



REMOÇÃO PREFERENCIAL DE FERRO DE LICORES DE LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIO LATERÍTICO DE NÍQUEL POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA COM NH_4OH

SILVA, M.F. ¹, MANSUR, M.B. ¹, GOMES, R.C.T. ¹, SANTOS, I.D. ², RADINO-ROUSE, P. ²

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Processos Hidrometalúrgicos. e-mail: marcellecoppe@metalmat.ufrj.br

² Instituto Tecnológico Vale (ITV), Vale S.A.

RESUMO

A remoção de ferro presente em licores sulfúricos de lixiviação obtidos mediante tratamento híbrido de minério laterítico de níquel foi avaliada usando o método de precipitação química com NH_4OH . Os precipitados predominantes formados foram identificados como jarosita e goethita. A oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} e a adição de excesso de agente precipitante para neutralização do ácido formado durante a reação de precipitação se mostraram indispensáveis. Parâmetros operacionais como tempo de adição do agente precipitante, tempo de reação do precipitado e tempo de filtração foram definidos em estudo anterior. Todos os ensaios foram realizados com licores entre 90 e 95°C e pH entre 2 e 3,3. Remoção acima de 98% de ferro foi obtida em pH superior a 2,7. Remoções parciais de Al e Mn também foram obtidas, 51% e 7%, respectivamente. As perdas de Ni e Co estão associadas diretamente à razão de concentração entre Ni/Fe e Co/Fe, respectivamente. A partir da caracterização dos sólidos formados infere-se que as perdas de Ni e Co ocorreram por coprecipitação via adsorção.

PALAVRAS-CHAVE: Licor laterítico de níquel, Precipitação, Ferro, Níquel, Cobalto.

ABSTRACT

The predominant precipitates formed were identified as jarosite and goethite. The oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} and the addition of excess precipitating agent to neutralize the acid formed during the precipitation reaction proved to be indispensable. Operational parameters such as precipitant addition time, precipitate reaction time and filtration time were defined in a previous study. All the tests were carried out with liquors between 90 and 95°C and pH between 2 and 3.3. Removal above 98% of iron was obtained at pH above 2.7. Partial removal of Al and Mn was also obtained, 51% and 7%, respectively. The losses of Ni and Co are directly associated to the concentration ratio between Ni/Fe and Co/Fe, respectively. From the characterization of the formed solids it is inferred that Ni and Co losses occurred by coprecipitation via adsorption.

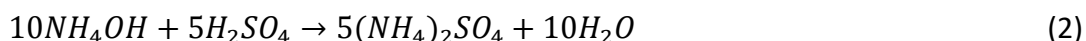
KEYWORDS: Nickel lateritic liquor, Precipitation, Iron, Nickel, Cobalt.

1. INTRODUÇÃO

Níquel é um metal estratégico com importante aplicação no setor metalúrgico para obtenção de aço inoxidável, ligas, galvanoplastia, produção de baterias recarregáveis, etc. Devido à redução dos depósitos de minério sulfetado de níquel há um interesse crescente na busca por processos que apresentem baixo custo de produção de níquel a partir da exploração de minério laterítico, apesar do teor do metal de interesse ser menor neste tipo de minério (entre 0,4 e 1,5%) que pode apresentar composição mineralógica complexa.

Métodos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos podem ser aplicados para o processamento de minérios lateríticos de níquel. Atualmente o desenvolvimento de rotas híbridas vem sendo proposto por diferentes autores onde, através de um pré-tratamento térmico seguido de lixiviação é possível obter alta recuperação de níquel e cobalto (McDonald e Whittington, 2008; Li et al., 2009; Luo et al., 2010; Girgin et al., 2011; Ribeiro et al., 2019). A etapa de lixiviação normalmente resulta em soluções com alto teor de ferro, além de outros contaminantes, tais como alumínio, manganês e magnésio. Desta forma, é necessário o polimento do licor para adequação à etapa seguinte de extração por solventes, principalmente no que se refere à remoção de ferro.

