



AVALIAÇÃO DA RELAÇÃO MN-FE DO PRECIPITADO PRODUZIDO NA OZONIZAÇÃO DO EFLUENTE DE NÍQUEL LATERÍTICO

ORUE, B.P.¹, ESPINOSA, D.C.R.², TENÓRIO, J.A.S.³, BALTAZAR, M.P.G.⁴

^{1,2,3,4}Universidade de São Paulo (USP), Departamento de Engenharia Química,

Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração. e-mail: mgaluzzi@usp.br

RESUMO

O ferro e o manganês ao serem recuperados, reduzem os riscos aos humanos e meio ambiente e podem trazer vantagens comerciais para a siderurgia. O Brasil, por possuir grande potencial de produção de níquel laterítico incentiva a exploração deste minério também como fonte secundária de manganês e ferro. O precipitado foi produzido a partir da ozonização de uma solução sintética contendo oito metais (Al, Co, Cr, Fe, Mn, Mg, Ni e Zn) em 3 ensaios nas condições de pH<1,5, vazão de oxigênio 0,5L/min, potencial de oxidação 1,55V, tempo de ozonização máximo 140 minutos e dosagem de ozônio 6mg/min. O precipitado foi separado do efluente por meio de centrifugação e filtração. O ozônio foi produzido por descarga elétrica e dosado por meio da iodometria. A caracterização do precipitado foi feita por difratometria de raios-X, espectrometria de fluorescência e microscopia eletrônica de varredura. Foi obtido um sólido de cor marrom escuro a preto, composto por aglomerados metálicos de tamanhos variados com partes coloidais, contendo 55% de Mn⁺², 12% de Fe⁺³ e menos de 1% de Cr, Ni, Al, Zn, Mg e Co. O pH ótimo foi 0,5 com relação Mn/Fe 4,5/1. Este precipitado poderá servir de estudo como fonte secundária na produção do aço.

PALAVRAS-CHAVE: Níquel Laterítico, Manganês, Ozônio, Ferro, Siderurgia.

ABSTRACT

Iron and manganese when recovered, reduce risks to humans and the environment and can bring commercial advantages to the steel industry. Brazil, because it has great potential for lateritic nickel production encourages the exploration of this ore also as a secondary source of manganese and iron. The precipitate was produced from the ozonation of a synthetic solution containing eight metals (Al, Co, Cr, Fe, Mn, Mg, Ni and Zn) in 3 tests under conditions of pH<1.5, oxygen flow rate 0.5L/min, oxidation potential 1.55V, maximum ozonation time 140 minutes and ozone dosage 6mg/min. The precipitate was separated from the effluent by centrifugation and filtration. Ozone was produced by electric discharge and dosed by iodometry. The characterization of the precipitate was made by X-ray diffraction, fluorescence spectrometry and scanning electron microscopy. There was obtained a solid from dark brown to black, composed of metallic agglomerates of varied sizes with colloidal parts, containing 55% Mn⁺², 10% Fe⁺³ and less than 1% Cr, Ni, Al, Zn, Mg and Co. The optimum pH was 0.5 with Mn/Fe ratio 4.5/1. This precipitate may serve as a study as a secondary source in steel production.

KEYWORDS: Lateritic Nickel, Manganese, Ozone, Iron, Steel Industry.

1. INTRODUÇÃO

O manganês é o quarto metal mais consumido no mundo depois do ferro, alumínio e cobre. (Santana, 2008) O seu principal minério é a pirolusita $MnO_2\text{-}\beta$, a forma mais estável e abundante do dióxido de manganês. (Post, 1999)

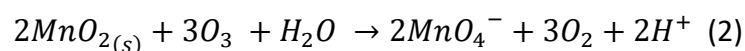
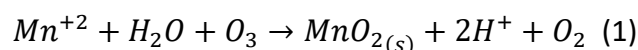
Pode ser comercializado no estado natural ou beneficiado por processos de concentração. Cerca de 90% de seu consumo, é para a produção do aço (IBRAM, 2012) na forma de minério natural de “baixo teor” adicionado no alto forno de gusa (minério ferro-manganês) ou nos fornos para a produção de ferroligas, matéria-prima do aço e fundidos de ferro. (Quaresma, 2009) O manganês atua no processo como deoxidante e dessulfurizante, além de aumentar a dureza, a força e a resistência à abrasão. (Santana, 2008)

