

VI - 1116 - RECUPERAÇÃO DE PRODUTOS E MATERIAIS DE INTERESSE A PARTIR DO PROCESSAMENTO DE MINERAIS DE BAIXO TEOR DE COBRE: AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DIÁLISE DIRETA NO RECONDICIONAMENTO DE HCl

Alessandro Cassiano Vargas do Nascimento⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS). Mestrando em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pelo Programa de Pós-Graduação do Instituto de Pesquisa Hidráulica (IPH) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Andréa Moura Bernardes

Engenheira Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Mestrado em Engenharia: Ciência e Tecnologia dos Materiais pela UFRGS. Doutorado em Engenharia de Materiais pela Technische Universität Berlin/Alemanha. Professora da Escola de Engenharia e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.

Tatiana Scarazatto

Engenharia Mecânica pela Universidade Presbiteriana Mackenzie. Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Universidade de São Paulo. Doutora em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo com período cotutela na Universität Politècnica de València/Espanha.

Salatiel Wohlmuth da Silva

Graduado em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia pela Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (2011). Mestre e Doutor em Engenharia: Ciência e Tecnologia de Materiais pela UFRGS com período cotutela na Universität Politècnica de València/Espanha. Professor do Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) e do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Endereço⁽¹⁾: Rua Alvares de Azevedo, 38 - Parobé – Rio Grande do Sul - RS - CEP: 95630-000 - Brasil - e-mail: alessandrocvn@gmail.com

RESUMO

A demanda por metais hoje encontra alguns limites ocasionados, em parte, pela extração insustentável de recursos, impactando na disponibilidade das reservas naturais. Fato esse, têm estimulado a necessidade de reavaliar a cultura do sistema produtivo por meio de abordagens baseadas no princípio da economia circular, visando uma produção mais eficiente e compatível com grau de demanda atual. Nesse sentido, esse trabalho buscou avaliar o processo de Diálise Direta (DD) de uma solução ácida (HCl) na presença de antimônio (Sb) em uma célula de dois compartimentos, separados por uma membrana de troca aniônica (MTA), visando o recondicionamento do ácido e o abrandamento condutivo do eletrólito. Para tanto, os parâmetros operacionais de desempenho do processo como, por exemplo, pH, condutividade e concentração de cloreto, foram monitorados e discutidos na caracterização sistema. Além disso, o estudo também se propôs calcular os coeficientes de transporte resultantes para o hidrogênio e cloreto a partir da linearização da equação da lei de Fick. Como resultado, o ensaio revelou que o transporte de Cl⁻ pode ser espontaneamente favorável para além do período de 7 horas de processo avaliado, sendo a condutividade e concentração de cloreto, proporcional ao tempo decorrido. A velocidade máxima de transporte e o percentual de remoção de Cl⁻ foram de 2,62% e 16,50 mg/L.min, respectivamente. No entanto, os coeficientes de transporte calculados para o H⁺ e Cl⁻ indicam que as espécies químicas formadas a partir do equilíbrio do Sb³⁺ podem levar a inibição do transporte de HCl.

PALAVRAS-CHAVE: Economia circular, Diálise Direta, Recuperação, Lixiviação ácida, Ácido clorídrico.

INTRODUÇÃO

Em meio a uma sociedade cada vez mais afeita aos benefícios proporcionados pela tecnologia é natural que o suprimento de muitos recursos (matérias-primas/insumos) empregados na indústria de transformação em geral, sejam uma questão de importância para além da geopolítica apenas (EUROPEAN COMMISSION, 2020).

No caso dos metais, esta percepção não é diferente, ainda que seja um compromisso desafiador (GONZALEZ-ALVAREZ; GONCALVES; CARRANZA, 2020). Isso porque, hoje, a demanda por metais encontra alguns limites ocasionados, em parte, pela extração adicional (insustentável) destes recursos, impactando a disponibilidade (concentração) das reservas naturais ainda exploráveis (DOLD, 2020). Além disso, o estresse ambiental atribuído ao consumo intensivo de água, energia, bem como a geração de rejeitos contendo elementos tóxicos – constituintes de um grande passivo ambiental - somam como aspectos negativos de preocupação socioambiental inerentes da atividade de mineração (HAAS et al., 2020).

Tais observações, por sua vez, têm estimulado a necessidade de reavaliar a cultura do sistema produtivo de muitas indústrias, sobretudo da mineração, através de abordagens baseadas no princípio da economia circular, visando uma produção mais eficiente e compatível com grau de demanda atual. Dentre as frentes de inovação observadas no setor, destacam-se investimentos em pesquisa, desenvolvimento e difusão de tecnologias e processos voltados ao condicionamento de produtos empregados ao longo da cadeia produtiva, além da recuperação de elementos de interesse, incluindo materiais críticos, que constituem parte dos rejeitos gerados (fontes secundárias em potencial) durante o beneficiamento de muitos metais básicos (ARAYA; KRASLAWSKI; CISTERNAS, 2020; NAIDU et al., 2019).

