

Ensaio preliminares de abertura química em lateritas brasileiras por bio-hidrometalurgia sob pressão atmosférica

Preliminary chemical opening tests in brazilian laterites by bio-hydrometallurgy under atmospheric pressure

Leonard Silva dos Santos

Bolsista PCI, Eng. Químico, M.Sc.

Marisa Nascimento

Supervisora, Eng. Química, D. Sc.

Ellen Cristine Giese (In Memoriam)

Supervisora, Eng. Alimentos, D. Sc.

Resumo

O presente trabalho de pesquisa visa a extração de níquel e cobalto de minério de níquel laterítico brasileiro de baixo teor, por meio de lixiviação por agitação à pressão atmosférica na presença de ácidos inorgânico e orgânico. Os estudos de caracterização mineralógica realizados na amostra de níquel laterita apresentou valores de 1,73% de Ni e 0,08 de Co. Foi usado como variável do processo os agentes lixiviantes e sua concentração, mantendo constante a temperatura, o tempo de contato e a agitação. Os testes de lixiviação mostraram que o minério poderia ser lixiviado à pressão atmosférica com ácido sulfúrico, enquanto os ácido cítrico e lácticos bastante promissores. A concentração de ácido sulfúrico foi o parâmetro mais eficaz na extração de Ni, com até 100% de extração na solução a 5M. O ácido cítrico apresentou pouca diferença de extração entre as concentrações, considerando a solução 1M mais efetiva, extraíndo 65,54% de Ni e 85,90% Co. O ácido láctico não se apresentou como um bom agente lixiviante para Ni 38%, porém para cobalto chegou a 97%.

Palavras-chave: níquel laterita; ácidos orgânicos; lixiviação; cobalto.

Abstract

The present research work aims at the extraction of nickel and cobalt from low grade Brazilian lateritic nickel ore, by means of leaching by agitation at atmospheric pressure in the presence of inorganic and organic acids. The mineralogical characterization studies carried out on the nickel laterite sample showed values of 1.73% of Ni and 0.08% of Co. The leaching agents and their concentration were used as process variables, keeping the temperature, contact time and agitation constant. Leaching tests showed that the ore could be leached at atmospheric pressure with sulfuric acid, while citric and lactic acid showed great promise. The sulfuric acid concentration was the most effective parameter in Ni extraction, with up to 100% extraction in the 5M solution. Citric acid showed little difference in extraction between concentrations, considering the 1M solution to be more effective, extracting 65.54% Ni and 85.90% Co. Lactic acid did not present itself as a good leaching agent for Ni 38%, but for cobalt it reached 97%.

Key words: laterite nickel; organic acids; leaching; cobalt.

1. Introdução

O níquel é o vigésimo quarto elemento mais abundante encontrado na crosta terrestre e, boa parte de sua utilização está associada a ligas metálicas, que visa proporcionar aumento de resistência à corrosão e ao calor, assim como proporcionar aumento da resistência mecânica e da dureza. A maior parte do níquel é comercialmente produzida como níquel metálico, porém, aproximadamente 40% da produção mundial deste metal está contido na liga ferroníquel. Com uma crescente demanda dos elementos Ni e Co, e outros metais que são de extrema importância para o armazenamento de alta energia, para a indústria automobilística na fabricação de baterias para carros elétricos e híbridos, se faz necessário o desenvolvendo de um processo biohidrometalúrgico, com conceito ecológico e econômico para a extração destes metais em minerais lateríticos, que na literatura vêm ocorrendo uma escassez de pesquisas em tecnologias emergentes. Depósitos lateríticos são os mais abundantes, porém os minérios níquel e cobalto não se encontra como um mineral independente, mas sim, como um substituto em minerais contendo ferro, com isso, as metodologias de extração e beneficiamento convencionais são quase que ineficientes, pois ainda não há na literatura um processo físico que os tenha concentrados, sendo geralmente empregados outros métodos com as quais geram um maior custo energético, pois o principal carreador de Ni é a goethita, enquanto o Co ocorre predominantemente na asbolana especialmente na forma de agregados botrióides ou inclusões euédricas de quartzo. Práticas pirometalúrgicas visando a recuperação do níquel de minérios oxidados são conduzidas, porém, a necessidade de um produto de elevada pureza, com reações seletivas e decréscimo na poluição atmosférica, faz com que as rotas hidrometalúrgicas, que utilizam lixiviação ácida de alta pressão (HPAL) fossem mais atrativas (ANDRADE & BOTELHO, 1974; BUNJAKU; KEKKONEN; TASKINEN, 2012; R.G. MCDONALD, B.I. WHITTINGTON, 2008; MOHAMMADREZA et al., 2014; NASCIMENTO, M. 2019; NASAB et al., 2020; ANNE J. WHITWORTH et al., 2022).

