



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

REMOÇÃO DE FERRO POR PRECIPITAÇÃO CONTÍDUO EM LICORES DE LIXIVIAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO

Thiago Pinheiro de Lima

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Rio de Janeiro

Novembro de 2018

REMOÇÃO DE FERRO POR PRECIPITAÇÃO CONTIDO EM
LICORES DE LIXIVIAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO

Thiago Pinheiro de Lima

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALURGISTA.

Examinado por:

Prof. Marcelo Borges Mansur, D.Sc.

Alexandre Silva Guimarães, D.Sc.

Prof. Rodrigo Magalhães de Carvalho, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

NOVEMBRO de 2018

Lima, Thiago Pinheiro.

Remoção de ferro por precipitação contido em licores
de lixiviação de níquel e cobalto /Thiago Pinheiro de Lima -
Rio de Janeiro: UFRJ/Escola Politécnica, 2018.

XI, 40 p.: il.; 29,7cm

Orientador: Marcelo Borges Mansur

Projeto de Graduação – UFRJ/Escola Politécnica/
Curso de Engenharia Metalúrgica, 2018.

Referencias Bibliográficas: p. 34-37

“O sucesso é ir de fracasso em fracasso sem perder o entusiasmo.”

Winston Churchill

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, onisciente, onipresente e onipotente, pela minha vida e por me dar a família que tenho.

À minha família, principalmente aos meus pais José e Maria, mas em especial a minha mãe, cuja fé inabalável em Deus, na família e na educação, sempre depositando enorme confiança e exigindo que eu alcançasse meu potencial, ajudou a me tornar um homem de integridade e valores.

À minha queridíssima namorada Maria, assim como meus pais, pelo enorme companheirismo, suporte em todos os momentos de nossa trajetória e acima de tudo amor, incapaz de ser expresso em palavras.

Ao grande amigo, professor e orientador desse projeto, Prof. Marcelo Borges Mansur, por toda assistência, paciência e disponibilidade na execução desse projeto.

À Eng. Marcelle de Fátima da Silva por toda disponibilidade na contribuição para o enriquecimento deste trabalho, cedendo inúmeros materiais de estudo, orientação e companheirismo durante os ensaios.

Ao amigo Rodrigo Mattos, pela amizade e companheirismo que surgiram na faculdade de engenharia e vão ficar para o resto da vida.

Aos amigos da Atlética e CAEng: Daniel Rasel, Richard Max, Wallace Ronda, Ricardo Fiuza, Camila Jannotti, Anderson Zulu, Adhemar Sette, Rafaella Moritz e Rafael Barros, por tudo que passamos juntos em nossas trajetórias desde o início de nossas vidas na universidade.

Aos amigos do Baixo C, que me acolheram e certamente fizeram essa etapa ser mais tranquila e com muitas risadas.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalurgista.

Remoção de ferro por precipitação contido em licores de lixiviação de níquel e cobalto.

Thiago Pinheiro de Lima

Novembro/2018

Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Curso: Engenharia Metalúrgica

Licores de lixiviação atmosférica provenientes de minério laterítico de Ni processado via rota híbrida hidro-pirometalúrgica foram submetidos a ensaios de remoção de Fe via precipitação química. Objetivou-se à remoção seletiva de Fe, frente aos metais Ni e Co, para possibilitar o encaminhamento da solução a uma etapa subsequente de extração por solventes. Resultados mostraram que a remoção de Fe é altamente dependente dos parâmetros temperatura e pH. A remoção seletiva de aproximadamente 75% de Fe foi alcançada em $\text{pH} < 2$ e temperatura entre 90-95°C pelo método jarosita com adição de NH_4OH , apresentando coprecipitação de Ni e Co abaixo de 5%. A remoção completa de Fe foi obtida em pH 2,5 a 80°C pelo método com adição de CaO, com coprecipitação de Ni e Co $< 10\%$. Para minimizar perdas de Ni e Co, propõe-se realimentação deste precipitado na etapa de lixiviação atmosférica, fazendo com que a rota de tratamento opere em circuito fechado.

Palavras-chave: Precipitação de ferro; Minérios lateríticos; Ferro; Níquel; Cobalto; Jarosita; Goethita.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for degree of Metallurgical Engineer.

Removal of iron by precipitation from leaching solutions of nickel and cobalt.

Thiago Pinheiro de Lima

November/2018

Advisor: Prof. Marcelo Borges Mansur

Course: Metallurgical Engineering

Atmospheric leaching solutions from Ni lateritic ores processed by hydro-pyrometallurgical hybrid route were submitted to Fe removal tests by chemical precipitation. The aim is the selective removal of Fe from Ni and Co to allow a subsequent solvent extraction treatment. Results showed that the Fe removal is highly dependent of temperature and pH. About 75% of Fe selective removal was achieved in $\text{pH} < 2$ and $90\text{-}95^\circ\text{C}$ under the form of jarosite with the adding of NH_4OH , with coprecipitation of Ni and Co ($< 5\%$). The complete Fe removal was achieved in $\text{pH } 2,5$ and 80°C under the form of goethite by adding CaO , with Ni and Co coprecipitation below 10%. In order to minimize Ni and Co losses, a closed circuit route was proposed to releach such metals.

Keywords: Iron precipitation; Lateritic ores; Iron; Nickel; Cobalt; Jarosite; Goethite.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	4
3. Revisão de literatura.....	5
3.1 Níquel e cobalto: principais aplicações e dados de mercado.....	5
3.2 Processamento do minério de níquel.....	8
3.3 Remoção de ferro.....	12
3.3.1 Método jarosita.....	12
3.3.2 Método goethita.....	15
3.3.3 Método hematita.....	16
4. Metodologia.....	16
4.1 Caracterização dos licores e análise química.....	16
4.2 Ensaio de precipitação.....	17
5. Resultados e discussões.....	20
5.1 Caracterização dos licores.....	20
5.2 Ensaio de oxidação.....	22
5.3 Ensaio de precipitação: licores sintético e mufla.....	23
5.4 Ensaio de precipitação empregando-se o licor rotativo.....	29
6. Conclusões.....	32
7. Referências bibliográficas.....	34

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Perfil de depósito laterítico de níquel.....	2
Figura 2: Fontes e produção de Ni primário.....	6
Figura 3: Variação do preço do Ni de 2008 a 2018.....	7
Figura 4: Variação do preço do Co de 2010 a 2018.....	8
Figura 5: Esquema do processamento pirometalúrgico para a produção de Ni e Co a partir de minério laterítico.....	9
Figura 6: Esquema do processamento hidrometalúrgico para a produção de Ni e Co a partir de minério lateríticos.....	10
Figura 7: Relação entre a formação de jarosita com a temperatura e pH.....	14
Figura 8: Montagem experimental utilizada nos ensaios de precipitação de ferro	19
Figura 9: Efeito do volume de H ₂ O ₂ na oxidação de Fe ²⁺ a Fe ³⁺ a 80°C	23
Figura 10: Aspecto do licor rotativo com o aumento de 25°C a 80°C.....	23
Figura 11: Efeito do pH na precipitação de Fe, Ni e Co presentes no licor sintético utilizando-se NH ₄ OH como agente precipitante	24
Figura 12: Efeito do pH na precipitação de Fe, Ni e Co presentes no licor mufla utilizando-se NH ₄ OH como agente precipitante	25
Figura 13: Efeito do tempo de reação na precipitação de Fe, Ni e Co presentes no licor sintético utilizando-se NH ₄ OH como agente precipitante	26
Figura 14: Efeito do tempo de reação na precipitação de Fe, Ni e Co presentes no licor mufla utilizando-se NH ₄ OH como agente precipitante	26
Figura 15: Proposta do circuito de remoção de ferro por precipitação	29
Figura 16: Efeito do pH no tratamento do licor rotativo com o método jarosita.....	30
Figura 17: Precipitação de Fe, Ni e Co do licor rotativo em função do pH variando-se o volume de agente neutralizante CaO	32

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição química do minério laterítico de níquel.....	20
Tabela 2: Composição dos licores sulfúricos utilizados nos ensaios de precipitação de ferro pelo método jarosita.....	21
Tabela 3: Precipitação de Fe, Ni e Co pelo método jarosita utilizando-se o licor rotativo.	28

1) Introdução

Os metais não-ferrosos níquel e cobalto possuem elevada importância industrial e econômica no mundo devido às suas mais variadas aplicações. É importante o desenvolvimento de rotas economicamente viáveis para a sua obtenção, já que são encontrados normalmente associados nos minérios naturais, principalmente para o processamento de minérios de baixo teor, uma vez que a demanda por esses metais é crescente e as reservas encontram-se cada vez mais escassas. De fato, minérios de baixo teor de níquel, como o laterítico, por exemplo, representam cerca de 70% das reservas mundiais (CHANG *et al.*, 2010).

O minério laterítico é dividido física e quimicamente em dois grupos distintos, como mostrado esquematicamente na Figura 1: (i) saprolítico, que é formado por silicatos e hidrosilicatos, e (ii) limonítico, que é formado por óxidos e hidróxidos. O níquel no minério laterítico, em geral, está presente na rede cristalina dos óxidos de ferro e dos silicatos, substituindo o ferro e o magnésio, respectivamente (JIANG *et al.*, 2013). Já o cobalto está associado à asbolana (MnO_2) ou como substituto do ferro na rede cristalina da goethita ($FeOOH$). Desta forma, a expansão na produção destes metais depende fundamentalmente da exploração desses depósitos que, em decorrência de sua inerente complexidade mineralógica requer alto custo de investimento e operacional para controle da extração de níquel, cobalto e eliminação de impurezas tais como ferro, magnésio, alumínio e outros. O ferro é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, em peso. As ocorrências de ferro metálico na natureza são raras, normalmente associadas a meteoritos, já que a sua forma estável, exposto ao ar, são óxidos de ferro. Assim, para obter produtos de ferro a partir de seus minérios normalmente utilizam-se processos convencionais. A composição do minério laterítico varia de acordo com a

profundidade e as características climáticas. As lateritas são separadas basicamente em três zonas distintas: zona limonítica, zona intermediária e zona saprolítica, apresentadas na Figura 1. (GOMES, 2010, OXLEY e BARCZA, 2013, RUBISOV, KROWINKEL e PAPANGELAKIS, 2000).