O minério ferro-manganês é composto por mais de 50% da mistura entre Fe e Mn, sem restrição ao teor de ferro, menos de 0,1% de fósforo e pequenos teores de sílica, alumina e enxofre. (Quaresma, 2009) Enquanto, as ligas ferro-manganês, classificadas comercialmente por grau metalúrgico, contém entre 38 e 55% de Mn, relação Mn/Fe em torno de 7,5/1, sílica máxima de 6%, menos de 0,1% de fósforo e pequeno teor de alumina e álcalis. (Sampaio *et al.*, 2008; Quaresma, 2009) A vantagem de se usar ligas de aço-manganês ou ferro-manganês é que contém cerca de 13% de manganês enquanto a maioria dos aços contém até 1,2% de manganês. (Inovação Tecnológica, 2012)

Até o momento, o manganês não é reciclável devido ao baixo preço, (Santana, 2008), US\$ 100 por tonelada, (Costa, 2017) todavia a preocupação ambiental impulsiona a recuperação, principalmente devido aos desastres ambientais ocorridos recentemente nas cidades de Mariana e Brumadinho, em Minas Gerais.

Tanto o ferro quanto o manganês podem ser recuperados de fontes secundárias, como efluente de níquel laterítico. O minério de níquel laterítico representa 70% das reservas mundiais de níquel e apresenta potencial para exploração. (ICZ, 2017) No Brasil, as reservas predominantemente lateríticas ocupam o segundo lugar, as quais poderá tornar o país em um proeminente produtor. (Teixeira, 2016) O efluente a ser estudado contém manganês, níquel, ferro, magnésio e menores teores de Al, Co, Cr e Zn e é proveniente das etapas de lixiviação e purificação do processo hidrometalúrgico do minério de níquel laterítico, este extraído da fase limonítica, de baixa concentração de níquel 1,5%. (Crundwell *et al.*, 2011) O lixiviado segue para a precipitação oxidativa com ozônio, um poderoso oxidante ($E^\circ = 2,07V$) (Beltrán, 2004) produzido por descarga elétrica e por sua instabilidade na água, decompõe-se rapidamente liberando oxigênio, portanto não causando impacto ambiental. (Metcalf *et al.*, 2003)

A precipitação do manganês com ozônio em meio ácido é seletiva e pode ser separado na forma de MnO_2 , como mostra a Equação 1. (Langlais *et al.*, 1991) Com a injeção de excesso de O_3 ocorre a dissolução do MnO_2 como mostra a Equação 2. (Nishimura e Umetsu, 2001)



O ferro ao ser oxidado dá origem ao hidróxido de ferro III ou $Fe(OH)_3$. (Reckhow *et al.*, 1991)

Para o método de descarga elétrica considera-se que para cada kg de ozônio produzido, requer 8,2 a 16,4kWh. (Rakness, 2005) Levando-se em conta, que somente 10% da energia de entrada é usada e o excedente liberado por calor, luz ou som. (Cheremisinoff, 2002) Apesar de, no passado o custo do ozônio ser alto, este tende a diminuir, assim como a demanda de energia, (Almeida *et al.*, 2004) incentivados por avanços e melhorias tecnológicas nos sistemas de geração, principalmente feitos na indústria de papel e celulose. (Kunz *et al.*, 1998)

Este estudo objetiva avaliar a relação Mn/Fe do precipitado gerado para uso futuro na produção do aço.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. OZONIZAÇÃO

O precipitado foi originado da ozonização de 250mL de uma solução sintética contendo oito metais (Al: 3,4g/L; Co⁺²: 0,08; Cr⁺³: 0,17; Fe⁺³: 13,02; Mg: 6,36; Mn: 0,32; Ni⁺²: 0,17; Zn: 0,04) que simula o efluente de níquel laterítico. Esta etapa equivale à lixiviação ácida atmosférica do minério. Os ensaios foram realizados em 3 condições de pH na temperatura T de 21°C e no tempo t máximo de 140 minutos como mostra a Tabela 1 com o objetivo de precipitar manganês.