No contexto da indústria de processamento de cobre (Cu), a rota hidrometalúrgica se destaca como sendo a alternativa mais apropriada na produção primária desse elemento a partir de minérios sulfetados de baixa qualidade – com baixo teor (%) de cobre. Tradicionalmente, este processo em particular consiste na dissolução (lixiviação) do minério bruto em meio altamente ácido (tais como clorídrico, sulfúrico ou nítrico), seguido de uma etapa preliminar de separação seletiva do íon cúprico (Cu^{2+}) de suas respectivas impurezas (MARQUES, 2017). Posteriormente a etapa de purificação do eletrólito, a obtenção do cobre metálico (Cu^0), com alto grau de pureza (99,99%), ocorre mediante a operação final de eletrorefino, caracterizada pela eletrodeposição do metal sobre a superfície de uma série de placas catódicas imersas em tanques de contato (BARD; SOBRAL; LIMA, 2006).

Ainda que seja considerada uma operação fundamental a etapa de eletrorefino do cobre, a remoção de impurezas do eletrólito, usualmente executada por processos de troca iônica (IX) ou extração por solvente (SX) (ARTZER; MOATS; BENDER, 2018), pode resultar na perda de elementos secundários de importância econômica para indústria, como é o caso do antimônio (Sb), bismuto (Bi), arsênio (As), entre outros recursos considerados críticos em diversos ecossistemas industriais e tecnológicos do mundo (EUROPEAN COMMISSION, 2020; SEAL II et al., 2017).

Por esta razão, muitos processos tem sido avaliados na recuperação de subprodutos do beneficiamento de metais básicos como o cobre (ANDO; TSUCHIDA, 1997; ARAYA; KRASLAWSKI; CISTERNAS, 2020), além do condicionamento da solução ácida utilizada na rota hidrometalúrgica. Particularmente, a tecnologia de eletrodialise (ED) apresenta-se como um importante e promissor processo no contexto da economia circular (GURRERI et al., 2020), devido a sua alta seletividade proporcionada pelo emprego de membranas íon-seletivas, permitindo a redução/enriquecimento de espécies químicas carregadas em compartimentos alternados de diluído/concentrado.

No entanto, o caráter excessivamente condutivo, típico das soluções ácidas utilizadas na hidrometalurgia, dificultam a otimização do processo de ED (DUBRAWSKI; CZAPLICKA; MROZOWSKI, 2014), destacando assim a necessidade de uma etapa prévia de tratamento da solução lixiviante. Portanto, soluções alternativas com baixo custo de implantação e operação, são essenciais (decisivos) na viabilidade de diversos processos que demandam tratamento preliminar. Nesse sentido, a Diálise Direta (DD) pode ser uma importante etapa no condicionamento do ácido e, consequentemente, abrandamento condutivo da solução lixiviante. A partir disso, tal medida poderia contribuir levando ao aumento da relação Sb/solução, favorecendo assim, a recuperação do Sb por ED.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para avaliação de desempenho do processo de DD, a solução de trabalho foi preparada partindo do laudo de análise dos constituintes presentes no eletrólito real, gerado no processo de lixiviação ácida por cloração, conforme informações fornecidas em parceria pelo grupo de pesquisadores da universidade do Chile (USACH).

Embora a caracterização do eletrólito indique a presença de vários elementos componentes (Cu, Sb e Bi), o presente estudo limita-se a investigação prévia referente a interação entre o agente lixiviante (HCl) na presença de Sb. Isso porque o comportamento da DD em sistemas ácidos mistos (ou seja, na presença de íons metálicos, por exemplo), pode contribuir para o desempenho do processo devido aos complexos formados entre as impurezas constituintes com o íon cloreto (LUO et al., 2013), devendo ser este um aspecto analisado isoladamente. Portanto, a solução de trabalho foi preparada em laboratório fazendo a dissolução de 150 mL de HCl em meio aquoso, contendo 850 mL de água deionizada (condutividade média de 3,7 uS) e 1,0 g do sal inorgânico de tricloreto de antimônio ($SbCl_3$), sendo posteriormente homogeneizada, utilizando dispositivo “agitador magnético” durante um período de, no mínimo, 15 min.

Partindo da premissa inicial referente a caracterização do processo de DD, os ensaios foram avaliados somente em modo batelada, utilizando uma Membrana de Troca Aniônica (MTA) heterogênea, HDX, de uso geral como elemento separação seletiva dos componentes presentes no eletrólito. As principais características e particularidades da membrana empregada no sistema, foram disponibilizadas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedade químicas e físicas da membrana aniônica HDX empregada.

PROPRIEDADE	MEMBRANA DE TROCA ANIÔNICA - MTA HDX 200	
	ESPECIFICAÇÕES	UNIDADE
Grupo iônico funcional	NR_3^+	-
Contenção de água	30-45	%
Capacidade de troca iônica	$\geq 1,8$	mol/kg
Resistência superficial	≤ 20	$\Omega.cm^2$
Permesseletividade	≥ 89	%
Resistência de ruptura	$\geq 0,6$	MPa
Grau de expansão	≤ 2	%
Permeabilidade da água	$\leq 0,2$	mL.h/cm ²
Malha de reforço	nylon	-

O módulo de DD (Fig. 1), foi constituído em material acrílico, abrangendo dois compartimentos de armazenamento com capacidade volumétrica de 300 mL cada, separados por uma MTA (área efetiva de 7 cm², aproximadamente), posicionada entre dois espaçadores de material do tipo borracha etileno-propileno-dieno (EPDM), com espessura de 2 µm cada.

