

Desenvolvimento de rota hidrometalúrgica para recuperação de níquel e cobalto empregando ácidos orgânicos.

Development of a hydrometallurgical route for the recovery of nickel and cobalt using organic acids.

Flávio de Almeida Lemos

Bolsista PCI, D.Sc.

Marisa Nascimento

Supervisora, D.Sc.

Resumo

Os ácidos orgânicos são mais fáceis de manipular, biodegradáveis, não emitem gases nocivos para a atmosfera e são menos corrosivos do que os ácidos inorgânicos. Por essas razões, são chamados de lixivantes verdes. O ácido cítrico mostrou-se o ácido orgânico mais adequado para a lixiviação de níquel e cobalto de minérios saprolíticos, tendo a vantagem de ser mais seletivo para ferro e magnésio em comparação com o ácido sulfúrico, que é frequentemente o agente de lixiviação utilizado na indústria. O presente estudo demonstrou que 59,24% do níquel e a totalidade do cobalto podem ser lixiviados de um minério saprolítico proveniente da região nordeste brasileira, sendo que 99,93% do níquel contido na lixívia pode ser precipitado utilizando uma solução de ácido oxálico, assim como 100% do cobalto.

Palavras-chave: Níquel; cobalto; lixiviação atmosférica; ácido cítrico; ácido oxálico.

Abstract

Organic acids are easier to handle, biodegradable, do not emit harmful gases into the atmosphere, and are less corrosive than inorganic acids. For these reasons, they are called green leachates. Citric acid has proven to be the most suitable organic acid for leaching nickel and cobalt from saprolitic ores, having the advantage of being more selective for iron and magnesium compared to sulfuric acid, which is frequently used as the leaching agent in industry. The present study demonstrated that 59.24% of nickel and all of the cobalt can be leached from a saprolitic ore from the northeastern region of Brazil, with 99.93% of the nickel in the leachate being precipitated using an oxalic acid solution, as well as 100% of the cobalt.

Keywords: Nickel; cobalt; atmospheric leaching; citric acid; oxalic acid.

1. Introdução

Os minerais lateríticos saprolíticos representam cerca de 20% das reservas mundiais de níquel e cobalto e se caracterizam por apresentar um teor mais elevado de magnésio em comparação com outros minérios lateríticos, o que pode resultar em um consumo elevado de agente lixiviante (GEISE, 2019).

A lixiviação atmosférica com ácido sulfúrico tem a desvantagem de não ser seletiva, dissolvendo Fe, Mg, Mn, que geralmente estão contidos nos minérios lateríticos. O controle dos principais parâmetros do processo, como concentração de ácido, razão sólido-líquido, temperatura, tempo de lixiviação e agitação, pode minimizar a solubilização dessas impurezas (SANTOS et al., 2021).

Atualmente, o ácido sulfúrico é o agente de lixiviação mais utilizado comercialmente. No entanto, devido à baixa seletividade desse ácido, a etapa de precipitação seletiva das impurezas é uma tarefa árdua devido às altas concentrações de ferro, magnésio e alumínio na solução lixiviada, o que acarreta elevadas perdas de cobalto e níquel na etapa de precipitação, que precede a extração por solvente que possibilita a obtenção de licores de elevada pureza. Assim, o ácido cítrico é uma opção promissora para a lixiviação de minérios lateríticos (ASTUTI, et al., 2023).

Entre os ácidos orgânicos, o ácido cítrico é o que apresenta maior recuperação de níquel, principalmente para minérios lateríticos serpentínicos, devido à sua baixa reatividade com a goethita. No entanto, o ácido cítrico tem baixo desempenho contra os minérios de limonita. Além disso, o ácido cítrico demonstra maior seletividade na lixiviação de níquel em relação ao ferro e ao magnésio, quando comparado com o ácido sulfúrico (NASAB et al., 2021).

O uso do ácido cítrico em escala industrial, devido à redução do custo de produção, foi viabilizado pela sua produção por via fermentativa utilizando *Aspergillus niger*. Atualmente, o ácido cítrico tem sido utilizado na metalurgia extrativa para a recuperação de urânio, vanádio, zinco, níquel e cobalto (QUI et al., 2021). Apesar do ácido oxálico poder ser obtido por rota biotecnológica, a principal rota utilizada envolve o aquecimento do formiato de sódio a 360°C.