A precipitação química é amplamente aplicada para remoção de ferro de licores de lixiviação ácida. Os métodos jarosita, goethita, paragoethita e hematita, oriundos da indústria de zinco (Chang et al., 2010), são os mais utilizados industrialmente. O método jarosita é apontado como um dos mais eficientes e a precipitação de Fe^{3+} ocorre em pH inferior a 2 (Shen et al., 2013). Para isto, é necessário à adição de um cátion monovalente, como por exemplo, íon amônio (NH_4^+), em que o ferro é precipitado na forma de jarosita amoniacal conforme a equação (1). Neste método, a acidez gerada é neutralizada com excesso de NH_4OH conforme a equação (2):



Dutrizac e Jambor (2000) detalharam os fatores mais relevantes que afetam à formação e à precipitação de jarosita. Os resultados experimentais mostram que o método é muito dependente da temperatura, pH, concentração inicial de ferro e tempo de contato. Shen et al. (2013) sintetizaram jarosita de amônio a partir de uma solução de digestão de clínquer com concentração inicial de ferro de $19,36 \text{ g.L}^{-1}$. Os autores concluíram que todos os fatores citados anteriormente tiveram efeitos significativos na remoção de Fe^{3+} , porém a temperatura mostrou ser o parâmetro mais importante e 95°C foi a melhor temperatura identificada. De acordo com os autores, a concentração residual de Fe^{3+} foi $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ com uma perda de Ni inferior a 0,6%. Para os autores, altas razões iniciais de Fe/Ni e Fe/Co nas soluções de lixiviação podem resultar em aumento das perdas de níquel e cobalto durante a remoção de ferro, principalmente via coprecipitação. Segundo Cornell et al. (1992), a presença de Ni em altas concentrações pode levar à formação de precipitados substituídos como $\alpha\text{-(Ni,Fe)OOH}$ e $(\text{Ni,Fe})_2\text{O}_4$.

A remoção ineficiente de ferro produz impactos negativos à produção de níquel e cobalto puros e/ou compostos destes metais, através do aumento do custo de produção (McDonald e Whittington, 2008; Büyükakinci e Topkaya, 2009). Desta forma, o objetivo do presente estudo foi avaliar a dinâmica do pH durante o processo de precipitação de ferro de licores de lixiviação ácida de minério laterítico de níquel, investigando os prováveis mecanismos associados à perda de níquel e de cobalto. Importante salientar que fatores importantes como tempo de adição do agente precipitante, tempo de reação para a formação dos precipitados e do tempo de separação sólido/líquido foram examinados em trabalho anterior (Silva et al., 2019).

2. MATERIAL E MÉTODOS

As amostras utilizadas neste trabalho foram produzidas pelo Instituto Tecnológico Vale (ITV) a partir da metodologia descrita por Ribeiro et al. (2019). Após recebimento, as amostras (A, B e C) foram filtradas e a composição química elementar foi determinada por espectroscopia de absorção atômica (AA, Shimadzu, modelo AA6800) no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

A partir de resultados previamente examinados por Silva et al. (2019), os ensaios de precipitação química foram realizados com o intuito de maximizar a remoção de ferro e minimizar as perdas de níquel e cobalto. Todos os ensaios foram realizados com volume de 500 mL, mantendo a temperatura entre 90 e 95°C e utilizando solução de NH_4OH (Vetec, grau analítico) como agente precipitante. A quantidade de NH_4OH para manter o pH da reação foi definida através da estequiometria da equação (1) adicionando excesso ao volume estequiométrico de forma a variar o pH nos diferentes ensaios. Os ensaios foram conduzidos em um reator de vidro temperado com capacidade para 2 L, vedado com tampa de vidro e com condensador para minimizar as perdas por evaporação. O reator foi mantido em banho de areia para manter a temperatura constante. A solução foi mantida sob agitação a 300 rpm com o auxílio de um impelidor de aço inoxidável acoplado a um agitador mecânico (Ika, modelo Euro ST-D).

