

# **Estudo cinético da lixiviação ácida sob alta pressão de minérios limoníticos**

## **Kinetic study of high-pressure acid leaching of limonite ores**

**Flávio de Almeida Lemos**

Bolsista PCI, Eng. Químico, D.Sc.

**Marisa Nascimento**

Supervisora, Eng. Químico, D.Sc.

### **Resumo**

O processo de lixiviação ácida sob alta pressão para o processamento de minérios limoníticos apresenta elevadas taxas de recuperação de níquel e cobalto, juntamente com um baixo consumo específico de ácido sulfúrico, tempo de residência reduzido e geração de soluções com baixas concentrações de contaminantes quando comparada com a lixiviação atmosférica. Nas limonitas a maior parte do níquel está contida na goetita, enquanto o cobalto pode ser encontrado exclusivamente nos óxidos de manganês. Desta forma, as eficiências de extração de níquel e cobalto estão diretamente relacionadas às dissoluções tanto da goetita como da litioforita. Os dados obtidos no presente estudo indicaram que a dissolução da goetita segue uma cinética de segunda ordem. Após 180 minutos de lixiviação, mantendo a temperatura a 270°C e empregando solução de 0,66 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, foi possível dissolver 98,35% da goetita e 63,85% da litioforita. Além disso, os dados também demonstraram que o incremento do tempo de lixiviação resultou em uma maior seletividade do processo, com aumento das razões das concentrações [Ni]/[Fe] de 2,03 para 5,34 ao estender o tempo de residência de 30 para 180 minutos. Enquanto que para a razão [Co]/[Fe], ocorreu um aumento de 0,15 para 0,62 no mesmo intervalo de tempo.

**Palavras-chave:** níquel; cobalto; minério limonítico; lixiviação ácida sob alta pressão.

### **Abstract**

The process of high-pressure acid leaching for the processing of limonite ores presents high nickel and cobalt recovery rates, along with low specific sulfuric acid consumption, reduced residence time, and the generation of solutions with low contaminant concentrations when compared to atmospheric leaching. In limonites, most of the nickel is contained in goethite, while cobalt can be found exclusively in manganese oxides. Therefore, the extraction efficiencies of nickel and cobalt are directly related to the dissolution of both goethite and lithiophorite. The data obtained in the present study indicated that the dissolution of goethite follows a second-order kinetics. After 180 minutes of leaching, maintaining the temperature at 270°C and using a 0.66 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, it was possible to dissolve 98.35% of goethite and 63.85% of lithiophorite. Furthermore, the data also showed that increasing the leaching time resulted in a higher process selectivity, with an increase in the [Ni]/[Fe] concentration ratios from 2.03 to 5.34 when extending the residence time from 30 to 180 minutes. As for the [Co]/[Fe] ratio, there was an increase from 0.15 to 0.62 in the same time interval.

**Keywords:** nickel; cobalt; limonite ore; high pressure acid leaching.

## 1. Introdução

O interesse no desenvolvimento de estudos para recuperação de níquel e cobalto a partir de minérios lateríticos decorre do fato deles representarem cerca de 75% das reservas conhecidas de níquel, somada à exaustão das reservas dos minérios sulfetados. Atualmente, existem quatro rotas industriais para o processamento de minérios lateríticos: duas rotas pirometalúrgicas adequadas para minérios garnierítico que visam produzir uma liga ferro/níquel ou matte, e duas rotas apropriadas para minérios limoníticos, uma rota piro/hidrometalúrgica que envolve a calcinação redutora seguida de lixiviação amoniacal (processo Caron) e a lixiviação ácida sob alta pressão (HPAL) (DAS et al, 2005; GOMES, 2010).

