

Adsorção de níquel e cobalto em resina de troca iônica como alternativa para o tratamento de licor de lixiviação

Nickel and cobalt adsorption in an ion exchange resin as an alternative for treating the leached liquor

Priscila de Freitas Siqueira

Graduanda, REDEMAT, Praça Tiradentes
20, 35400-000, Ouro Preto, Minas Gerais
prisiqueira2000@yahoo.com.br

Carlos Antonio da Silva

PhD, REDEMAT - Ouro Preto, Minas Gerais
casilva@em.ufop.br

Itavahn Alves da Silva

DSc, DEMET/EM/UFOP
Campus do Morro do Cruzeiro
Ouro Preto, Minas Gerais
itavahn@em.ufop.br

Resumo

Estudou-se o emprego da resina PUROLITE S-930 como substrato para a remoção de níquel e cobalto de soluções sulfúricas. Experimentos de adsorção com diferentes razões [Ni]/[Co] mostraram uma maior seleção da resina em soluções mais ricas em níquel (Ni 600 mg/L - Co 800 mg/L). Isotermas de adsorção mostraram um aumento na capacidade de adsorção da resina em temperaturas mais elevadas (q_{max} Ni 0,28 mol/L, a 70°C e q_{max} Co 0,18 mol/L, a 60°C). Os valores de ΔH indicaram uma fisissorção endotérmica. Para modelar a cinética de carregamento da resina, em leito fixo, utilizou-se o modelo de difusão superficial homogênea (*Homogeneous Surface Diffusion Model* - HSDM). Os resultados mostram um bom ajuste ao modelo, com $k_f = 5,2 \times 10^{-6}$ m/s e $D_s = 4,5 \times 10^{-12}$ m²/s, indicando que o carregamento da resina baseia-se em difusão na camada-limite e difusão nos poros da resina.

Palavras-chave: Cinética, adsorção, resina, níquel, cobalto.

Abstract

A study concerning the resin PUROLITE S-930 as a substrate to remove nickel and cobalt from sulphuric solution is herein presented. The influence of nickel and cobalt concentrations was studied, and the results have shown a greater selection of the resins for solutions rich in nickel (Ni 600 mg/L - Co 800 mg/L). The adsorption isotherms showed an increase in the resin adsorption capacity at higher temperatures (q_{max} Ni 0.28 mol/L, at 70°C and q_{max} Co 0.18 mol/L, at 60°C). The enthalpy values suggested endothermic physisorption. The Homogeneous Surface Diffusion Model (HSDM) was chosen for modeling the adsorption kinetics of metals in a fixed-bed column. The results showed good agreement with the model. Both, $k_f = 5.2 \times 10^{-6}$ m/s and $D_s = 4.5 \times 10^{-12}$ m²/s indicated that resin loading is based on transport through the boundary layer and porous diffusion in the resin.

Keywords: Kinetic, adsorption, resin, nickel, cobalt.

1. Introdução

A obtenção de níquel a partir da lixiviação ácida de seus minérios é, normalmente, conduzida com ácido sulfúrico. Essa rota é utilizada para minérios com elevados teores do metal (aproxima-

madamente 8,0 g/L Ni - Mendes et al., 2005). O desenvolvimento de projetos hidrometalúrgicos de lixiviação em pilhas (química ou biolixiviação) permite a extração de níquel de minérios de baixo teor

(lateríticos), que representam cerca de 2/3 das reservas mundiais de níquel (Ciminelli et al., 2006). Porém as concentrações do metal na solução resultante da lixiviação são baixas, aproximadamente 1,0 g/L e os teores de ferro variáveis 0,002 g/L a 20 g/L (Agatzini & Dimaki, 2000), exigindo uma etapa de enriquecimento e purificação dessa solução. Assim justifica-se avaliar o emprego de resinas de troca de íons para a purificação desses licores.

O processo de troca catiônica, usualmente, utiliza resina polimérica, forte-

mente ácida, contendo função ácido sulfônico, ou fracamente ácidas, e função ácido carboxílico (Outola et al., 2001). Resinas quelantes têm sido desenvolvidas para remoção seletiva de metais de transição de soluções, através da formação de quelatos (Sengupta et al., 1991). A maioria das resinas quelantes típicas, contendo os grupos aminodiacetato e aminofosfônico, são fracamente ácidas e, assim, não são utilizadas como trocadores de cátions em soluções muito ácidas.

O presente trabalho teve como ob-

jetivo estudar a remoção de níquel e cobalto de soluções sulfúricas, utilizando a resina de troca de íons com o grupo quelante ácido aminodiacético (PUROLITE S-930). Foram determinadas as isotermas de adsorção, bem como estudaram-se, do ponto de vista do modelamento cinético, os efeitos devidos às resistências associadas ao processo de adsorção: a difusão na camada-limite (difusão externa) e a difusão nos poros das resinas (difusão interna), inseridas no HSDM (Lee et al., 2004.).

2. Materiais e métodos

A resina de troca de íons PUROLITE S-930, é uma resina quelante, macroporosa, de poliestireno e com grupos aminodiacético (IDA) designados para a remoção de cátions de efluentes indus-

triais. A remoção pode ser realizada em soluções fracamente ácidas e fracamente básicas, dependendo do metal a ser removido. Os grupos funcionais aminodiacético, na forma sódica ou ácida, formam

quelantes por atração iônica da função ácido dicarboxílico e doação eletrônica do nitrogênio. As principais características da resina PUROLITE S-930 estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1
Características físicas e químicas da resina PUROLITE S-930.