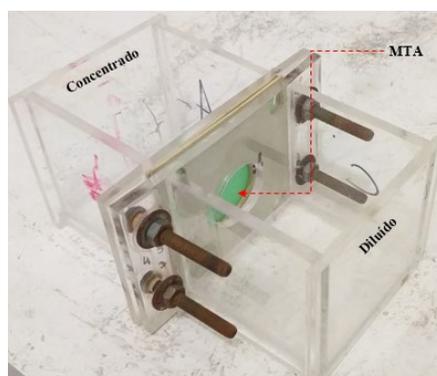


Figura 1: Configuração experimental do módulo de DD.

Após o preparo do módulo operacional, o início da jornada experimental deu-se a partir da alimentação do compartimento concentrado pela introdução da solução preparada (de trabalho), seguida pela injeção de água deionizada no compartimento diluído. Ambas unidades compartimentadas foram mantidas sob agitação constante durante todo experimento, objetivando minimizar possíveis efeitos de polarização por concentração (LUO et al., 2011). O tempo de cada ciclo de ensaio ficou definido em cerca de 7 horas (420 min), sendo a cada instante de 15 minutos do primeiro momento (hora), amostrado do compartimento de água deionizada, visando posterior análise de cloreto (Cl^-) por Cromatografia Iônica (IC). As demais coletas seguintes, por sua vez, foram estabelecidas em tempos de uma hora cada.

Adicionalmente, conforme o plano de amostragem descrito para o Cl^- , também foram monitorados os parâmetros de condutividade e potencial hidrogeniônico (pH) do compartimento contendo água deionizada, utilizando, para tanto, uma sonda multiparâmetro (WA-2015). Além disso, é importante ressaltar que, devido ao caráter excessivamente condutivo da solução de trabalho, considerou-se apenas o acompanhamento do parâmetro de pH do eletrólito no compartimento de concentrado, utilizando um pHmetro de bolso (Kasvi) para aferição do mesmo.

Prezando pela representatividade dos dados obtidos no presente estudo, os ensaios foram realizados em triplicata mediante o tratamento estatístico das informações geradas, pelo cálculo da média resultante do conjunto de dados amostrados. De posse dos dados, optou-se pela transcrição das informações calculadas em formato de gráfico como auxílio na discussão de desempenho do processo. Além disso, o progresso de remoção (E_p) e as taxas de transporte (J) de Cl^- alcançado pelo sistema em função do tempo, foram determinados de acordo com as seguintes equações:

$$E_p (\%) = [1 - (C_{t,cd}/C_{0,cc})] \times 100 \quad \text{equação (1)}$$

$$J_{\text{Cl}^-} = \Delta C_{\text{Cl}^-}/t \quad \text{equação (2)}$$

onde $C_{t,cd}$, corresponde à concentração (mg/L) de Cl^- determinada no reservatório de diluição em um dado instante “ t ” (min), enquanto $C_{0,cc}$ representa a concentração inicial (mg/L) do HCl presente no compartimento de concentrado. Já ΔC corresponde a diferença de concentração de Cl^- no compartimento de diluído em função do tempo (t).

Os coeficientes de transportes de prótons de hidrogênio (H^+) e ânions de Cl^- foram determinados a partir da linearização da equação do fluxo difusivo (j_i), dada pela lei de Fick, de acordo com a equação a seguir (FOGLER, 2009):

$$j_i = k_D \times (C_{i,c} - C_{i,d}) \quad \text{equação (3)}$$

Onde k_D corresponde ao coeficiente global de transferência por difusão, que considera todas as resistências ao fluxo, $C_{i,c}$, é o termo referente a concentração de uma dada espécie “ i ” no reservatório de concentrado, enquanto $C_{i,d}$ corresponde a concentração de “ i ” no compartimento de diluído.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

PRIMEIRA ETAPA: ENSAIOS EXPERIMENTAIS DE DESEMPENHO DO SISTEMA DE DD

Os principais resultados gerados a partir dos ensaios de DD foram agrupados nas Tabelas 2 e 3 a seguir. Na Tabela 2, são apresentadas informações relacionadas ao pH das soluções contidas nos compartimentos de concentrado e diluído, enquanto na Tabela 3 são demonstrados dados referentes a condutividade e concentração de cloreto, ambos, registrados no compartimento de diluição.

Tabela 2: Monitoramento do pH nos compartimentos de concentrado e diluído.

POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (pH)										
TEMPO (min)	CONCENTRADO					DILUÍDO				
	E1	E2	E3	MÉDIA	DESV. PAD. (±)	E1	E2	E3	MÉDIA	DESV. PAD. (±)
0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,0	5,56	7,55	7,56	6,89	1,15
15	0,4	0,3	0,3	0,3	0,1	3,67	3,86	3,72	3,75	0,10
30	0,4	0,3	0,3	0,3	0,1	3,32	3,31	3,26	3,30	0,03
45	0,3	0,3	0,3	0,3	0,0	3,06	3,09	3,03	3,06	0,03
60	0,3	0,3	0,3	0,3	0,0	2,95	2,83	2,9	2,89	0,06
120	0,3	0,3	0,3	0,3	0,0	2,63	2,56	2,52	2,57	0,06
180	0,3	0,3	0,3	0,3	0,0	2,41	2,32	2,29	2,34	0,06
240	0,3	0,3	0,3	0,3	0,0	2,28	2,19	2,13	2,20	0,08
300	0,3	0,3	0,3	0,3	0,0	2,17	2,07	1,99	2,08	0,09
360	0,3	0,3	0,3	0,3	0,0	2,1	1,99	1,87	1,99	0,12
420	0,3	0,3	0,3	0,3	0,0	2,04	1,89	1,79	1,91	0,13

Tabela 3: Monitoramento dos parâmetros de condutividade e Cl⁻ no compartimento de diluído.

DILUÍDO										
TEMPO (min)	CONDUTIVIDADE (µS)					CONCENTRAÇÃO DE CLORETO (mg/L)				
	E1	E2	E3	MÉDIA	DESV. PAD. (±)	E1	E2	E3	MÉDIA	DESV. PAD. (±)
0	6,5	2,2	2,4	3,7	2,4	0,000	0,000	0,000	0,000	0
15	193,5	230	293	238,8	50,3	86,596	77,665	64,619	76,293	7,783
30	445	599	689	577,7	123,4	236,288	189,867	152,913	193,023	28,844
45	730	928	1.126	928,0	198,0	432,343	336,197	294,927	354,489	51,903
60	988	1.682	1.564	1.411,3	371,3	623,515	640,879	378,354	547,583	112,819
120	2.110	2.890	3.590	2.863,3	740,4	1.502,435	1.178,300	864,230	1.181,655	213,853
180	3.590	5.010	5.660	4.753,3	1.058,6	2.443,481	2.095,735	1.539,573	2.026,263	324,460
240	5.120	6.540	8.130	6.596,7	1.505,8	3.526,591	2.827,931	2.160,652	2.838,391	458,800
300	6.570	8.650	10.510	8.576,7	1.971,02	4.608,931	3.773,852	2.851,362	3.744,715	595,569
360	7.840	10.330	13.170	10.446,7	2.666,91	6.078,345	4.553,539	3.660,052	4.763,979	876,244
420	9.010	12.550	15.640	12.400,0	3.317,5	7.402,150	5.738,598	4.121,141	5.753,963	1.098,791

Partindo dos resultados médios determinados, segundo o conjunto de amostras demonstradas nas Tabela 2 e 3, foram desenvolvidos gráficos para os parâmetros de pH (Fig. 2a), condutividade (Fig. 2b) e concentração de Cl⁻ (Fig. 2c) em função do tempo, afim de avaliar o comportamento do sistema DD.

Embora carregado positivamente, os prótons de hidrogênio (H⁺) ionizados na solução de trabalho podem migrar mais facilmente do que outros cátions livres (como, p. ex., Sb³⁺) através da MTA devido ao seu pequeno tamanho (raio iônico), baixo estado de valência e alta mobilidade (ZHANG; ZHANG; WANG, 2020). Assim, pode-se verificar o transporte de H⁺ devido ao arrasto provocado pela migração aniônica de Cl⁻ da solução de trabalho para água deionizada, em compensação a manutenção do critério de neutralidade elétrica das soluções (LUO et al., 2011).

Como pode ser observado na Fig. 2a, o pH registrado no compartimento diluído passou subitamente do estado de neutralidade (pH_{médio} = 6,89), para condição de acidez do meio (pH_{médio} = 3,75) já nos instantes iniciais da primeira hora de ensaio. Por outro lado, no momento seguinte, percebe-se que a variação do pH da solução diluída adquire um comportamento mais brando em relação ao decaimento, com grau menor de atenuação para o pH. De acordo com a lei de Fick, o fluxo de transporte de uma dada espécie qualquer diminui significativamente ao longo do tempo devido ao abrandamento no gradiente de concentração (força motriz), como também observado por (GUECCIA et al., 2019). Ainda em relação ao pH, no compartimento concentrado não foram verificadas alterações substanciais, sendo o pH da solução de trabalho mantido inalterado (constante) devido ao caráter excessivamente ácido do eletrólito (HCl = 6M).