Tabela 1. Condições dos Ensaios de ozonização na V_{O₂} 0,5L/min.

Ensaios	pH	t (min)
I	1,5	90
II	1,0	140
III	0,5	100

Foi utilizado um reator de 500 ml com difusor de bolhas finas acoplado a um medidor de potencial de oxidação da Hanna Instruments com eletrodo de platina e instalado na capela de exaustão para evitar vazamento do ozônio. O ozônio foi produzido no gerador de bancada Ozoniobras alimentado por oxigênio O₂ na concentração de 99% e pressão de 0,5 kgf/cm²g. O tempo final de ozonização ocorreu no potencial de oxidação E°= 1,55V, referente ao ponto-limite superior da área estável do manganês no Diagrama de Pourbaix determinado por Oruê *et al.* (2018).

A solução ozonizada sofreu centrifugação com velocidade de 3000 rpm, o precipitado foi separado na filtração à vácuo em papel de granulometria 2 e 0,2µm, lavado com água deionizada e depois seco em estufa à 50-60 °C por algumas horas. O precipitado seco foi macerado até atingir a forma de pó fino para posterior caracterização.

2.2. CARACTERIZAÇÃO

2.2.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

O pó fino foi disposto em porta-amostras e a difração de raios-X DRX foi analisada no difratômetro de bancada MiniFlex 300 da Rigaku operando com tubo de raios-X de 300 W, com ânodo de cobre (radiação CuK α , 30 kV/1mA), temperatura ambiente, velocidade do goniômetro 0,02° por passo por minuto em 2 θ , com tempo total de 49 minutos e ângulos inicial e final 3 e 100° respectivamente.

2.2.2. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

As amostras foram colocadas no porta-amostras e acomodadas no carrossel contido na câmara do espectrômetro de fluorescência de raios X com energia dispersiva EDXFR do modelo Epsilon 3 XL da Malvern Panalytical. O espectrômetro possui um tubo de metal-cerâmica que opera a 15 W, 3 mA e 50 KV. Os dados foram analisados semiquantitativamente pelo software Omnian.

2.2.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ENERGIA DISPERSIVA

O pó fino foi fixado no *stub* com fita adesiva e condicionado em uma câmara para análise no MEV modelo Phenom Pro da Phenom/Thermo Fischer Scientific, com aumento de 80 a 150.000 vezes e resolução menor que 8 nm. A superfície da amostra foi irradiada por um fino feixe de elétrons, varrendo a amostra e fornecendo a imagem através de elétrons secundários e a composição através de elétrons retroespalhados. O detector utilizado foi do tipo energia dispersiva EDS devido à confiabilidade e facilidade de operação, que permitiu a identificação da amostra e da composição química. (LCM, 2018; Phenomworld, 2018)

2.3. DOSAGEM DO OZÔNIO

A dosagem do O₃ para o reator foi determinada pelo método iodométrico da APHA (1998) 2350 E. Ozone Demand/Requirement – Semi-Batch Method e 4500-Cl B. Iodometric Method I. usando KI 2% m/v e titulação com tiosulfato de sódio Na₂S₂O₃ 0,01215M.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

O difratograma analisado, Figura 1 não apresentou pico definido e nem a presença de cristalinidade, por isto não foi possível identificar os elementos, típico de um precipitado amorfo. O MnO₂ normalmente tem uma estrutura cristalina, mas neste caso também precipitou como pseudoamorfo, uma forma coloidal do óxido. (Brady *et al.*, 2002)

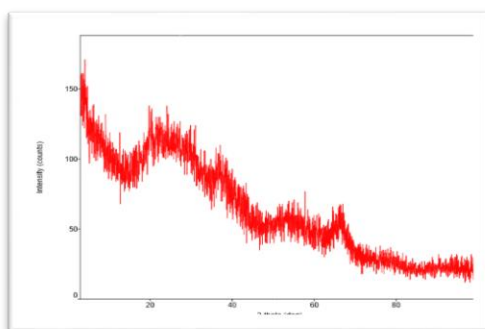


Figura 1. Difratograma do sólido no pH 1,5.