Ao longo dos anos estudos sobre lixiviação à pressão atmosférica (AL) vem recebendo atenção especial e, pesquisas encontradas na literatura apresentam processos de extração para separar Ni e Co sobre Mn, Mg e Ca, com métodos envolvendo a redução de metais como Ferro e Manganês para alcançar o níquel, ou todos os metais são lixiviados diretamente nos minérios de níquel laterita na presença tanto de ácidos inorgânicos como orgânicos, agitados ou através de gotejamento diretamente na pilha, fazendo com que os metais sejam liberados gradativamente no ambiente ácido, para em seguida serem precipitados seletivamente, recuperando o metal através de diferentes métodos, incluindo precipitação de hidróxido, precipitação de sulfeto ou métodos híbridos (R.G. MCDONALD, B.I. WHITTINGTON, 2008; S.AGATZINI-LEONARDOU et al., 2009; RAFAEL M. SANTOS et al., 2015; J.Z. KHOO et al., 2017; G. LI et al., 2018; NASCIMENTO, M., 2019; NASAB et al., 2020, ANNE J. WHITWORTH et al., 2022).

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a extração de níquel e cobalto de uma amostra de minério laterítico brasileiro através de ensaios de lixiviação sob pressão atmosférica, fazendo uso de ácidos inorgânico e orgânicos.

2.2. Objetivos Específicos

- Otimizar a lixiviação de amostras de minério laterítico de níquel brasileiro com os ácidos sulfúrico e cítrico sob pressão atmosférica e, condicionar a diferentes ácidos orgânicos que são obtidos através de cepas fúngicas.
- Realizar caracterização química e mineralógica da laterita limonita, utilizando-se da tecnologia de análises de espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) e Difração de Raios-X (DRX), a fim de se identificar as principais fases minerais. Se necessário a realização de análise por Fluorescência de Raios-X (XRF).

3. Material e Métodos

A partir da revisão bibliográfica lacônica elaborou-se uma metodologia sobre os processos que os ensaios de lixiviação serão realizados nas amostras de minério laterítico brasileiro, em sistemas fechados sob pressão atmosférica, a fim de buscar alternativas mais brandas de solubilização/extração, que poderão aprimorar as condições experimentais, minimizando consumo de reagentes, energia e de geração de resíduos, buscando maximizar o rendimento das reações. Fazendo uso de um planejamento experimental para avaliação da concentração dos reagentes, com a temperatura, o tempo de contato e a agitação permanecendo constantes.

Foi recebido pela equipe do COPMA/SEMEX uma quantidade de 5 sacos contendo aproximadamente 5 kg do minério laterítico de níquel do depósito de Barro Alto. As frações foram misturadas em um homogeneizador em Y sob agitação pelo período de 60 minutos, para em seguida serem submetidos a formação de pilhas cônicas e retangular longitudinal, permitindo a obtenção de pequenas frações (alíquotas) representativas da amostra global

Após completo o processo de homogeneização através de pilhas cônicas e retangular longitudinal, os minérios lateríticos de níquel foram submetidos ao quarteamento em alíquotas de 100 gramas, em seguida foram separadas frações para as análises preliminares de caracterização, como análise granulométrica, mineralógica, realizadas antes dos ensaios de lixiviação sob pressão atmosférica. A Tabela 1 apresenta a composição elementar simplificada do minério de laterita limonita de barro Alto presentes na amostra.

Tabela 1. Composição elementar simplificada da laterita limonita Barro alto.

