

RECUPERAÇÃO DE HCL E SB A PARTIR DO ELETRÓLITO DO PROCESSAMENTO DE CU: INFLUÊNCIA DA VAZÃO NA DIÁLISE DIRETA VISANDO PRODUÇÃO MAIS LIMPA

Alessandro Cassiano Vargas do Nascimento – alessandrocvn@hotmail.com

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Núcleo de Estudos em Saneamento Ambiental - Avenida Bento Gonçalves, 9500. 91501-970, Porto Alegre

Louidi Lauer Alborno – louidi.lauer@ufrgs.br

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Núcleo de Estudos em Saneamento Ambiental - Avenida Bento Gonçalves, 9500. 91501-970, Porto Alegre – Rio Grande do Sul

Tatiana Scarazzato - tatiana.scarazzato@gmail.com

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais – Avenida Bento Gonçalves, 9500 – 91501-970, Porto Alegre

Andréa Moura Bernardes – amb@ufrgs.br

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais – Avenida Bento Gonçalves, 9500 – 91501-970, Porto Alegre

Salatiel Wohlmuth da Silva – salatiel.silva@ufrgs.br

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Núcleo de Estudos em Saneamento Ambiental - Avenida Bento Gonçalves, 9500. 91501-970, Porto Alegre

Resumo: A demanda por metais hoje encontra alguns limites ocasionados, em parte, pela extração insustentável de recursos, impactando sua oferta. Fato esse, têm estimulado a necessidade de reavaliar a cultura do sistema produtivo siderúrgico por meio de abordagens baseadas no princípio da economia circular, visando uma produção mais eficiente e compatível com grau de demanda atual de acordo com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da Organizações das Nações Unidas. Nesse sentido, esse trabalho buscou avaliar o processo de Diálise por Difusão (DD) de uma solução ácida (HCl) de eluição na presença de antimônio (Sb), em uma célula de dois compartimentos, utilizando uma membrana aniônica com vistas ao condicionamento do ácido. Para tanto, foi utilizado um processo em contínuo com diferentes valores de vazão e avaliando o desempenho do processo através da seletividade. Os parâmetros de pH e condutividade elétrica (CE) foram avaliados com objetivo de caracterizar o processo. Também foi realizada a caracterização da superfície da membrana através da medida de potencial Zeta e MEV-EDS. Como resultado, observou-se que sistema operado com vazão reduzida apresentou uma resposta mais estável para as concentrações de Cl^- e não foram observadas alterações nos valores de CE e o pH da solução de diluição ao longo do processo de DD. A configuração com velocidade reduzida apresentou a maior capacidade de rejeição ao Sb (0,64%). O ensaio de potencial Zeta da membrana virgem e usada após o processo de DD mostraram que a membrana submetida aos ensaios apresentou um deslocamento do valor de $pH=3,48$ para $pH=2,75$ devido ao depósito/acúmulo de elementos inorgânicos sobre a superfície da membrana. O resultado de MEV-EDS da membrana após o ensaio de DD mostrou que estão presentes elementos tais como Sb, carbono, oxigênio e cloro devido ao transporte de espécies aniônicas, além de incrustações resultantes na estrutura do material.

Realização



Com base nos resultados encontrados pode-se concluir que o processo de recuperação do HCl utilizando a DD possui potencial da substituição parcial do processo de destilação fracionada da solução de HCl diminuindo o impacto do cloro gasoso no meio ambiente e a saúde humana promovendo um ganho substancial ponto de vista ambiental do processo de mineração e permitindo que a indústria se aproxime dos princípios da produção sustentável.

Palavras-chave: Diálise direta, efluente de mineração de cobre, recondicionamento do HCl, antimônio.

Abstract: The demand for metals today is facing some limits, partly due to the unsustainable extraction of resources, which is impacting on supply. This fact has stimulated the need to re-evaluate the culture of the steel production system through approaches based on the principle of circular economy, aiming at a more efficient production compatible with the current level of demand in accordance with the United Nations Sustainable Development Goals. In this sense, this work sought to evaluate the process of Diffusion Dialysis (DD) of an acid solution (HCl) eluting in the presence of antimony (Sb), in a two-compartment cell, using an anionic membrane with a view to reconditioning the HCl. For this purpose, a continuous process was used with different flow rates and the performance of the process was evaluated through selectivity. The pH and electrical conductivity (EC) parameters were evaluated in order to characterize the process. The surface of the membrane was also characterized using zeta potential measurements and SEM-EDS. As a result, it was observed that the system operated at a reduced flow rate showed a more stable response to the Cl^- concentrations and no changes were observed in the EC values or the pH of the dilution solution throughout the DD process. The configuration with reduced speed showed the highest Sb rejection capacity (0.64%). Zeta potential testing of the virgin membrane and the membrane used after the DD process showed that the membrane subjected to the tests showed a shift from $pH=3.48$ to $pH=2.75$ due to the deposition/accumulation of inorganic elements on the membrane surface. The SEM-EDS result of the membrane after the DD test showed that elements such as Sb, carbon, oxygen and chlorine are present due to the transport of anionic species, as well as fouling resulting from the structure of the material. Based on the results found, it can be concluded that the HCl recovery process using DD has the potential to partially replace the process of fractional distillation of the HCl solution, reducing the impact of chlorine gas on the environment and human health, promoting a substantial environmental gain in the mining process and allowing the industry to approach the principles of sustainable production.

Keywords: Diffusion Dialysis, copper mining effluent, HCl reconditioning, antimony.