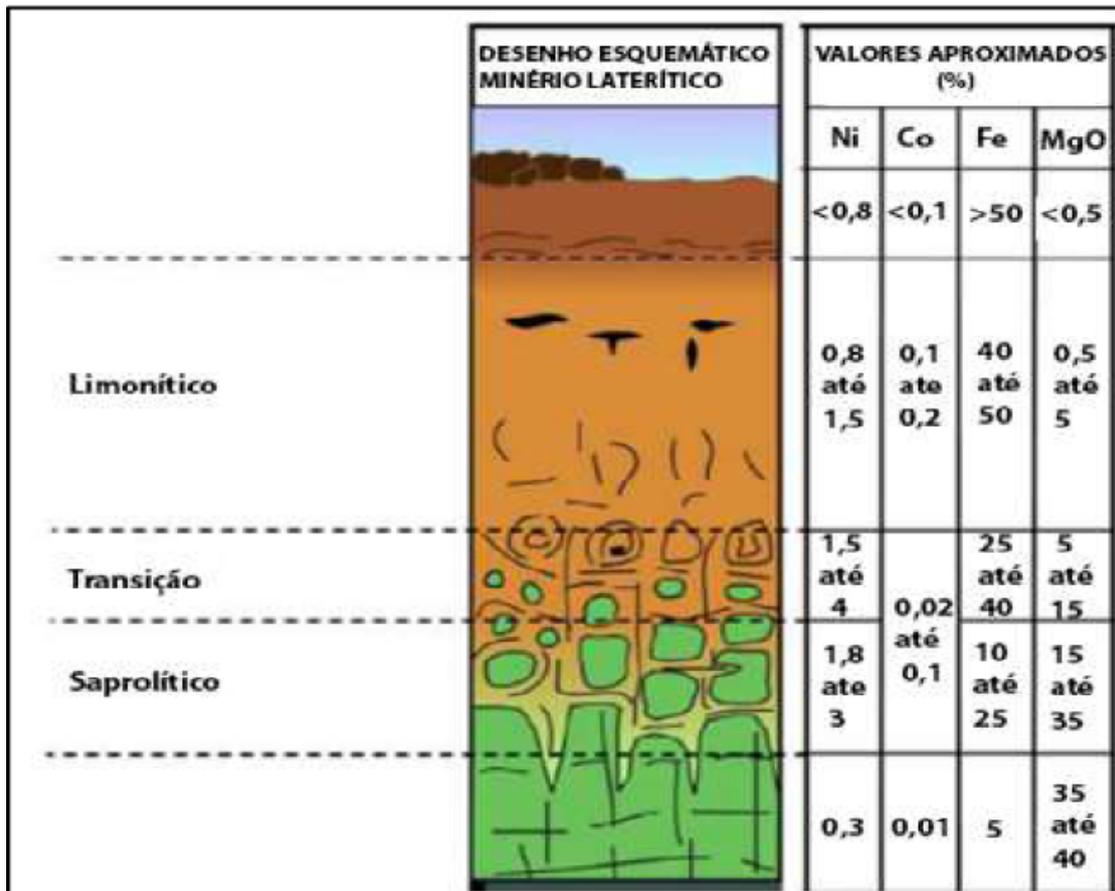


Figura 1. Perfil de depósito laterítico de níquel (OXLEY e BARCZA, 2013)

O minério laterítico de níquel pode ser processado empregando-se rotas pirometalúrgicas, hidrometalúrgicas e/ou híbridas. A primeira apresenta elevado consumo energético e baixos níveis de recuperação de níquel e cobalto, não sendo foco do presente estudo. O processamento hidrometalúrgico é principalmente realizado por

lixiviação ácida sob alta pressão (HPAL, do inglês *High Pressure Acid Leaching*) e lixiviação ácida sob pressão atmosférica (AL, do inglês *Atmospheric Leaching*) (CHANG *et al.*, 2010). O processo HPAL possui elevado custo operacional e investimento inicial, logo o processo AL constitui alternativa viável economicamente para a lixiviação de níquel, porém apresentando também desvantagens. Embora ambos processos resultem em teores equivalentes de níquel e cobalto, dependendo da qualidade do minério e das condições de operação, o licor resultante da lixiviação AL normalmente maior teor de ferro. Como a separação hidrometalúrgica entre cobalto e níquel é normalmente realizada por extração por solventes utilizando-se extratantes organofosforados catiônicos, cuja operação requer soluções apresentando reduzidos teores de ferro, a presença deste contaminante constitui um entrave na recuperação de níquel e cobalto puros. Portanto, após a lixiviação, métodos efetivos de purificação devem ser aplicados visando à remoção praticamente total do ferro.

Os processos comerciais de remoção de ferro presentes em licores sulfúricos de lixiviação são oriundos da indústria do zinco e se baseiam na precipitação química. Esses processos podem ser aplicados no processamento hidrometalúrgico de níquel, visando à máxima eliminação de ferro com a mínima perda de níquel e cobalto. Dentre os métodos existentes destacam-se a precipitação do ferro sob a forma de jarosita, goethita e hematita, diferenciando-se a partir da fase do precipitado de ferro predominantemente formado (CHANG *et al.*, 2010), sendo esta etapa o foco do presente estudo.

2. Objetivos

Objetivo geral:

Purificação de licores sulfúricos provenientes da lixiviação atmosférica de minérios lateríticos de níquel visando à remoção seletiva de ferro empregando-se o método de precipitação do metal sob a forma de jarosita, com coprecipitação mínima de níquel e cobalto, possibilitando seu encaminhamento a etapas subsequentes de beneficiamento.

Objetivos específicos:

- Caracterização dos licores sulfúricos obtidos a partir da lixiviação atmosférica de minérios lateríticos de níquel.
- Investigação de estratégias e condições operacionais favoráveis à remoção de ferro e outros contaminantes presentes em solução, através da técnica de precipitação química pelo método jarosita, visando obter um licor empobrecido em ferro.
- Avaliação dos aspectos adversos relacionados à perda de cobalto e níquel que possam prejudicar ou limitar a aplicação da etapa de precipitação de ferro.

3. Revisão de literatura

3.1 Níquel e cobalto: principais aplicações e dados de mercado

O níquel (Ni) é uma espécie metálica com elevada resistência à corrosão e oxidação, ductilidade, elevado ponto de fusão (1453°C), magnetismo e ductilidade, sendo utilizado na produção de aços inoxidáveis, ligas metálicas, baterias e outras aplicações comerciais. O cobalto possui propriedades físicas similares as do níquel, ao qual geralmente está associado, apresentando ponto de fusão de 1493°C, magnetismo e resistência à corrosão, sendo empregado na fabricação de superligas resistentes ao calor, compostos químicos como pigmentos e catalisadores, além da fabricação de compostos eletrônicos como baterias, sendo sua principal aplicação industrial na produção de superligas à base de níquel (DAVIS, 2000).

O Ni e Co encontram-se normalmente associados nos minérios, daí a produção destes metais a partir de fontes primárias pode ser obtida a partir de duas principais fontes, minérios sulfetados e lateríticos. Apesar das reservas de minério laterítico representarem a maior parte de toda a reserva mundial de Ni, mais de 50% do Ni produzido provém de minérios sulfetados (vide Figura 2). Isso ocorre devido à presença de outros minerais de interesse presentes na composição, que podem ser extraídos como subproduto, além da complexidade de processamento dos minérios lateríticos. Porém uma vez que as reservas de minério sulfetado estão se esgotando ao longo dos anos, torna-se cada vez mais importante a extração de Ni a partir de minérios lateríticos (OXLEY e BARCZA, 2013), tendência esta que se verifica atualmente.

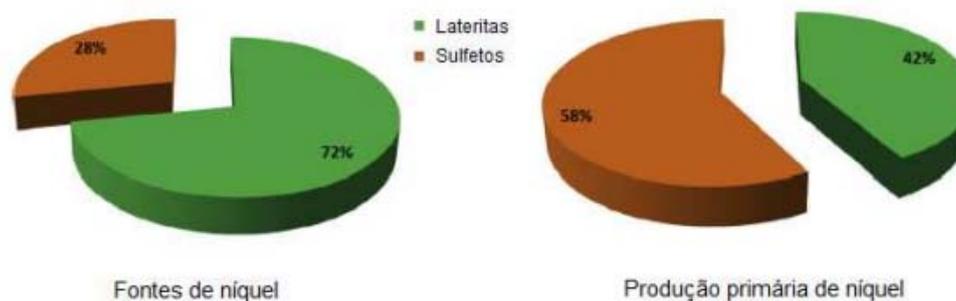


Figura 2. Fontes e produção de Ni primário (Adaptado de OXLEY e BARCZA, 2013).

A ocorrência do minério laterítico se dá em geral em camadas menos profundas da superfície terrestre. Seus principais componentes são a limonita, em que Ni se encontra misturado com óxido hidratado de ferro ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) contendo elevados teores de Fe e reduzido teor de Mg, e garnierita, silicatos hidratados de Ni na forma $(\text{Ni},\text{Mg})\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ contendo baixos teores de Fe e elevados percentuais de Mg e Si (CHANG *et al.*, 2010).

Países como a Nova Caledônia e Austrália representam juntas uma parcela de aproximadamente 40% de toda a reserva mundial de minério laterítico de Ni. Além desses países, os principais depósitos estão situados em Cuba, Indonésia, Filipinas, Rússia e Brasil (ZAIMAWATI, 2005; PORTAL DO NÍQUEL, 2015). No Brasil, as reservas de Ni são majoritariamente de depósitos lateríticos, com reservas de aproximadamente 10 milhões de toneladas, distribuídas ao longo de Goiás, Pará, Piauí, Minas Gerais e São Paulo (Instituto de Metais não Ferrosos - ICZ, 2018).

Quatro empresas brasileiras representam mais de 99% da produção total de Ni (eletrolítico e contido em liga Fe-Ni). As empresas produtoras de Ni nacional são o

grupo Votorantim, Anglo American Brasil, Mirabela Mineração do Brasil e Vale S.A. (DNPM, 2018). Estimuladas pela crescente demanda internacional de Ni, principalmente para a produção de aços inoxidáveis na China, as empresas brasileiras exportaram de 2011 a 2013, em média, cerca de 15.000 t de Ni Classe I (níquel eletrolítico) e 64.000 t de Ni Classe II (ligas FeNi) (DNPM, 2018; USGS, 2018).

Nos últimos anos de acordo com a LME (London Metal Exchange), o preço do Ni se manteve abaixo de US\$ 13.000 por tonelada. Há expectativa de demanda de 2.376.000 t de Ni em 2020, o que pode elevar o preço médio da tonelada de Ni para US\$ 11.541, com contínuo crescimento até 2025 atingindo um preço médio de US\$ 14.413 por tonelada. Já para o cobalto, o preço se mantém na faixa de US\$ 60.000 por tonelada havendo expectativa de aumento da demanda até 2020 devido à expectativa do aumento da produção de carros elétricos. A variação nos preços internacionais do Ni e Co nos últimos dez anos é mostrada nas Figura 3 e 4, respectivamente (Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, 2018; USGS, 2018; LME, 2018).



Figura 3. Variação do preço do Ni de 2008 a 2018 (LME, 2018).



Figura 4. Variação do preço do Co de 2010 a 2018 (LME, 2018).