Composição Química	Al ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	NiO	SiO ₂
Teor Amostra (% mm) (cabeça analisada)	4,33	0,08	1,45	38	12,35	0,65	1,73	28,5

Analisando a Tabela 1, é possível observar que o teor de Níquel e Cobalto neste minério laterita limonita é de 1,73% e 0,08% respectivamente. A Tabela 2 apresenta a composição mineralógica do minério, com dados obtidos através da análise de DRX, que constatou que a amostra representativa era consistida principalmente por hematita, antigorita, quartz e goethita como óxido principal e fases cristalinas de silicato.

Tabela 2. Composição mineralógica da laterita limonita por DRX.

Mineral	Fórmula	Porcentagem (%)
Quartz	SiO ₂	12,3
Goethite	FeO(OH)	36
Hematite	Fe ₂ O ₃	9,3
Lizardite	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	2,7
Talc	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	6,1
Nimite	(Ni,Mg,Fe ⁺⁺) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	0,7
Antigorite	(Mg,Fe ²⁺) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	16,1
Chlorite	(a)	5,2
Montmorillonite	Na _{0,3} (Al Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	0,3
Maghemite	Fe ₃ O ₄	2,5
Magnetite	Fe ₃ O ₄	2,3
Chromite	FeO e Cr ₂ O ₃	1,4
Gibbsite	γ-Al(OH) ₃	2,5
Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	2
Somatório	-	100

Fonte: Extraído do boletim analítico COAMI/SCT

- (a) Podem ser descritas pelos seguintes quatro extremos baseados na sua química através da substituição dos seguintes quatro elementos na estrutura cristalina: Mg, Fe, Ni e Mn. Clinocloro: O₁₀(OH)₈ Chamosite: O₁₀(OH)₈ Nimite: O₁₀(OH)₈.

Os experimentos de lixiviação foram conduzidos em um conjunto de equipamentos de laboratório composto por reator de vidro de laboratório de 1000 mL com três bocas esmerilhadas revestidos com manta térmica, depositado sobre uma placa de aquecimento contendo termopar digital e agitador mecânico digital. As entradas foram utilizadas para medição de temperatura através do termopar, do condensador e para alimentação, que em seguida foi vedada usando rolhas de borracha envolvidas em teflon.

As soluções lixivantes foram preparadas com água destilada, ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido cítrico (C₆H₈O₇), ácido oxálico (C₂H₂O₄), ácido glucônico (C₆H₁₂O₇), ácido tartárico (C₄H₆O₆), ácido acético (C₂H₄O₂), ácido láctico

($C_3H_6O_3$) e o oxidante persulfato de sódio ($Na_2S_2O_8$), nas concentrações de 1M e 5M. Em todos os experimentos, após o meio reacional contendo 500 mL de solução de lixiviação atingir a temperatura desejada, foram adicionados 75 g do minério laterítico de níquel, formando uma polpa de aproximadamente 15% de sólido. Os ensaios conduzidos sob agitação constante de 1000 rpm, na temperatura de 95 °C pelo período de 4 horas. Com o lixiviado sendo filtrado em seguida, obtendo uma solução rica em metais denominado licor e, o sólido residual será lavado com 200 mL de água deionizada a fim de recuperar metais remanescentes. As soluções provenientes das filtragens serão analisadas para a determinação dos teores de Ni, Co, Si, Fe, Mg.

Através da análise de DRX realizada por frações granulométricas, foi possível observar as concentração de Ni e Co, com o níquel presente em todas as frações e o cobalto ausente nas frações mais finas, mediante isso o planejamento experimental foi dividido em duas etapas, com e sem finos.

A Tabela 3, apresenta o planejamento com o minério sem retirada dos finos.

Tabela 3. Planejamento experimental para as laterita limonita com amostra completa.