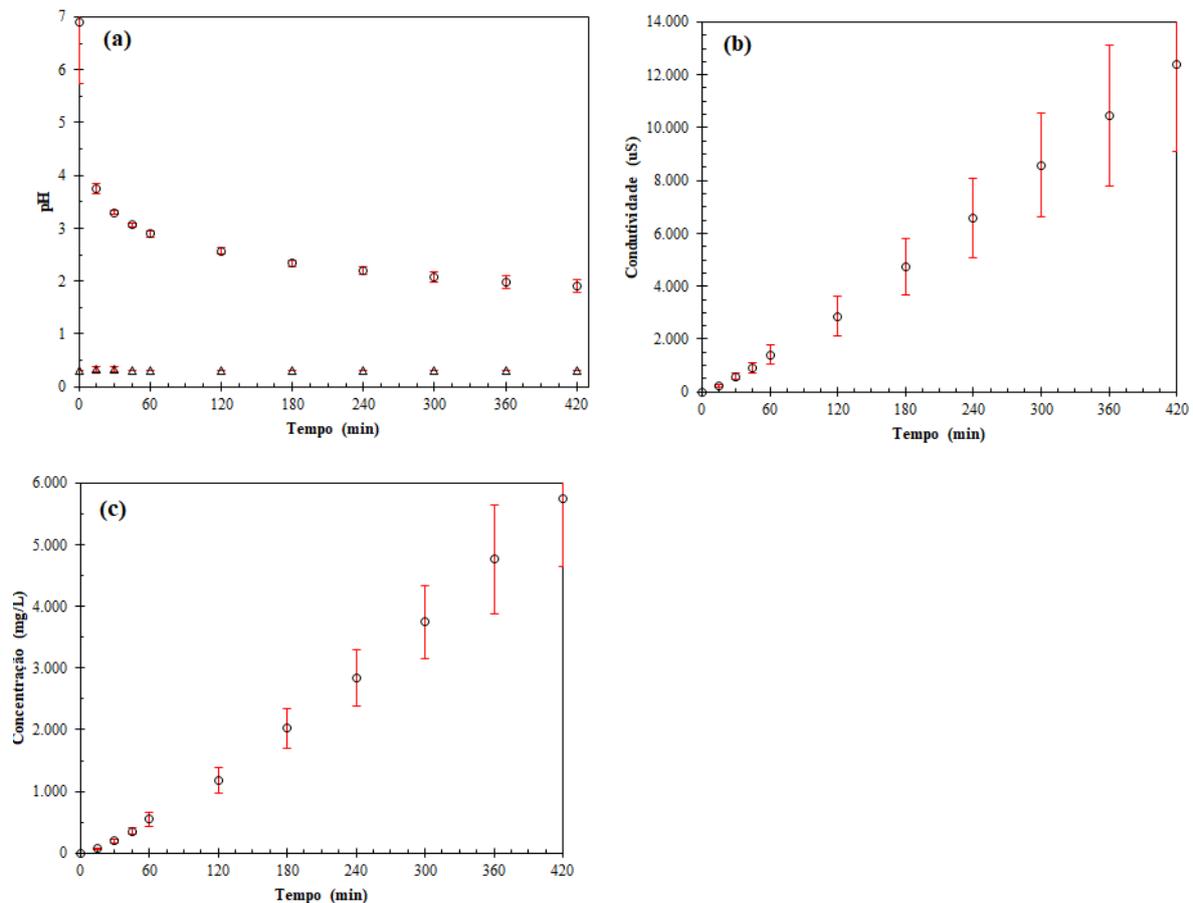
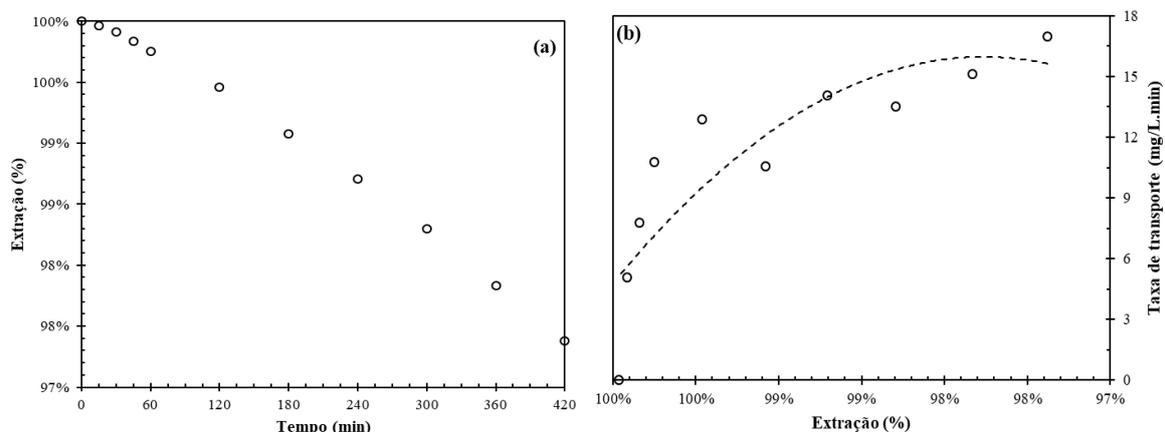


Figura 2: Monitoramento dos parâmetros operacionais de desempenho para o (a) pH, nos compartimentos de concentrado (Δ) e diluído (○), (b) condutividade e (c) concentração de cloreto mensuradas na água deionizada. Concentração inicial de HCl no compartimento de concentrado: 6M.