Depois de atingida a temperatura desejada, foi iniciada a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} com solução de H_2O_2 (Synth, 50%, grau analítico) como agente oxidante. A determinação de Fe^{2+} foi realizada pelo método permanganométrico. Em seguida, fez-se a adição de NH_4OH durante 20 min, variando-se o volume de agente precipitante a cada teste para atingir diferentes valores de pH. O pH do licor foi monitorado durante o decorrer dos ensaios utilizando-se um eletrodo combinado resistente até 130°C acoplado a um medidor de pH (Digimed, modelo DM-22). Ao término dos ensaios, as amostras foram filtradas a vácuo e os sólidos precipitados lavados com água destilada e secos a 80°C por 5h.

A determinação do teor de metais nas amostras de precipitados foi realizada por absorção atômica. Estas amostras também foram analisadas por Microscópio eletrônico de varredura acoplado a espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS, Fei Company, modelo INSPECT) com amostras previamente metalizadas com platina e imagens obtidas por elétron secundário, realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia (INT). As amostras também foram analisadas por Difractometria de raios x (DRX, Bruker, modelo D4 Endeavor) usando o método

do pó para preparação das amostras. As análises foram realizadas com radiação de Co Ka (35 kV/40 mA), velocidade do goniômetro de $0,02^\circ 2\theta$ por passo, com tempo de contagem de 1 s por passo e coletados de 5 a $80^\circ 2\theta$. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados RRUFF (RRUFF™, 2018). Estas análises foram realizadas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Além de Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX, Shimadzu, modelo EDX-7000) pelo método quali-quant foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das amostras de licores

A composição química dos elementos mais expressivos presentes nas amostras de diferentes licores utilizados neste trabalho é mostrada na Tabela 1. Pode ser observado que tanto o pH quanto as concentrações de Ni e Co não apresentam variações significativas, porém a concentração de ferro total (entre $1,9$ - $8,7 \text{ g.L}^{-1}$) é bastante variável, assim como a razão $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}]_{\text{total}}$ que variou entre 21 e 65%, o que evidencia a necessidade de uma etapa prévia de oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} antes da remoção de ferro por precipitação química usando NH_4OH como agente oxidante. A alta concentração de Ni ($\approx 1,5 \text{ g.L}^{-1}$) nas amostras pode favorecer a substituição do íon Fe pelo Ni na estrutura cristalina dos precipitados formados (Cornell et al., 1992; Chang et al., 2010; Ribeiro et al., 2019) e coprecipitação. Além dos metais de interesse (Ni e Co) pode ser observado a presença elevada de outras impurezas nas amostras, tais como Mg, Mn e Al, que, assim como o Fe, pode interferir na separação de Ni e Co por extração por solvente.

Tabela 1. Composição química das diferentes amostras de licores.

Amostra	pH	Fe_{total} (mg.L^{-1})	Fe^{2+} (mg.L^{-1})	Ni (mg.L^{-1})	Co (mg.L^{-1})	Mg (mg.L^{-1})	Mn (mg.L^{-1})	Al (mg.L^{-1})
A	1,6	8673,0	1844,7	1501,4	99,1	3852,8	579,4	1314,6
B	1,5	4820,5	1677,0	1540,2	111,7	2887,0	555,3	1270,9
C	1,7	1877,4	1229,0	1633,0	114,6	3485,0	708,3	969,7

3.2 Ensaio de precipitação

A Figura 1 apresenta o comportamento do pH durante a precipitação de ferro com a amostra A. Pode ser observado que a geração de H_2SO_4 indicada na reação (1) ocorre imediatamente após o início da adição do agente precipitante, fazendo com que o pH da solução seja reduzido drasticamente a aproximadamente 0,3. Esta acidez elevada afeta a cinética de precipitação do Fe^{3+} , pois estes íons tendem a permanecer em solução. Portanto, quantidade adicional de NH_4OH é necessária para que haja a neutralização do ácido gerado, como indicado na equação (2), visando a manter o equilíbrio químico da equação (1) no sentido da formação do precipitado de Fe^{3+} . Nas condições do ensaio mostrado na Figura 1, pode ser observado aumento do pH decorridos os primeiros 6 min do tempo de adição, retornando ao valor inicial após 20 min e se manteve praticamente constante até o final do

ensaio. Entende-se que, durante o tempo de reação (60 min), pode ocorrer a nucleação e o crescimento dos precipitados de ferro formados.