Por outro lado, os minérios lateríticos limoníticos se caracterizam por apresentarem teor de ferro superior a 40%, baixo teor de magnésio e presença de outros elementos, tais como alumínio, cromo, manganês e silício. Normalmente, nas limonitas a maior parte do níquel está associada à goetita, enquanto o cobalto costuma estar exclusivamente ligado a uma fase de óxidos de manganês (GEORGIU e PAPANGELAKIS, 2009). O elevado teor de ferro e a maior quantidade de cobalto presente nos minérios limoníticos, quando comparados com os minérios saprolíticos, tornam as limonitas menos atraentes para serem processadas por pirometalurgia. (BAHFIE, et al, 2022).

A lixiviação sulfúrica sob pressão, empregando faixa de temperatura entre 250°C e 280°C, e acidez livre de aproximadamente 20 a 30 g/L, é um dos métodos preferidos para a recuperação de níquel e cobalto a partir de minérios limoníticos. A dissolução da goetita libera íons férricos para a solução, os quais sofrem posteriormente hidrólise formando hematita, conforme descrito nas equações (1) e (2). Os íons de alumínio também sofrem hidrólise regenerando parte do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> consumido, como pode ser visto na equação (3). Desta forma, as lixívia produzidas nas lixiviações ácidas sob pressão apresentam concentrações de ferro e alumínio inferiores à lixiviação sulfúrica atmosférica, tornando os tratamentos subsequentes de purificação das soluções mais simplificados. (RUBISOV, et al., 2000).



## 2. Objetivos

Os objetivos do presente estudo foram avaliar a cinética de dissolução da goetita e da litioforita em amostras de minério limonítico proveniente da região Norte do Brasil empregando a lixiviação ácida sob alta pressão (HPAL) e estimar a seletividade Ni/Fe e Co/Fe em função do tempo de lixiviação.

### 3. Material e Métodos

Os testes de lixiviação ácida sob pressão foram realizados em uma autoclave de titânio, com capacidade de 600 mL, inserida em uma manta de aquecimento, sendo o controle de agitação e temperatura realizado por controlador Parr 4848.

As concentrações de Ni, Co, Fe e Mg das soluções de lixiviação e águas de lavagem foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, enquanto o teor de metais na amostra inicial e nos resíduos de lixiviação foram analisados por fluorescência de raios X por dispersão de energia. A quantificação das fases minerais presentes na amostra inicial e nos resíduos de lixiviação foi realizada utilizando o método de Rietveld.

### 4. Resultados e Discussão

O desafio que foi estabelecido ao CETEM foi desenvolver uma rota de processo para produção de níquel e cobalto que possuam especificações que atendam as demandas das indústrias de baterias. Na Tabela 1 pode ser vista a composição química da amostra de minério limonítico proveniente da região Norte do Brasil que foi empregada nos testes de lixiviação sob pressão.

Tabela 1. Composição química do minério limonítico empregando fluorescência de raio X (FRX).

Amostra (%)	NiO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
Minério	1,5	76,3	0,27	5,4	7,1	0,20	0,55	1,5

No gráfico da Figura 1 podem ser vistas as variações das concentrações de Ni, Co, Fe e Mg em função do tempo de residência de lixiviação. Os dados obtidos indicaram que a maior quantidade do níquel foi extraído nos primeiros 30 minutos de lixiviação com dissolução de 91,26% da goetita. Por outro lado, a concentração de cobalto sofreu uma variação de apenas 0,02 g/L no período compreendido entre 30 e 60 minutos de lixiviação.