3.2. Processamento do minério de níquel

Diferentes rotas de processamento do minério podem ser adotadas, podendo ser pirometalúrgicas, hidrometalúrgicas e rotas híbridas (piro + hidro), a depender das características físico-químicas do minério. Na maioria dos casos, os teores de Ni e Fe presentes no minério determinam a rota de processamento a ser utilizada, i.e., rotas pirometalúrgicas são recomendadas para teores de Ni superiores a 1,5% e rotas hidrometalúrgicas para teores inferiores à 1,5% (OXLEY e BARCZA, 2013).

No processo pirometalúrgico o minério passa por etapas de cominuição, concentração e secagem antes de ser enviado para uma etapa de calcinação e redução, que ocorre em fornos rotativos em temperaturas em torno de 800 à 1000°C. Em seguida, na presença de carbono, a fusão do minério é realizada em um forno elétrico, produzindo matte (composto metálico de sulfetos em geral) e escória, que é tratada separadamente em forno elétrico para deposição de sulfetos. O matte produzido segue,

então, para a segunda etapa do processo, o refino (ANDRADE *et al.*, 2000; OXLEY e BARCZA, 2013). Um esquema geral do processamento pirometalúrgico de minérios lateríticos de Ni é mostrado na Figura 5.

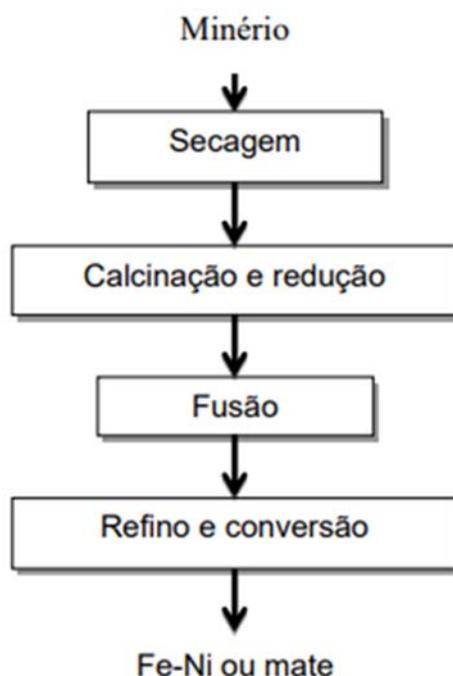


Figura 5. Esquema do processamento pirometalúrgico para a produção de Ni e Co a partir de minério laterítico (NORGATE e JAHANSHAH, 2011).

Já nos processos hidrometalúrgicos, após etapas de beneficiamento do minério (britagem, moagem, secagem e/ou etapas de concentração física), segue-se a etapa de lixiviação ácida, utilizando-se principalmente ácido sulfúrico, na qual ocorre a dissolução do Ni e Co do minério laterítico. A lixiviação destes metais do minério laterítico pode se dar por lixiviação ácida sob alta pressão (HPAL – *High Pressure Acid Leaching*), lixiviação ácida sob pressão atmosférica (AL – *Atmospheric Leaching*) e lixiviação em pilhas (HL – *Heap Leaching*), realizadas em etapas únicas ou em estágios (OXLEY e BARCZA, 2013). Um esquema geral do processamento hidrometalúrgico de minérios lateríticos de Ni e Co é mostrado na Figura 6.

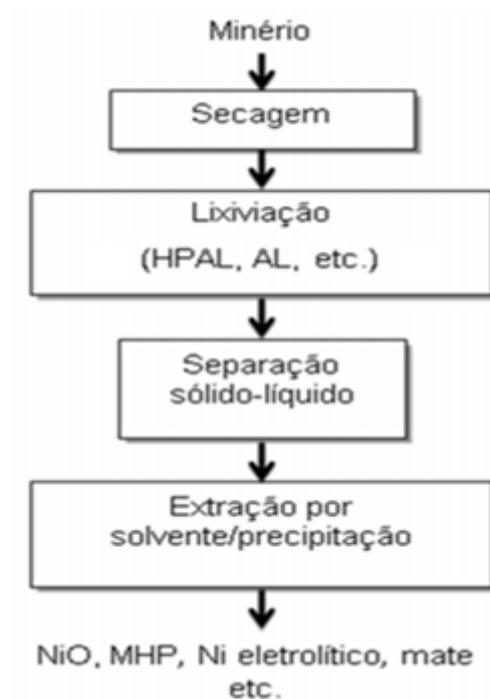


Figura 6. Esquema do processamento hidrometalúrgico para a produção de Ni e Co a partir de minério lateríticos (GOMES, 2010).

A lixiviação HPAL pode resultar em elevadas recuperações de Ni e Co, superiores a 90%. A operação é realizada com ácido sulfúrico e ocorre em autoclaves revestidos de titânio em altas temperatura (225-250°C) e pressão (4-5 Mpa), na qual há a extração dos metais da fase sólida para a fase líquida sem seletividade. Em seguida a solução segue para uma etapa de neutralização, havendo a adição de reagentes visando elevar o pH da solução visando precipitar Fe, Al, Cr e Cu (OXLEY e BARCZA, 2013; ANDRADE *et al.*, 2000). Para ser eficiente, porém, deve-se utilizar minérios lateríticos limoníticos, cuja composição contém baixos teores de Mg e Al, não devendo exceder 4%, para que não haja consumo excessivo de ácido. A baixa concentração de Fe e Al no licor (decorrentes de precipitação do Fe como jarosita e hematita) constitui um importante aspecto do método HPAL, pois além de facilitar a recuperação de Ni e Co

purificados em uma etapa futura, permite também a recuperação e reutilização de ácido sulfúrico. Por outro lado, o método HPAL possui como desvantagens o elevado custo de operação devido ao gasto energético e manutenção, além do custo de investimento com equipamentos revestidos e pressurizados. Apesar disso, constitui um dos principais métodos de produção de Ni, sendo utilizado em diversas plantas ao redor do mundo (RUBISOV e PAPANGELAKIS, 2000; REID e BARNETT, 2002; WHITTINGTON, 2000).

Já a lixiviação atmosférica (AL) consiste em um processo típico de lixiviação direta do minério laterítico em reservatórios abertos com a utilização de ácidos, sob agitação ou não. A extração de Ni a partir de minérios lateríticos é altamente dependente de minerais portadores de Ni, da concentração do ácido utilizado e da temperatura de lixiviação. Pode alcançar teores de até 95% de extração de Ni, porém esbarra na baixa seletividade do Ni sobre o Fe e no elevado consumo de ácido (McDONALD e WHITTINGTON, 2008).

A lixiviação em pilhas (HL – *heap leaching*) também é utilizada para o tratamento de minérios lateríticos, sendo que a recuperação de Ni pode chegar a 85%. Embora possua reduzido custo se comparado com o método HPAL, apresenta, como desvantagens, elevado consumo de ácido, além do potencial risco de degradação de estruturas minerais agregadas. Além disso, há baixa seletividade de Ni em relação ao Fe e Mg (McDONALD e WHITTINGTON, 2008).

Dentre os métodos híbridos (piro + hidro), tem-se o processo Caron, onde primeiramente o minério é submetido a etapas de cominuição e em seguida ocorre a redução em fornos. O material resultante é encaminhado para tanques para a lixiviação amoniacal e posterior purificação, em que Ni e Co em solução são separados via extração por solventes. Como principais vantagens, inclui-se o menor consumo de

reagentes e o baixo custo de manutenção em decorrência de haver poucos problemas associados à corrosão dos equipamentos. Suas desvantagens mais significativas são o elevado consumo energético e a baixa recuperação de Ni (65-75%) (OXLEY *et al.*, 2016; GOMES, 2010). Outro método híbrido é o de sulfatação do minério com ácido sulfúrico (40-50% m/m), seguido de tratamento térmico (em torno de 260°C), pirólise sob temperaturas de 680-700°C e lixiviação atmosférica de Ni e Co com água, em que aproximadamente 86% de Ni e 78% de Co foram recuperados, com apenas 5% de Fe no licor de lixiviação (RIBEIRO, 2016).

3.3. Remoção de ferro

No processamento hidrometalúrgico de minérios de níquel, o Fe constitui um contaminante presente nos licores de lixiviação cuja presença é prejudicial à separação de Ni e Co via extração por solventes devido ao envenenamento do extratante usado. Assim, este metal deve ser removido antes da etapa de purificação e eletrólise.

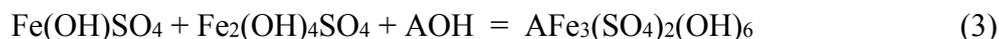
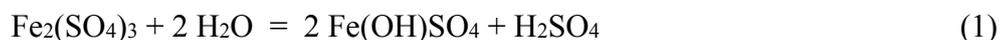
Industrialmente, o ferro é removido das soluções de lixiviação através da técnica de precipitação química. Três métodos são utilizados: jarosita, goethita e hematita. A escolha do método, parâmetros e condições de operação são determinantes para as características do Fe precipitado, devendo-se destacar a filtrabilidade e estabilidade do resíduo final (COHEN *et al.*, 2005; ISMAEL e CARVALHO, 2003).

3.3.1 Método jarosita

A precipitação de Fe na forma química de jarosita é amplamente utilizada em hidrometalurgia, tendo sido inicialmente implementado industrialmente na década de 1960 em plantas de processamento de Zn, permitindo uma recuperação de 96-98% de Zn. A jarosita apresenta excelente filtrabilidade, estabilidade química, mínima perda de

metais de interesse, além de baixa solubilidade em água, o que é extremamente desejável. Deve-se atentar ao fato de que a contaminação do Fe por íons de metais como Zn, Pb, In, etc., pode tornar o descarte desses resíduos na natureza ecologicamente inviável e o custo de armazenamento dos compostos elevado (ISMAEL e CARVALHO, 2003; SHEN *et al.*, 2013).

A jarosita pode ser representada como $A_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$, onde “A” representa cátions monovalentes como, por exemplo, K^+ , Na^+ e NH_4^+ , cujo processo de formação pode ser descrito por:



Há uma forte dependência da formação de jarosita com o pH e temperatura de operação do sistema (BABCAN, 1971), como se observa na Figura 7, onde é possível visualizar na região hachurada a região de formação da jarosita. Logo, para que haja a formação de jarosita em baixo valor de pH é necessário que a temperatura seja elevada (90-100°C). Além disso, a formação de jarosita está associada a fatores como presença de Fe(III), existência de cátions monovalentes e presença de íons sulfato em pH abaixo de 2 (SHEN, 2013).