Estrutura da matriz polimérica	Macroporos de poliestireno-divinilbenzeno
Aparência	Esferas bege opacas
Grupo funcional	Aminodiacético
Forma iônica (fabricante)	Na ⁺
Tamanho das partículas	+ 1,0mm < 10%, - 0,30mm < 1%
Densidade da partícula	1,17 g/mL
Capacidade total de troca	na forma H ⁺ : 1,1 eq/L
Temperatura máxima de operação	na forma H ⁺ : 70°C
pH de operação	na forma H ⁺ : 2 - 6

A resina foi separada por tamisação em faixas granulométricas utilizando peneiras de 20 #, 24 # e 30 #. Nesse trabalho, empregaram-se resinas com diâmetro en-

tre 0,7 mm e 1,2 mm. Inicialmente na forma sódica, a resina foi tratada com uma solução de ácido clorídrico 1,0 mol/L, por 24 horas, a fim de se removerem impurezas

(outros metais que possam estar ligados à mesma) e convertida para a forma ácida (resina-H⁺). Em seguida, foi lavada com água deionizada e, então, armazenada.

Experimentos de adsorção

Os testes de adsorção de níquel e cobalto de solução sintética foram feitos em pH inicial igual a 4. Foram conduzidos em “shakers” com velocidade de agitação controlada (165 min⁻¹), variando-se a concentração do metal em solução (50, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 800 e 1000 mg/L Ni; 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 900 e 1000 mg/L Co; soluções mistas: Ni 300 mg/L - Co 550 mg/L; Ni 550 mg/L - Co 300 mg/L; Ni 550 mg/L - Co 550 mg/L; Ni 600 mg/L - Co 800

mg/L), às temperaturas de 25 °C, 35 °C, 55 °C, 60 °C e 70 °C.

Assim, 100 mL das diferentes soluções foram colocados em erlenmeyers e a eles foi acrescentado 1 mL de resina, para carregamento durante 6 horas. Analisou-se a concentração dos metais, na solução final dos diferentes erlenmeyers, através do método ICP - OES. Isotermas de adsorção foram traçadas, utilizando-se o carregamento da resina em função da concentração final dos metais, em solução. Os modelos

de *Langmuir* e *Freundlich* foram utilizados para interpretar os dados de adsorção.

Experimentos prévios de determinação de tempo de equilíbrio (realizados em erlenmeyer de 250 mL, pelo contato de 200 mL de solução de sulfato do metal - 500 mg/L Ni ou 500 mg/L Co, pH inicial = 4 - e de 2 mL de resina, sob agitação constante, a 25 °C e a 35 °C, por um período de 24 horas) indicaram que o período de contato citado, de 6 horas, é suficiente para se atingir o equilíbrio.

Experimentos cinéticos em coluna de leito fixo

Os experimentos cinéticos foram conduzidos em uma coluna de vidro de 20 cm de comprimento e 1,38 cm de diâmetro interno, que foi preenchida com 25 mL da resina de troca íons PUROLITE S-930. A coluna foi irrigada com so-

lução sintética de sulfato de níquel e sulfato de cobalto (266 mg/L Ni - 580 mg/L Co; e 522 mg/L Ni - 546 mg/L Co) - pH inicial 4, a vazões de 3 mL/min e 6 mL/min. As amostras das soluções que circularam pela coluna foram retiradas em

intervalos de tempo crescentes, para um tempo total de 6 horas, e o teor de níquel e o teor de cobalto foram determinados por ICP - OES. A cinética de adsorção do presente trabalho foi modelada segundo o HSDM (Lee et al., 2004).

3. Resultados e discussão

Quanto aos testes iniciais de carregamento, realizados para se determinar o tempo para se atingir equilíbrio, observou-se que tal carregamento se estabelece, na prática, após 120 minutos, para todos

os experimentos realizados. Não foram adotadas medidas preventivas para a manutenção do valor de pH; desta forma o pH das soluções (Ni^{2+} e Co^{2+}) evoluiu naturalmente em função do progresso da re-

ação de troca. Os dados de carregamento encontrados podem ser comparados com a capacidade teórica da resina, informada pelo fabricante (32,3 g/L), o que representou 41% da sua capacidade.

Isotermas de adsorção

Calculou-se a quantidade máxima

de metal adsorvida (g) por L de resina,

através da equação:

$$q = \frac{(C_0 - C) \times V_{sol}}{V_{res}} \quad (1)$$

Onde: q é o carregamento em gramas de metal por litro de resina, C_0 e C são as concentrações iniciais e finais do metal em solução (g/L), respectivamente. V_{sol} é

o volume da solução (em L) e V_{res} (em L) é o volume da resina.

Os dados dos experimentos de adsorção dos metais Ni e Co, ajustados ao

modelo de *Langmuir*, permitiram calcular a capacidade máxima de adsorção (q_{max}) e a constante de afinidade metal-resina (b), segundo a equação (2):

$$q = \frac{q_{max} b C}{1 + b C} \quad (2)$$

Onde: q é a quantidade de metal adsorvido por litro de resina, C é a concentração final do metal em solução.

