solventes. Na primeira etapa, estudou-se a remoção do ferro utilizando o extratante Cyanex 272. Contudo, nesta etapa, houve perda de cobre e cobalto por arraste. Na etapa seguinte, foi estudado o extratante Acorga M5640, onde foi possível demonstrar que é possível separar todo o cobre da solução [3].

Para o uso da técnica de precipitação por meio de hidróxidos, Jiménez Correa et al. [4] mostrou que a remoção de ferro é possível em pH acima de 2,00. Porém, ocorre também a co-precipitação de cobre e cobalto. Botelho et al. [5] mostrou ser possível a precipitação de cobre utilizando ditionito de sódio, reduzindo o potencial da solução até 240 mV. Porém, não foram estudadas variáveis como pH e temperatura na precipitação.

No caso da técnica de troca-iônica por resinas quelantes, Littlejohn & Vaughan verificou-se que, a partir de um lixiviado de níquel laterítico, a resina quelante Lewatit TP 207, de grupo funcional iminodiacetato, foi mais seletiva para cobre dentre as resinas estudadas. Contudo, os resultados mostram que outros metais também foram adsorvidos pela resina [6].

Desta forma, o presente trabalho teve por objetivo comparar o uso da técnica de precipitação por redução química com a técnica de troca-iônica utilizando resinas quelantes. Para reduzir o potencial da solução, utilizou-se o ditionito de sódio 1 mol/L como agente redutor. A velocidade de agitação na precipitação também foi estudada. Para os ensaios de troca-iônica foi utilizada a resina quelante Lewatit TP 207. Os ensaios foram realizados em batelada a 25 °C, sob agitação constante. Amostras foram analisadas por Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Solução sintética foi preparada a fim de simular a composição do licor de níquel laterítico após a etapa de lixiviação, conforme apresentado na Tabela I. Sulfatos de cada metal foram dissolvidos em água deionizada e o

pH corrigido até 0,50 para equilibrar a concentração de íons sulfato. A resina catiônica quelante escolhida para os ensaios de troca iônica foi a Lewatit TP 207, de grupo funcional quelante iminodiacetato. Esta resina possui matriz de poliestireno com ligação cruzada, pH de trabalho entre 0,00 e 14,00, densidade de 1,17g/mL [7]. Esta resina é seletiva para adsorção de cobre frente aos outros metais presentes na solução [8]. Para os ensaios de precipitação por redução de potencial redox, preparou-se uma solução de ditionito de sódio 1 mol/L, e o potencial foi reduzido até 240 mV [5,9].

2.2 Metodologia

2.2.1 Ensaios de precipitação

Nos ensaios de precipitação por redução química, a solução de ditionido de sódio foi adicionada na solução sintética em um béquer sob agitação magnética lenta até que o potencial redox fosse reduzido de 900 mV para 240 mV. A mistura foi então colocada em um shaker orbital sob agitação à 25 °C durante 120 min (Figura 1). A velocidade de agitação foi estudada entre 0 e 200 rpm e o efeito do pH entre 0,50 e 2,00.

Após o tempo de reação, o precipitado foi filtrado utilizando-se filtro para filtração lenta (retenção nominal: 2 µm). O precipitado foi seco por 24 horas em estufa a 60 °C e analisado em Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a Espectroscopia de Raios-X (MEV-EDS - Phenom modelo proX).

2.2.2 Ensaios de troca-iônica

Antes dos ensaios de troca iônica, a resina foi lavada utilizando ácido clorídrico 6mol/L e hidróxido de sódio 2mol/L em três etapas intercaladas, e utilizando água deionizada entre cada lavagem. Após a lavagem, ácido sulfúrico 1 mol/L foi utilizado para condicionar a resina. A resina foi então

Tabela I. Concentração em mg/L dos metais presentes na solução sintética

Metais	Al	Co	Cu	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
% em massa	12,11	0,23	0,43	0,58	55,24	22,95	1,17	7,19	0,11