3.2 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A Tabela 2. mostrou que na análise do EDXRF, o ensaio III de pH 0,5 apresentou 55,4% de Mn e 12,4% de Fe com relação Mn/Fe de 4,5:1, o melhor resultado dos ensaios ao analisar a concentração do Mn e Fe⁺³ e relação manganês/ferro, como visto nas Figuras 2 e 3. Enquanto que o ensaio I obteve 32% de Mn e 35,6% de Fe⁺³ com relação Mn/Fe de 0,9:1. Podemos observar que quanto menor o pH maior a concentração do manganês e menor de ferro.

Tabela 2. Caracterização do precipitado pelo EDXRF.

Ensaio		I	II	III
pH		1,5	1,0	0,5
Elementos		Concentração do precipitado (%)		
Mn	%	32,26	50,23	55,42
Fe	%	35,60	24,14	12,39
S	%	4,66	2,27	0,49
Cr	%	0,25	0,25	0,23
Ni	ppm	436,10	283,40	352,90
Al	ppm	0,00108	235,60	74,40
Zn	ppm	165,60	48,60	61,70
Mg	ppm	633,20	160,80	30,80
O+ outros (*)	%	26,85	22,74	31,12
outros	ppm	1582,20	2983,70	2905,30
Total	%	100	100	100
Mn/Fe	-	0,9	2,1	4,5

(*) Inclui elementos com peso atômico menor que o Flúor (<9) e que não foram detectados.

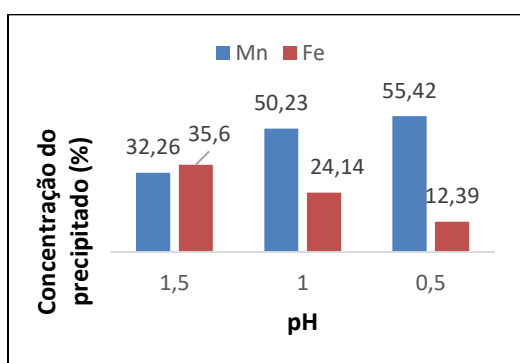


Figura 2. Concentração de Mn-Fe no precipitado em %.

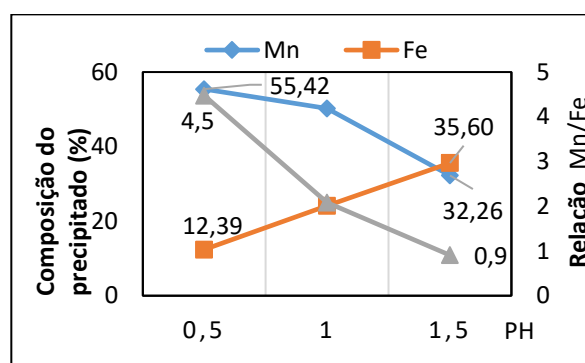
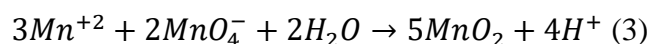


Figura 3. Relação Mn/Fe no precipitado nos ensaios de pH.

O melhor resultado (ensaio III) pode ser devido ao fato que, no potencial escolhido ocorreu a saturação do ozônio (ponto de maior concentração de ozônio) havendo a dissolução e posterior regeneração do MnO_2 , esta resultante da oxidação do Mn^{+2} residual pelo MnO_4^- , que também é oxidante explicada pela Equação 3 (Langlais *et al.*, 1991):



Em todos os ensaios houve co-precipitação de menos de 1% de Cr, Ni, Al, Zn, Mg e Co provavelmente devida à adsorção pela parte coloidal do precipitado e detectado enxofre apesar da lavagem do precipitado.