ENSAIO	Temp.	Agitação	TEMPO	H ₂ SO ₄	Ácido Cítrico	Ácido Oxálico	Ácido Glucônico	Ácido Acético	Ácido Tartático	Ácido Láctico	Persulfato de Sódio
	°C	RPM	H	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L
BA 01	95	1000	4	5	—	—	—	—	—	—	—
BA 03	95	1000	4	1	—	—	—	—	—	—	—
BA 05	95	1000	4	—	5	—	—	—	—	—	—
BA 07	95	1000	4	—	1	—	—	—	—	—	—
BA 09	95	1000	4	—	—	5	—	—	—	—	—
BA 11	95	1000	4	—	—	1	—	—	—	—	—
BA 13	95	1000	4	—	—	—	5	—	—	—	—
BA 15	95	1000	4	—	—	—	1	—	—	—	—
BA 17	95	1000	4	—	—	—	—	5	—	—	—
BA 19	95	1000	4	—	—	—	—	1	—	—	—
BA 21	95	1000	4	—	—	—	—	—	5	—	—
BA 23	95	1000	4	—	—	—	—	—	1	—	—
BA 25	95	1000	4	—	—	—	—	—	—	5	—
BA 27	95	1000	4	—	—	—	—	—	—	1	—
BA 29	95	1000	4	—	—	—	—	—	—	—	5
BA 31	95	1000	4	—	—	—	—	—	—	—	1

4. Resultados e Discussão

É notório que o comportamento da lixiviação está diretamente relacionado a razão ácido/minério, da temperatura, do tempo de reação, da concentração do ácido e, também das características do minério. A decomposição do minério de laterita, neste estudo, visou observar o poder de lixiviação dos ácidos orgânicos estudados em comparação com o ácido sulfúrico, com os resultados experimentais dos ensaios de lixiviação a pressão atmosférica sendo representados na Figura 1.

Analisando os licores gerados utilizando o minério completo (Figura 1), podemos verificar que os ensaios BA 01 e BA 03 sofrem uma influência significativa concentração do ácido sulfúrico, extraindo 100% do níquel e 73,31% de cobalto, presentes na amostra numa solução de 5M e, na concentração de 1M, 70% de níquel e 26,63% de cobalto. Já a extração Mg foi praticamente a mesma com 79,26% em 5M e 78,89% em 1M. O Fe teve uma redução brusca de 63,86% com 5M e 22,35% a 1M.

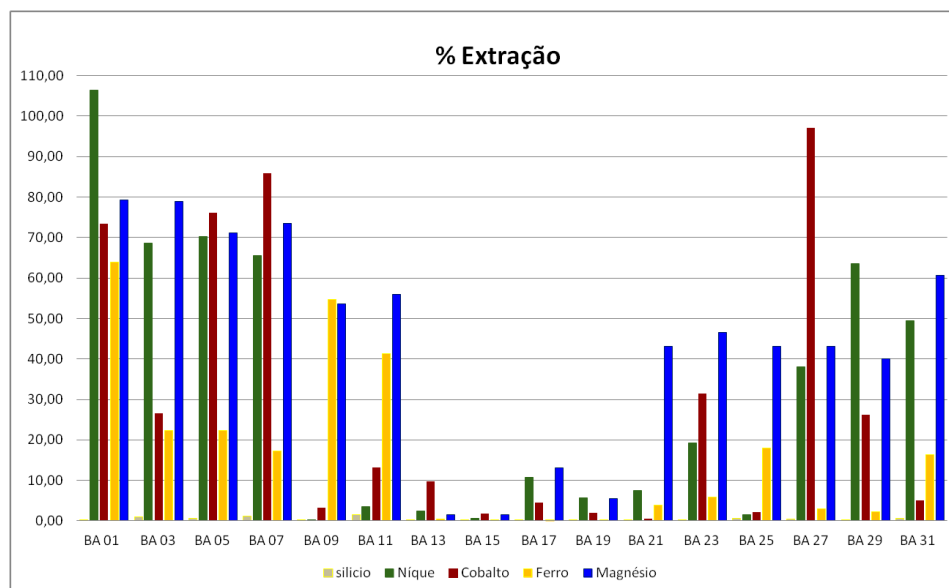


Figura 1. Resultados das análises de ICP-OES dos experimentos com amostra completa.

A intensidade desses efeitos não pode ser observado nos ensaios BA 05 e BA 07, que utilizaram ácido cítrico na extração de níquel e cobalto que na concentração de 5M extraiu 70,26% de Ni e 76,09% de Co, enquanto que, a solução contendo 1M foi possível extrair 65,54% de Ni e 85,90% Co. A extração de Mg também manteve proximidade, com 71,22% com 5M e 73,46% com 1M. O Fe manteve valores próximos, porém baixos comparando com o ácido inorgânico, com 22,31% com 5M e 17,23% com 1M.