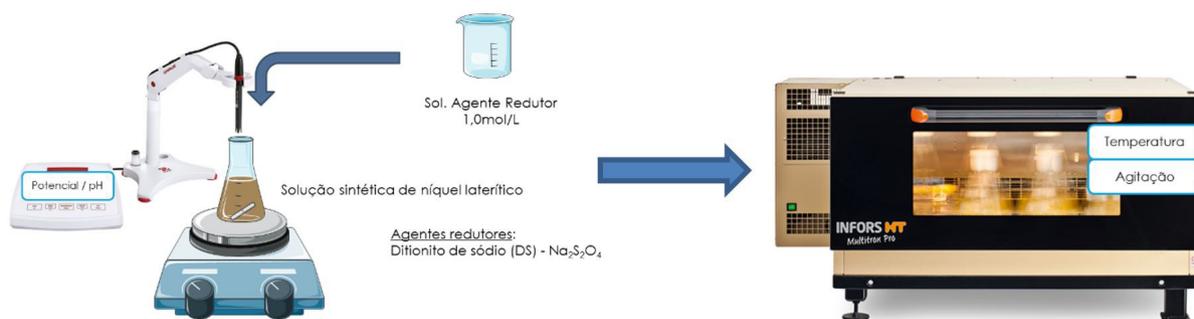


Figura 1. Esquema dos ensaios de precipitação de cobre por redução de potencial.

filtrada e seca em estufa a 60 °C por 24 horas [10]. Para os ensaios de troca iônica, 1 mL de resina foi utilizada para cada 100 mL de solução em erlenmeyer de 250 mL sob agitação de 200 rpm à 25 °C. O efeito do pH foi estudado entre 0,50 e 2,00. As Equações 1 e 2 foram utilizadas para quantificar os metais adsorvidos pela resina (Equação 1) e a porcentagem de íons adsorvidos (Equação 2) [11,12],

$$q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$\%S = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

onde: q_t = capacidade da adsorvida no equilíbrio em massa de íon metálico por massa de resina (mg/g); C_0 e C_t = concentrações dos íons no tempo 0 e no tempo t (mg/L); V = volume do licor (L); m = massa da resina (g).

O pH foi medido utilizando eletrodo Ag/AgCl (Sensoglass) e o potencial utilizando eletrodo redox Ag/AgCl, no qual somou-se 240 mV para comparar o valor medido com o Diagrama de Pourbaix do cobre (SHE) [1]. As análises das amostras antes e após cada processo foram feitas utilizando a técnica de Espectroscopia de raio X (EDX).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efeito da Velocidade de Agitação

Para o processo de precipitação do cobre por meio da redução química, o efeito da velocidade de agitação foi estudado entre 0 e 200 rpm em pH 0,50. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2. A velocidade de agitação influenciou na precipitação do cobre.

Tabela 2. Porcentagem de precipitação de cobre para diferentes velocidades de agitação

Porcentagem de precipitação (%)	94,47	94,95	93,42	85,45	78,73
Velocidade de agitação (rpm)	0	45	90	150	200

Em 0 e 45 rpm, observou-se precipitações de 94,47% e 94,95%, respectivamente,

Para o aumento da velocidade de agitação para 90 rpm, obteve-se 93,43% de precipitação de cobre. Para as velocidades de agitação 150 rpm e 200 rpm, as porcentagens de precipitação foram de 85,45% e 78,73%, respectivamente. O precipitado obtido é 77% na forma de sulfeto de cobre, e 23% na forma de S_8 [5]. Desta forma, para o estudo do efeito do pH utilizou-se a velocidade de agitação de 45 rpm.

Uma das hipóteses que pode ser levantada destes resultados, é que o oxigênio presente no ar age como agente oxidante no processo. Verificou-se que o potencial da solução aumentou - após os 120 min de reação - com o aumento da velocidade de agitação.

Botelho et al. [9] estudou o efeito da velocidade de agitação (0-200 rpm) para o processo de redução do Fe(III) para Fe(II) utilizando ditionito de sódio. A solução estudada tinha mesma composição do que a apresentada na Tabela 1. Neste caso, não foi observada diferença entre as velocidades estudadas. Silva et al. [13] estudou o mesmo processo de redução aplicado ao minério caulim, onde verificou-se que a melhor velocidade de agitação foi de 90 rpm. Este valor ideal para esta aplicação se deve para diminuir a ação do oxigênio presente no ar como agente oxidante. Conforme resultados obtidos e apresentados na Tabela 2, a velocidade de agitação ideal para precipitação do cobre é de 45 rpm. Esta velocidade foi adotada no estudo do efeito do pH.