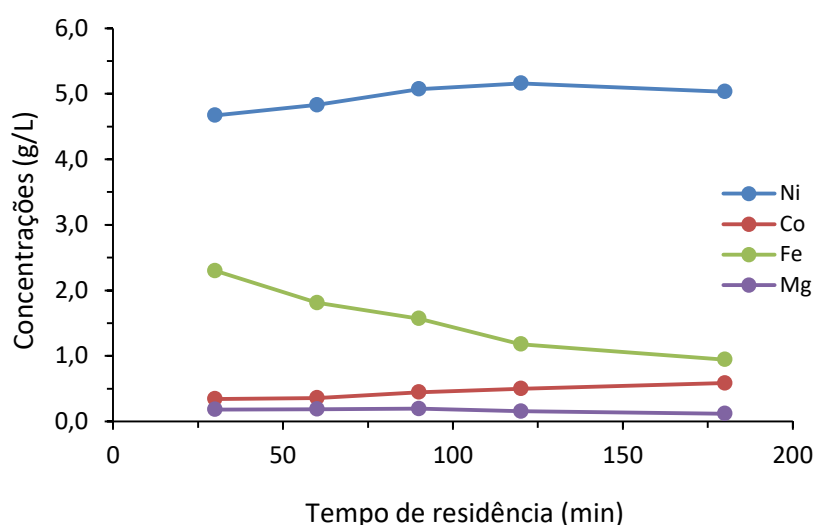


Figura 1. Variações das concentrações de Ni, Co, Fe e Mg nas soluções em função do tempo de lixiviação.

Neste intervalo de tempo o teor de litioforita nos resíduos de lixiviação permaneceram constante em 1,26%, o que representou uma dissolução de apenas 40,85%, valores que podem ser determinados a partir dos dados apresentados no gráfico da Figura 2.

Na Figura 1 pode ser visto que a concentração de ferro decaiu ao longo do tempo de lixiviação devido à hidrólise dos íons férricos e formação de hematita, conforme descrito na equação (1) mostrada acima. Por outro lado, a concentração de magnésio sofreu pequenas alterações que podem estar atribuídas mais a sensibilidade analítica da absorção atômica do que a variações ocorridas no processo de lixiviação.

Na Figura 2 são apresentadas os teores de goetita e litioforita em diferentes tempos de residência. Ao final de 180 minutos de lixiviação foram dissolvidas 98,35% da goetita e 63,85% da litioforita. Estes resultados corroboraram os resultados de estudos anteriores realizados no CETEM nos quais a extração de níquel foi superior à extração de cobalto.

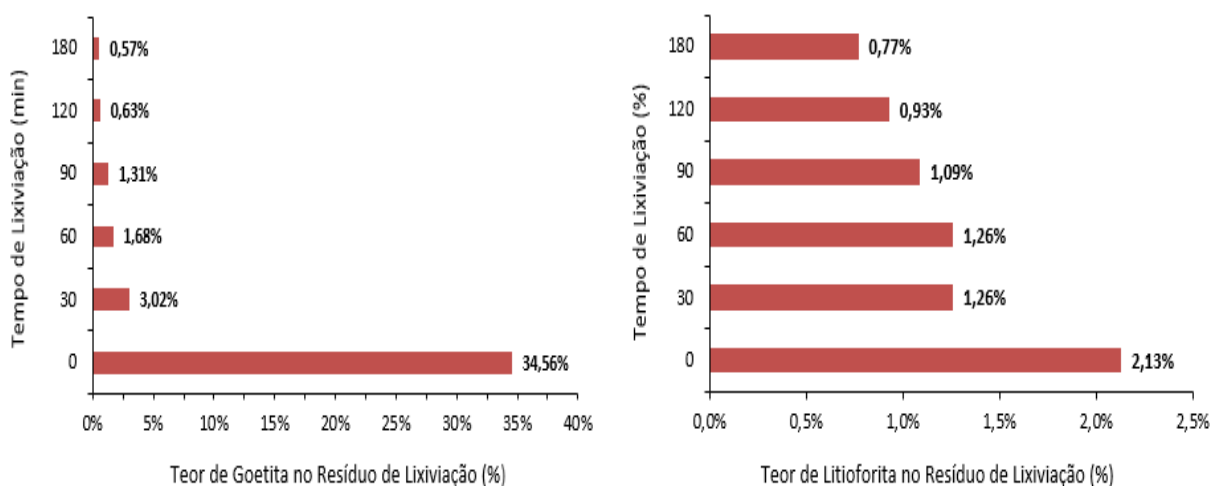


Figura 2. Variação dos teores de goetita e litioforita nos resíduos de lixiviação em função do tempo de residência.