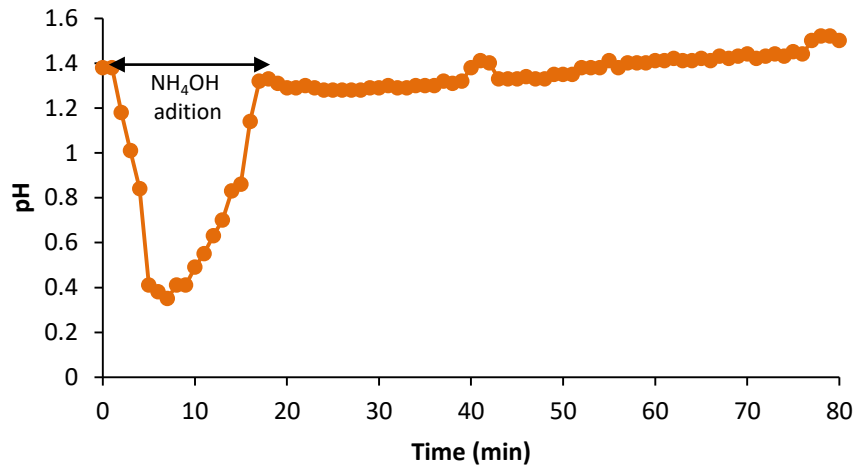


Figura 1. Comportamento do pH durante a precipitação de Fe^{3+} da amostra A com NH_4OH (Condições: $V_{\text{licor}} = 300 \text{ mL}$, $T = 90\text{-}95^\circ\text{C}$, $t_{\text{adição}} = 20 \text{ min}$, $t_{\text{reação}} = 60 \text{ min}$, $\text{pH}_{\text{final}} = 1,5$).

O efeito do pH na remoção de ferro, nas condições operacionais definidas em trabalho anterior realizado por Silva et al. (2019), é mostrado na Figura 2 para as amostras B e C. Pode ser observado que o método é eficiente na remoção de ferro para ambas as amostras (B e C). Os sólidos precipitados apresentaram rápida sedimentação e ótima filtrabilidade. Para amostra B, a remoção atingida foi superior a 99% em pH inferior a 2,5 e a concentração residual na solução ficou entre 30 e 40 mg.L^{-1} de ferro, com perdas de Ni e Co de até 1,8%. Para a amostra C, 98,9% do ferro foi removido em pH inferior a 2,7, restando na solução apenas cerca de 23 mg.L^{-1} de Fe, porém perdas de 5,5% e 7,5% de Ni e Co, respectivamente, foram obtidas. Nesta condição, remoções de 51% de Al e 7% de Mn foram atingidas. A maior perda de Ni e Co pode estar relacionada à maior razão de concentrações Ni/Fe e Co/Fe da amostra C em relação à amostra B. Consequentemente, há maior disponibilidade proporcional de íons Ni e Co na amostra C para serem adsorvidos superficialmente e/ou oclusos nos precipitados de Fe (Cornell et al., 1992) que na amostra B. Em decorrência dos baixos níveis de pH usados no estudo, não se observou precipitação de Mg em nenhum dos ensaios.