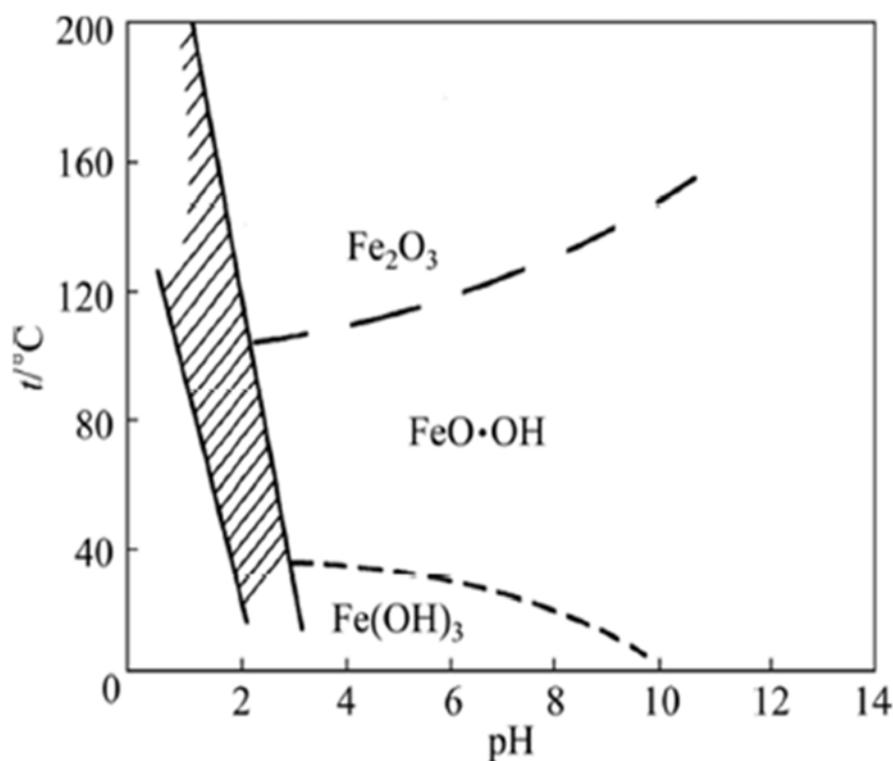


Figura 7. Relação entre a formação de jarosita com a temperatura e pH (SHEN *et al.*, 2013)

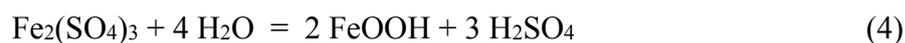
Estudos de diversos autores (DUTRIZAC *et al.*, 1980; ARREGI *et al.*, 1980; ALMEIDA, 1988; LIMPO *et al.*, 1976; DUTRIZAC e DINARDO, 1983; DUTRIZAC, 1983a, 1996, 1999; DUTRIZAC e JAMBOR, 1984) demonstraram que a temperatura, seguidos do pH e do tempo de contato constituem os parâmetros mais relevantes do método. De fato, o aumento da temperatura eleva consideravelmente a taxa de precipitação de Fe como jarosita, da mesma forma que o aumento dos demais parâmetros, porém em menor intensidade. Dessa forma, as condições ideais para a formação de jarosita para o tratamento de licores de lixiviação industrial foram estabelecidas como temperatura de 95-100°C, pH entre 1,5-1,8, sob agitação e presença de material semente (jarosita) (ISMAEL e CARVALHO, 2003), de modo a se obter

solução final contendo 1-3 g/L de Fe(III) (JAVED, 2017; ROBINSON e ANDERSON, 2014).

3.3.2 Método goethita

No método goethita é necessário que a concentração de Fe(III) não seja maior que 1 g/L. Assim, o íon Fe(III) presente em excesso na solução deve ser reduzido ao estado Fe(II), por exemplo, via adição de concentrado de ZnS antes da etapa de pré-neutralização no tratamento de licores de Zn. Uma das vantagens do método goethita em relação ao jarosita é o baixo volume da goethita formada (DAVEY e SCOTT, 1975; ISMAEL e CARVALHO, 2003).

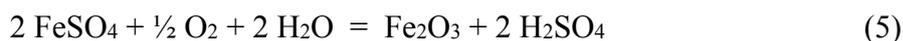
A goethita é formada de acordo com a equação:



Essa reação deve ocorrer entre 80-90°C e pH 2-3, sendo também necessário neutralizar o ácido formado durante a formação de goethita (ISMAEL e CARVALHO, 2003) e, para tal, pode-se utilizar carbonato de cálcio (CaCO₃) ou leite de cal hidratada como agente precipitante. Importante comentar que o pH representa um parâmetro de fundamental importância para a eficiência do método, pois afeta diretamente a perda de Ni durante a precipitação de goethita. Dessa forma deve-se haver um rigoroso controle do pH, mantendo-o abaixo de 2,5 para, assim, limitar as perdas de Ni e Co em, no máximo, 5%. O método goethita consegue reduzir o teor de Fe em solução chegando a um valor abaixo de 1,0 g/L. Com o aumento do pH é possível elevar a taxa de oxidação do Fe, porém aumenta-se também a coprecipitação de Ni e Co, o que pode deixar de ser interessante economicamente (CHANG, 2010).

3.3.3 Método hematita

A hematita precipitada a partir de soluções contendo Fe refere-se ao polimorfo α -Fe₂O₃, cuja hidrólise de sulfato ferroso para hematita é representada pela equação:



Essa reação ocorre sob uma atmosfera oxidante ($p_{\text{O}_2} > 5 \text{ bar}$) e em elevadas temperaturas ($T > 185^\circ\text{C}$), como se observa na Figura 5.

O método hematita apresenta como vantagens a estabilidade e o elevado teor de ferro (elevada pureza) do precipitado formado. Por outro lado, a necessidade de operar em temperaturas muito elevadas (acima de 185°C) acarreta maiores custos operacionais e de investimento (ISMAEL e CARVALHO, 2003).

4. Metodologia

4.1 Caracterização dos licores e análise química

Previamente à etapa de precipitação de ferro, foi realizada a caracterização dos licores de lixiviação utilizados como objeto de estudo. Os licores, provenientes do processamento piro-metalúrgico de um minério laterítico de níquel da Vale oriundo da região norte do Brasil, foram armazenados em bombonas plásticas e enviados ao LpH (Laboratório de Processos Hidrometalúrgicos). Foram recebidos dois licores distintos, produzidos a partir de dois tipos de fornos diferentes (forno mufla e forno rotativo), logo os licores foram denominados de licor mufla e licor rotativo. Para a remoção de impurezas e de particulados em suspensão, os licores foram filtrados (papel filtro qualitativo, retenção 4-12 μm). Após a etapa de filtração, amostras de 3 ml foram

retiradas e enviadas para um laboratório de análises químicas, onde profissionais especializados, utilizaram o equipamento de absorção atômica (Shimadzu, modelo AA 6800) para a determinação e quantificação das espécies químicas presentes na composição dos licores. Ainda na etapa de caracterização foi realizada a medida do pH dos licores. Para tal foi utilizado um pHmetro digital (Digimed, modelo DM-22). A última etapa da caracterização dos licores foi a determinação dos teores de Fe(II) presentes em solução aquosa, uma vez que a determinação por absorção atômica resulta na quantificação de ferro total. Os teores de Fe(II) foram determinados utilizando-se titulação com permanganato de potássio (KMnO_4).

O método titulométrico de permanganometria consiste em titulação utilizando permanganato de potássio (KMnO_4) como titulante. Este método é utilizado para determinar a concentração de Fe(II) em soluções aquosas, pois o permanganato funciona como um autoindicador. Em meio fortemente ácido, os íons MnO_4^- (cor roxa) são reduzidos a Mn^{2+} (cor rosa) e os íons Fe^{2+} oxidados a Fe^{3+} . Dessa forma, utilizando volumetria, foram medidas as reações de oxi-redução (VOGEL, 1981). Uma amostra de 10 mL do licor foi adicionada a um becker de 200 mL junto com 20 mL de solução de ácido sulfúrico $\frac{1}{4}$. Foi realizada a titulação da amostra com uma solução de permanganato de potássio 0,1 N sob agitação, até a mudança de coloração (aparência da cor rosa).

4.2 Ensaio de precipitação

Para proceder à precipitação do ferro utilizando-se os métodos jarosita e goethita, é necessário que haja a conversão dos íons Fe^{2+} em Fe^{3+} presentes em solução. Para tal foi realizada uma etapa inicial de oxidação utilizando-se peróxido de hidrogênio (H_2O_2 Synth, 50%) como agente oxidante. Após a oxidação, a primeira etapa de

precipitação ocorre utilizando-se o método jarosita, onde utilizou-se NH_4OH (Vetec, grau analítico, 98%) como agente precipitante. Durante os ensaios variou-se o volume de agente precipitante adicionado, conseqüentemente os valores de pH de operação. Dessa forma buscou-se identificar a faixa de pH adequada para obter os maiores níveis de remoção de ferro, com os menores níveis de coprecipitação de níquel e cobalto. Em seguida, aplicou-se a segunda etapa de precipitação utilizando-se o método goethita, utilizando óxido de cálcio CaO (Isofar, grau analítico, 98%) como agente precipitante. O objetivo dessa etapa foi remover completamente o ferro em solução tratado pelo método jarosita, independentemente da coprecipitação de perdas de níquel e cobalto, uma vez que o sistema proposto opera em circuito fechado. A temperatura de operação dos ensaios foi estabelecida em 80°C , com base na literatura, e dessa forma variou-se o volume de agente precipitante adicionado, visando aumentar o pH da solução, favorecendo assim a precipitação total do ferro.

Para a realização dos ensaios de precipitação, utilizou-se um reator de vidro temperado de 2L imerso em um banho de areia e posicionado sobre uma placa aquecedora (Corning, modelo PC-420). O reator possui uma tampa de vidro removível, contendo furos utilizados para o acoplamento de um agitador mecânico (Ika, modelo Euro ST-D) utilizando-se um impelidor de pás inclinadas de 45° de aço inoxidável, de um condensador para minimizar as perdas de água por evaporação, de um pHmetro para medição de pH e de um funil analítico de vidro com haste longa para a adição de reagentes. Os ensaios foram realizados mantendo-se o reator sempre fechado para minimizar perdas por evaporação. Para a melhor vedação dos furos na tampa do reator foram utilizados pequenos pedaços de isopor entre os equipamentos conectados e as paredes dos furos. Um termopar (Incoterm, 6132, -45°C a 230°C) foi utilizado para

monitorar constantemente a temperatura de operação dos ensaios. A montagem experimental utilizada no estudo é mostrada na Figura 8.