Nas Figuras 1 e 2, têm-se os pontos experimentais ajustados ao modelo de *Langmuir*, para os ensaios da adsorção de Ni e Co. Já a Tabela 2 apresenta o carregamento máximo da resina (q_{max}), a

constante de *Langmuir* (b) e o coeficiente de correlação (R^2). Observa-se uma maior capacidade de adsorção da resina em temperaturas mais elevadas (q_{max} 0,28 mol Ni/L resina, a 70 °C e q_{max} 0,18 mol Co/L de resina, a 60°C), o que pode ser justificado pela maior mobilidade dos íons em temperaturas maiores. Esses valores indi-

cam aplicabilidade das isotermas de adsorção, segundo *Langmuir*, para o sistema adsorvato (metal) /adsorvente (resina). Os dados experimentais também se ajustam ao modelo da isoterma de *Freundlich* (equação 3), cujas constantes (k e m) e o coeficiente de correlação (r^2) estão, também, apresentados na Tabela 2.

$$q = k C^m \quad (3)$$

Figura 1
Isotermas de Langmuir para os ensaios realizados com solução de sulfato de níquel (50, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 800 e 1000 mg/L Ni, pH inicial = 4); 1 mL de resina; 165 min⁻¹; 25 °C, 35 °C, 55 °C e 70 °C.

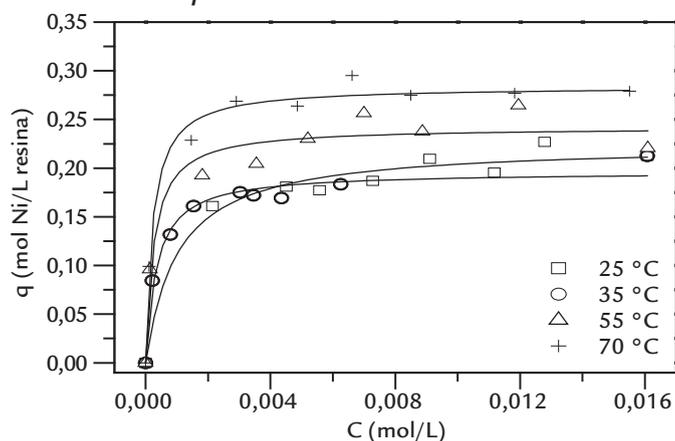
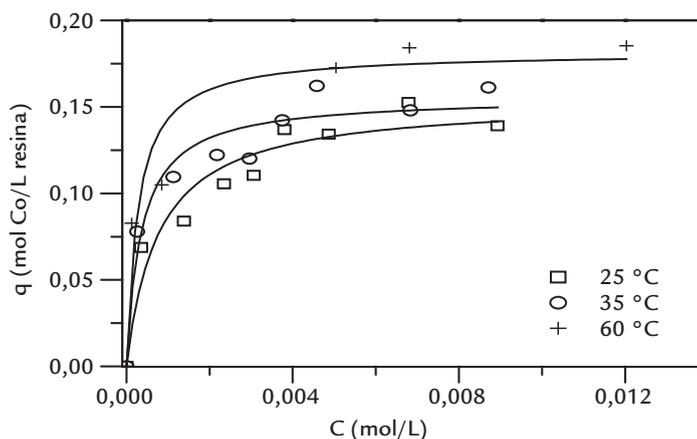


Figura 2
Isotermas de Langmuir para os ensaios realizados com solução de sulfato de cobalto (50, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 900 e 1000 mg/L Co, pH inicial = 4); 1 mL de resina; 165 min⁻¹; 25 °C, 35 °C e 60 °C.



T (°C)	q _{max} (mol/L)		b (L/mol)		r ²		k		m		r ²	
	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co
25	0,23	0,15	980	1289	0,98	0,93	0,42	0,52	0,16	0,26	0,98	0,96
35	0,20	0,16	2906	2789	0,98	0,94	0,45	0,43	0,17	0,20	0,97	0,97
55	0,24	-	3924	-	0,96	-	0,53	-	0,17	-	0,94	-
60	-	0,18	-	3697	-	0,93	-	0,47	-	0,20	-	0,98
70	0,28	-	4473	-	0,99	-	0,60	-	0,16	-	0,94	-

Resinas quelantes com o grupo IDA são conhecidas por recuperar seletivamente níquel e cobalto de soluções de sulfato (Mendes & Martins, 2004). Visando a estudar a seletividade da resina para soluções mistas Ni/ Co, ensaios de carregamento foram conduzidos e a quantidade dos metais adsorvida (g Ni e g Co) por L de resina foi calculada. A Figura 3 ilustra isotermas de adsorção de Ni e Co de soluções mistas, em diferentes temperaturas.

Os resultados mostraram que, para soluções mistas de sulfato de níquel e sulfato de cobalto, a temperatura não

apresentou um efeito significativo no processo de adsorção do metal Ni em resina PUROLITE S-930, mas provocou um pequeno aumento na capacidade da resina em adsorver Co: não houve adsorção de cobalto a 25°C, porém um pequeno carregamento (q = 0,07 mol Co/L resina) foi encontrado a 60°C. Esses resultados diferem daqueles obtidos para soluções contendo apenas um dos metais (Figuras 1 e 2).