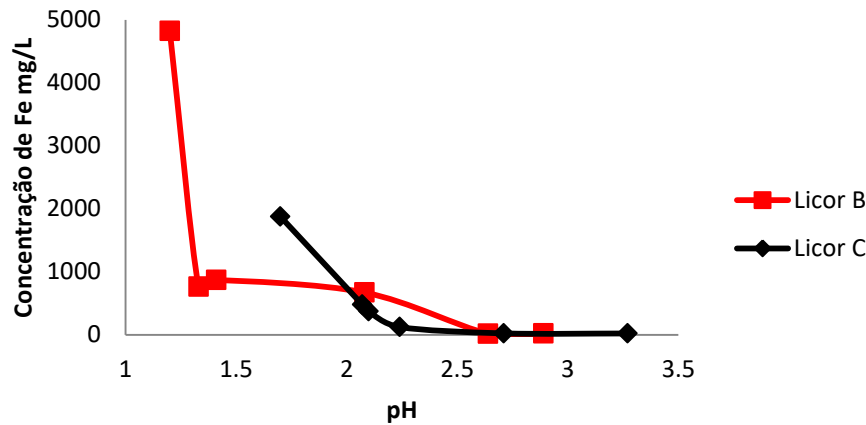


Figura 2. Efeito do pH na concentração residual de Fe nas amostras B e C após precipitação com NH_4OH (Condições: $V_{\text{licor}} = 300 \text{ mL}$, $t_{\text{adição}} = 20 \text{ min}$, $t_{\text{reação}} = 60 \text{ min}$, $T = 90\text{-}95^\circ\text{C}$).

3.2 Caracterização do precipitado de ferro

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios-X dos precipitados obtidos com a amostra C em pH 2 e 3,3. Os resultados, quando comparados aos adquiridos por Basciano e Peterson (2007), mostraram que é possível precipitar jarosita de amônio na faixa de pH e demais condições investigadas. No entanto, para pH 2 (Figura 3A), pode ser observado que a cristalinidade do sólido formado é maior quando comparado ao sólido formado em pH 3,3 (Figura 3B), uma vez que apresenta picos bem definidos. Observa-se também que em pH 2 há formação de goethita, podendo ocorrer à formação de $\alpha\text{-Ni,FeOOH}$ (Cornell et al., 1992). No pH mais alto ocorre a geração de possíveis fases de material amorfo.

A morfologia do precipitado formado em pH 3,3 é apresentada na Figura 4. Pode ser observado na Figura 4C que o sólido formado corresponde a agregados esféricos compactados; e a análise semiquantitativa por EDS, área demarcada na Figura 4A, mostrou altos teores de Fe, O, S e Al, além da presença dos elementos Ni, Mn, Mg, Zn e P. Na análise feita por EDX para esta mesma amostra, foram encontrados além dos elementos já citados: Si, Cr, Cu e Ca. E as demais amostras apresentaram composição semelhante.

Com o intuito de investigar a perda de Ni e principalmente Co, uma vez que a presença deste último não foi detectada nas análises por EDS e EDX em nenhuma das amostras de precipitados formados, foi realizada a abertura dos sólidos em água régia e a solução gerada, assim como as águas de lavagem destes sólidos, foram analisados por AA. Para o Ni, a análise dos sólidos apresentou baixo teor do metal, com valores entre 0,01-0,05% da massa inicial, já nas águas de lavagem foram encontrados teores variando entre 2-5,4%. Para Co, a análise dos sólidos apresentou teores atingindo até 0,3% da massa inicial, e assim como ocorreu com Ni, na análise das águas de lavagens foram detectados teores entre 2-7,2%. Uma vez que as quantidades detectadas nos sólidos formados foram ínfimas, infere-se que o mecanismo de perda de Ni e Co seja por coprecipitação via adsorção às partículas do precipitado obtido durante a precipitação de ferro.