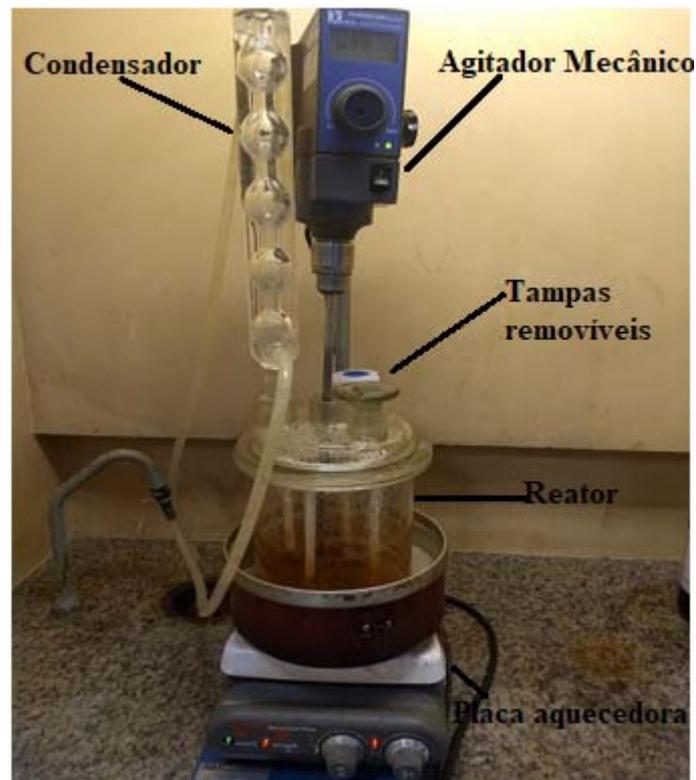


Figura 8. Montagem experimental utilizada nos ensaios de precipitação de ferro.

Uma vez adicionado o licor ao reator, no volume desejado, procedeu-se o aquecimento da solução aumentando a temperatura da placa aquecedora. Os ensaios foram realizados a uma temperatura de 90-95°C (temperatura ótima de operação conforme revisão de literatura). A solução é mantida sob agitação mecânica com uma rotação constante de 300 rpm. Com o auxílio de um cronometro, a variável tempo foi monitorada em todas as etapas do processo. Três tempos foram definidos: tempo de oxidação (referente à adição de água oxigenada), tempo de adição do agente precipitante e tempo de nucleação/crescimento dos precipitados. Amostras de 3-5 ml foram retiradas durante as diferentes etapas da precipitação. Logo após a coleta dessas

amostras, elas foram filtradas em filtro Milipore para a remoção de impurezas, em seguida foram acidificadas com ácido sulfúrico (H₂SO₄), armazenadas em recipientes plásticos e enviadas ao laboratório de análises químicas para determinação dos elementos de interesse (cobalto, níquel e ferro) por absorção atômica.

5. Resultados e discussão

5.1 Caracterização dos licores

As amostras de licores utilizadas no presente estudo foram produzidas a partir da lixiviação atmosférica de um minério laterítico de níquel, sob condições específicas. A composição química do minério é apresentada na Tabela 1. Observam-se elevados teores de ferro (29,2%) e silício (16,24%), seguidos de magnésio (4,02%) e alumínio (1,99%), com teores de níquel (1,77%) e cobalto (0,11%) típicos de minérios lateríticos de níquel encontrados na zona de transição entre minérios limoníticos e saprolíticos (Oxley e Barcza, 2013).

Tabela 1. Composição química do minério laterítico de níquel.

Elemento	Al	Ba	Ca	Co	Cu	Fe	Mg	Mn
%	1,99	<0,01	0,09	0,11	<0,01	29,21	4,02	0,5
Elemento	Ni	P	S	Si	Ti	Zn	C	Cr
%	1,77	<0,046	0,02	16,24	0,14	0,05	0,51	1,1

Para o estudo da rota de remoção de ferro pelo método jarosita e determinação dos parâmetros que influenciam no processo visando à mínima perda de cobalto e níquel, foram utilizados três licores de lixiviação sulfúrica de minério laterítico: (i) licor sintético produzido em laboratório, (ii) licor de lixiviação gerado a partir do tratamento térmico do minério empregando-se um forno mufla, e (iii) licor gerado a partir do tratamento térmico do minério empregando-se um forno rotativo. Os resultados da análise quantitativa por absorção atômica das concentrações iniciais dos elementos de interesse (Fe, Co, Ni) contidas nos licores, assim como seus respectivos valores de pH à temperatura ambiente (24°C), são mostrados na Tabela 2. Observa-se que os teores de Ni e Co, além do pH, são semelhantes; os licores, porém, diferem consideravelmente nos teores de Fe total, apresentando elevadas concentrações no metal, como esperado em lixiviações atmosféricas de minérios lateríticos (WANG *et al.*, 2011). Logo, faz-se necessária a utilização de métodos eficientes para a remoção de ferro da solução. Os resultados apresentados na Tabela 2 evidenciam ainda a presença do íon Fe^{2+} nos licores mufla e rotativo, o que requer a adição de uma etapa preliminar de oxidação com H_2O_2 . Importante comentar que para proceder à precipitação do ferro utilizando o método jarosita deve-se, previamente, converter os íons Fe^{2+} para Fe^{3+} .

Tabela 2. Concentração de Fe_{total} , Fe^{2+} , Ni e Co em (mg/L) dos licores sulfúricos utilizados nos ensaios de precipitação de ferro pelo método jarosita

Licor	pH	Fe_{total} (mg/L)	Fe²⁺ (mg/L)	Ni (mg/L)	Co (mg/L)
Sintético	1,8	5753,7	n.d.	1495,4	95,1
Mufla	1,6	8673,0	1816,7	1501,4	99,1
Rotativo	1,5	4820,5	1677,0	1540,2	111,7

Os licores foram utilizados da seguinte forma:

- Licor sintético e mufla: ensaios para o estabelecimento da metodologia a ser adotada e efeito dos principais parâmetros operacionais (pH, tempo de reação e volume de agente precipitante).
- Licor rotativo: Ensaios de oxidação e estabelecimento da rota de tratamento do licor contendo níquel e cobalto.

5.2 Ensaios de oxidação

É necessária a adição de uma etapa prévia de oxidação do ferro com H_2O_2 visando à conversão dos íons Fe^{2+} para Fe^{3+} presentes no licor para, assim, obter a maior taxa de remoção do metal pelo método jarosita. Os ensaios de oxidação foram realizados a 80°C utilizando-se o licor rotativo. Observou-se que a oxidação é muito rápida a 80°C , da ordem de apenas 1 minuto, não havendo praticamente alteração nos níveis de oxidação a partir deste tempo. Assim, avaliou-se o efeito do volume de H_2O_2 adicionado ao licor a 80°C em 1 minuto de contactação sob agitação. Os resultados da Figura 9 mostram que $10\mu\text{L}$ de H_2O_2 são suficientes para oxidar aproximadamente 95% de Fe^{2+} presente em 10 mL de licor, mantendo-se constante para maiores volumes de agente oxidante. Portanto, a adição de apenas 0,1% em volume de H_2O_2 50% é suficiente para oxidar praticamente todo Fe^{2+} presente no licor rotativo em Fe^{3+} . Importante comentar que o aumento da temperatura por si só causa a oxidação do Fe, o que resulta em alteração na coloração do licor de levemente esverdeada para alaranjada escura, como mostrado na Figura 10.

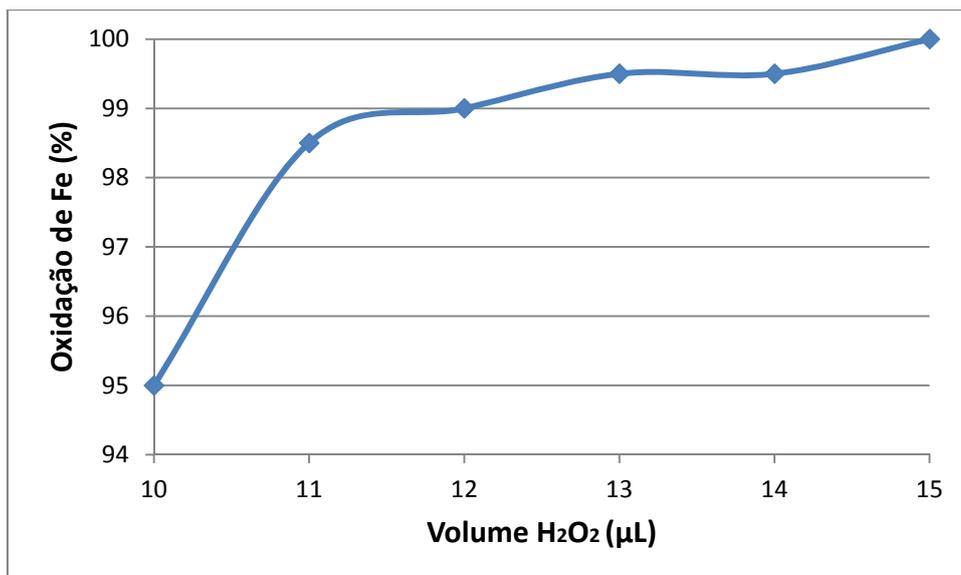


Figura 9. Efeito do volume de H₂O₂ na oxidação de Fe²⁺ a Fe³⁺ a 80°C (500 rpm; V_{licor} = 10 mL; t = 1 min).



Figura 10. Aspecto do licor rotativo com o aumento de temperatura de 25°C para 80°C.

5.3 Ensaios de precipitação: licores sintético e mufla

Para avaliar o efeito do pH na precipitação de ferro pelo método jarosita, ensaios foram realizados utilizando o licor sintético e o licor mufla. A Figura 11 mostra a

porcentagem de precipitação dos metais no licor sintético em função do pH da solução variando-se o volume de agente precipitante (NH_4OH) adicionado à solução. Conforme se esperava, o aumento no pH proporcionou maiores níveis de precipitação de ferro, permitindo chegar até 100% de remoção do metal. Porém, como pode ocorrer coprecipitação dos demais metais presentes na solução, a remoção completa do ferro acarreta na coprecipitação elevada de cerca de 45% de níquel e 30% de cobalto. Isso limita a operação aos níveis inferiores de pH, na proximidade de pH 2.