Por conseguinte, nas Fig. 2b e 2c são retratadas as variações temporais observadas nos parâmetros operacionais de condutividade e concentração de Cl^- na solução de retenção/recuperação (água deionizada). Conforme indicações sugeridas a partir da análise visual referente a distribuição dos dados expressos nas respectivas figuras, tanto a condutividade como também a concentração de Cl^- demonstram uma correlação linear positiva forte ($R^2 > 0,98$) à medida em que o tempo de ensaio aumenta. Ainda que o pH da solução diluída tenda a estabilidade (limite) durante o ciclo de operação (Fig. 2a), os parâmetros de condutividade e transporte de Cl^- tendem a aumentar constantemente para além do período de 7 horas investigado, sugerindo que o processo de DD pode ainda sustentar o transporte de Cl^- , espontaneamente, por um período de tempo maior.

Com intuito de avaliar o desempenho do processo de DD, foram calculadas as extrações percentuais alcançadas pelo sistema durante os ensaios experimentais, bem como também as taxas instantâneas de transporte de Cl^- , tal como representado na Fig. 3 abaixo.



Em resposta a migração aniônica de Cl^- na direção do compartimento diluído, o decaimento de Cl^- do eletrólito contido na unidade de concentrado é reduzido linearmente em até 2,62% ao longo das 7 horas de ensaio, conforme destacado na Fig. 3a Além disso, percebe-se também que a taxa de transporte de Cl^- tende a uma região de platô (Fig. 3b), indicando que a velocidade com a qual os íons são transferidos de um compartimento para o outro, pode adquirir o seu máximo desempenho a partir do período investigado. Assim, a taxa de transporte mais alta atingida durante o ensaio foi de 16,50 mg de $\text{Cl}^-/\text{L}\cdot\text{min}$ para 97,38% de Cl^- remanescente, segundo a extração percentual do compartimento de concentrado.

SEGUNDA ETAPA: DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE TRANSPORTES PARA AS ESPÉCIES H^+ E Cl^-

Para o cálculo dos coeficientes de transportes resultantes do processo de DD, considerou-se a simplificação do processo de migração, conforme o esquema representado na Fig. 4.

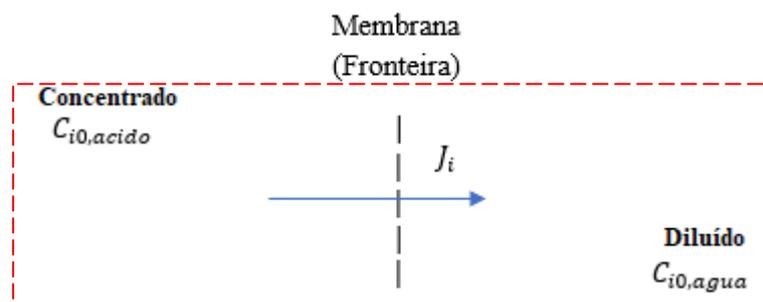


Figura 4: Diagrama esquemático do sistema

Como a concentração do componente “ i ” no compartimento de concentrado é maior do que no diluído, o transporte de massa ocorre no sentido da esquerda para direita. Assim, com o passar do tempo, a concentração do componente “ i ” no concentrado diminui e, inversamente, no lado diluído aumenta.

Considerando o sistema de transporte representado na Fig. 4, pode-se assumir o seguinte balanço de massa para uma espécie química “ i ” qualquer:

$$\text{ENTRA} - \text{SAI} \pm \text{GERAÇÃO} = \text{ACÚMULO}$$

Tendo em vista que (supostamente) não há reação química durante o processo, o termo “GERAÇÃO” pode ser anulado igualando a zero. Além disso, no compartimento de diluído não há fluxo de saída, restando apenas o termo de entrada (J) uma vez que “ i ” se difunde através da membrana. Portanto, no compartimento de diluição, temos o seguinte:

$$\text{ENTRA} = \text{ACÚMULO}$$

Reescrevendo o balanço de massa resultante, segundo a simbologia adotada na equação 3 para um instante qualquer (em regime transiente) obtém-se o seguinte:

$$J_{i, \text{água}} = (dN_{i, \text{água}})/dt$$

A taxa pela qual a espécie “ i ” se difunde através da membrana é dada pelo produto do fluxo molar (j_i) pela área efetiva (A) da seção transversal da mesma, normal a direção do escoamento (FOGLER, 2009).

$$J_{i, \text{água}} = j_{i, \text{água}} \times A$$

Considerando o volume constante ($V=cte$) da solução no sistema e, assim, dividindo ambos os lados da equação pelo mesmo resulta em

$$J_{i, \text{água}} / V = (dC_{i, \text{água}})/dt \rightarrow (j_{i, \text{água}} \times A) / V = (dC_{i, \text{água}})/dt$$

Retomando a equação 3 e fazendo $K_D = (k_D \times A)/V$ e integrando ambos os lados da equação pelo método de integração por separáveis, com os limites de integração de $C_{i0,água}$ a $C_{i,água}$, obtemos o seguinte

$$(C_{i,ácido} - C_{i,água}) / (C_{i,ácido} - C_{i0,água}) = \exp(K_D \times t)$$

Isolando o termo correspondente a concentração de “i” no compartimento de diluído em qualquer instante ($C_{i,água}$), chegamos em

$$C_{i,água} = C_{i,ácido} - (C_{i,ácido} - C_{i0,água}) \times [\exp(K_D \times t)] \quad \text{equação (4)}$$