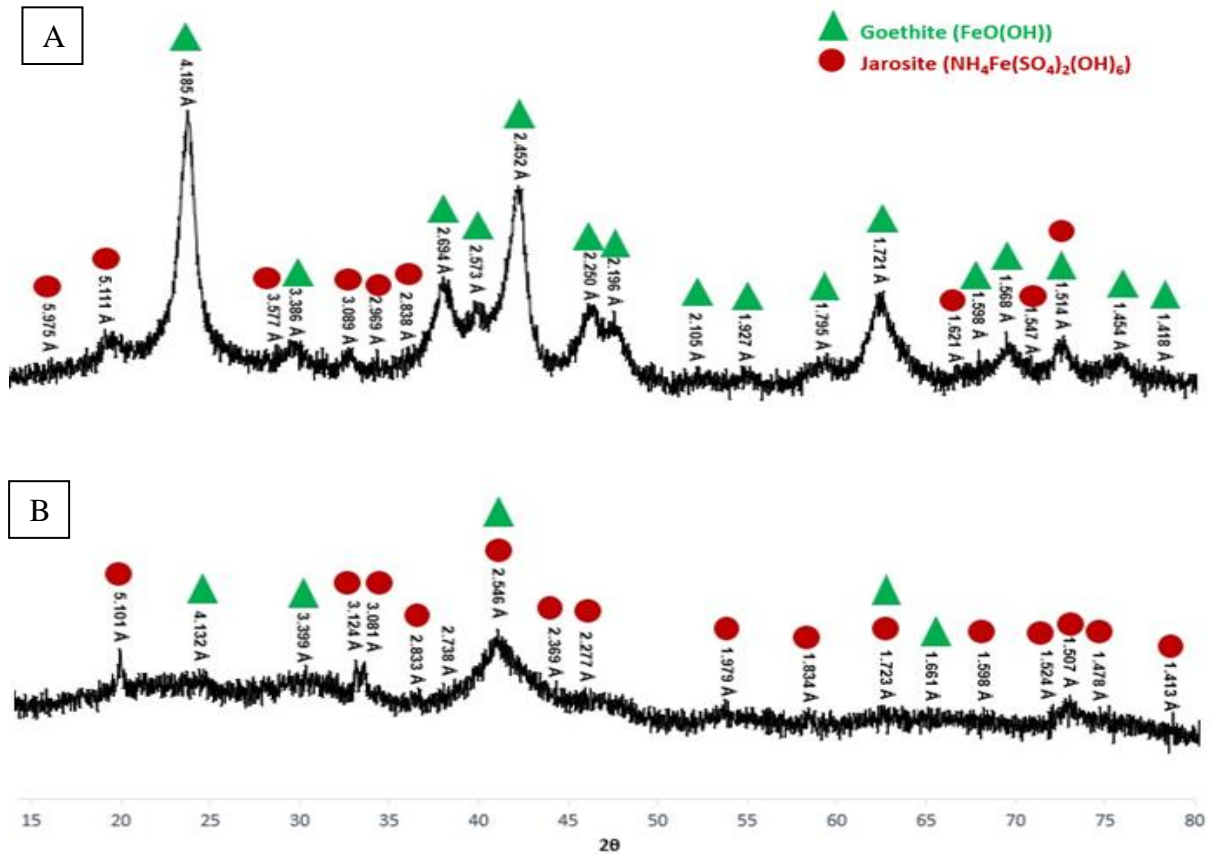


Figura 3. Difratogramas de raios x dos precipitados de ferro removidos da amostra C em diferentes valores de pH usando solução de NH₄OH (A) pH = 2 e (B) pH = 3,3.

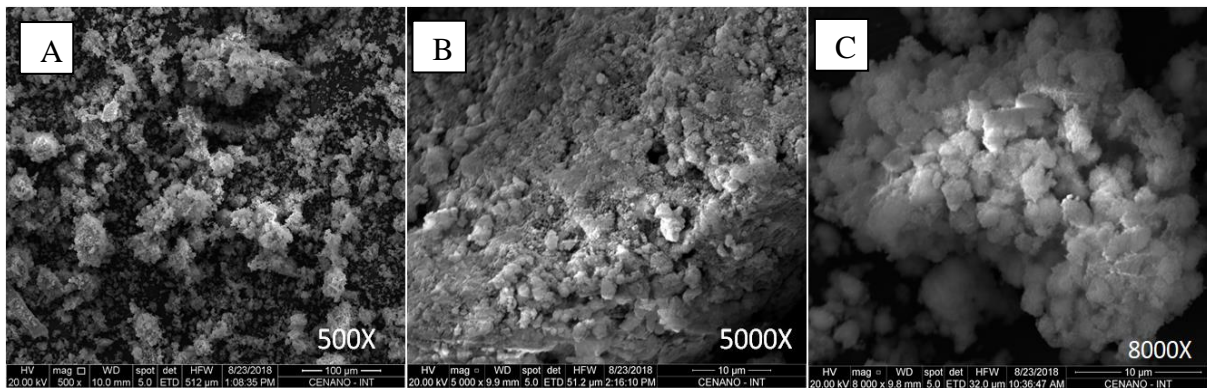


Figura 4. Micrografias de MEV do precipitado de ferro removido da amostra C em pH 3,3 usando solução de NH₄OH em diferentes soluções: (A) 500x, (B) 5000x e (C) 8000(x).