A análise da Figura 3 também permite confirmar a maior afinidade da resina por íons Ni²⁺ em relação ao Co²⁺, para as condições dos ensaios realizados. No-

Tabela 2
Parâmetros dos modelos de *Langmuir* e *Freundlich* para a adsorção dos metais (Ni e Co) em resina PUROLITE S-930, em diferentes temperaturas (T).

ta-se que, em presença de Ni, o carregamento de Co é substancialmente reduzido. Esse comportamento é consequência da diferente afinidade dos íons metálicos pelos grupamentos presentes na matriz sólida da resina. O íon metálico (centro de adsorção) é imobilizado ao agente quelante por ligações de coordenação formadas entre o íon Ni²⁺/ Co²⁺ e átomos de nitrogênio e oxigênio presentes na estrutura do agente quelante. De acordo com Porath (1988), a estabilidade dos quelatos formados entre IDA com alguns íons metálicos decresce na seguinte ordem: Cu²⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺ > Co²⁺ >> Ca²⁺ ≈ Mg²⁺.

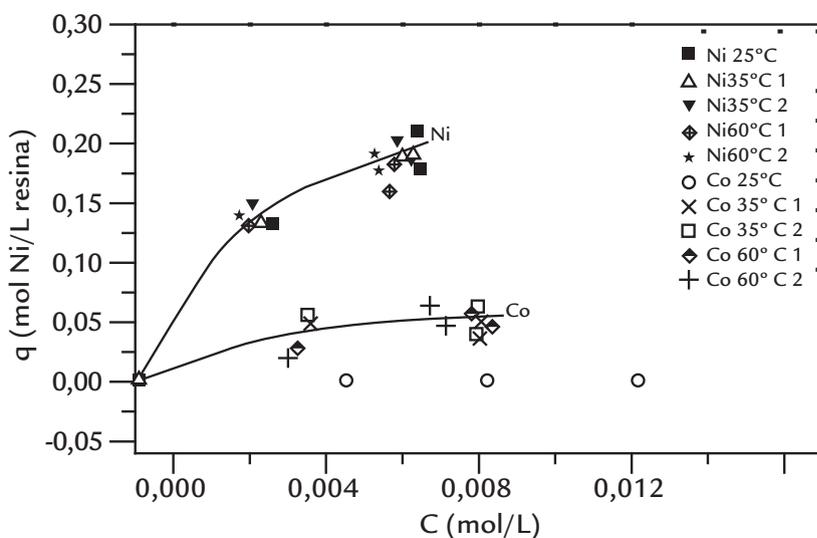


Figura 3
Isotermas de adsorção conjunta de Ni e Co em resina PUROLITE S-930 (Ni 300 mg/L – Co 550 mg/L; Ni 550 mg/L – Co 300 mg/L; Ni 550 mg/L – Co 550 mg/L; Ni 600 mg/L – Co 800 mg/L); pH inicial = 4; 1 mL de resina; 165 min⁻¹; 25 °C, 35 °C e 60 °C.

Maiores carregamentos de níquel e menores de cobalto são obtidos em soluções mais concentradas de níquel. À medida que a concentração inicial de níquel em solução foi aumentada, a adsorção de cobalto diminui nota-

damente, indicando que existe uma competição entre os metais pelos mesmos grupos (q = 10,2 g Ni/L resina e q = 4,2 g Co/L resina, para soluções Ni 300 mg/L – Co 550 mg/L; q = 14,0 g Ni/L resina e q = 2,6 g Co/L resina para

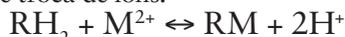
soluções Ni 550 mg/L – Co 550 mg/L). Resultado semelhante também foi observado por Mendes e Martins (2004). Sendo assim, os testes de troca iônica indicaram um elevado poder de adsorção seletiva da resina.

Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção

Para melhor avaliar os efeitos da temperatura no equilíbrio de adsorção dos íons Ni²⁺ e Co²⁺ na resina de troca iônica, parâmetros termodinâmicos como variação da entalpia (ΔH) e variação da

entropia (ΔS), também, foram obtidos.

Considerando a reação simplificada de troca de íons:



sendo, RH₂ a resina antes do processo

de adsorção, M²⁺ os íons Ni²⁺ e Co²⁺ em solução e RM o quelato metal-resina, escreve-se a constante aparente de equilíbrio para o processo de troca:

$$K_{eq} = \frac{[H^+]^2 \theta}{[M^{2+}](1-\theta)} \quad (4)$$

sendo θ a fração ocupada de sítios de ad-

Essa expressão pode ser facilmente

$$k'_{eq} = \frac{q}{\left(1 - \frac{q}{q_{max}}\right)C} \quad \text{ou} \quad q = \frac{q_{max}}{1 + bC} \quad (5)$$

Assim, considerou-se a constante de equilíbrio de *Langmuir* $k_L = k'_{eq} = k_{eq}/[H^+] = b$, tal como Bayramoglu et al. (2009). Utilizando a equação de van't Hoff (5), os valores de ΔH e ΔS foram obtidos - Figura 4.

A capacidade da resina em adsorver níquel e cobalto é aumentada com o

sorção, $\theta = \frac{q}{q_{max}}$

retrabalhada de modo a resultar na ex-

pressão da isoterma de *Langmuir*

aumento da temperatura. Segundo Gode e Pehlivan (2003), esse fator pode ser atribuído ao efeito quelato que envolve uma mudança positiva na entropia do sistema de formação de um quelante complexo. Os valores positivos de entalpia de adsorção (+21,8 kJ/mol Ni e +11,6 kJ/mol Co) indicam uma fisissorção endotérmica.

A entropia positiva (+133,5 J/mol.K Ni e +101,6 J/mol.K Co) corresponde a um aumento na desordem da interface sólido-líquido e pode ser atribuída, segundo Bayramoglu et al. (2009), à mudança da estrutura interna do adsorvente durante o processo de adsorção dos íons (Ni²⁺ e Co²⁺).