Objetivos

Desenvolver uma rota hidrometalúrgica para a recuperação de níquel e cobalto de minério laterítico saprolítico proveniente da mina de Capitão Gervásio (PI), utilizando ácidos orgânicos.

2. Materiais e Métodos

3.1 Testes de lixiviação atmosférica e precipitação de níquel e cobalto

Os testes de lixiviação atmosférica e precipitação de cobalto e níquel foram realizados em um reator de vidro com capacidade de 500 mL. O aquecimento foi efetuado por uma manta de aquecimento IKA modelo C-MAG HP7,

acoplada a um termômetro eletrônico de contato IKA modelo ETS-D5. A agitação da suspensão e do licor lixiviado foi realizada com um impelidor de quatro pás inclinadas, acoplado a um agitador mecânico digital. Nos ensaios de lixiviação, foram utilizadas soluções de 1,0 M de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) e 1,3 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4), mantendo-se o teor de sólidos em 20%, a temperatura em 90 °C e o tempo de residência em 4 horas. Já os ensaios de precipitação foram conduzidos com soluções de 1,0 M de sulfeto de sódio (Na_2S) e ácido oxálico ($C_2H_2O_4$), mantendo a temperatura em 90 °C por um período de 1 hora.

3.2 Análises físico-químicas

As concentrações dos metais nas soluções lixiviadas foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, enquanto os teores de metais no minério e nos resíduos de lixiviação foram analisados por fluorescência de raios X com dispersão de energia. A análise por difração de raios X (XRPD) e a microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (SEM-EDS) foram utilizadas para avaliar e quantificar as fases minerais tanto na amostra de minério quanto nos resíduos de lixiviação, aplicando a metodologia de Rietveld.

4. Resultados e Discussão

A amostra de minério laterítico foi devidamente quarteada e cominuída, e sua composição, determinada por fluorescência de raios X, pode ser vista na Tabela 1. O material da zona saprolítica representa uma etapa intermediária de intemperismo, com teores de NiO entre 2,30% a 3,82%

Tabela 1. Composição do minério laterítico saprolítico da mina de Capitão Gervásio (PI).

	NiO (%)	CoO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	CuO (%)	SiO ₂ (%)
Teores	2,40	0,06	22,80	16,20	7,20	0,38	1,40	0,30	41,90

4.1 Lixiviação atmosférica

Na Tabela 2, são apresentadas as concentrações médias de duplicatas das lixívia obtidas em meios cítrico e sulfúrico, com suas respectivas recuperações. Os dados indicaram extrações mais elevadas de Ni, Co, Fe e Mg. No entanto, deve-se observar que concentrações mais altas de ferro e cobalto nas lixívia podem acarretar maiores dificuldades na etapa de precipitação de níquel e cobalto.

Tabela 2. Concentrações dos licores de lixiviação e recuperações dos metais de interesse.

Metal	Lixiviação Cítrica		Lixiviação Sulfúrica	
	Concentração (g/L)	Recuperação (%)	Concentração (g/L)	Recuperação (%)
Ni	2,79	59,24	3,65	77,46
Co	0,17	100	0,14	100
Fe	4,34	10,88	10,57	26,51
Mg	11,70	48,15	16,44	67,65

A suspensão lixiviada foi filtrada a vácuo, lavada com água destilada e seca a 60°C por 24 horas, para, em seguida, determinar as fases minerais remanescentes nos resíduos de lixiviação, aplicando a metodologia de Rietveld.

Ao comparar as fases minerais presentes no minério saprolítico e nos resíduos das lixiviações cítrica e sulfúrica, apresentadas na Tabela 3, observou-se a total dissolução da lizardita, o que resultou em elevações nos valores das demais fases nos resíduos. As maiores concentrações de ferro e magnésio obtidas na lixiviação sulfúrica podem ser atribuídas ao maior ataque da clorita e da goethita pelo ácido sulfúrico, em comparação com o ácido cítrico.