4. CONCLUSÕES

A precipitação preferencial de ferro com NH₄OH avaliada neste estudo e aplicada a licores de minério laterítico de níquel alcançou remoções elevadas, superiores a 98% de Fe. Vale ressaltar que este processo também removeu Al e Mn. Os precipitados sólidos foram identificados como jarosita e goethita, com características desejáveis como rápida

sedimentação e ótima filtrabilidade. O aumento nas perdas de Ni e Co está associado às razões de Ni/Fe e Co/Fe, respectivamente, identificando-se que o Ni e o Co podem ter sido coprecipitados via adsorção nos precipitados de ferro. O controle do pH durante a remoção de ferro das amostras estudadas mostrou ser indispensável para que seja favorecida à formação do precipitado de ferro.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao CNPq (Processos nº 304050/2016-4 e nº 141184/2018-3), CAPES e ITV pelo auxílio financeiro. Ao CETEM, INT, LAQ-UFMG e LMCM pelo suporte técnico.

6. REFERÊNCIAS

- Basciano L C, Peterson R C. The crystal structure of ammoniojarosite, $(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ and the crystal chemistry of the ammoniojarosite-hydronium jarosite solid-solution series. *Mineralogical Magazine* 2007, Vol. 71(4), 427–441.
- Büyükakinci E, Topkaya Y A. Extraction of nickel from lateritic ores at atmospheric pressure with agitation leaching. *Hydrometallurgy* 2009; 97(1-2); 33–38.
- Chang Y, Zhai X, Li B, Fu Y. Removal of iron from acidic leach liquor of lateritic nickel ore by goethite precipitate. *Hydrometallurgy* 2010; 101(1-2); 84-87.
- Cornell R M, Giovanoli R, Schneider W. The effect of nickel on the conversion of amorphous iron(III) hydroxide into more crystalline iron Oxides in alkaline media. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 1992; 53; 73-79.
- Dutrizac J E, Jambor J L. Jarosites and their application in hydrometallurgy, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 2000; 40(1): 405-452.
- Girgin I, Obut A, Ucyildiz A. Dissolution behaviour of a Turkish lateritic nickel ore. *Minerals Engineering* 2011; 24(7); 603-609.
- Li J, Li X, Hu Q, Wang Z, Zhou Y, Zheng J. Effect of pre-roasting on leaching of laterite. *Hydrometallurgy* 2009; 99(1-2); 84-88.
- Luo W, Feng Q, Ou L, Zhang L, Chen Y. Kinetics of saprolitic laterite leaching by sulphuric acid at atmospheric pressure, *Minerals Engineering* 2010; 23(6); 458-462.
- McDonald R G, Whittington B I. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review part I. Sulphuric acid technologies. *Hydrometallurgy* 2008; 91(1-4); 35-55.
- Ribeiro P P M, Neumann R, Santos I D, Rezende M C, Radino-Rouse P, Dutra A J B. Nickel carriers in laterite ores and their influence on the mechanism of nickel extraction by sulfation-roasting-leaching process. *Minerals Engineering* 2019; 131; 90-97.
- RRUFF™, Database. Disponível em < <http://rruff.info/>>. Acesso em 28/08/2019.
- Shen X, Shao H, Wang J, Zhan Y. Preparation of ammonium jarosite from clinker digestion solution of nickel oxide ore roasted using $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2013; 23(11); 3434-3439.
- Silva M F, Santos I D, Radino-Rouse P, Mansur M B. Purification of sulfuric liquor of nickel by chemical precipitation with NH_4OH . In: 11th International Seminar on Process Hydrometallurgy; Santiago, Chile, 2019 June 19-21.