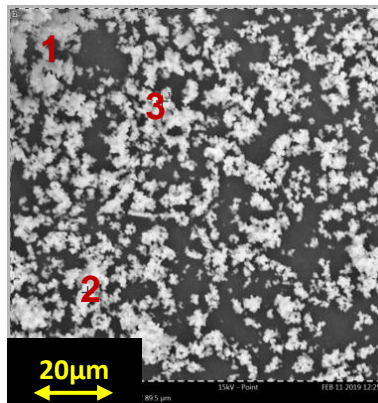
O precipitado produzido resultou em um sólido de coloração marrom escuro a preto, característico do MnO_2 (ATKINS; JONES, 2006) e $Fe(OH)_3$, metais de maior composição do precipitado como mostra a Figura 4.



Figura 4. Precipitado de Fe-Mn após ozonização – Ensaio I. (Próprio autor)

3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ENERGIA DISPERSIVA

A Figura 5 apresenta a micrografia do precipitado do Ensaio III que é formado pela aglomeração de óxidos metálicos.



Pontos	1	2	3
Element	Conc.Peso (%)		
O	44.18	47.00	45.74
Mn	44.99	41.04	44.50
Fe	10.62	9.63	9.75
Al	0.21	0.17	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00

Figura 5. Micrografia e composição do precipitado do Ensaio III - aumento de 3000 vezes no MEV-EDS.

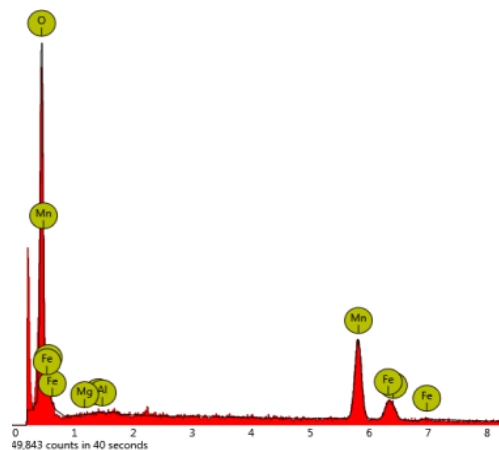


Figura 6. Espectro do ponto 1 da micrografia do Ensaio III obtida no EDS.

De acordo com o espectro da Figura 6 os picos mais pronunciados são de Mn, Fe e O.

Na Figura 7, ao dar zoom, foi possível ver melhor a estrutura do precipitado o qual é composto de precipitados de tamanhos variados, sem forma definida.

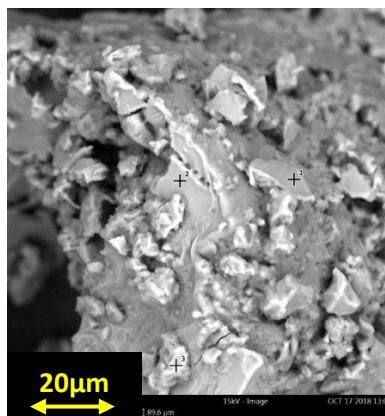


Figura 7. Micrografia do precipitado no Ensaio I com aumento de 3000 vezes no MEV.

3.3. DOSAGEM DO OZÔNIO

A Tabela 3 mostra que a dosagem de ozônio média foi $6,07 \pm 0,045$ mg/min na concentração 24,29 mg/L de O_3 . Para o ensaio III foi dosado 2429 mg/L durante 100 minutos, valor intermediário entre os ensaios I e II.

Tabela 3. Dosagem e concentração do ozônio determinados pela iodometria em função dos ensaios.

Ensaio	t (min)	CO ₃ (mg/L) 1	CO ₃ (mg/L) 2	CO ₃ (mg/L) média	O ₃ (mg/min) 1	O ₃ (mg/min) 2	O ₃ (mg/min) média
-	1	24,16	24,42	24,29	6,04	6,10	6,07
I	90	-	-	2186,00	-	-	-
III	100	-	-	2429,00	-	-	-
II	140	-	-	3400,60	-	-	-

4. CONCLUSÕES

O precipitado resultante da ozonização do ensaio III é amorfo, de cor marrom escuro a preto, formado pela aglomeração de óxidos metálicos de tamanhos variados com partes coloidais, contendo 55% de Mn, com co-precipitados de 12% de Fe^{+3} e menos de 1% Cr, Ni, Al, Zn, Mg e Co, com relação Mn/Fe 4,5:1. O ensaio III, de menor pH (0,5) foi o que apresentou melhor resultado. A ozonização permitiu produzir um precipitado que poderá servir de estudo como fonte secundária de manganês e ferro em altos-fornos na produção do aço, os quais não possuem restrição no teor de ferro. Todavia torna-se inviável o uso como ferroligas devido ao alto teor de ferro, relação Mn/Fe menor que a especificação de 7,5.