3.2 Efeito do pH na Recuperação de Cobre

O efeito do pH foi estudado entre pH 0,50 e 2,00. Os ensaios de troca-iônica foram realizados em batelada. Os ensaios de precipitação redução química foram realizados a uma agitação de 45 rpm. Os ensaios decorreram ao longo de 120 min a 25 °C. Figura 2 apresenta os resultados obtidos para porcentagem de recuperação de cobre utilizando as duas técnicas. Para a técnica de precipitação por redução química, menores valores de pH aumentam a eficiência no processo de recuperação de cobre. Em pH 0,50 foi possível obter 94,95% de cobre, mantendo-se nesse valor em pH 1,00 e atingindo-se 53,03% a recuperação de cobre

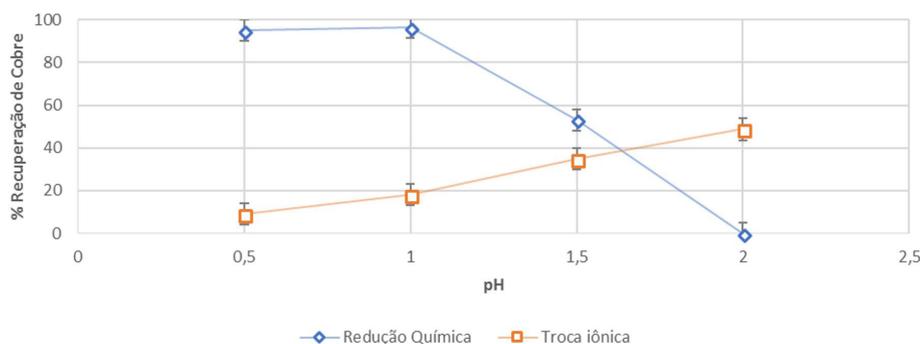


Figura 2. Resultados para recuperação de cobre utilizando a técnica de troca-iônica e precipitação por redução química.

em pH 1,50. Não foi possível recuperar o cobre por meio desta técnica em pH 2,00.

Para o uso da técnica de troca-iônica, a recuperação de metais é favorecida quando se diminui a concentração de íons H^+ presentes na solução, isto é, quando se aumenta o pH da solução. Durante o aumento do pH, ocorre a desprotonação do grupo funcional da resina, aumentando assim a quantidade de sítios ativos disponíveis [11, 14]. Em pH 2,00, foi possível recuperar 48,72% do cobre presente na solução. Para a solução estudada, há um limite no qual se pode aumentar o pH devido à presença de ferro. Em pH acima de 2,00, o ferro precipita em forma de hidróxidos junto com cobre e cobalto (co-precipitação) [4].

De acordo com o Diagrama de Pourbaix (Figura 3), para um mesmo potencial – 240 mV – e variando o pH entre 0,50 e 2,00, a substância a ser formada vai mudando. Em pH 2,00 e potencial de 240 mV o cobre está na região de íon solúvel, enquanto que em pH 0,50 e 1,00 o cobre está na região de formação de sulfeto de cobre [5]. Análises no MEV-EDS indicaram a presença de cobre e enxofre no precipitado obtido.

Além disso, em pH 0,50 e reduzindo o potencial da solução até 240 mV, foi possível uma precipitação seletiva de cobre. Na recuperação de cobre utilizando a técnica de troca-iônica outros metais foram adsorvidos. A Tabela 3 apresenta a porcentagem de metais adsorvidos pela resina para cada valor de pH estudado. Em todas as condições estudadas, outros metais também foram adsorvidos pela resina. Isto ocorre, pois, a resina é seletiva para cobre, mas não impede que outros metais possam ser adsorvidos. Neste caso, a adsorção é menor em comparação com o cobre. Para obter um produto com maior pureza, etapas de purificação ainda seriam necessárias.

4 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve por objetivo comparar as técnicas de precipitação por redução química com a troca-iônica utilizando resinas quelantes. A velocidade de agitação na precipitação química e o efeito do pH para as duas técnicas foi estudado. A velocidade de agitação ideal para precipitação de cobre foi de 45 rpm. Em pH 0,50, foi possível precipitar 96% do cobre presente na solução. Para os ensaios utilizando resina quelante Lewatit TP 207, em pH 2,00 foi possível adsorver 49% deste íon. Os resultados

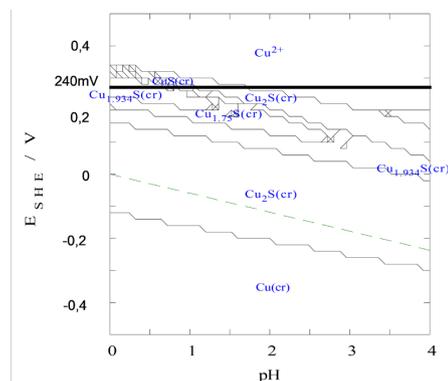


Figura 3. Diagrama de Pourbaix do sistema Cu-S- H_2O nas condições em que os ensaios foram realizados.