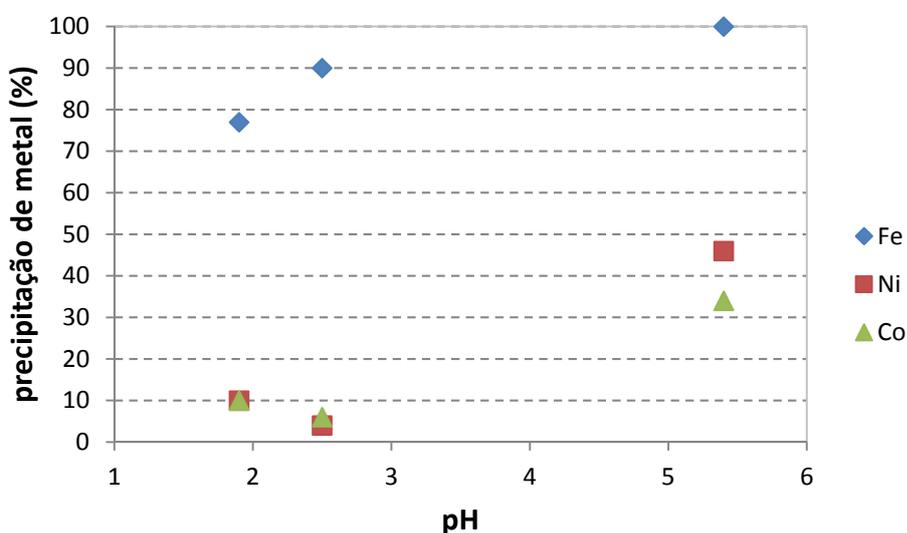


Figura 11. Efeito do pH na precipitação de Fe, Ni e Co presentes no licor sintético utilizando-se NH_4OH como agente precipitante ($[\text{Fe(III)}] = 5,5 \text{ g/L}$; $[\text{Fe(II)}] = 0 \text{ g/L}$; $[\text{Ni}] = 1,5 \text{ g/L}$; $[\text{Co}] = 95 \text{ mg/L}$; Volume = 300 mL; $t_{\text{adição}} = 15 \text{ min}$; $T = 95^\circ\text{C}$; $t_{\text{reação}} = 60 \text{ min}$).

Na Figura 12 é possível avaliar o efeito da variação de pH no licor mufla. Variando-se o pH entre 2,0 e 2,5, obtêm-se uma remoção de ferro entre 80% e 84%, de níquel entre 11% e 16%, e de cobalto entre 10% e 15%. Como esperado, o aumento no pH resultou no aumento na precipitação de ferro, porém a coprecipitação de níquel e cobalto continuaram elevadas.

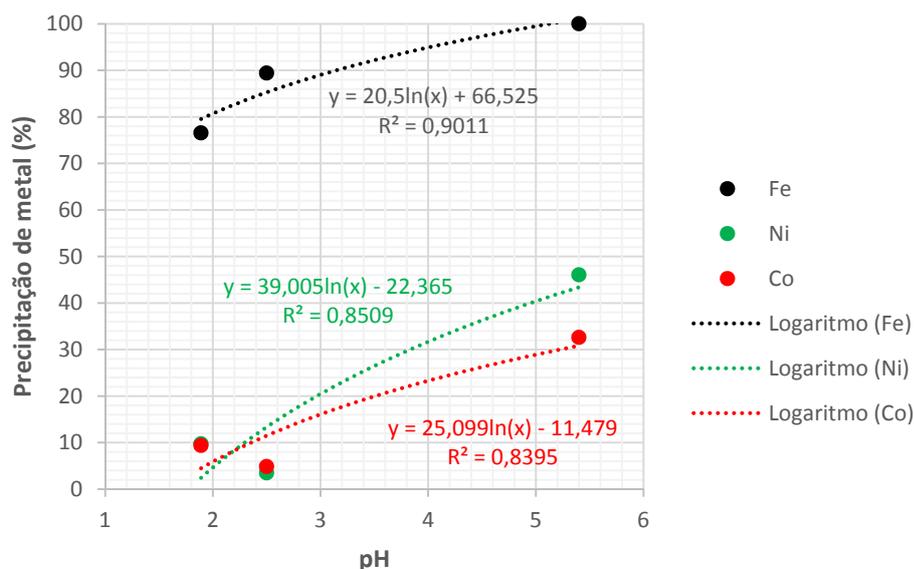


Figura 12. Efeito do pH na precipitação de Fe, Ni e Co presentes no licor mufla utilizando-se NH_4OH como agente precipitante ($[\text{Fe}_{\text{total}}] = 7,6\text{-}7,9 \text{ g/L}$; $[\text{Ni}] = 1,5\text{g/L}$; $[\text{Co}] = 96\text{-}99 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 1,7\text{-}1,8$; Volume = 500 mL; $V_{\text{água}} = 70 \text{ mL}$; $t_{\text{adição}} = 15 \text{ min}$; $V_{\text{NH}_4\text{OH}} = 19,5\text{-}21,5 \text{ mL}$; $T = 95^\circ\text{C}$; $t_{\text{reação}} = 60 \text{ min}$).

Os efeitos da variação do tempo transcorrido após a adição do agente precipitante, denominado de tempo de reação, para um volume fixo de reagente, também foram observados em ambos os licores (sintético e mufla). A Figura 13 apresenta os resultados obtidos com o licor sintético, evidenciando porcentagens de precipitação de ferro na faixa de 70 a 80% entre 60 e 300 minutos. Na precipitação de níquel e cobalto, os valores de precipitação se mantiveram abaixo de 10%. Na Figura 14 são apresentados os resultados da variação do tempo de reação aplicada ao licor mufla. Os resultados deste ensaio acompanham os obtidos com o licor sintético, apresentando um pequeno aumento de 4% na remoção de ferro para tempos superiores a 60 minutos. A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que o aumento na porcentagem de precipitação de ferro para tempos de reação superiores a 60 minutos não é significativo o suficiente para ser considerado. Dessa forma, o tempo de operação de 60 minutos foi estabelecido como tempo de operação mais adequado.

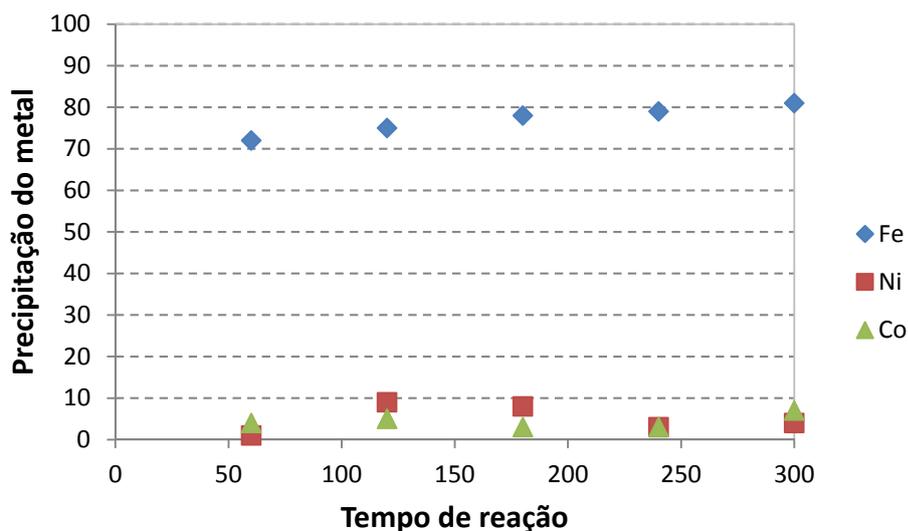


Figura 13. Efeito do tempo de reação na precipitação de Fe, Ni e Co presentes no licor sintético utilizando-se NH_4OH como agente precipitante ($[\text{Fe(III)}] = 6,0 \text{ g/L}$; $[\text{Fe(II)}] = 0 \text{ g/L}$; $[\text{Ni}] = 1,5 \text{ g/L}$; $[\text{Co}] = 96,5 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 1,6-1,9$; Volume = 300 mL; $t_{\text{adição}} = 15 \text{ min}$; $V_{\text{NH}_4\text{OH}} = 11,5 \text{ mL}$; $T = 95^\circ\text{C}$).

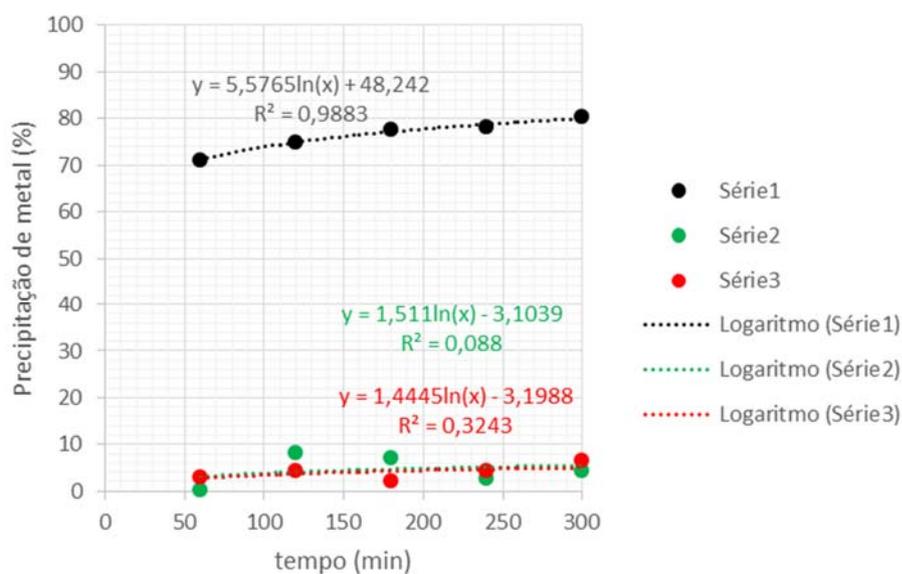


Figura 14. Efeito do tempo de reação na precipitação de Fe, Ni e Co presentes no licor mufla utilizando-se NH_4OH como agente precipitante ($[\text{Fe}_{\text{total}}] = 7,9-8,0 \text{ g/L}$; $[\text{Ni}] = 1,5 \text{ g/L}$; $[\text{Co}] = 99,0 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 1,8$; Volume = 500 mL; $V_{\text{água}} = 70 \text{ mL}$; $t_{\text{adição}} = 15 \text{ min}$; $V_{\text{NH}_4\text{OH}} = 20,5 \text{ mL}$; $T = 95^\circ\text{C}$).

Os ensaios seguintes foram realizados utilizando-se o licor rotativo, mantendo-se o tempo de adição de H_2O_2 em 1 minuto, o tempo de adição do agente precipitante em 20 minutos e o tempo de reação em 60 minutos. Tal configuração procura simular a operação contínua de precipitação de ferro em tanques de agitação em série, com tempos de residência de aproximadamente 20 minutos cada. Assim, no primeiro tanque, adiciona-se os reagentes (H_2O_2 e NH_4OH) que ocasionam na oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} e subsequente formação da jarosita de amônio. Nos três tanques seguintes, simula-se eventual crescimento dos cristais de jarosita, o que favorecerá a subsequente filtração do precipitado. Tal configuração se baseou no trabalho de CLAASSEN *et al.* (2002), que também usa quatro tanques agitados em série, em escala industrial, para a remoção de ferro presente no licor sulfúrico de zinco da unidade industrial Zincor, na África do Sul. Visando diminuir as perdas de níquel e cobalto por coprecipitação conjunta com ferro, cinco ensaios foram realizados variando-se o pH final entre 1,3 e 1,6. E, para avaliar a dinâmica da perda de Ni e Co por coprecipitação, três tipos de amostras distintas foram coletadas e encaminhadas para análise química: (i) Do licor sobrenadante imediatamente ao final do tempo total do ensaio, (ii) Do licor sobrenadante final após 1 hora de resfriamento em repouso, e (iii) Da solução que ficou em contato com a lama do precipitado ao atingir a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$). Os resultados encontram-se reunidos na Tabela 3.