Sendo assim, a linearização da equação 4 acima pode ser obtida dividindo ambos os lados da igualdade por $(C_{i,ácido} - C_{i0,água})$ e, posteriormente, aplicando \ln

$$\ln[C_{i,água} / (C_{i,ácido} - C_{i0,água})] = \ln[C_{i,ácido} / (C_{i,ácido} - C_{i0,água})] + K_D \times t \quad \text{equação (5)}$$

Relacionando a equação 5 (linearizada) com uma equação linear trivial ($Y = bX + c$), tem-se que $K_D = b$. Portanto,

$$b = (k_D \times A)/V \rightarrow k_D = (b \times V)/A$$

Efetuada a razão dos valores constantes de volume do compartimento pela área efetiva da membrana obtém-se

$$k_D = (42,441 \text{ cm}) \times b [\text{min}^{-1}]$$

Os resultados gerados a partir da linearização da equação de fluxo difusivo, foram agrupados na Tabelas 4 a seguir.

Tabela 4: Resultados obtidos a partir da linearização da equação de Fick.

Nº DE AMOSTRAS	TEMPO (min)	ln(H)	ln(Cl)
1	0	2,5704E-07	0
2	15	0,000354813	0,00036
3	30	0,001007705	0,00091
4	45	0,001737801	0,00167
5	60	0,002550743	0,00257

Tabela 4: Resultados obtidos a partir da linearização da equação de Fick (continuação).

Nº DE AMOSTRAS	TEMPO (min)	ln(H)	ln(Cl)
6	120	0,005370319	0,00555
7	180	0,009120111	0,00952
8	240	0,012589257	0,01334
9	300	0,016723741	0,0176
10	360	0,020574697	0,02239
11	420	0,024736226	0,02705

De posse das informações determinadas na Tabela 4, os dados calculados foram plotados em formato de gráficos relacionado a concentração de H^+ (Fig. 5a) e Cl^- (Fig. 5b) em função do tempo, afim de avaliar os coeficientes de transporte obtido a partir do coeficiente angular resultante em cada caso.

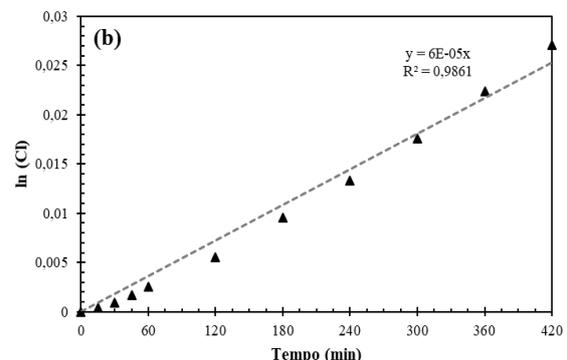
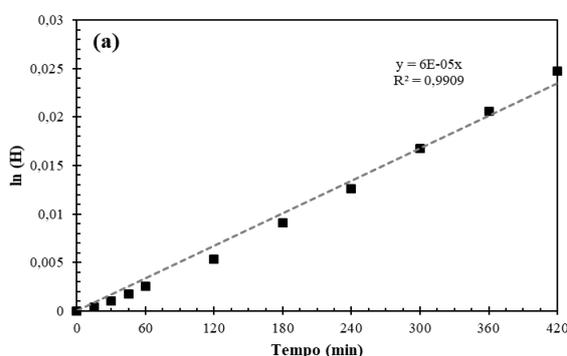


Figura 5: Distribuição dos pontos gerados a partir da linearização.

Partindo dos coeficientes angulares, destacados na Fig. 5, as constantes de transporte difusivo para o hidrogênio e cloreto chegaram a $2,51 \times 10^{-3}$ cm/min ($4,18 \times 10^{-7}$ m/s) e $2,71 \times 10^{-3}$ cm/min ($4,52 \times 10^{-7}$ m/s), respectivamente. Uma breve comparação com resultados alcançados na literatura (GUECCIA et al., 2019; LUO et al., 2013) indicam que, na presença de $SbCl_3$, o transporte de HCl é muito menor do que em sistemas contendo sais inorgânicos como $CuCl_2$, $FeCl_2$, $NiCl_2$ e $NaCl_2$, porém, ligeiramente maior do que em misturas de $ZnCl_2$, por exemplo.

Estudos de solubilidade para o Sb^{3+} conduzidos por espectroscopia, confirmam a formação de espécies $SbCl_4^-$ e $SbCl_6^{3-}$ no equilíbrio de soluções de HCl, em concentrações de 3 a 12 M (MILNE, 1975). Semelhante ao comportamento observado no sistema HCl + $ZnCl_2$ pelos autores LUO et al. (2013), a formação de espécies resultantes da reação de equilíbrio para o Sb^{3+} em meio ácido (6M) pode colaborar no bloqueio do fluxo de HCl. Tal constatação, pode levar supostamente a conclusão de que os complexos de cloretos produzidos neste caso podem afetar a DD, especialmente em casos de espécies iônicas com maior estado de valência.

