



ESTRATÉGIAS PARA A REMOÇÃO DE FERRO CONTIDO EM LICORES DE LIXIVIAÇÃO SULFÚRICOS DE MINÉRIOS LATERÍTICOS DE NÍQUEL

Marcelle de Fátima da Silva

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Marcelo Borges Mansur

Rio de Janeiro
Dezembro de 2020

ESTRATÉGIAS PARA A REMOÇÃO DE FERRO CONTIDO EM LICORES DE
LIXIVIAÇÃO SULFÚRICOS DE MINÉRIOS LATERÍTICOS DE NÍQUEL

Marcelle de Fátima da Silva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Orientador: Marcelo Borges Mansur

Aprovada por: Prof. Marcelo Borges Mansur, D. Sc.

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D. Sc.

Dr.^a Iranildes Daniel dos Santos, D. Sc.

Dr.^a Patrícia Radino Rouse, D. Sc.

Dr. Carlos Antônio de Moraes, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2020

Silva, Marcelle de Fátima da

Estratégias para a remoção de ferro contido em licores de lixiviação sulfúricos de minérios lateríticos de níquel/ Marcelle de Fátima da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

XIV, 122 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Marcelo Borges Mansur

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 105-122.

1. Precipitação química. 2. Ferro. 3. Licor laterítico de níquel. I. Mansur, Marcelo Borges *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Aos meus amados pais, Maria José e Magno, que tanto me apoiaram.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Maria José e Magno, meu irmão Marlon e minha prima Ana Paula, que nunca deixaram de acreditar nos meus sonhos e sempre me incentivaram ao longo do caminho. Aos meus sobrinhos Davi e João, e minha afilhada Sophia, por tornarem meus dias mais alegres e cheios de amor.

Ao meu orientador Prof. Marcelo Borges Mansur pelos ensinamentos, pela constante troca de conhecimento, por todos os anos de boa convivência no LpH e por todo o suporte durante o período de pandemia.

Aos amigos Pedro Medeiros, Alexandre Guimarães, Mateus Rodrigues, Rafael Cony, sempre solícitos para me auxiliar, seja com experimentos ou análise de dados. Aos amigos da sala de pós-graduação que tanto me ajudaram, cada um à sua maneira, para que o Doutorado fosse concluído com êxito e da forma mais leve possível.

Aos companheiros diários de laboratório Georgio Resende e Valter Alves pelo suporte e pelas conversas descontraídas.

Ao CETEM, INT, LAQ-UFGM, Microlab/NUMATS e LMCM pelo suporte técnico para realização de análises.

Ao CNPq pela bolsa integral concedida, que foi fundamental para a minha permanência no curso e ao ITV pelo financiamento do projeto.

Ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ pela infraestrutura necessária à realização desse trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.).

ESTRATÉGIAS PARA A REMOÇÃO DE FERRO CONTIDO EM LICORES DE LIXIVIAÇÃO SULFÚRICOS DE MINÉRIOS LATERÍTICOS DE NÍQUEL

Marcelle de Fátima da Silva

Dezembro/2020

Orientador: Marcelo Borges Mansur

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Estratégias para a remoção preferencial de ferro presente em licores sulfúricos industriais de lixiviação de minério laterítico de níquel com baixas perdas de níquel e cobalto foram avaliadas. Um circuito fechado com duas etapas de precipitação operadas a 90-95°C para remoção de ferro foi investigado. Na primeira etapa, licores contendo 1,8 g/L $< [Fe]_{total} < 8,7$ g/L, $1,59 \pm 0,05$ g/L de níquel e 108 ± 6 mg/L de cobalto (pH $1,6 \pm 0,1$) foram tratados com NH_4OH . A remoção seletiva de ferro é fortemente dependente do pH do licor, sendo as perdas de níquel e cobalto maiores ao se utilizarem licores com maiores razões iniciais de concentração $[Ni]/[Fe]$ e $[Co]/[Fe]$. Tais perdas estão principalmente associadas à adsorção na superfície do precipitado, identificados como fases jarosita e goethita. A remoção de ferro superior a 99% foi obtida na faixa de pH 2,5-3,3, com perdas de níquel e cobalto de até 1,8%. Na segunda etapa, polpa de CaO (1,5 g/100 mL) foi utilizada como reagente para polimento do licor, sendo obtida uma solução final em pH 3,7-3,8 contendo apenas 2,1 mg/L de ferro com retenções de níquel e cobalto abaixo de 1,6%. O precipitado foi identificado como bassanita ($CaSO_4 \cdot xH_2O$). Visualmente ambos os precipitados apresentaram rápida sedimentação e boa filtrabilidade, devendo a filtração ser realizada acima de 80°C para minimizar as retenções de níquel e cobalto. A seguir, aplicou-se a extração por solventes tanto para o polimento do ferro remanescente quanto para a separação de cobalto e níquel utilizando-se os extratantes organofosforados D2EHPA e Cyanex 272 em diferentes concentrações. Ambos os extratantes mostraram-se seletivos ao ferro, D2EHPA também extraiu manganês em pH 3-4, enquanto Cyanex 272 separou cobalto e níquel em $3 \leq pH \leq 5$, com coextração de níquel inferior a 5%.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