1. INTRODUÇÃO

A oferta de recursos minerais em geral, é considerada uma questão crucial para o desenvolvimento e sustento dos moldes atuais da sociedade moderna. No entanto, a intensificação por *commodities* pelo mercado global está diante de um grande dilema, pois a capacidade de processamento destes produtos vem numa escalada exponencial, os depósitos minerais rumam a escassez inevitável. Isso é um problema, não por ameaçar objetivamente a oferta destes produtos, mas, sim, por gerar um aumento na complexidade operacional, podendo comprometer sua viabilidade (GONZALEZ-ALVAREZ et al., 2020; HALDAR, 2018).

Com base nessa problemática as indústrias de extração mundiais necessitam propor soluções para se adequar aos critérios ambientais, sociais e de governança (ESG). Especificamente para a indústria de extração e produção de cobre (Cu) a adequação dos critérios ESG deve visar atender os objetivos 9 (Indústria, inovação e infraestrutura) e 12 (Consumo e produção responsáveis) dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável propostos pela Organização das Nações Unidas.

Para além das limitações impostas pela natureza, a proposta de um modelo circular de desenvolvimento busca sustentar uma sociedade cada vez mais integrada a novas tecnologias, aumentando a oferta de componentes básicos para indústria, pela ampliação das fontes disponíveis.

Realização

ABES-RS

PUCRS

UFRGS
UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO GRANDE DO SUL



abes-rs@abes-rs.org.br

(51) 999330700

www.abes-rs.org.br



Tal perspectiva pode representar um efeito global positivo sobre as tensões de ordem econômica, social e ambiental (LUTHRA *et al.*, 2022). Isso porque a disponibilidade destes recursos não estaria restrita a questões geopolíticas, dando maior segurança ao setor de desenvolvimento tecnológico na indústria, além da geração de novos postos de trabalho e mão de obra especializada pelo mercado de reciclagem/recuperação (EUROPEAN COMMISSION, 2020).

No caso dos metais, esta percepção não é diferente, ainda que seja um compromisso desafiador, pois a demanda por metais encontra limites operacionais ocasionados, em parte, pela extração excessiva destes recursos, impactando a disponibilidade das reservas naturais ainda viáveis (GONZALEZ-ALVAREZ *et al.*, 2020; DOLD, 2020). Além disso, o estresse ambiental pelo consumo intensivo de água, energia, agentes químicos, bem como a geração de subprodutos contendo elementos tóxicos, somam como aspectos ambientais negativos a atividade de mineração (HAAS *et al.*, 2020).

No contexto dos metais básicos, o Cu figura entre os elementos mais importantes, sobretudo no desenvolvimento do mercado atual de tecnologia e de energia renovável (ZHANG *et al.*, 2022). Do ponto de vista produtivo, a rota pirometalúrgica se destaca como sendo o método mais apropriado na produção primária de Cu a partir de minérios sulfetados de baixa qualidade (SILVA *et al.*, 2019). Entretanto, ao final do processo é necessário o eletrorefino onde o Cu impuro através da dissolução eletroquímica em solução de H_2SO_4 . Como consequência, o eletrólito impuro passa por um processo adicional baseado na troca iônica, visando o acondicionamento ácido para reuso na etapa de eletrorefino.

A remoção de impurezas do eletrólito pode resultar na perda de elementos secundários de importância econômica, como é o caso do antimônio (Sb) (EUROPEAN COMMISSION, 2020; SEAL II *et al.*, 2017). Isso porque a saturação do trocador iônico pelas espécies adsorvidas, leva a necessidade de uma limpeza periódica das resinas através do processo de eluição a base de HCl em concentrações excessivamente altas (5 a 7 mol L^{-1}). Ainda que a solução de HCl contendo as impurezas dissolvidas possa ser encaminhada para a etapa de recuperação do ácido por destilação fracionada, esta prática leva a geração de Cl_2 gasoso, um subproduto corrosivo e prejudicial à saúde humana (BARROS *et al.*, 2022).

A diálise direta (DD) é um processo de separação por membranas puramente voluntário com baixo custo de implantação e operação, cuja força motriz do sistema dá-se, principalmente, pelo gradiente de concentração (LUO *et al.*, 2011). Nesse processo, espécies iônicas em uma determinada solução são transportadas de uma região para outra, espontaneamente, devido a amplitude do potencial químico estabelecido no sistema, condicionado a uma barreira semipermeável, comumente atribuída às membranas íon-seletivas (LUO *et al.*, 2013). Por esta razão, a DD pode ser uma importante etapa no acondicionamento de soluções ácidas promovendo soluções industriais que contribuam com o desenvolvimento sustentável e atendimento dos critérios ESG.

2. OBJETIVO

Investigar o emprego da diálise por difusão (DD) no acondicionamento de ácido clorídrico (HCl) para recuperação de Sb.

2.1. Objetivos específicos

Estudar os efeitos sobre a seletividade ao transporte de Cl^- na presença de Sb e seu desempenho com diferentes vazões e utilizando uma membrana aniônica (Hidrodex®);
Avaliar o desempenho em relação a vazão;
Examinar mudanças/alterações ocorridas na membrana submetida aos ensaios.



3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes utilizados no preparo da solução de trabalho

Para o preparo da solução de trabalho utilizou-se 1,0 g de SbCl_3 , em grau analítico, e 150 mL ácido clorídrico (P.A. 37% em volume) e avolumados com água deionizada ($\sim 3,7 \text{ uS.cm}^{-1}$) em 1 L com balão volumétrico.

Devido ao caráter excessivamente ácido da solução resultante (6M de HCl), não foi possível mensurar a faixa da condutividade elétrica (CE) da solução de trabalho por limitações vinculadas a escala de detecção do condutivímetro (Tabela 1).

Tabela 1 – Valores de concentração inicial, em mg L^{-1} , da solução de trabalho.

Componentes	Concentração (mg L^{-1})
HCl ^a	219.748
SbCl_3	1×10^{-3}
pH	$0,1 \pm 0,1$

Nota: ^a Considerando HCl 6 M teórico.