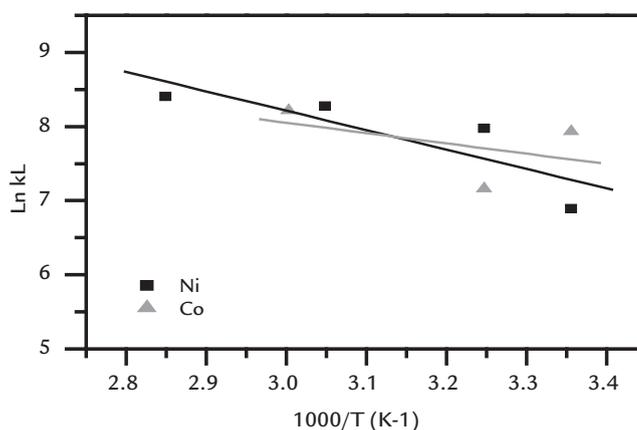


Figura 4
Representação linear dos valores $\ln k_L$ versus $1000/T$, obtidos dos ensaios de adsorção de Ni e Co em resina PUROLITE S-930.

Estudo cinético da adsorção de níquel em coluna de leito fixo

Os experimentos de adsorção em coluna preenchida com a resina PUROLITE S-930 forneceram curvas de ruptura (Figuras 5 e 6), C/C_0 versus tempo, sendo C_0 a concentração inicial das soluções de níquel ou cobalto, a partir das quais se pode determinar os efeitos de dispersão e transferência de massa, até sua total saturação.

Através das Figuras 5 e 6, pode-se verificar uma longa faixa de transferência de massa para a resina PUROLITE S-930.

A ruptura da coluna (*breakthrough*) ocorreu, para ambos os metais, em um tempo pequeno (Tabela 3), porém o tempo para a sua completa saturação, que corresponde à ZTM, é, relativamente, grande (maior que 360 minutos para níquel e para cobalto). A ZTM é representada, nas Figuras 5 e 6, pelo tempo, no qual os metais aparecem na saída da coluna. A referida ZTM se estende até a completa saturação do leito.

A análise das curvas (Figuras 5 e 6)

e da Tabela 3 indica que o cobalto foi rapidamente expelido da resina (ou do leito) em todos os experimentos: *breakthrough* após 8 min para os experimentos (1) e (3) e 18 min para os experimentos (2) e (4). Como esperado, a resina se mostrou altamente seletiva para níquel. No experimento (2), onde se utilizou uma vazão da solução de alimentação igual a 3 mL/min, observa-se um *breakthrough* para Ni em, aproximadamente, 36 minutos. Porém, ao

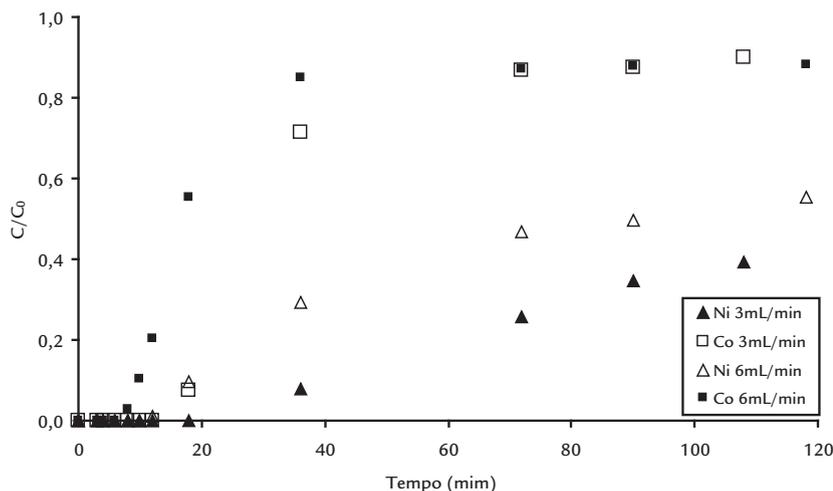


Figura 5
Curvas de ruptura para o experimento em coluna de leito fixo utilizando solução mista de sulfato de níquel (266 mg/L Ni) e sulfato de cobalto (580 mg/L Co); vazões de 3 mL/min e 6 mL/min; temperatura ambiente.

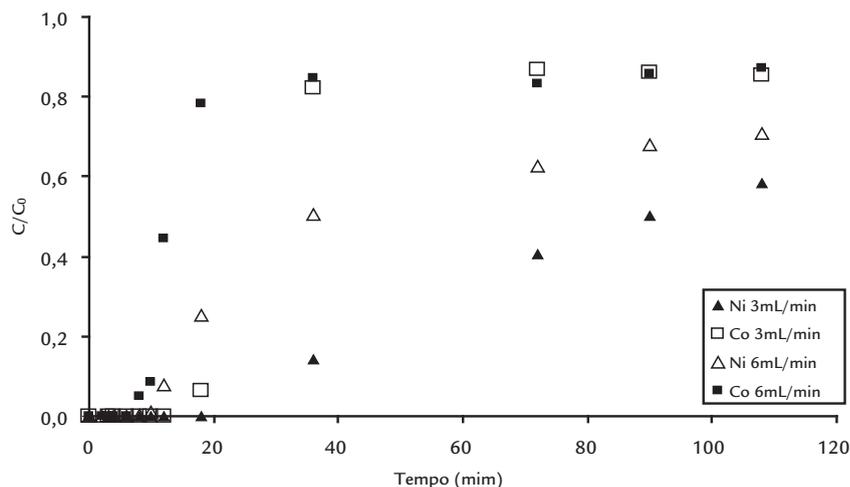


Figura 6
Curvas de ruptura para o experimento em coluna de leito fixo utilizando solução mista de sulfato de níquel (522 mg/L Ni) e sulfato de cobalto (546 mg/L Co); vazões de 3 mL/min e 6 mL/min; temperatura ambiente.