A Figura 3 indica que existiu uma relação linear entre o inverso do teor de goetita contido no resíduo de lixiviação e o tempo de lixiviação, sugerindo que a dissolução da goetita seguiu uma reação de segunda ordem.

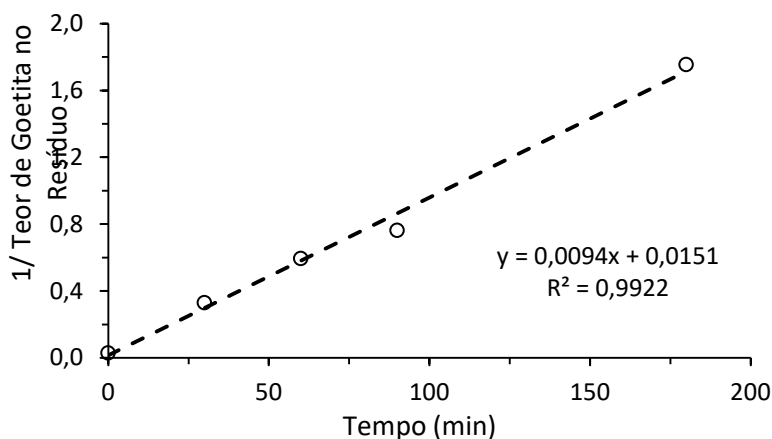


Figura 3. Cinética de decomposição da goetita com o tempo de lixiviação.

Alguns estudos demonstram que toda a goetita pode ser dissolvida quando se utiliza solução 2,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e a temperatura do processo é mantida em 80°C, após 8 horas de lixiviação. (LIU et al., 2009). Na Tabela 2 mostra-se um comparativo entre as fases minerais contidas no minério limonítico e nos resíduos de lixiviação gerados, em lixiviações atmosférica e sob pressão que utilizaram os mesmos tempos de residência e teor de sólidos (3 horas e 20%) e temperaturas de 100°C e 270°C empregando soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 2,55 M e 0,66 M, respectivamente. Os resultados obtidos indicaram que a lixiviação atmosférica só conseguiu solubilizar 70,40%, da goetita e aparentemente não alterou a estrutura cristalina da litioforita que inclusive sofreu elevação do teor em decorrência da solubilização de outras fases minerais. Este fato explica as menores eficiências de extração de níquel e cobalto obtidos na lixiviação atmosférica quando comparada com a lixiviação sob pressão obtidas em estudos anteriores realizados no CETEM.

Tabela 2. Determinação das fases minerais presentes nos resíduos de lixiviação atmosférica e lixiviação sob pressão empregando o método de Rietveld.

Fases	Minério Limonítico	Lix. Atmosférica	Lix. Pressão
Cromita	0,00	4,09	0,94
Goetita	34,56	10,23	1,31
Hematita	35,71	56,32	81,35
Caolinita	5,66	6,49	2,25
Litioforita	2,10	4,89	1,07
Lizardina	3,19	3,23	2,11
Maghemita	8,70	2,61	0,00
Magnetita	0,00	2,83	0,52
Quartzo	3,75	6,35	3,35
Talco	0,74	2,97	0,26
Espinélio	5,59	0,00	0,06
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	0,00	0,00	6,78
Total		100,00	100,00

Na Figura 4 são apresentadas imagens do resíduo de lixiviação sob pressão após 180 minutos de tempo de residência obtidas com detector de elétrons retroespalhados. Foram observadas fases sulfetadas as quais não foram detectadas no resíduo da lixiviação atmosférica.