3.2. Membrana íon-seletiva

Como elemento de separação entre as correntes de concentrado e diluição uma membrana de troca aniônica (MTA) heterogênea HDX200 foi utilizada. Essa membrana possui coloração verde e conta com grupos funcionais de natureza básica, do tipo aminas terciárias (R_3N^+), fixo a matriz da membrana (ROTTA, 2018). Além disso, tal como indicado na Tabela 2, a MTA apresenta reforço estrutural com fibras de Nylon a fim de aumentar sua resistência mecânica.

O circuito entre reservatório e o módulo dialisador, foi garantido utilizando mangueiras de silicone, formando um sistema fechado em cada unidade compartimentada (concentrado e diluído). Com intuito de promover a redução do fluxo líquido de circulação no módulo contínuo concorrente, utilizou-se um estrangulador de vazão, fixo a mangueira de silicone (Figura 1).

Tabela 2 – Propriedade químicas e físicas da MTA utilizada (ROTTA, 2018).

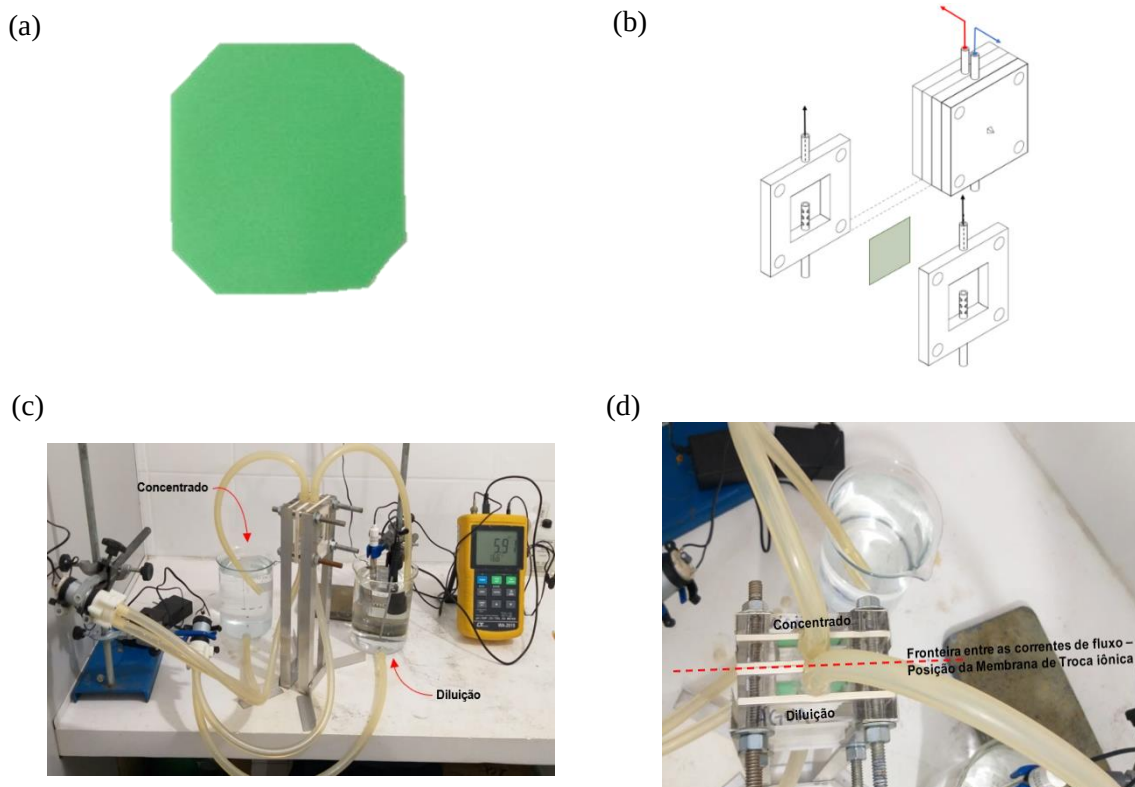
Propriedade	Membrana de troca aniônica - HDX 200	
	Especificações	Unidade
Grupo iônico funcional	R_3N^+	-
Contenção de água	30-45	%
Capacidade de troca iônica	$\geq 1,8$	mol/kg
Resistência superficial	≤ 20	$\Omega.\text{cm}^2$
Permesseletividade	≥ 89	%
Resistência de ruptura	$\geq 0,6$	MPa
Grau de expansão	≤ 2	%
Permeabilidade da água	$\leq 0,2$	mL.h cm^{-2}
Malha de reforço	Nylon	-



3.3. Ensaios para concentração e recondicionamento do ácido clorídrico

Os experimentos de DD foram conduzidos nas células de bancada, em T_{ambiente} , sendo executados em triplicata. Previamente da realização de cada ensaio, o sistema era ambientado com água deionizada durante 24 h, seguido de 15 min pré-operacional, utilizando as soluções de trabalho e diluição no sistema de circulação. Após, as soluções eram removidas para, então, introdução das novas soluções de trabalho e de diluição, submetidas ao ensaio de DD.

Figura 1 - (a) Imagem da membrana de Troca Aniônica (HDX200); (b) Esquema da configuração experimental utilizada no processo de DD; (c) Imagem do sistema experimental de bancada; e (d) Detalhe da montagem do sistema experimental.



3.4. Parâmetros de monitoramento e controle operacional

A primeira etapa do trabalho consistiu na determinação das condições operacionais mais favoráveis entre os dois sistemas contínuos, submetidos a remoção de Cl^- e retenção de Sb^{+3} . Em seguida, focou-se na avaliação dos efeitos gerados na membrana empregada, buscando estabelecer possíveis alterações e quais agentes envolvidos no processo.

