

# **Ensaio de recuperação de alumínio a partir de licor hidrometalúrgico**

## **Aluminum recovery tests from hydrometallurgical liquor**

**Renata Ferreira da Silva**

Bolsista PCI, Eng. Químico, M.Sc.

**Marisa Nascimento**

Supervisora, Eng. Químico, D. Sc.

### **Resumo**

Os estudos para a recuperação de alumina a partir de escórias aluminotérmicas aplicam principalmente operações hidrometalúrgicas, com soluções alcalinas ou ácidas.

Dessa forma, tem sido avaliados métodos de purificação, como precipitação, extração por solvente e cristalização para separar seletivamente os íons de ferro e titânio do alumínio contidos em solução aquosa.

No presente trabalho, avaliou-se os diferentes métodos de recuperação de Al, sendo através da precipitação seletiva por meio de duas rotas; NaOH e NH<sub>4</sub>OH, bem como pelo método de extração por solvente, utilizando os extratantes: Aliquat 336 e D<sub>2</sub>EHPA. Para a análise dos resultados considerou-se os percentuais de extração em função do pH. De acordo com os resultados obtidos, observou-se que, para o caso da precipitação seletiva, a rota por NH<sub>4</sub>OH apresentou uma massa de precipitado maior. Da mesma forma que no caso das rotas por extração por solvente, D<sub>2</sub>EHPA mostrou-se mais efetivo. O principal produto final obtido com o método de extração com solvente continha aproximadamente 99,4% de alumina, enquanto o produto menor continha 97% de óxido de titânio.

**Palavras-chave:** hidrometalurgia; extração por solvente; precipitação seletiva.

### **Abstract**

Studies on the recovery of alumina from slag for mainly hydrometallic applications, operations with alkaline or acidic solutions. In this way, they have been selectively evaluated, such as separation methods, methods of selectively separating iron and aluminum materials contained in wet materials. In the work, the different Al recovery methods were evaluated, being presented through the choice of two routes; NaOH and NH<sub>4</sub>OH, as well as the solvent procedure method, using the extractants: Aliquat 336 and D<sub>2</sub>EHPA. For an analysis of the results, the percentages obtained in pH were verified. According to the results obtained, it was observed that, in the case of NH<sub>4</sub>, selecting the route by oh presented a greater precipitate mass. In the same way as in the case of the solvent routes, D<sub>2</sub>EHPA proved to be more effective. The major end product obtained with the receiving method contains approximately 99.4% alumina, while the minor product contains 97% aluminum oxide.

**Key words:** hydrometallurgy; solvent extraction; selective precipitation.

## 1. Introdução

Os processos de lixiviação hidrometalúrgicos para recuperação de alumina de escórias primárias (“white dross”) e secundárias (“black dross”) são realizados principalmente por meio de rotas alcalinas ou ácidas (DASH et al., 2008; SULTANA et al., 2013). Esses métodos foram desenvolvidos como alternativas ao processo Bayer em países que sofrem com a falta de recursos de bauxita, e podem ser reproduzidos em estudos de recuperação de alumina de escórias de reações aluminotérmicas uma vez que a concentração de  $Al_2O_3$  em escórias denominadas “aluminium dross” encontram-se na faixa de 43-88% (MAHINROOSTA and ALLAHVERDIA, 2018).

Rotas ácidas tem sido relatadas para recuperação de alumina a partir destes tipos de escória de alumínio. Nas rotas ácidas, ácidos como  $H_2SO_4$ ,  $H_2SO_3$ ,  $HNO_3$  e  $HCl$  são usados como agentes de lixiviação. Amer (2002) realizou uma lixiviação ácida em dois estágios para obtenção de alumina a partir de escórias secundárias. David and Koac (2013) otimizaram as condições para recuperação de alumina utilizando  $H_2SO_4$  15%, 90°C, 5 horas e razão S/L 1/12 partindo de uma escória secundária contendo 43,3% de  $Al_2O_3$ .

El-Katatny et al. (2003) demonstraram que a alumina extraída por processo alcalino a partir do “aluminium dross” possui uma superfície composta por íons alumínio, além de óxidos e hidróxidos de alumínio.