Na Figura 4 foram encontradas fases sulfatadas que são compatíveis com as incrustações de alunita (KAl<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>) que usualmente são encontradas no interior de autoclaves industriais quando se lixiviam limonitas níquelífera. A formação de alunita é favorecida em condições de elevada acidez e de temperatura de lixiviação, na faixa compreendida entre 250 a 270 °C (LIU et al., 2011).

Na Tabela 3 são mostrados os resultados de um mapeamento químico de pontos aleatórios do resíduo de lixiviação sob pressão com tempo de residência de 180 minutos. Não foram detectados níquel e cobalto indicando elevada eficiência de recuperação desses metais. A partir das análises de difração de raio X e do mapeamento químico, foram agrupadas as fases minerais que estão listadas na tabela abaixo.

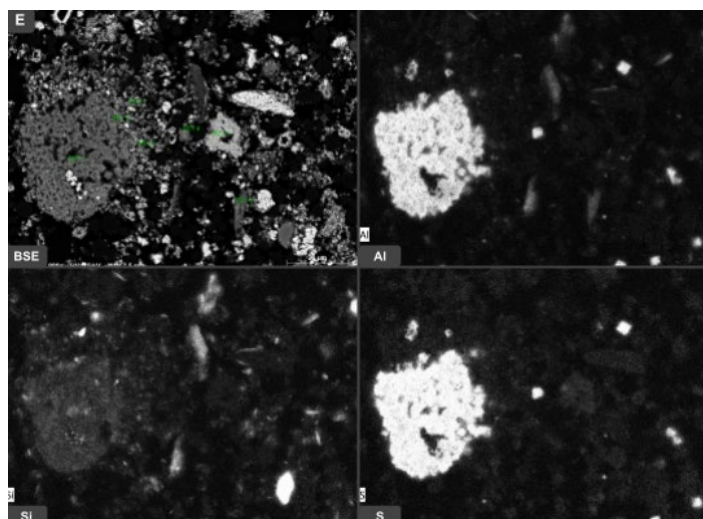


Figura 4. Imagens geradas por elétrons retroespalhados do resíduo de lixiviação após 180 minutos.

Tabela 3. Mapeamento químico empregando EDS do resíduo de lixiviação sob pressão após 180 minutos.

Fases	Al	Fe	Si	Mn	Cr	S	O	K
Sulfato de Al/Fe	20,27	6,96	0,00	3,15	0,00	16,46	52,30	0,84
	19,49	7,04	2,26	0,00	0,00	15,33	54,00	1,54
Óxido Fe/Silicato Al	5,46	56,34	6,48	0,74	0,00	1,51	29,47	0,00
Oxido Mn/Fe	8,06	21,92	0,00	41,2	0,00	0,64	28,17	0,00
Óxido Fe	0,45	72,95	0,51	0,00	0,32	0,61	25,17	0,00

Apesar da recuperação de maior parte do níquel ocorrer nos primeiros 30 minutos de lixiviação, a elevação do tempo de residência pode ser justificada pelo aumento da seletividade do processo em decorrência da hidratação dos íons férricos com formação de hematita. Na Figura 5 pode ser observada que a razão das concentrações  $[Ni]/[Fe]$  aumentou de 2,03 para 5,34 quando o tempo de residência foi elevado de 30 para 180 minutos, o que deve favorecer as etapas subsequentes de purificação da solução lixiviada. Para o cobalto, a elevação da razão das concentrações no mesmo intervalo foi de 0,15 para 0,62.