5. REFERÊNCIAS

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, ed.20. Washington: American Public Health Association; 1998.

Beltrán, FJ. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems. Boca Raton USA: Lewis Publishers, CRC Press LLC; 2004.

Brady GS, Clauser HR, Vaccari JA. Materials Handbook, 15a ed. McGraw Hill Education; 2002.

Costa MRM, Farias VM, Silva RD. Manganês. DNPM. [Internet] 2017; [citado 2019 Jun19]; Disponível em: http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-brasileiro-mineral-2017/manganes_sm_2017

Cheremissinoff NP. Handbook of water and wastewater treatment technologies. USA: Butterworth-Heinemann, 2002.

Crundwell FK, Moats MS, Ramachandran V, Robinson TG, Davenport WG. Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals. Oxford: Elsevier; 2011.

IBRAM, Informações e análises da economia mineral brasileira, Brasília [Internet] 2012; [citado 2017 Dez1]; 7a ed. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00002806.pdf>.

ICZ. Instituto de metais não ferrosos. Portal do Níquel. O níquel. [Internet] [citado 2017 Set7]. Disponível em: <http://www.icz.org.br/portaldoniquel/niquel.php>.

Inovação Tecnológica. Manganês torna aço mais forte e mais leve. [Internet] 2012; [citado 2019 Jun17]; Disponível em: <https://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=acomanganes&id=010170121024#.XQgq6rxKjIU>

Langlais B, Reckhow DA, Brink, DR. Ozone in water treatment, application and engineering. Chelsea: Lewis; 1991.

LCM. Laboratório de Caracterização Microestrutural da Universidade federal de Santa Catarina UFSC. Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise da Profa. Ana Maria Maliska. [Internet] [citado 2018 Nov21]; Disponível em: www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila

Metcalf L, Eddy HP, Tchobanoglous G, Stensel HD, Burton FL. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4a ed. McGraw Hill Education. Bookman; 2003.

Nishimura T, Umetsu Y. Oxidative Precipitation of Arsenic (III) With Manganese (II) and Iron (II) in Dilute Acidic Solution by Ozone. Hydrometallurgy; 2001; 62 (2); 83-92.

Oruê BP, Espinosa DCR, Tenório JAS. Recuperação do manganês obtido na ozonização do lixiviado do minério de níquel laterítico e sua caracterização por espectrometria. ABM Proceedings. 19° Simpósio de Mineração; 2018-Out 02-04; São Paulo, Brasil. (ABM; vol. 19, num.19). p. 240-249.

PHENOMWORLD. Specifications. [Internet] [citado 2018 Nov9]; Disponível em: <https://www.phenom-world.com/desktop-scanning-electron-/phenom-pro>

Post JE. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. Colloquium Paper, 1999 Mar 30; 96(7); p. 3447-3454.

Rakness KL. Ozone in Drinking Water Treatment: Process Design, Operation and Optimization, 1a ed. AWWA, 2005.

Reckhow DA, Knocke WR, Kearney MJ, Parks CA. Oxidation of Iron and Manganese by Ozone. Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association; 1991; 13 (6); 675-695.

Sampaio JA, Andrade MC, Dutra AJB, Penna MTM. Rochas & minerais industriais: usos e especificações. Manganês. 2a. ed. Cetem, MCT. Centro de Tecnologia Mineral, 2008. [E-book]. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/522>

Santana A. Manganês. DNPM. [Internet] 2008; [citado 2018 Mai25]. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/3-2-manganes>

Teixeira JBG. Minério de níquel sulfetado no Brasil. Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios, cap.1. Academia Brasileira de Ciências, 2016. [E-book] Disponível: <http://www2.igc.usp.br/cordani/wp-content/uploads/2018/05/Livro-Recursos-Minerais-no-Brasil.pdf>