Experimento	Vazão (mL/min)	Concentração inicial (mg/L)		Breakthrough (min)	
		Ni	Co	Ni	Co
1	6	266	580	12	8
2	3	522	546	36	18
3	6	522	546	8	8
4	3	266	580	36	18

Tabela 3
Concentração das soluções de alimentação da coluna de leito fixo, vazão da alimentação e tempo de *breakthrough* para os diferentes ensaios realizados.

se utilizar uma vazão maior (6 mL/min), considerando uma mesma concentração inicial do metal (experimento 3), este retorna para solução em um tempo menor: *breakthrough* para Ni após 8 minutos. Comparando-se os experimentos (1) e (3) e os experimentos (2) e (4), pode-se observar uma resistência interna da resina à adsorção do metal, a qual precisa de um determinado tempo para ser vencida: houve um aumento na concentração inicial de Ni²⁺ (maior quantidade de íons disponíveis), porém não foi observado um aumento no tempo de *breakthrough*: aproximadamente 12 min (1), 8 min (3) e, para os experimentos (2) e (4), o tempo de *breakthrough* foi de, aproximadamente, 36 minutos.

A recuperação do cobalto tende a diminuir durante o tempo, em todos os ensaios realizados, mostrando que o cobalto inicialmente adsorvido pela resina é posteriormente deslocado por íons níquel.

Segundo Masschelein (1992), devido à competição, substâncias presentes simultaneamente com o metal que se deseja remover podem mudar o equilíbrio da adsorção por interações mútuas, podendo existir, algumas vezes, até eluição de um dado composto adsorvido.

Em geral, a adsorção de íons em resina pode ser descrita em uma série de etapas: transferência de massa da fase fluida para a superfície da partícula, atravessando a camada limite; difusão dentro da partícula porosa e adsorção na superfície. É importante notar que a transferência de massa dentro da partícula pode envolver dois diferentes fenômenos: difusão nos poros (o adsorvato difunde no líquido, preenchendo os poros, e então é adsorvido) e a difusão superficial (o adsorvato é primeiramente adsorvido e então difunde de um sítio para outro). A formulação matemática do HSDM não distingue essas duas

contribuições relativas à difusão.

As Figuras 7 a 10 apresentam as curvas de ruptura para os ensaios de adsorção de Ni e Co, em resina PUROLITE S-930, modeladas segundo o HSDM (Borba et al., 2006).

Os ensaios de adsorção de Ni²⁺ e Co²⁺ em resina PUROLITE S-930, feitos em batelada, mostraram a maior afinidade da mesma pelo Ni²⁺. Sendo assim, durante o carregamento da resina, em leito fixo, as camadas mais próximas da entrada da coluna adsorvem o Ni, enquanto as camadas mais afastadas adsorvem o Co. No decorrer do processo de carregamento, o Ni excedente (livre) desloca o Co, inicialmente adsorvido, para camadas mais próximas da saída da coluna. Como esperado, o *breakthrough* do Co acontece antes do *breakthrough* do Ni, em todos os ensaios realizados (Figuras 7 a 10 e Tabela 3). O HSDM descreve com

Figura 7
Modelamento, segundo o HSDM, das curvas de ruptura para o experimento em coluna de leito fixo utilizando solução mista de sulfato de níquel (266 mg/L Ni) e sulfato de cobalto (580 mg/L Co); 6 mL/min; $k_f = 5,2 \times 10^{-6}$ m/s e $D_s = 4,5 \times 10^{-12}$ m²/s.

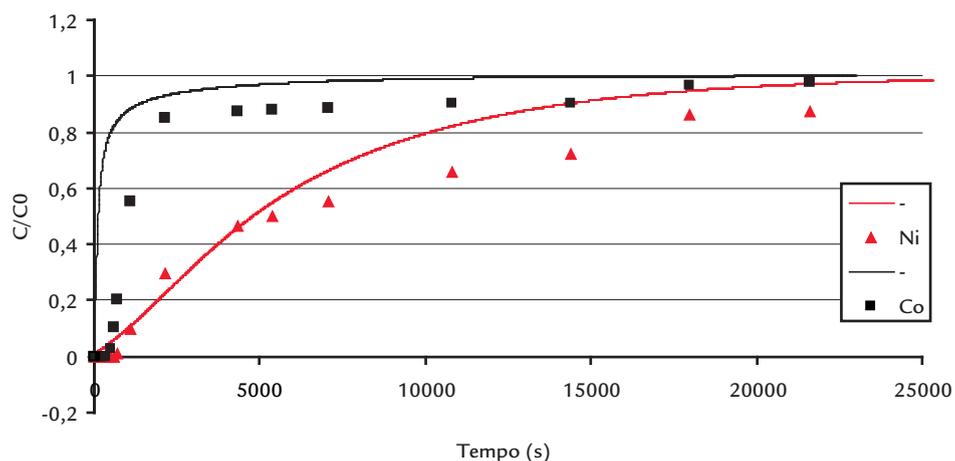


Figura 8:
Modelamento, segundo o HSDM, das
curvas de ruptura para o experimento
em coluna de leito fixo utilizando solução
mista de sulfato de níquel (522 mg/L Ni) e
sulfato de cobalto (546 mg/L Co);
3 mL/min; $k_f = 5,2 \times 10^{-6}$ m/s
e $D_s = 4,5 \times 10^{-12}$ m²/s.