Do ensaio BA 09 a BA 25 não houve extração considerável dos metais de interesse do presente trabalho. O ensaio BA 27 que tem solução de ácido láctico na concentração de 1M extraiu 37,99% de Ni, 97% de cobalto, 2,93% de Fe e 43,06% de Mg. O Si nos ensaios praticamente não foi extraído, pois apresentou valores de extrações máxima de 1,5%, permanecendo assim na fase sólida.

5. Conclusões

As composições minerais presentes na laterita estão diretamente relacionadas as performances de lixiviação e nas taxas de dissolução metálica ao utilizar diferentes soluções ácidas. As soluções contendo ácido cítrico e o ácido sulfúrico são mais eficazes do que outras para extração de níquel e, o ácido láctico mais eficiente para cobalto. No entanto, o ácido sulfúrico oferece recuperações de níquel mais altas devido ao maior número de íons de hidrogênio liberados com a concentração de 5M, já na concentração 1M, o ácido cítrico foi semelhante para níquel, e em ambas concentrações possui maior seletividade para cobalto. Já o ácido láctico 1M foi mais seletivo para o cobalto dissolvendo 97%.

Os ácidos cítrico e láctico ofereceram não apenas alta recuperação de níquel e cobalto, com alta seletividade de lixiviação e, um processo ambientalmente seguro, podendo ser obtidos a partir do metabolismo fúngico. O uso desses ácidos orgânicos para extração de níquel e cobalto de minérios de laterita pode, portanto, ser investigados em estudos posteriores a fim de serem aplicados industrialmente, fornecendo vantagens de baixos custos operacionais e, abundância de biodiversidade e fontes de carbono.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CETEM pela infraestrutura, e aos diversos profissionais presentes no centro que auxiliaram nas etapas de preparação de amostras, obtenção e interpretação dos dados.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa tecnológica (CNPq processo: 300511/2022-1) pelo auxílio financeiro do programa de capacitação institucional.

7. Referências Bibliográficas

ANDRADE, M.R.; BOTELHO, L.C.A. **Perfil analítico do níquel**. Brasil, Ministério das Minas e Energia, Departamento Nacional da Produção Mineral, Boletim 33. Rio de Janeiro, 1974.

BUNJAKU, A.; KEKKONEN, M.; TASKINEN, P. **Effect Of Mineralogy On Reducibility Of Calcined Nickel Saprolite Ore By Hydrogen**. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, v. 121, n. 1, p. 16-22, 2012.

MCDONALD R.G. and B.I. WHITTINGTON. **Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part II. Chloride and bio-technologies**. Hydrometallurgy. 91, 56–69, 2008. <https://doi:10.1016/j.hydromet.2007.11.010>.

NASCIMENTO, M. (2019). **Cobalto no Brasil: metalurgia extrativa, ocorrências e projetos. Série Estudos e Documentos**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 100, 35p.

MOHAMMADREZA, F. et al. **Nickel extraction from low grade laterite by agitation leaching at atmospheric pressure**. International Journal of Mining Science and Technology 24, 2014. <https://doi:10.3390/met5031620>.

JANELLE, Z.K.; NAWSHAD, H.; GEOFF, W.; ROBBIE, M.; SANKAR, B. **A Life Cycle Assessment Of A New Laterite Processing Technology**. Journal Of Cleaner Production. 142, 1765-1777, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.111>.

GUANGHUI, L.; QUN, Z.; ZHONGPING, Z.; JUN, L.; MINGJUN, R.; ZHIWEI, P.; TAO, J. **Selective Leaching Of Nickel And Cobalt From Limonitic Laterite Using Phosphoric Acid: An Alternative For Value-Added Processing Of Laterite**. Journal of Cleaner Production. 189, 620-626, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.083>.

CRUNDWELL, F.K. et al. **Overview of the Smelting of Nickel Laterite to Ferronickel**. In: **Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals**. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2011. p. 49-53. eBook ISBN: 9780080968100. Paperback ISBN: 9780080974781