O tempo de cada ciclo experimental ficou definido em 7 h (420 min), com coletas para análises estabelecidas em intervalos de uma hora, sendo excepcionalmente a cada instante de 15 min durante a primeira hora, amostrado do compartimento de água deionizada.

Ao longo de cada ensaio, considerou-se o monitoramento instantâneo da CE e pH da solução diluída. Além destes, também foram avaliadas a concentração dos íons Cl^- e Sb^{+3} , de acordo com a etapa estabelecida. A CE da solução de diluição foi mensurada utilizando uma sonda multiparâmetro, modelo WA-2015, previamente calibrada com as soluções padrão de 84 e $1.413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $12,88 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.



Assim como a CE, o pH da solução de diluição também foi monitorado através de uma sonda multiparâmetro, modelo WA-2015, previamente calibrada com padrões de pH 4, 7 e 10. Já para avaliação do pH do eletrólito de trabalho, optou-se pelo emprego de um pHmetro de bolso portátil (Kasvi®) previamente calibrado com padrões de pH 4, 7 e 10.

O software Hydra-Medusa foi utilizado para a construção de diagramas de espécies químicas formadas em solução, em resposta ao pH do meio. Esta medida, busca embasar observações a partir dos ensaios DD, haja vista que este parâmetro em particular possui influência direta sobre a ocorrência de espécies aniônicas indesejadas de Sb com o ligante Cl (BARROS *et al.*, 2022; MILNE, 1975).

A concentração iônica de Cl^- foi determinada via cromatografia iônica. As alíquotas foram coletadas ao longo de cada ensaio, sendo, posteriormente, diluídas com água deionizada. Estas, por sua vez, foram analisadas utilizando o cromatógrafo iônico Eco IC Metrohm. O equipamento foi operado utilizando uma coluna de ânions Metrosep A Supp 5 - 250/4.0. A fase móvel utilizada foi composta de 3.2 mM de Na_2CO_3 / 1.0 mM de NaHCO_3 a um fluxo de 1 mL min^{-1} .

Por outro lado, para determinação das concentrações de Sb, foi realizada através da análise de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), devido ao limite de detecção mais adequado para pequenas concentrações (mg L^{-1}).

3.5. Avaliação superficial da membrana

As alterações na superfície da membrana foram avaliadas via análise eletrocinética, utilizando o equipamento SurPASS. As medições foram realizadas à temperatura ambiente, com uma solução padrão de 1 mM KCl na faixa de pH 2 a 9, sendo o pH ajustado pela adição de soluções 0,05 M de HCl e KOH.

Após os ensaios subsequentes ocorridos nas etapas I e II, examinou-se a MTA a fim de identificar e caracterizar possíveis precipitados na superfície do material. Para tanto, empregou-se o método de avaliação via Microscopia de Varredura Eletrônica – MEV acoplado ao Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios X - EDS (Thermo Fisher Scientific).

4. RESULTADOS

4.1. Viabilidade do processo de diálise em modo contínuo

Avaliação dos parâmetros operacionais entre sistemas contínuos

Os experimentos foram realizados durante um intervalo de 7 h (420min) e na Tabela 2 estão apresentadas as concentrações iniciais de Cl^- e SbCl_3 , CE e pH das soluções de concentrado e de diluído.

Tabela 2 – Valores de concentração iniciais de Cl^- e SbCl_3 , CE e pH para os ensaios de DD em modo contínuo.

Parâmetros	Compartimento	
	Concentrado	Diluído
Cl^- (mg.L^{-1})	212.748	$1,84 \pm 0,33$
SbCl_3 (mg.L^{-1})	1×10^{-3}	0,0
CE (uS.cm^{-1})	n.r	$6,27 \pm 1,07$
pH	$0,1 \pm 0,1$	$5,48 \pm 0,42$