Tabela 3. Precipitação de Fe, Ni e Co pelo método jarosita utilizando-se o licor rotativo.

Licor rotativo (pH 1,3 - 1,6)	Precipitação de Fe (%)	Precipitação de Ni(%)	Precipitação de Co (%)
Licor sobrenadante (t = 0)	72-81	< 0,9	1,4 - 2,8
Licor sobrenadante (t = 1h)	74-83	< 6,5	1,7 – 8,0
Licor em contato com a lama (t= 24h)	85-88	< 7,7	< 6,0

Os resultados apresentados nestes ensaios mostram que é possível atingir uma remoção de ferro de 72-81% aplicando-se o método jarosita, obtendo-se, também, baixas perdas percentuais de níquel e cobalto, de até 0,9% e entre 1,4 e 2,8%, respectivamente. Para tal, é imperativo efetuar a filtração do licor imediatamente ao término da operação pois, com o aumento no tempo de precipitação, aumenta-se não somente a precipitação de ferro como também as perdas de níquel e cobalto por coprecipitação. Como o teor de ferro aceitável para encaminhamento do licor tratado para a etapa de separação cobalto-níquel não pode exceder 50 ppm, a seguinte estratégia foi proposta para a etapa de remoção de ferro, a ser realizada em 2 etapas consecutivas, conforme mostrada esquematicamente na Figura 15:

- Remoção seletiva de Fe pelo método jarosita a 90-95°C: nesta etapa objetiva-se máxima remoção de ferro com perdas irrisórias de níquel e cobalto. Para tal, é preciso trabalhar com pH \approx 2, com filtração imediata do licor. O precipitado de ferro na forma de jarosita é eliminado do circuito.

- Remoção total de Fe pelo método goethita a 80-90°C: nesta etapa objetiva-se precipitação total de ferro, sem se preocupar com a coprecipitação de níquel e cobalto. Após filtração, a torta é encaminhada para lixiviação ou resolubilização com ácido sulfúrico, logo opera em circuito fechado com a lixiviação, enquanto que o licor tratado isento de ferro é encaminhado para a etapa de separação Co/Ni empregando-se a técnica de extração por solventes com extratante Cyanex 272.

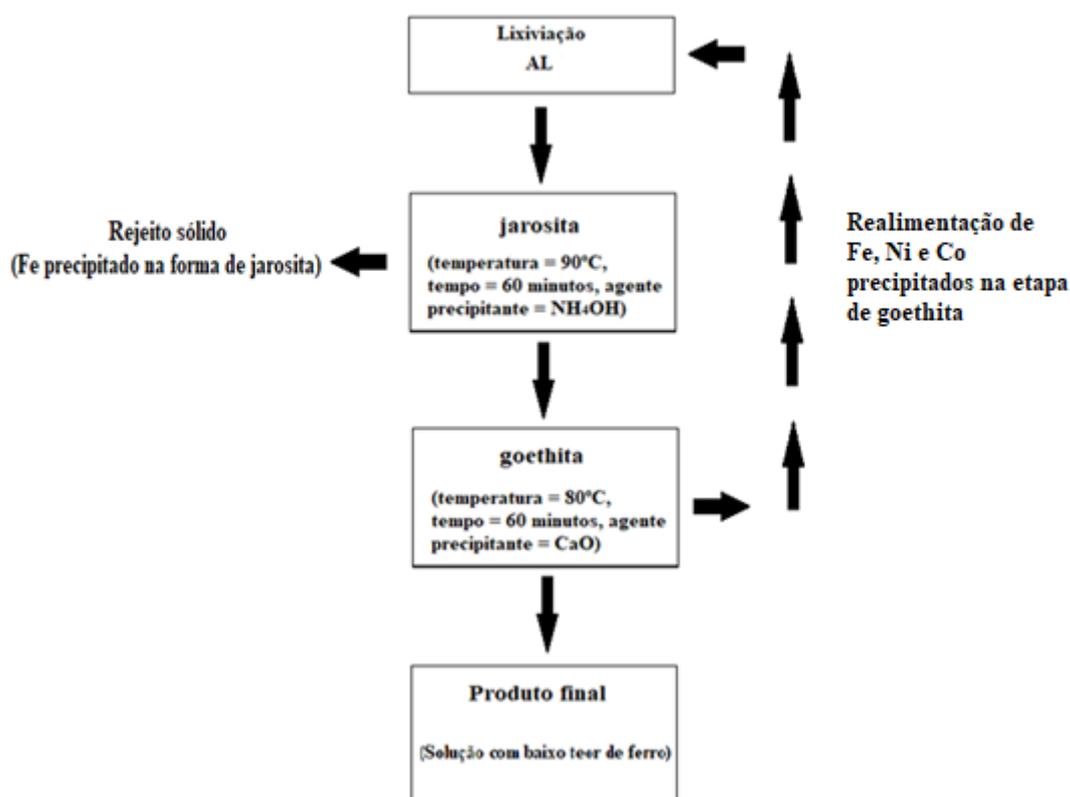
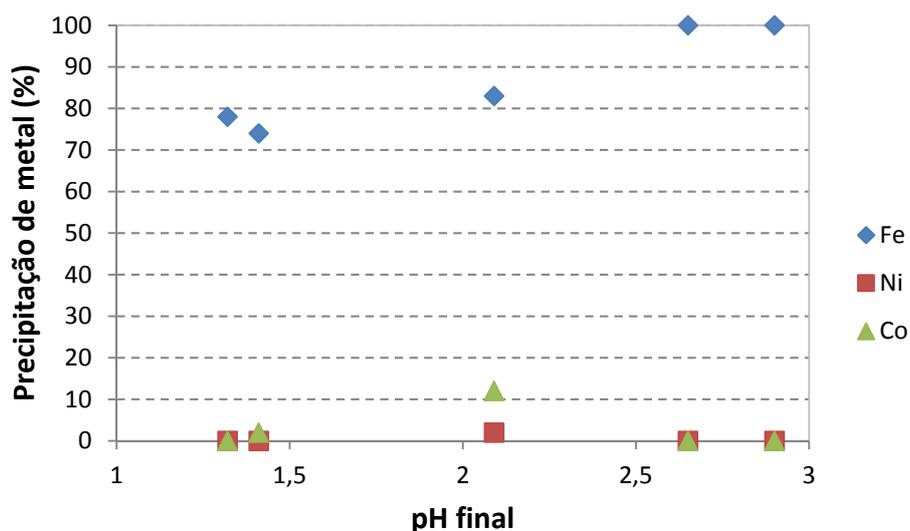


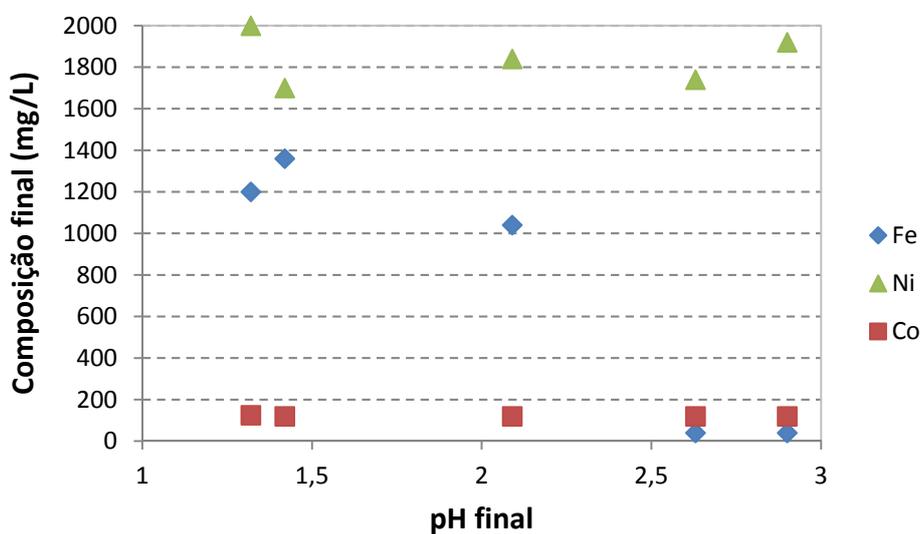
Figura 15. Proposta de circuito de remoção de ferro por precipitação.

5.4 Ensaio de precipitação empregando-se o licor rotativo

Para testar a estratégia proposta, uma nova bateria de ensaios foi realizada empregando-se, desta vez, o licor rotativo. Inicialmente foi aplicado o método jarosita, cujos resultados são apresentados nas Figuras 16(a), em termos de precipitação percentual de metal, e 16(b), em termos de concentração dos metais no licor tratado.



a)



b)

Figura 16. Efeito do pH no tratamento do licor rotativo com o método jarosita variando-se o volume de agente neutralizante NH_4OH : (a) Precipitação percentual, (b) Concentração no licor ($[\text{Fe}]_{\text{total}} = 3,1 \text{ g/L}$; $[\text{Ni}] = 1,54 \text{ g/L}$; $[\text{Co}] = 112 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 1,4\text{-}1,7$; Volume = 500 mL; Agente oxidante: H_2O_2 ($t_{\text{adição}} = 1 \text{ min}$); $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,8 \text{ mL}$; Agente neutralizante: NH_4OH ($t_{\text{adição}} = 20 \text{ min}$); $T = 90^\circ\text{C}$).

Na faixa de $\text{pH} < 2$ obtém-se remoção de 75% de ferro com coprecipitação desprezível de cobalto e níquel. E remoção percentual ainda maior de ferro para faixa de pH entre 2,5-3,0, alcançando remoção praticamente total de ferro. Apesar da flutuação nos resultados, a coprecipitação de níquel e cobalto foram comparativamente baixas (menores que 1,8%). De fato, não houve variação perceptível na concentração destes metais, ao contrário da concentração de ferro que diminuiu com o pH .

Em seguida, após a realização dos ensaios com o método jarosita, as soluções resultantes foram filtradas e utilizadas para uma segunda etapa de precipitação, agora pelo método goethita aplicando-se óxido de cálcio (CaO) como agente precipitante. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 17, onde nota-se que a remoção total do ferro pode ser alcançada em pH superiores a 3,3. Nessa etapa já não há a preocupação com a coprecipitação de níquel e cobalto, uma vez que a proposta é de que o processo ocorra em circuito fechado. Dessa forma, todo níquel e cobalto precipitados retornam à etapa de lixiviação atmosférica, permitindo remoção total do ferro na solução encaminhada à etapa posterior de extração por solventes para, assim, atingir o objetivo proposto no presente trabalho.