O processo de lixiviação alcalina depende da dissolução de Al e  $Al_2O_3$  em solução concentrada de hidróxido de sódio à alta pressão (MAHINROOSTA and ALLAHVERDIA, 2018). A lixiviação alcalina resultará em um licor rico em íons  $AlO_2^-$ , os quais serão posteriormente convertidos em íons  $Al^{3+}$  através de uma etapa de lixiviação ácida. A adição de ácidos também poderá resultar na precipitação de um precipitado de  $Al(OH)_3$ . Desta maneira, a alumina ( $Al_2O_3$ ) pode ser produzida através da calcinação do produto dos diferentes processos hidrometalúrgicos (YANG et al., 2019).

Dessa forma entende-se que a escória gerada pelo processo de aluminotermia do nióbio também pode representar uma fonte secundária de alumina a ser incluída na cadeia produtiva do nióbio. Esse processo pode representar uma redução considerável de resíduos classe II em plantas de produção de nióbio (Relatório de sustentabilidade - CBMM 2018, 2018).

Uma recuperação da ordem de 74% de alumínio foi possível utilizando um reator sob pressão (4 kgf/cm<sup>2</sup>), à uma temperatura entre 130-140°C, alimentado com escória granulada, previamente cominuída para tamanhos de partículas inferiores a 0,053 mm. O aluminato contido no licor foi precipitado na forma de hidróxido de alumínio com níveis de contaminação e granulometria compatíveis com as especificações de uma indústria convencional de processamento de bauxita. A alumina obtida após calcinação (900°C - 2 h) apresentou caracterização química e granulométrica próxima à alumina padrão para redução (SILVESTRE et al., 2011).

Recuperações de alumínio em torno de 85% também foram obtidas à temperatura ambiente em rotas de digestão ácida e alcalina (PORTO et al., 2001). Da escória gerada na redução aluminotérmica do  $Nb_2O_5$ , além da alumina, é possível extrair por lixiviação ácida ou alcalina, sulfatos ou hidróxidos de cálcio, bário, titânio, tório, urânio, ítrio e nióbio, com vantagens metalúrgicas e econômicas em comparação com as obtidas via tratamento da lama vermelha gerada no processo Bayer (PORTO et al., 2001).

## 2. Objetivo

O presente trabalho teve como objetivo dar continuidade ao estudo do comportamento do alumínio, bem como sua recuperação em licor hidrometalúrgico, através de ensaios em metalurgia extrativa.

## 3. Material e Métodos

A proposta metodológica do presente trabalho consiste em que após a otimização das condições de lixiviação ácida da amostra de escória, quatro rotas hidrometalúrgicas sejam avaliadas para a purificação do conteúdo de Al do licor obtido.

Sendo assim, foram realizadas duas rotas de precipitação seletiva, em que consistiu em 8 testes cada um. Os agentes precipitantes avaliados foram soluções de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) 27% (m/v) e hidróxido de sódio (NaOH) 2M. Da mesma forma, duas rotas de extração por solventes, onde foram realizados dois (2) conjuntos de ensaios exploratórios, em escala de bancada, em que os agentes extratantes avaliados foram 10% de D<sub>2</sub>EHPA em isoparafina e 10% de Aliquat 336 em isoparafina. Nessas condições, foram estudados da mesma formula. Estudo esse já tendo sido avaliado por Matjie e colaboradores.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Ensaios de Precipitação Seletiva:

Os resultados estão representados graficamente na figura 1, onde pode-se observar os percentuais de precipitação de alumínio, bem como na figura 2 que ilustra a quantidade de massa precipitada a partir da precipitação seletiva da escória pelas duas rotas avaliadas. A massa precipitada com NH<sub>4</sub>OH foi maior em relação ao NaOH. Os precipitados formados a partir de NH<sub>4</sub>OH foram analisados através de FRX, e demonstraram que apesar das variações em massa precipitada, a natureza química da mesma permaneceu constante, consistindo em aproximadamente 17% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