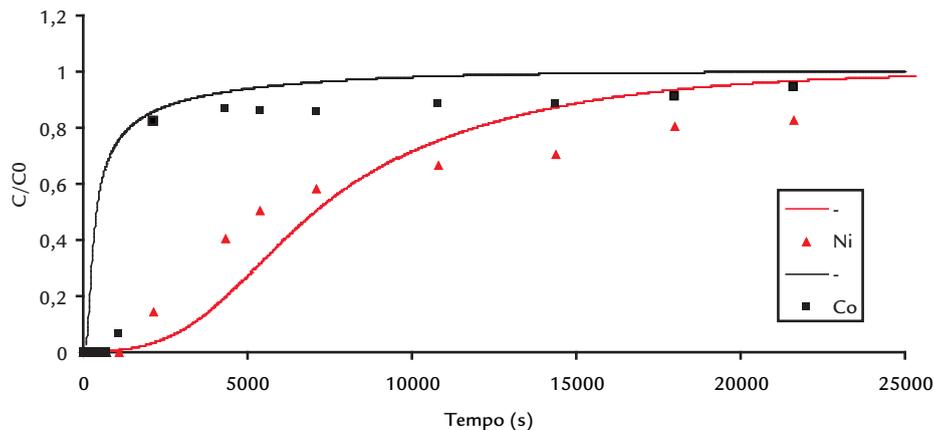


Figura 9
Modelamento, segundo o HSDM, das
curvas de ruptura para o experimento
em coluna de leito fixo utilizando solução
mista de sulfato de níquel (522 mg/L Ni)
e sulfato de cobalto (546 mg/L Co);
6 mL/min; $k_f = 5,2 \times 10^{-6}$ m/s
e $D_s = 4,5 \times 10^{-12}$ m²/s.

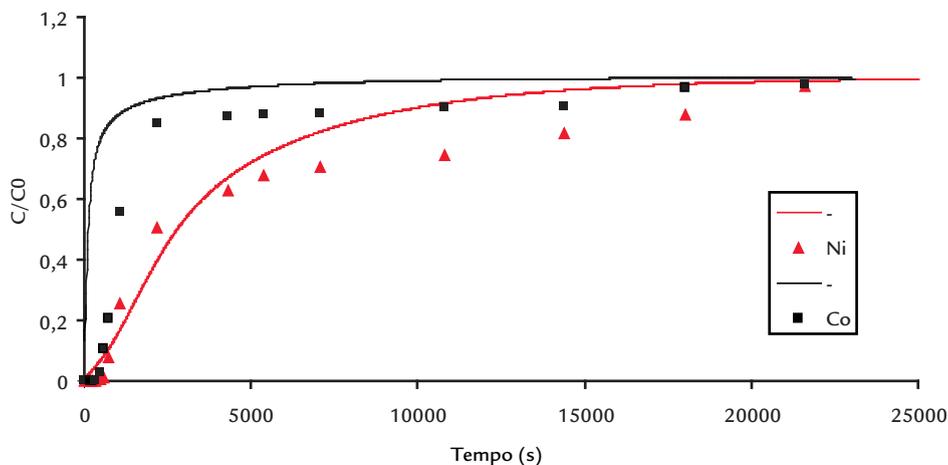
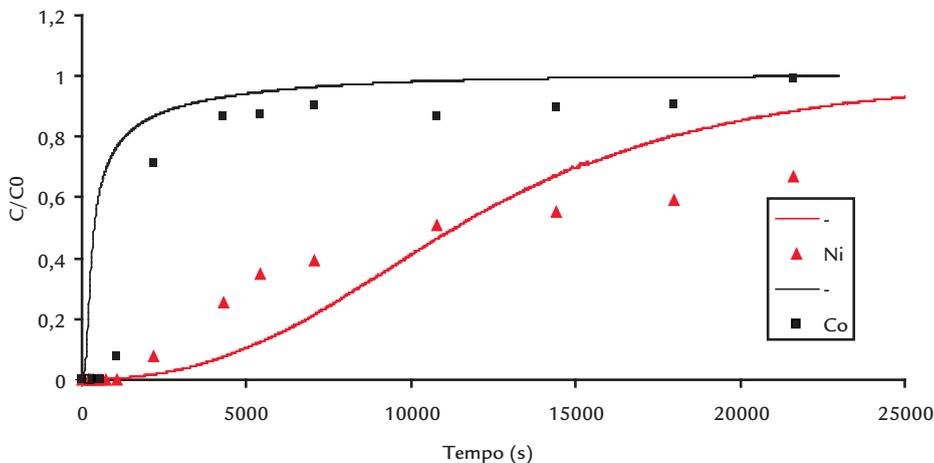


Figura 10
Modelamento, segundo o HSDM, das
curvas de ruptura para o experimento
em coluna de leito fixo utilizando solução
mista de sulfato de níquel (266 mg/L Ni)
e sulfato de cobalto (546 mg/L Co);
3 mL/min; $k_f = 5,2 \times 10^{-6}$ m/s
e $D_s = 4,5 \times 10^{-12}$ m²/s.



sucesso a cinética de carregamento do Ni: prevê o tempo de *breakthrough* e o início da curva de carregamento; porém o modelo desenvolvido, nesse trabalho, não discute a competição entre os íons (Ni^{2+} e Co^{2+}), resultando em um adiantamento na saturação do sistema ($C/C_0=1$).