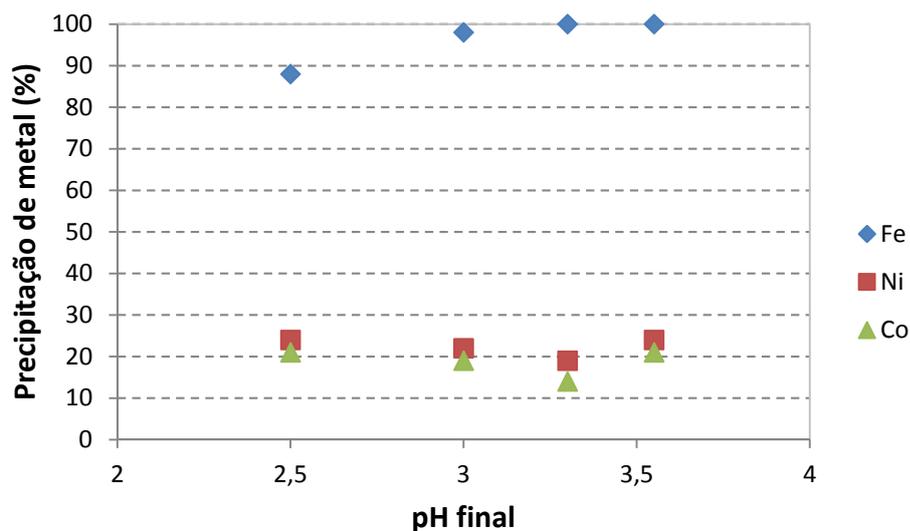


Figura 17. Precipitação de Fe, Ni e Co do licor rotativo em função do pH variando-se o volume de agente neutralizante CaO ($[\text{Fe}]_{\text{total}} = 2,2 \text{ g/L}$; $[\text{Ni}] = 2,1 \text{ g/L}$; $[\text{Co}] = 137 \text{ mg/L}$; Volume = 500 mL; $V_{\text{água}} = 100 \text{ mL}$; Agente oxidante: H_2O_2 ($t_{\text{adição}} = 1 \text{ min}$); $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,8 \text{ mL}$; Agente neutralizante: CaO ($t_{\text{adição}} = 20 \text{ min}$); $T = 80^\circ\text{C}$).

6. Conclusões

As seguintes conclusões foram obtidas no presente estudo:

- A remoção de ferro presente em licores de lixiviação atmosférica de minérios lateríticos de níquel e cobalto, com teores variados de ferro total (na faixa de 5 a 10 g/L) em $\text{pH} < 2$, foi estudada no presente estudo visando a remoção seletiva de ferro frente ao níquel e cobalto. Para tal, rotas de precipitação de ferro como jarosita e goethita, oriundas da indústria de zinco, foram adaptadas.
- O tratamento deve ser realizado em elevadas temperaturas para promover a precipitação de ferro em condições de elevada acidez, tanto como jarosita (entre $90\text{-}95^\circ\text{C}$) quanto goethita (em torno de 80°C). De acordo

com estudos realizados por SHEN *et al.* (2013), a região de formação da jarosita, permitiria sua formação em uma faixa de pH de 2-3 e temperaturas a partir de 40°C, porém na prática tal fato não se observa, sendo necessário que haja um regime de temperaturas elevadas (90-95°C) para a formação do composto jarosita. Análises de difração de raios-X são sugeridas para verificação dos precipitados de ferro formados.

- A adição de H₂O₂ ao licor é essencial para promover a oxidação de Fe(II) para Fe(III). Observou-se que a adição de apenas 0,1% de H₂O₂ a 50% v/v é suficiente para oxidar o ferro contido no licor. Observou-se também que a reação de oxidação é muito rápida, até 1 minuto, nas condições de temperatura estudadas.
- A remoção seletiva de ferro frente ao níquel e cobalto exige que a filtração seja rápida e realizada imediatamente após o ensaio, para minimizar efeitos indesejáveis de coprecipitação, uma vez que se identificou nos ensaios que o resfriamento dos licores pós tratamento de remoção de ferro por tempos prolongados favoreceu a coprecipitação de níquel e cobalto.
- O método jarosita com adição de NH₄OH promove a remoção seletiva de aproximadamente 75% de ferro em pH < 2. O ferro remanescente no licor, após filtração, pode ser removido pelo método jarosita em pH < 3 ou pelo método goethita com adição de leite de CaO em pH < 3,5. Nesta etapa, o níquel e cobalto coprecipitado com o ferro pode ser retornado em circuito fechado à etapa de lixiviação, minimizando perdas proibitivas.

- A eficiência na separação seletiva de ferro frente ao níquel e cobalto em ambas as rotas depende fortemente dos parâmetros: temperatura, pH, tempo de filtração e adição dos reagentes, tipo do agente precipitante.

7. Referências bibliográficas

- ANDRADE, M.L.A; CUNHA, L.M.S.; GANDRA, G.T.; RIBEIRO, C.C. “Níquel – Novos parâmetros de desenvolvimento”. Disponível em: <
http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/relato/niquel.pdf>. Acessado em 10/03/2018.
- BABCAN, J. “Synthesis of jarosite $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ”. *Geol. Zb* 22 (2), 299-304, 1971
 apud CLAASSEN, J.O.; MEYER, E.H.O.; RENNIE, J.; SANDENBERGH, R.F.,
 “Iron precipitation from zinc-rich solutions: defining the Zincor Process”.
Hydrometallurgy, 67, 87-108, 2002.
- CHANG, Y.; ZHAI X.; LI, B.; FU, Y., “Removal of iron from acidic leach liquor of lateritic nickel ore by goethite precipitate”. *Hydrometallurgy*, v. 101 (1-2), pp. 84-87, 2010.
- CLAASSEN, J.O., “Characterization and optimization of the Zincor iron removal process”. M.Sc. Thesis, University of Pretoria, South Africa, 2002.
- CLAASSEN, J.O.; MEYER, E.H.O.; RENNIE, J.; SANDENBERGH, R.F., “Iron precipitation from zinc-rich solutions: defining the Zincor process”.
Hydrometallurgy, 67, 87-108, 2002.
- COHEN, B.; SHIPLEY, D.S.; TONG, A.R.; CASAROLI, S.J.G.; PETRIE, J.G.,
 “Precipitation of iron from concentrated chloride solutions: literature observations,

- challenges and preliminar experimental results”. *Minerals Engineering*, 18, 1314, 2005.
- DAVEY, P.T.; COTT, T.R., “Removal of iron from leach liquors by goethite process”. *Hydrometallurgy*, 2, 25-33, 1975.
- DAVIS, J.R. *et al.* (Ed.). “Nickel, cobalt and their alloys”. *ASM International*, 2000.
- Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM. Sumário Mineral 2014. Disponível em < <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2014> >. Acessado em 04/02/2018.
- DUTRIZAC, J.E.; CHEN, T.T., “Behavior of gallium jarosite during jarosite precipitation”. *Can. Metall. Quart.*, 39 (1), 1-14, 2000.
- GOMES, R.A.M. Aumento da recuperação de níquel, cobalto e cobre nas etapas de pirometalurgia e hidrometalurgia da Votorantim Metais Níquel - Niquelândia. Dissertação de Mestrado. UFMG, Brasil, 75p., 2010.
- ISMAEL, M.R.C.; CARVALHO J.M.R., “Iron recovery from sulfate leach liquors in zinc hydrometallurgy”. *Minerals Engineering*, 16, 31-39, 2003.
- Instituto de Metais Não-Ferrosos, ICZ. Disponível em < <http://www.icz.org.br/portaldoniquel/mercado-brasil.php> >. Acessado em 04/02/2018.
- JAVED, T., “Iron precipitation and associated metal loss from simulated process solutions”. PhD Thesis, University of British Columbia, Canada, 2017.
- JIANG, M. *et al.* "Mechanism of sodium sulfate in promoting selective reduction of nickel laterite ore during reduction roasting process". *International Journal of Mineral Processing*, 123, 32–38, 2013.
- London Metal Exchange (LME). Disponível em < <https://www.lme.com> >. Acessado em 19/10/2018.

- MCDONALD, R.G.; WHITTINGTON, B.I. "Atmospheric acid leaching of nickel laterites review: part I. Sulphuric acid technologies". *Hydrometallurgy*, 91, 35–55, 2008a.
- MCDONALD, R.G.; WHITTINGTON, B.I. "Atmospheric acid leaching of nickel laterites review: part II chloride and bio-technologies". *Hydrometallurgy*, 91, 56–69, 2008b.
- NORGATE, T.; JAHANSHAH, S. "Assessing the energy and greenhouse gas footprints of nickel laterite processing". *Minerals Engineering*, 24(7), 698–707, 2011.
- OXLEY, A.; BARCZA, N. "Hydro-pyro integration in the processing of nickel laterites". *Minerals Engineering*, 54, 2–13, 2013.
- Portal do Níquel. Disponível em: <<http://www.icz.org.br/portaldoniquel/aplicacoes-gerais.php>>. Acessado em 22/08/2018.
- REID, J.; BARNETT, S. Nickel laterite hydrometallurgical processing update. ALTA 2002 Nickel/Cobalt 8. *ALTA Metallurgical Services*, Melbourne, p. 18, 2002.
- RIBEIRO, P.P.M. "Sulfatação seletiva de minério laterítico". Dissertação de Mestrado, PEMM – COPPE, UFRJ, 2017.
- ROBINSON, T., ANDERSON, C.G., "Innovations in zinc and lead hydrometallurgy". Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Corby_Anderson/publication/287579838_Innovations_in_Zinc_and_Lead_Hydrometallurgy/links/567db50508ae1e63f1e60ab6/Innovations-in-Zinc-and-Lead-Hydrometallurgy.pdf>.
- RUBISOV, D.H.; KROWINKEL, J.M.; PAPANGELAKIS, V.G. "Sulphuric acid pressure leaching of laterites - universal kinetics of nickel dissolution for limonites and limonitic/saprolitic blends". *Hydrometallurgy*, 58(1), 1–11, 2000.

SHEN, X.; SHAO, H.; WANG, J.; ZHAN, Y. "Preparation of ammonium jarosite from clinker digestion solution of nickel oxide ore roasted using $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 23, 3434-3439, 2013.

United State Geological Survey – USGS. Disponível em <
<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel> >. Acessado em
04/02/2018.

VOGEL, A.I. "Química analítica qualitativa". 5ª edição, São Paulo, Editora *Mestre Jou*, 1981.

WHITTINGTON, B.I.; MUIR, D. Pressure acid leaching of nickel laterites: a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 21, 527-600, 2000.