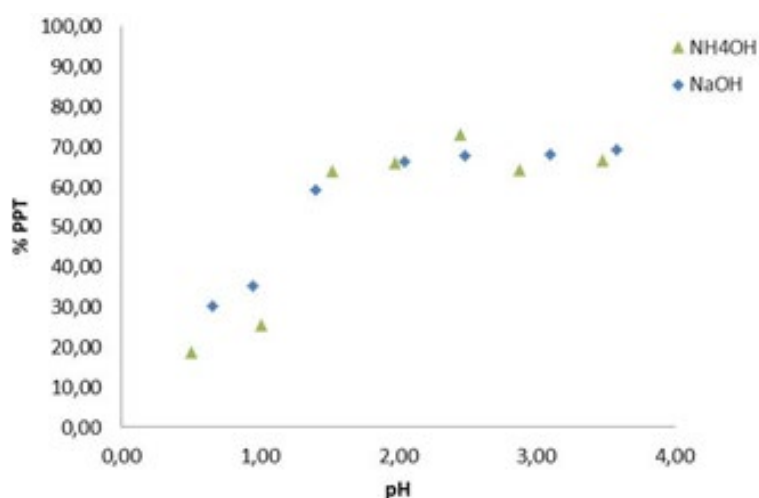


Figura 1. Ensaios de precipitação de alumínio (%) na presença de NH<sub>4</sub>OH e NaOH.

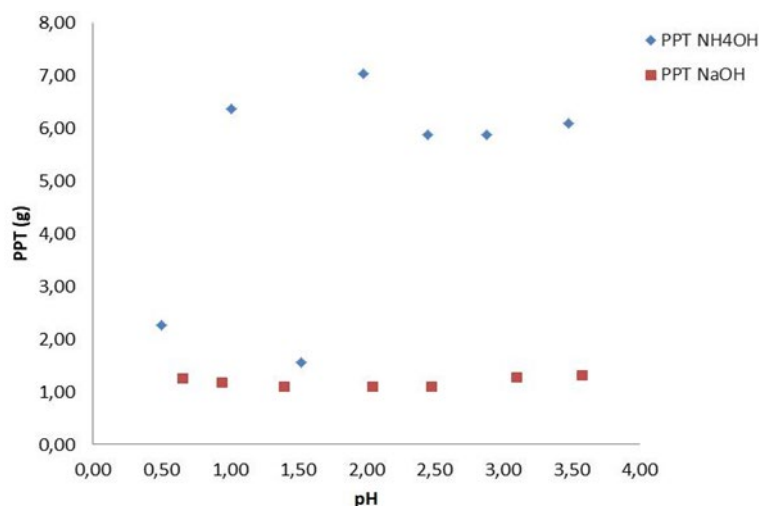


Figura 2. Quantidade de precipitado (g) após precipitação seletiva da escória na presença de NH<sub>4</sub>OH e NaOH.

#### 4.2. Ensaios de Extração por Solvente

Os ensaios de extração por solvente realizados apresentaram limitação de pH inicial de trabalho devido à necessidade de ajuste deste valor inicial com solução de NH<sub>4</sub>OH, o qual demonstrou ser um agente precipitante para este elemento químico em valores de pH > 2,0 nos ensaios anteriores.

O extratante D<sub>2</sub>EHPA foi mais efetivo para o Al em relação ao extratante Aliquat 336. Este resultado pode ser explicado pela natureza do extratante D<sub>2</sub>EHPA, o qual é caracterizado como catiônico, sendo sensível à pequenas variações de pH. O extratante Aliquat 336 apresenta características solvatantes e aniônicas.

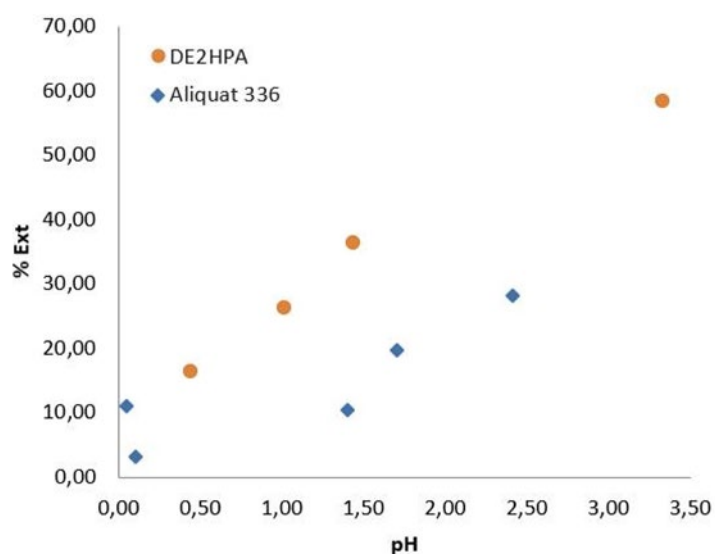


Figura 3. Ensaios de extração de alumínio (%) na presença dos extratantes D<sub>2</sub>EHPA e Aliquat 336.