Tabela 3. Porcentagens de metais adsorvidos pela resina quelante durante os ensaios de troca-iônica

Metais	0,50	1,00	1,50	2,00
Al	0,12%	4,68%	0,00%	3,43%
Co	1,25%	2,14%	3,69%	3,03%
Cr	1,31%	0,00%	1,29%	0,00%
Cu	8,94%	17,95%	34,78%	48,72%
Fe	2,77%	1,02%	2,39%	1,78%
Mg	0,00%	5,14%	0,43%	3,73%
Mn	0,43%	0,00%	1,84%	1,82%
Ni	2,06%	0,03%	1,78%	1,82%
Zn	5,03%	0,00%	2,70%	6,14%

apresentados sugerem que a técnica de precipitação é mais vantajosa, uma vez que foi possível separar apenas cobre da solução. No uso da resina quelante Lewatit TP 207, outros metais também foram adsorvidos pela resina. Contudo, o uso do ditionito de sódio como agente redutor é perigoso, devido à formação de sulfeto de hidrogênio em pH ácido. Estudos futuros podem verificar a aplicabilidade de outros agentes redutores para precipitação seletiva do cobre.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e à CAPES (FAPESP – nº 2012/51871-9, nº 2016/05527-5 e nº 2017/17340-0) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- Havlik T. Hydrometallurgy: principles and application. Hydrometallurgy. 2001;61(3):229-230. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X\(01\)00178-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X(01)00178-5).
- Crundwell FK, Moats MS, Ramachandran V, Robinson TG, Davenport WG. Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum-group metals. Oxford: Elsevier; 2011. 583 p. [acesso em 29 maio 2019]. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080968094100012>

- 3 Aliprandini P. O uso da extração por solventes para tratamento de licor de lixiviação de minério limonítico de níquel [dissertação]. Universidade de São Paulo; 2017. <http://dx.doi.org/10.11606/D.3.2017.tde-23022017-110109>.
- 4 Jiménez Correa MM, Aliprandini P, Soares Tenório JA, Romano Espinosa DC. Precipitation of metals from liquor obtained in nickel mining. In: *Rewas 2016 Towar Mater Resour Sustain*. Wiley; 2016. p. 333-338. <http://dx.doi.org/10.1002/9781119275039.ch52>.
- 5 Botelho Junior AB, Anes IA, Carvalho MA, Espinosa DCR, Tenório JAS. Recovery of copper from nickel laterite leach waste by chemical reduction using sodium dithionite. In: *Energy technology 2018*. 1st ed. Arizona: The Minerals, Metals & Materials Society; 2018. p. 429-434. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-72362-4_38.
- 6 Littlejohn P, Vaughan J. Selectivity of commercial and novel mixed functionality cation exchange resins in mildly acidic sulfate and mixed sulfate-chloride solution. *Hydrometallurgy*. 2012;121-124:90-99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.04.001>.
- 7 Lanxess. Product Information: Lewatit® TP 207. 2011. p. 1-5 [acesso em 29 maio 2019]. Disponível em: <http://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-TP-207-L.pdf>
- 8 Botelho Junior A.B., Jiménez Correa M.M., Espinosa, D.C.R., Tenório, J.A.S. Study of the reduction process of iron in leachate from nickel mining waste. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2018; 35: 1241–1248. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20180354s20170323>.
- 9 Botelho AB Jr, Jiménez Correa MM, Espinosa DCR, Tenório JAS. Study of reducing process of iron in leachate from nickel mining waste. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2018;35:1241-1248.
- 10 Abrão A. Operações de troca iônica. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP; 2014. 201 p.
- 11 Rudnicki P, Hubicki Z, Kołody ska D. Evaluation of heavy metal ions removal from acidic waste water streams. *Chemical Engineering Journal*. 2014;252:362-373. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.035>.
- 12 Yu Z, Qi T, Qu J, Wang L, Chu J. Removal of Ca(II) and Mg(II) from potassium chromate solution on Amberlite IRC 748 synthetic resin by ion exchange. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;167(1-3):406-412. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.140>.
- 13 Silva FANG, Garrido FMS, Medeiros ME, Sampaio JA, Luz AB, Mello LS, et al. Alvejamento químico de caulins brasileiros: efeito do potencial eletroquímico da polpa e do ajuste do pH. *Quimica Nova*. 2011;34(2):262-267. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422011000200017>.
- 14 Zainol Z, Nicol MJ. Ion-exchange equilibria of Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ and Mg²⁺ with iminodiacetic acid chelating resin Amberlite IRC 748. *Hydrometallurgy*. 2009;99(3-4):175-180. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.08.004>.

Recebido em: 06 Jul. 2018

Aceito em: 15 Jan. 2019