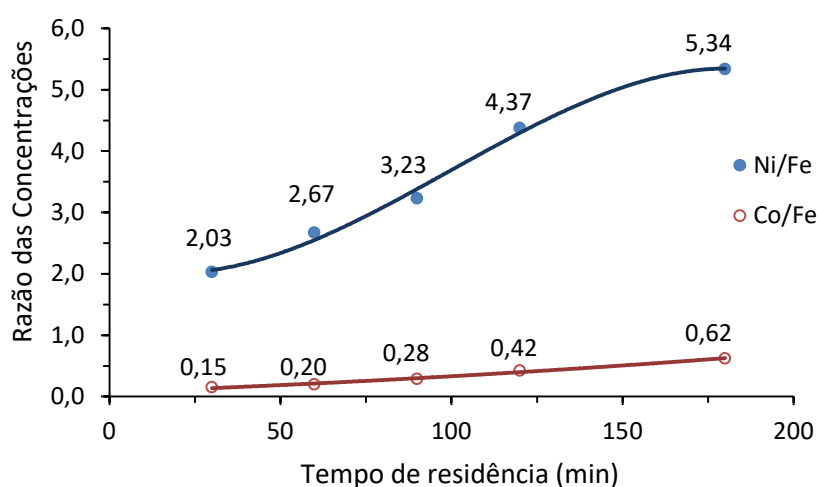


Figura 5. Seletividades Ni/Fe e Co/Fe ao longo do tempo de lixiviação.

## 5. Conclusões

Os resultados obtidos indicaram que após 30 minutos de lixiviação ácida sob elevada pressão (HPAL) foi possível dissolver 91,26% da goetita empregando solução de 0,66 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 270°C e atingindo 98,35% após 180 minutos. No caso da litosforita a dissolução permaneceu em 40,85% nos primeiros 60 minutos de lixiviação e alcançando 63,85% após 180 minutos. Isto sugere uma maior recuperação do níquel em relação ao cobalto.

Os resultados também indicaram que a seletividade do processo aumenta com a elevação do tempo de residência em decorrência da hidrólise dos íons de Fe<sup>3+</sup> e Al<sup>3+</sup>. Este fato tende a favorecer as etapas subsequentes de purificação das soluções lixiviadas. Desta forma, pode-se concluir que o tempo de residência de uma unidade industrial deve levar em consideração tanto as extrações de níquel e cobalto como a seletividade do processo.

## 6. Agradecimentos

Ao CNPQ, a Marisa Nascimento, Reiner Neumann e Matheus Lamas Machado.

## 7. Referências Bibliográficas

BAHFIE, F., MANAF, A., ASTUTI, W., NURJAMAN, F., PRASTYO, E., HERLINA, U. Development of laterite ore processing and its applications. Indonesian Mining Journal, vol.25, n°.2, pp. 89 - 104, 2022. <https://doi.org/10.30556/imj.Vol25.No2.2022.1261>.

DAS, G.K., ACHARYA S., ANAND S., DAS R.P. Acid pressure leaching of nickel-containing chromite overburden in the presence of additives. **Hydrometallurgy**, vol. 39, p.117-128, 1995. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00025-C](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00025-C).

GEORGIU, D., PAPANGELAKIS, V. G. Behaviour of cobalt during sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite. **Hydrometallurgy**. vol.100, p.35–40, 2009.<https://doi:10.1016/j.hydromet.2009.09.011>.

GOMES, R. A. M. Aumento da recuperação de Níquel, Cobalto e Cobre nas etapas de pirometalurgia e hidrometalurgia da Votorantim Metais Níquel – Niquelândia. 2010. 86p. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais (Brasil).

LIU, K., CHEN, Q., HU, H. Comparative leaching of minerals by sulphuric acid in a Chinese ferruginous nickel laterite ore. **Hydrometallurgy**, vol.98, p.281–286, 2009. <https://doi:10.1016/j.hydromet.2009.05.015>.

LIU, K., CHEN, Q., HU, H., DING, Z., YIN, Z.. Characteristics of scales formed from pressure leaching of Yuanjiang laterite. **Hydrometallurgy**, vol.109, p.131–139, 2011. <https://doi:10.1016/j.hydromet.2011.06.006>.

RUBISOV, D.H, PAPANGELAKIS V.G. Sulphuric acid pressure leaching of laterites — speciation and prediction of metal solubilities “at temperature”. **Hydrometallurgy**, vol.58, pp.13–26. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00093-1](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00093-1).