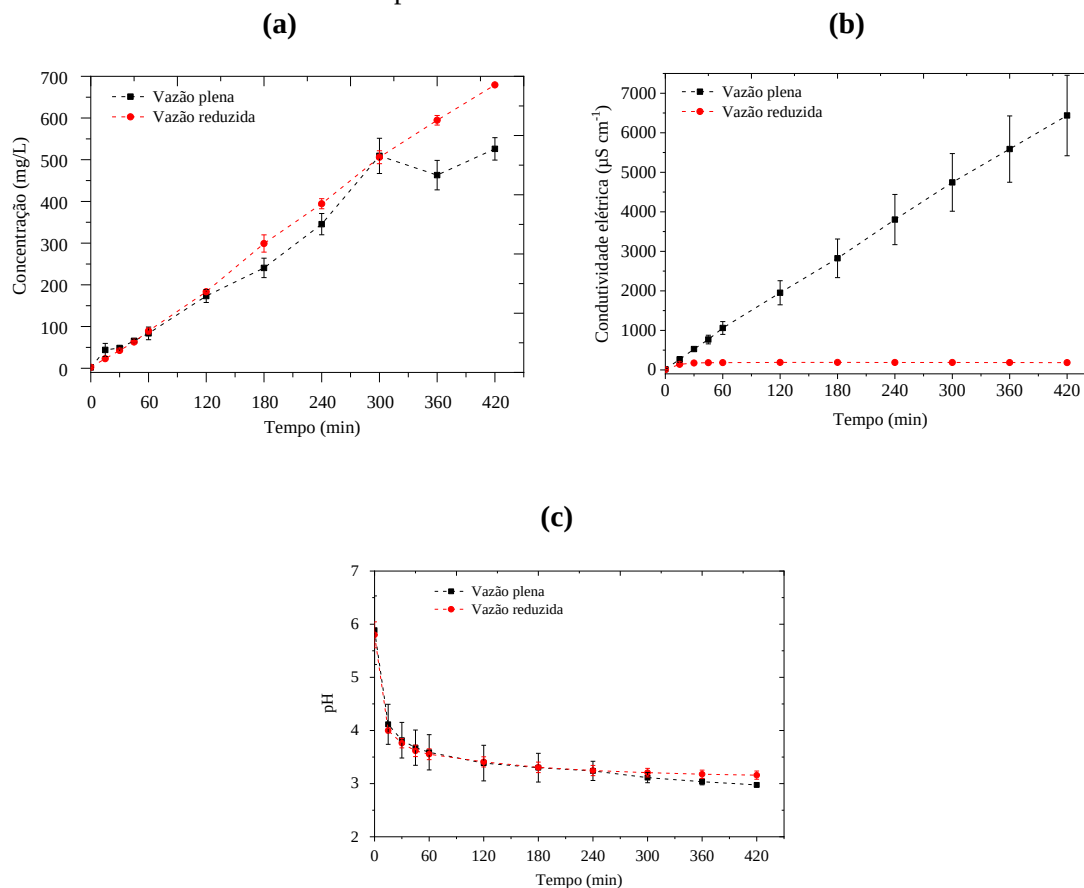
n.r – não realizado

Realização



Para avaliação do desempenho das configurações operacionais de DD, optou-se pelo agrupamento dos resultados alcançados nas diferentes propostas, observando o comportamento dos parâmetros monitorados no reservatório de diluição.

Figura 2 – Monitoramento dos parâmetros de controle operacional de (a) concentração de Cl^- , (b) CE e (c) pH, observados no compartimento de diluição. Concentração inicial de HCl no compartimento de concentrado: 6M.



O sistema quando operado com vazão reduzida além de apresentar uma resposta mais estável para as concentrações de Cl^- , também se sobressai em relação aos demais quando analisada a capacidade de desenvolvimento da curva de concentração (Figura 2a).

Nesse caso, pode-se considerar o tempo de contato da corrente de diluição com a superfície da membrana como sendo maior, haja vista redução na intensidade de fluxo aplicado. Conforme observações indicadas na literatura, o tempo de residência maior é benéfico ao processo de DD (ASANTE-SACKEY *et al.*, 2021; DU *et al.*, 2020).

Já quando examinado os demais parâmetros para módulo com vazão reduzida, é possível notar um menor efeito sobre a CE da solução de diluição (Figura 2b), bem como também do pH (Figura 2c), ou seja, não são observadas alterações substanciais. Ainda assim, em relação a CE, há de se destacar quanto a observação de um comportamento considerado anômalo para o módulo com vazão reduzida, uma vez que o aumento no número de cargas (íons) em solução, gerado pelo transporte de Cl^- , não agiu conforme esperado, no aumento da CE. Isso se deve, muito provavelmente, a não previsão de um agitador no reservatório de diluição, utilizado na equalização da solução de trabalho, mascarado a resposta não somente para CE, mas (possivelmente) também para o pH.



Embora sejam resultados inferiores frente a capacidade de recondicionamento ácido alcançada em boa parte das pesquisas, é importante destacar que a área efetiva de membrada aplicada neste estudo, é cerca de 15 vezes menor que a literatura (LUO *et al.*, 2011; XIAO *et al.*, 2017; ZHANG; ZHANG; WANG, 2020).

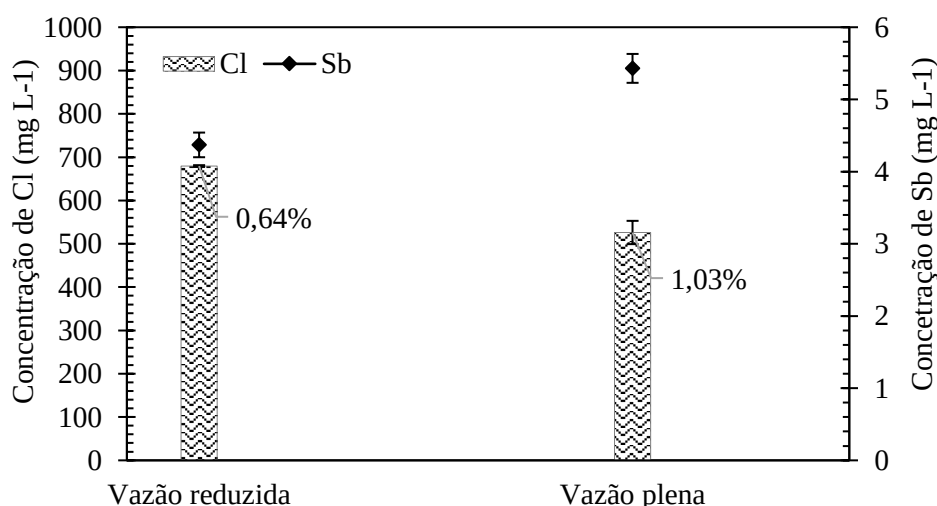
Portanto, existe ainda a possibilidade de otimização do módulo com baixa vazão a partir da avaliação de parâmetros de projeto adicionais. Temperatura e tempo de detenção podem ser grandes agentes sobre a viabilidade do processo, pois estão entre as condições mais amplamente investigadas no emprego da DD (IRFAN *et al.*, 2018). Mais do que isso, a avaliação de membranas íon-seletivas apropriadas ou até mesmo a síntese de novos materiais desenvolvidos exclusivamente para o processo, são consideradas alternativas preponderantes, que podem contribuir no alcance de um resultado mais satisfatório (ASANTE-SACKEY *et al.*, 2021).

Nesse sentido, fatores limitantes, impostos pela natureza da solução a ser tratada, devem ser considerados. Ao contrário do que se imagina, em que um eletrólito excessivamente ácido possa representar algum benefício ao processo de recondicionamento, pesquisas apontam que concentrações superiores a 1M para soluções ácidas podem representar adversidades no emprego da DD (DAVIS, 2000).