Tabela 3. Fases minerais presentes no minério saprolítico e nos resíduos de lixiviação cítrica e sulfúrica.

Fase Mineral	Fórmula Química	Minério Laterítico	Resíduo da Lixiviação Cítrica	Resíduo da Lixiviação Sulfúrica
Anatase	(TiO ₂)	0,9	1,1	1,2
Clorita	(Mg,Al,Fe) ₁₂ [(Si,Al) ₈ O ₂₀](OH) ₁₆	1,7	5,5	4,4
Quartzo	SiO ₂	15,2	23,0	27,8
Goethita	FeO(OH)	5,0	8,9	8,3
Hematita	Fe ₂ O ₃	7,6	11,2	10,5
Magnetita	Fe ₃ O ₄	5,9	7,6	7,8
Lizardita	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	29,0	0,0	0,0
Cromita	(Fe,Mg)(Cr,Al) ₂ O ₄	0,3	2,3	2,2
Clinocloro	(Mg,Fe ²⁺) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	32,1	38,6	34,9
Espinelo	MgAl ₂ O ₄	0,3	1,8	2,8
Chamosita	(Fe ²⁺ ,Mg,Fe ³⁺) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,O) ₈	1,9	0,0	0,0

4.2 Precipitação de níquel e cobalto.

Os testes de precipitação de níquel e cobalto foram realizados apenas nas lixívia cítricas obtidas em estudos anteriores. Cabe salientar que foram feitos testes exploratórios utilizando solução 1,0 M de NaOH; no entanto, a precipitação de níquel e cobalto ocorreu apenas em valores de pH acima de 10, com elevada precipitação de ferro. Dessa forma, esses resultados não foram apresentados neste estudo.

Na Tabela 4, são apresentadas as concentrações das soluções cítricas antes e após os testes de precipitação. Quando o Na₂S foi utilizado como agente precipitante, observou-se uma redução nas precipitações de Ni, Co e Fe

à medida que o valor do pH da solução diminuía. A seletividade do processo também diminuiu com a redução do pH, pois a razão das concentrações $[Fe]/[Ni]$ diminuiu. Não foi observada precipitação de magnésio quando foi utilizada a solução 1,0 M de Na_2S .

A utilização de diferentes quantidades de solução de ácido oxálico 1,0M como agente precipitante mostrou que praticamente todo níquel e cobalto foram precipitados, sem que houvesse precipitação significativa de ferro. Contudo, foi observada uma expressiva precipitação de magnésio, o que em princípio não se mostra um impeditivo, visto que este metal não interfere no circuito de extração por solvente de Ni/Co.

Tabela 4. Concentrações da lixívia em meio cítrico e licores precipitados com Na_2S e $C_6H_8O_7$.

Amostras	Ni (g/L)	Co (g/L)	Fe (g/L)	Mg (g/L)
Licor lixiviado – Meio cítrico	2,75	0,140	5,69	8,98
Licor precipitação Na_2S 11,7 g/L _{lixívia} – pH 3,0	0,31	0,001	2,52	8,54
Licor precipitação Na_2S 11,7 g/L _{lixívia} – pH 2,0	1,94	0,109	3,97	8,36
Licor precipitação Na_2S 11,7 g/L _{lixívia} – pH 1,0	2,06	0,122	4,05	8,48
Licor precipitação $C_6H_8O_7$ 22 g/L _{lixívia}	0,017	0,002	3,94	5,41
Licor precipitação $C_6H_8O_7$ 45 g/L _{lixívia}	0,001	0,002	3,03	2,68
Licor precipitação $C_6H_8O_7$ 90 g/L _{lixívia}	0,001	0,002	2,58	2,47

As suspensões geradas na etapa de precipitação foram filtradas a vácuo, os sólidos lavados com água destilada e colocados em estufa a 60°C por 24 horas. Na Tabela 5, são apresentadas as composições dos sólidos obtidos, determinadas por fluorescência de raios X.

Tabela 5. Análise de Fluorescência de raio X dos sólidos gerados na etapa de precipitação.