CONCLUSÕES

O emprego da DD no tratamento de uma solução originada no processo hidrometalúrgico de lixiviação ácida de produção de cobre foi avaliado na recuperação de HCl (agente lixiviante), elevando a proporção de Sb na solução, com vistas ao abrandamento condutivo do eletrólito. Esta medida, por sua vez, busca viabilizar/favorecer o emprego da tecnologia de ED na recuperação de Sb na indústria de processamento de minério de cobre, uma vez que o caráter excessivamente condutivo do eletrólito impossibilita a otimização processo. Dessa forma, foram avaliados e destacados os principais efeitos nos parâmetros operacionais de desempenho do sistema ao longo dos ensaios, sendo possível observar que tanto a condutividade como também a concentração de Cl^- possuem uma correlação linear positiva forte ($R^2 > 0,98$) à medida em que o tempo de ensaio aumenta. Além disso, o estudo também revelou que o transporte de Cl^- pode ser sustentado para além do período de 7 horas de ensaio avaliado, sendo a velocidade máxima de transporte e o percentual de remoção de Cl^- alcançado de 2,62% e 16,50 mg/L.min, respectivamente. No entanto, os coeficientes de transporte calculados para o H^+ e Cl^- indicam que as espécies químicas formadas a partir do equilíbrio do Sb^{3+} podem levar a inibição do transporte de HCl, sendo este um aspecto a ser investigado a partir de novos estudos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDO, K.; TSUCHIDA, N. Recovering Bi and Sb from Electrolyte in Copper Electrowinning. **JOM**, p. 49–51, 1997.
2. ARAYA, N.; KRASLAWSKI, A.; CISTERNAS, L. A. Towards mine tailings valorization: Recovery of critical materials from Chilean mine tailings. **Journal of Cleaner Production**, v. 263, n. January 2019, p. 121555, 2020.
3. ARTZER, A.; MOATS, M.; BENDER, J. Removal of Antimony and Bismuth from Copper Electrowinning Electrolyte: Part I—A Review. **Jom**, v. 70, n. 10, p. 2033–2040, 2018.
4. BARD, G. N.; SOBRAL, L. G. S.; LIMA, R. DE B. **Recuperação de metais preciosos a partir de lamas anódicas de processos de eletrorefino de ouro, prata e cobre**. 38. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT: Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, 2006.
5. DOLD, B. Sourcing of critical elements and industrial minerals from mine waste – The final evolutionary step back to sustainability of humankind? **Journal of Geochemical Exploration**, v. 219, n. June, p. 106638, 2020.
6. DUBRAWSKI, M.; CZAPLICKA, M.; MROZOWSKI, J. The application of electrodialysis to the treatment of industrial copper and zinc electrolytes. **Desalination and Water Treatment**, v. 913995, p. 1–12, 2014.
7. EUROPEAN COMMISSION. **Study on the review of the list of Critical Raw Materials - Final Report**. Final Repo ed. Luxembourg: European Commission, 2020.
8. GONZALEZ-ALVAREZ, I.; GONCALVES, M. A.; CARRANZA, E. J. M. Introduction to the Special Issue Challenges for mineral exploration in the 21st century: Targeting mineral deposits under cover. **Ore**

- Geology Reviews**, v. 126, n. September, p. 103785, 2020.
9. GUECCIA, R. et al. Experimental investigation and modeling of diffusion dialysis for HCl recovery from waste pickling solution. **Journal of Environmental Management**, v. 235, n. September 2018, p. 202–212, 2019.
 10. GURRERI, L. et al. Electrodialysis applications in wastewater treatment for environmental protection and resources recovery: A systematic review on progress and perspectives. **Membranes**, v. 10, n. 7, p. 1–93, 2020.
 11. HAAS, J. et al. Copper mining: 100% solar electricity by 2030? **Applied Energy**, v. 262, n. December 2019, 2020.
 12. LUO, J. et al. Diffusion dialysis-concept, principle and applications. **Journal of Membrane Science**, v. 366, n. 1–2, p. 1–16, 2011.
 13. LUO, J. et al. Diffusion dialysis of hydrochloric acid with their salts: Effect of co-existence metal ions. **Separation and Purification Technology**, v. 118, p. 716–722, 2013.
 14. MARQUES, P. R. R. **Avaliação do potencial da extração seletiva de cobre utilizando contactores por membranas a partir da biolixiviação de minério sulfatado**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, 2017.
 15. MILNE, J. Spectrophotometric Studies on Sb(III) in Hydrochloric Acid Solutions. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 888–893, 1975.
 16. NAIDU, G. et al. A critical review on remediation , reuse , and resource recovery from. **Environmental Pollution**, v. 247, p. 1110–1124, 2019.
 17. SEAL II, R. R. et al. Antimony. In: SCHULZ, K. J. et al. (Eds.). . **Critical Mineral Resources of the United States—Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply**. [s.l.] Science for a changing world, 2017. v. 16p. 30.
 18. ZHANG, C.; ZHANG, W.; WANG, Y. Diffusion dialysis for acid recovery from acidic waste solutions: Anion exchange membranes and technology integration. **Membranes**, v. 10, n. 8, p. 1–23, 2020.