Avaliação dos resultados de seletividade

De maneira geral, os resultados de concentrações finais determinadas no compartimento de diluição alcançados na recuperação de HCl foram baixos, menores do que comumente alcançado na literatura (>50%) (Figura 3). Conforme indicado pela razão percentual $\frac{Sb}{Cl}$ alcançada em cada sistema, a configuração que demonstrou maior capacidade de rejeição ao Sb foi o sistema operado com velocidade reduzida (0,64%). Ainda que o desempenho na recuperação do ácido tenha se mostrado incipiente, o produto final (diluído) obtido pelo emprego da DD pode abrir margem para integração do processo junto a aplicação da técnica de eletrodiálise visando a recuperação de Sb e o polimento final do HCl (YAN *et al.*, 2022).

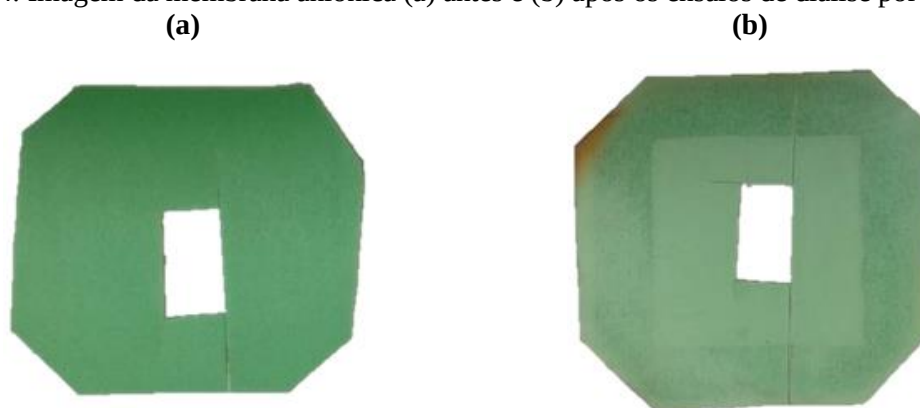
Figura 3 - Caracterização química da solução de diluição ao final dos ensaios experimentais.



4.2. Caracterização da membrana aniônica

Ao final dos ensaios, a célula de diálise foi desmontada e a MTA empregada nas etapas anteriores, devidamente analisada. Inicialmente, a Figura 4 busca retratar dois momentos da MTA utilizada, sendo a imagem da esquerda referente a membrana nova (Figura 4a), seguida a esquerda da membrana submetida ao processo (Figura 4b). Vale destacar ainda que as perfurações centrais na superfície do material não têm relação com os ensaios, mas, sim, com o procedimento de análise do potencial zeta.

Figura 4: Imagem da membrana aniônica (a) antes e (b) após os ensaios de diálise por difusão.



Comparando mutuamente as imagens acima, fica evidente a alteração do material submetido aos ensaios de DD, as quais podem ser percebidas a olho nu. Após um total de cerca de 270 h (16.200 min) de ensaio, a mudança gerada em sua coloração natural é o principal aspecto a partir do qual o estudo das alterações diagnosticadas previamente na estrutura fora motivado.

Potencial Zeta

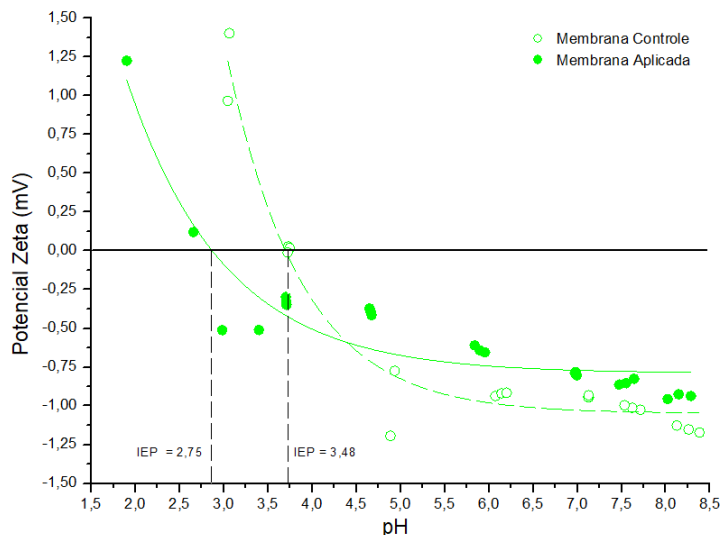
A fim de avaliar uma possível alteração capaz de obstruir o fluxo iônico, o potencial Zeta da membrana utilizada foi investigado. Para efeitos de comparação, optou-se pela análise adicional de uma membrana idêntica nova, ou seja, não empregada no processo de DD.

O objetivo desta análise em particular dedicou-se a avaliação de aspectos relacionados a natureza da distribuição de cargas na superfície do material (interface membrana/eletrolito), bem como também estimar alterações associadas ao efeito (prévio) de incrustação da membrana após inúmeros ciclos de ensaios. Para tanto, optou-se pela investigação baseada na tendência de atração eletrostática gerada pela carga superficial da membrana (grupos funcionais constituintes do material). Tal característica, é percebida estabelecendo o potencial Zeta da membrana em função do pH do eletrólito (solução padrão), como exibido na Figura 5.

Quando em contato com o eletrólito, os grupos funcionais fixos a superfície da membrana são desprotonados, atraindo assim íons em solução com carga oposta (forças de Coulomb). Dada as características do material empregado, o ponto isoelétrico (IEP) típico esperado para uma membrana aniônica é, geralmente, na região abaixo da faixa de pH 4 (PAAR, 2022), tal como reproduzido pela análise, segundo a resposta obtida para membrana controle, com um IEP de 3,48. Nessa situação, os elementos em solução carregados negativamente (ânions) estão sujeitos a força de atração estimulada pelos grupos funcionais fixos a matriz da membrana (R_3N^+), o que explica, em parte, a seletividade do material.