Amostras	NiO (%)	Co ₃ O ₄ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	MnO (%)	ZnO (%)	CuO (%)
Precipitado Na_2S 11,7 g/L _{lixívia} – pH 3,0	7,5	0,53	8,5	< 0,1	nd	< 0,1	2,3
Precipitado $C_6H_8O_7$ 45 g/L _{lixívia}	8,3	0,46	< 0,1	19,3	1,2	< 0,1	1,1

4.3 Fluxograma Proposto

A partir dos dados obtidos no presente estudo, foi proposto um fluxograma simplificado para obtenção de soluções de níquel e cobalto de elevada pureza a partir da lixiviação cítrica de minério saprolítico.

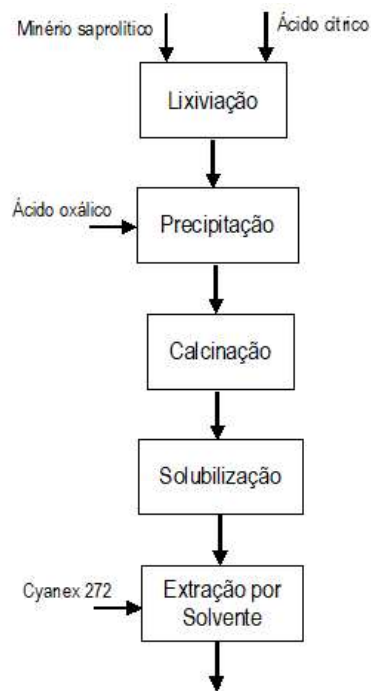


Figura 1. Fluxograma simplificado da rota hidrometalúrgica para recuperação de níquel e cobalto de minérios saprolíticos empregando ácidos orgânicos.

5. Conclusão

Os testes de lixiviação empregando ácido cítrico como agente lixiviante apresentaram uma recuperação média de níquel, cobalto, ferro e magnésio de 59,24%, 100%, 10,88% e 48,15%, respectivamente.

Os resultados obtidos utilizando ácido oxálico indicaram uma precipitação de 99,93% de níquel, 100% do cobalto e 34,19% do magnésio, não sendo detectada a presença de ferro, mostrando a viabilidade do emprego de solução 1,0M de ácido oxálico na precipitação de níquel e cobalto de lixívia cítrica.

6. Agradecimentos

A autor agradece ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela infraestrutura, ao Programa Institucional de Bolsa de Capacitação Institucional – PCI/CNPq pela concessão da bolsa, à supervisora Dra. Marisa Nascimento, ao Dr. Reiner Neuman, e a todas e todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

7. Referências Bibliográficas

ASTUTI, W.; NURJAMAN, F.; MUFAKHIR, F. R.; SUMARDI S., AVISTA, D., WANTA, K. C.; PETRUS, H. T. B. M. A novel method: Nickel and cobalt extraction from citric acid leaching solution of nickel laterite ores using oxalate precipitation. *Minerals Engineering*. v. 191, 2023.

GIES E. C. Inovações tecnológicas na biomineração de minérios lateríticos de níquel e cobalto. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*. v. 16, n. 4, p. 558-566, 2019.

NASABA, M. H.; NOAPARASTA, M.; ABDOLLAHIA, H.; AMOOZEGAR, M. A. Indirect bioleaching of Co and Ni from iron rich laterite ore, using metabolic carboxylic acids generated by *P. putida*, *P. koreensis*, *P. bilaji* and *A. niger*. *Hydrometallurgy*, v. 193, p. 1-15, 2020.

QIU, L.; GAO, W.; WANG, Z.; LI, B.; SUN, W.; GAO, P.; SUN, X.; SONG, B.; ZHANG, Y.; KONG, T.; LIN, H. Citric acid and AMF inoculation combination–assisted phytoextraction of vanadium (V) by *Medicago sativa* in V mining contaminated soil. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, p. 67472–67486, 2021.

SANTOS ALA, BECHELENI EMA, VIANA PRM, PAPINI RM, SILVAS FPC, ROCHA SDF. Kinetics of atmospheric leaching from a brazilian nickel laterite ore allied to redox potential control. *Mining, Metallurgy & Exploration* (2021) 38:187–201.