#### 4.3. Validação da rota hidrometalúrgica de recuperação

Ensaios adicionais para levantar maiores informações sobre o processo de precipitação amoniacal foram realizados em cada licor ácido com concentrações de Al conhecidas. Adicionou-se solução de NH<sub>4</sub>OH (27% teor

de NH<sub>3</sub>) para ajuste de pH (5,6 ou 9). O precipitado foi filtrado, sendo separada a solução residual para análises químicas. Os precipitados foram calcinados a 1000 °C por 3 horas para análise posterior por FRX e ICP. As condições dos ensaios estão descritas na Tabela 1. Foram realizadas réplicas de todos os ensaios. Alguns ensaios em pH 6 foram realizados com a com adição de 0,1 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para verificação de eventual efeito semente.

Tabela 1. Condições dos ensaios de precipitação do Al.

Ensaio	Temperatura (°C)	Volume licor (L)	Tempo de agitação (h)	Volume NH <sub>4</sub> OH (mL)	pH
1	25	100	2	16	5
2	25	100	18	16	5
3	25	100	2	18	6
4	25	100	18	18	6
5	25	100	2	18	6
6	25	100	18	18	6
7	25	100	2	22	9
8	25	100	18	22	9

Os resultados de precipitação de Al obtidos nos ensaios com NH<sub>4</sub>OH no tempo de 2 horas utilizando o Licor 1 estão apresentados na Figura 4. O rendimento da precipitação de Al apresentou valor máximo de 77,4% em pH 5,92.

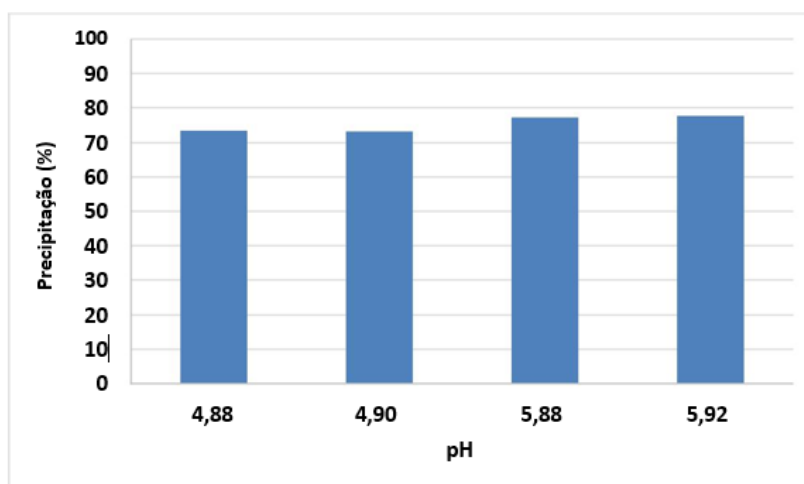


Figura 4. Rendimento de precipitação de Al (%) em função do pH utilizando-se licor 1, com concentração inicial de Al de 14 g/L e tempo de precipitação de 2 horas.

Em outra batelada de ensaios para o período de tempo de 2 horas, o Licor 2 foi utilizado, e os valores de pH de equilíbrio das soluções foram controlados com a adição de volumes de solução de NH<sub>4</sub>OH. Adicionalmente, os ensaios indicados com \* foram realizados com a adição de 0,1 g de óxido de alumínio P.A. para verificação de algum eventual efeito semente. Os resultados estão apresentados na Figura 5.