Figura 51 – Valores de potencial zeta (mV) da MTA (HDX200) em função do pH. Solução padrão utilizada KCl: 0,01 M.



Ao considerar as alterações geradas na curva do potencial Zeta da membrana submetida aos ensaios (Figura 5), indicado pelo deslocamento do IEP de 3,48 para 2,75, é possível antecipar a percepção de que há mudanças nas características intrínsecas da superfície do material. Isso porque alterações como esta, podem ser explicadas pelo depósito/acúmulo de elementos (neste caso) inorgânicos sobre a superfície da membrana (LEE et al., 2002), o que corrobora com as reflexões trazidas inicialmente sobre possíveis efeitos de inibição, ocasionados pela interação entre Sb-Cl.

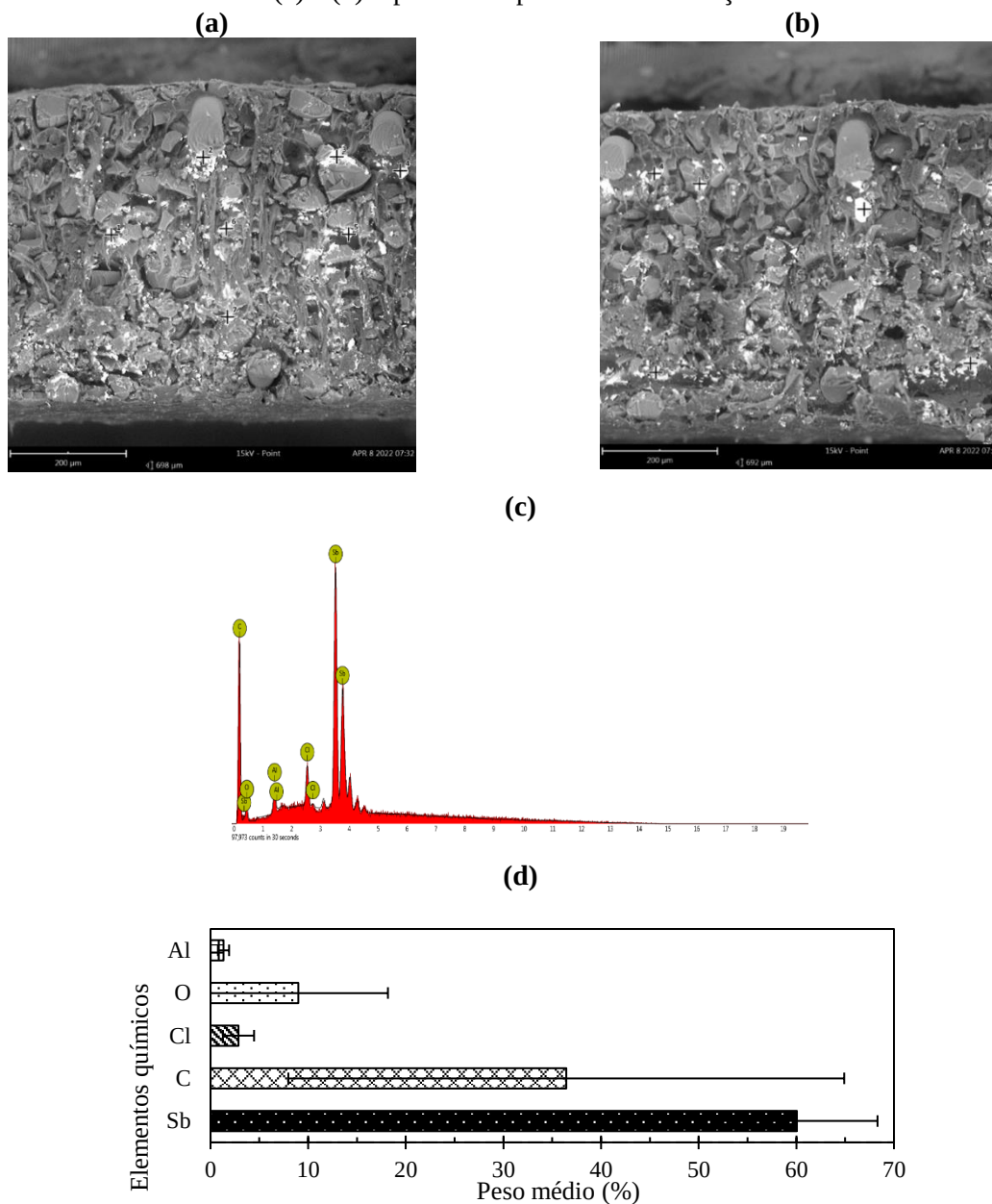
Caracterização da membrana aniônica por MEV/EDS

A fim de avaliar o depósito de elementos em solução na superfície do material, em complemento as observações trazidas no tópico anterior, a membrana aniônica foi analisada via MEV. A imagem de elétrons retroespalhados obtida para a membrana aniônica submetida ao processo de DD pode ser examinada na Figura 6a e Figura 6b, bem como também seu respectivo espectro de EDS (Figura 6c) e sua composição percentual resultante (Figura 6d).

As regiões destacadas (+) na Figura 6a e Figura 6b, correspondem a incrustações pontuais identificadas no material, onde estão presentes elementos tais como antimônio (Sb), carbono (C), oxigênio (O), cloro (Cl) e alumínio (Al), identificados pelo espectro de EDS (Figura 6c), em diferentes proporções, conforme caracterização estimada (Figura 6d). Ainda que C, O e Cl sejam derivados do próprio material (MENDONÇA; JESUS, 2020; SCARAZZATO, 2013), a detecção de alumínio é considerada incerta. Já a ocorrência de picos para o Sb, assim como também para o próprio Cl, pode ser atribuída a composição do eletrólito de trabalho. Esta observação, corrobora com a hipótese do transporte de espécies aniônicas a base Sb-Cl, além de incrustações resultantes na estrutura do material (faixa de transição entre compartimentos), devido a alterações de concentração e pH do meio.