Para o cobalto, utilizando-se o HSDM, curvas de ruptura com formato semelhante às obtidas experimental-

mente foram encontradas, porém, como supracitado, o modelo não contempla a competição entre os íons e, portanto, não descreve, com mesma eficácia, o seu *breakthrough*. A dificuldade principal, do ponto de vista de modelamento, é que os parâmetros da isoterma de *Langmuir*, determinados para soluções de um só cátion (Tabela 2), não se aplicam ao caso de soluções mistas, para as quais a resina

mostra preferência por um dos metais. Esse efeito se mostra evidente através da Figura 3, onde se nota que adsorção do cobalto é comparativamente suprimida em presença de níquel. Nesse caso, pode-se mostrar que as hipóteses que fundamentam a isoterma de *Langmuir* não se aplicam e que um ajuste em termos desta se torna expediente puramente matemático.

4. Conclusões

Através do estudo da adsorção de níquel e cobalto em resina PUROLITE S-930, conclui-se que:

O comportamento dos metais du-

rante os ensaios de adsorção em soluções simples (solução sintética contendo apenas um dos metais - Ni ou Co) diferiu daqueles realizados com soluções mistas

(soluções sintéticas contendo os dois metais - Ni e Co): o aumento da temperatura resultou em um aumento na capacidade de adsorção de níquel e cobalto

pela resina para ensaios conduzidos com soluções simples, no intervalo de tempo estudado; resultado semelhante não foi observado para os ensaios com soluções mistas de níquel e cobalto. O aumento da temperatura não apresentou um efeito significativo na capacidade da resina em adsorver os metais quando estes se encontram em soluções mistas.

Os parâmetros termodinâmicos (ΔS e ΔH) para o processo de adsorção indicam uma fisiossorção, sugerindo que os íons metálicos (Ni^{2+} e Co^{2+}) aderem à superfície da resina e estabelecem um equilíbrio parcial com os íons em solução, após um período de 2 horas de contato.

Os experimentos cinéticos em leito

fixo permitiram obter, a partir das curvas de ruptura, características cinéticas da adsorção de níquel e cobalto em resina PUROLITE S-930: a adsorção dos íons metálicos pode ser descrita segundo o HSDM, ou seja, o carregamento da resina baseia-se em difusão na camada limite (difusão externa) e difusão nos poros das resinas (difusão interna).

5. Referências bibliográficas

- AGATZINI, S., DIMAKI, D. *Method for extraction of nickel and/ or cobalt from nickel and/ or cobalt oxide ores by heap leaching with a dilute sulphuric acid solution, prepared from sea water, at ambient temperature*. National Technical University of Athens School of Mining and Metallurgical Engineering - Section of Metallurgy and Materials Technology Laboratory of Metallurgy, Greek patent nº 1003569, 2000.
- BAYRAMOGLU, G., ALTINTAS, B., ARICA, M. Y. Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin. *Chemical Engineering Journal*, v. 152, p. 339-346, 2009.
- BORBA, C. E., GUILHARDELLO, R., SILVA, E. A. *Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de leito fixo*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006. (Dissertação de Mestrado).
- CIMINELLI, V. S. T., SALUM, M. J. G., RUBIO, J., PERES, A. E. C. Água e mineração. In: REBOUÇAS, A. Da C., BRAGA, B., TUNDISI, J. G. (Org.). *Águas Doces no Brasil*. 3. ed. São Paulo: Escrituras, 2006. p. 433-458.
- GODE, F., PEHLIVAN, E. A comparative study of two chelating ion exchange resins for the removal of chromium (III) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials B100*, v. 200, p. 231-243, 2003.
- LEE, V. K. C., MCKAY, G. Comparison of solutions for the homogeneous surface diffusion model applied to adsorption systems. *Chemical Engineering Journal*, v.98, p. 255-264, 2004.
- MASSCHELEIN, W. J. Adsorption. Unit Processes in Drinking Water Treatment. Marcel Dekker, Inc., Nova York, EUA, 1992. p. 321-363.
- MENDES, F. D., MARTINS A. H. Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins. *Int. J. Miner. Process*, v. 74, p. 359-371, 2004.
- MENDES, F. D., MARTINS A. H. Selective nickel and cobalt uptake from pressure sulfuric acid leach solutions using column resin sorption. *Int. J. Miner. Process*, v. 77, p. 53-63, 2005.
- OUTOLA, P., LEINONEN, H., RIDELL, M., LEHTO, J. Acid/base and metal uptake properties of chelating and weak base resins. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, p. 743-756, 2001.
- PORATH, J. IMAC - Immobilized metal ion affinity based chromatography. Trends in Analytical Chemistry, v. 7, p. 254 - 259, 1988.
- SENGUPTA, A. K., ZHU, Y., HAUZE, D. Metal (II) ion binding onto chelating exchange with nitrogen donor atoms: some new observations and related implication. *Environmental Science and Technology*, v. 25, p. 481-488, 1991.

Artigo recebido em 19 de agosto de 2010. Aprovado em 06 de abril de 2011.