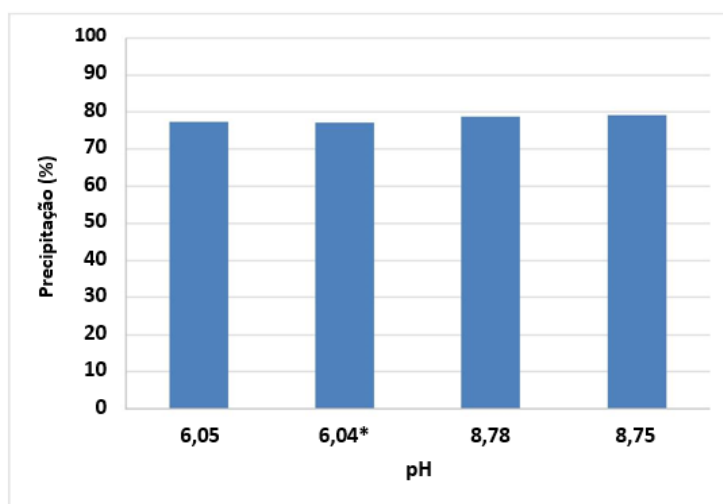


Figura 5. Rendimento de precipitação de Al (%) em função do pH utilizando-se licor 2, com concentração inicial de Al de 19 g/L e tempo de precipitação de 2 horas.

Através destes ensaios, foi observado que o aumento do pH para valores próximos à 9,0 exerce um pequeno efeito positivo sobre a precipitação do alumínio em comparação com os resultados para pH 6, possibilitando a recuperação de até 79% de Al. A adição da semente e o uso de um licor mais concentrado teve pequeno efeito nos resultados de precipitação, especialmente ao comparar as porcentagens de precipitação em valores de pH próximos à 6,0 apresentados nas Figuras 4 e 5.

## 5. Conclusões

Dentro das técnicas examinadas para a recuperação do alumínio do licor, a precipitação amoniacal foi a que se mostrou mais atraente tecnicamente. Um valor médio de 77,4 % de precipitação do alumínio foi obtido por adição de solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  27% até pH 6, agitação por 2 horas e em temperatura ambiente. Um aumento do pH não leva a um aumento significativo do % de recuperação do alumínio na precipitação. O cromo foi um contaminante no precipitado final, detectado nas análises de FRX.

## 6. Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela concessão da bolsa. Aos colaboradores do CETEM, minha supervisora Dra. Marisa Nascimento, bem como todo o grupo de trabalho.

## 7. Referências Bibliográficas

DAVIDA, E.; KOPAC, J. 2013. Aluminum recovery as a product with high added value using aluminum hazardous waste. *J. Hazardous Materials* 261, 316-324.

EL-KATATNY, E.A.; HALAWY, S.A.; MOHAMED, M.A.; ZAKI, M.I. 2003. Surface composition, charge and texture of active alumina powders recovered from aluminum dross tail-ings chemical waste. *Powder Technol.* 132, 137-144.

EPSTEIN, H. 2012. Valoxy: A Sustainable Alternative Source of Alumina [WWW Document]. 2nd Asian Bauxite Alumina Conf. - Met. Events.

GUPTA, C.K.; SURI, A.K. 1993. Extractive Metallurgy of Niobium. Taylor & Francis.

MAHINROOSTA, M.; ALLAHVERDIA, A. 2018. Hazardous aluminum dross characterization and recycling strategies: A critical review. J. Environ. Management 223, 452-468.

MATJIE, R.H.; BUNT, J.R.; VAN HEERDEN, J.H.P. 2005 Extraction of alumina from coal fly ash generated from a selected low rank bituminous South African coal, Minerals Engineering 18 (2005) 299-310.

PORTO, A.F., LAPIDO-LOUREIRO, F.E. V, SOBRAL, L.G.S., DOS SANTOS, F.H.S., 2001. Reciclagem de alumínio a partir de escórias da produção de ferro-nióbio., in: Anais Da Jornada de Iniciação Científica do CETEM. Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, Rio de Janeiro, p. 9p.

RELATÓRIO DE SUSTENTABILIDADE - CBMM 2018, 2018. Araxá.

SILVESTRE, G.T.; SILVA, C.A.; SILVA, I.A.; GERAIS, M. 2011. Recuperação de alumínio a partir de escórias da produção de ferro-nióbio, in: Anais Do XXIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Salvador, pp. 1020-1027.