Figura 6 – Imagens de elétrons retroespalhados obtida via MEV (a) e (b), (c) espectro de EDS, bem como também o (d) percentual em massa para os elementos identificados. A região destacada (+) em (a) e (b) representam pontos de incrustação.



5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo permitiu a avaliação da empregabilidade do processo da DD convencional, aplicado no tratamento de um subproduto excessivamente ácido gerado na etapa de regeneração de resinas de troca iônica. De acordo com os resultados demonstrados, a DD em um sistema contínuo se mostrou viável do ponto de vista esperado para as taxas de recuperação do ácido.

No entanto, alguns fatores operacionais observados indicam algum benefício, os quais devem ser examinados com maior rigor e ajustados para otimização do processo. Tempo de residência elevado e taxas de fluxo de alimentação menores, são condições fundamentais para o sucesso do dialisador.

Do ponto de vista ambiental a recuperação do ácido utilizando da DD possui potencial interessante visando a substituição parcial do processo de destilação fracionada da solução de HCl diminuindo o impacto do cloro gasoso no meio ambiente e a saúde humana favorecendo os princípios da economia circular.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio do CNPq, CAPES, FINEP, FAPERGS.

6. REFERÊNCIAS

ARAYA, N.; KRASLAWSKI, A.; CISTERNAS, L.A. Towards mine tailings valorization: Recovery of critical materials from Chilean mine tailings. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 263, n. January 2019, p. 121555, 2020.

ASANTE-SACKEY, D. *et al.* Donnan membrane process for the selective recovery and removal of target metal ions—a mini review. **Membranes**, [s. l.], v. 11, n. 5, p. 1–16, 2021.

BARROS, K.S. *et al.* Chemical Composition Data of the Main Stages of Copper Production from Sulfide Minerals in Chile: A Review to Assist Circular Economy Studies. **Minerals**, [s. l.], v. 12, n. 2, 2022.

DAVIS, T.A. MEMBRANE SEPARATIONS Donnan Dialysis. **Encyclopedia of Separation Science**, [s. l.], p. 1701–1707, 2000.

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**, [s. l.], v. 219, n. June, p. 106638, 2020.

DU, M.G. *et al.* Selective removal of chloride from the adipate formation bath in foil industry by diffusion dialysis. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 230, n. July 2019, p. 115871, 2020.

EUROPEAN COMMISSION. **Study on the review of the list of Critical Raw Materials - Final Report**. Final Repoed. Luxembourg: European Commission, 2020. *E-book*.

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**, [s. l.], v. 126, n. September, p. 103785, 2020.

HAAS, J. *et al.* Copper mining: 100% solar electricity by 2030?. **Applied Energy**, [s. l.], v. 262, n. December 2019, p. 114506, 2020.

HALDAR, S.K. Mineral Exploration. **Mineral Exploration**, [s. l.], p. 1–23, 2018.

IRFAN, M. *et al.* Investigation of key process parameters in acid recovery for diffusion dialysis using novel (MDMH-QPPO) anion exchange membranes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 93, p. 405–413, 2018.

LEE, H.J. *et al.* Characterization of anion exchange membranes fouled with humate during electrodialysis. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 203, n. 1–2, p. 115–126, 2002.

LUO, J. *et al.* Diffusion dialysis-concept, principle and applications. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 366, n. 1–2, p. 1–16, 2011.

LUO, J. *et al.* Diffusion dialysis of hydrochloric acid with their salts: Effect of co-existence metal ions. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 118, p. 716–722, 2013.

LUTHRA, S. *et al.* Resources melioration and the circular economy: Sustainability potentials for mineral, mining and extraction sector in emerging economies. **Resources Policy**, [s. l.], v. 77, n. February, p. 102652, 2022.



MENDONÇA, J.; JESUS, S. **Study of modifications generated by the ageing of anionic.** [s. l.], p. 80–87, 2020.

MILNE, J. Spectrophotometric Studies on Sb(III) in Hydrochloric Acid Solutions. **Canadian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 53, n. 6, p. 888–893, 1975.

PAAR, A. **Electrokinetic analyzer for solid surface analysis: SurPASS 3.** [S. l.], 2022.

ROTTA, E.H. **Eletrodialise aplicada na recuperação de fósforo a partir de solução com baixo teor de fosfato.** 2018. 104 f. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2018.

SCARAZZATO, Tatiana. Tratamento de efluente contendo HEDP por eletrodialise. [s. l.], 2013.

SEAL II, R.R. *et al.* Antimony. In: SCHULZ, Klaus J. *et al.* (org.). **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. 16, p. 30.

SILVA, L. *et al.* COBRE: PRODUÇÃO INDUSTRIAL E APLICAÇÕES. **Química Nova**, [s. l.], v. 42, n. 10, p. 1154–1161, 2019.

XIAO, H.F. *et al.* Selective removal of halides from spent zinc sulfate electrolyte by diffusion dialysis. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 537, n. February, p. 111–118, 2017.

ZHANG, J. *et al.* Measuring environmental impacts from primary and secondary copper production under the upgraded technologies in key Chinese enterprises. **Environmental Impact Assessment Review**, [s. l.], v. 96, n. July, p. 106855, 2022.

ZHANG, C.; ZHANG, W.; WANG, Y. Diffusion Dialysis for Acid Recovery from Acidic Waste Solutions: Anion Exchange Membranes and Technology Integration. **Membranes**, [s. l.], v. 10, n. 8, p. 169, 2020.