STRATEGIES FOR THE REMOVAL OF IRON CONTAINED IN SULFURIC LEACHING LIQUORS FROM NICKEL LATERITIC ORES

Marcelle de Fátima da Silva

December/2020

Advisor: Marcelo Borges Mansur

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Strategies for the preferential removal of iron present in industrial sulfuric leaching liquors from nickel laterite ores with low losses of nickel and cobalt were evaluated. A closed circuit with two precipitation stages operated at 90-95°C for iron removal was investigated. In the first stage, liquors containing $1.8 \text{ g/L} < [\text{Fe}]_{\text{total}} < 8.7 \text{ g/L}$, $1.59 \pm 0.05 \text{ g/L}$ nickel and $108 \pm 6 \text{ mg/L}$ cobalt ($\text{pH } 1.6 \pm 0.1$) were treated with NH_4OH . The selective removal of iron is strongly dependent on the pH of the liquor, the losses of nickel and cobalt being greater when using liquors with higher $[\text{Ni}]/[\text{Fe}]$ and $[\text{Co}]/[\text{Fe}]$ initial concentration ratios. Such losses are mainly associated with adsorption on the surface of the precipitate, identified as jarosite and goethite phases. Iron removal greater than 99% was achieved at pH 2.5-3.3, with nickel and cobalt losses of up to 1.8%. In the second stage, a CaO pulp (1.5 g/100 mL) was used as a reagent for polishing the liquor, obtaining a final solution at pH 3.7-3.8 containing only 2.1 mg/L of iron with nickel and cobalt retentions below 1.6%. The precipitate was identified as a bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Both precipitates visually showed rapid sedimentation and good filterability; filtration should be performed above 80°C to minimize retentions of nickel and cobalt. Then, solvent extraction was applied both for polishing the remaining iron and for the separation of cobalt and nickel using the organophosphate extractants D2EHPA and Cyanex 272 in distinct concentrations. Both extractants were selective for iron, D2EHPA also extracted manganese at pH 3-4, while Cyanex 272 separated cobalt and nickel at $3 \leq \text{pH} \leq 5$, with nickel co-extraction below 5%.

SUMÁRIO

1 – Introdução	1
2 – Objetivos	5
3 – Revisão de literatura	6
3.1 – Níquel e cobalto.....	6
3.2 – Processamento do minério laterítico de níquel.....	10
3.2.1 – Processo pirometalúrgico	10
3.2.2 – Processos hidrometalúrgicos e híbridos	12
3.2.2.1 – Processo HPAL	13
3.2.2.2 – Lixiviação em pilhas	15
3.2.2.3 – Lixiviação atmosférica	17
3.2.2.4 – Processo Caron	19
3.2.2.5 – Sulfatação seletiva	20
3.3 – Precipitação de ferro de licores industriais.....	23
3.3.1 – Processo jarosita	24
3.3.2 – Processo goethita/para-goethita.....	29
3.3.3 – Processo hematita	36
3.3.4 – Comparação entre os métodos de precipitação de ferro.....	39
3.3.5 – Aspectos adicionais	42
3.3.6 – Coprecipitação e pós-precipitação	50
3.4 – Extração por solventes aplicada ao sistema cobalto e níquel na presença de ferro	55
3.4.1 – Introdução a extração por solventes (SX)	56
3.4.2 – Separação cobalto/níquel na presença de ferro	60
4 – Metodologia.....	66
4.1 – Preparo das amostras	67

4.2 – Caracterização dos licores	67
4.3 – Ensaio de precipitação	69
4.4 – Ensaio de extração por solventes	72
5 – Resultados e Discussão.....	74
5.1 – Caracterização dos licores	74
5.2 – Ensaio preliminar de precipitação	74
5.3 – Ensaio definitivo de precipitação	88
5.4 – Polimento adicional do licor e separação Co/Ni por SX	97
6 – Conclusões.....	101
7 – Sugestões para trabalhos futuros	102
8 – Produção científica oriunda da tese	103
Referências	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Perfis de concentração típicos de depósitos de minério de níquel lateríticos	02
Figura 2 – Variação dos preços do níquel (a) e cobalto (b) de 2015 a 2020	09
Figura 3 – Fluxograma dos principais processos hidrometalúrgicos e híbridos aplicados no processamento de minérios lateríticos de níquel	12
Figura 4 – Precipitação de ferro e teor de sódio na jarosita formada, em função da temperatura ($t = 24$ h, $[\text{Fe(III)}] = 11,2$ g/L, $\text{pH}_{\text{final}} = 1,6$)	26
Figura 5 – Efeito de temperatura (a) e pH (b) na precipitação de ferro como jarosita de amônio a partir de licor de lixiviação multicomponente ($t = 4$ h, $[\text{Fe(III)}] = 19,36$ g/L)	27
Figura 6 – Regiões de estabilidade para a formação de jarosita e outras fases de ferro (III) (hematita, goethita e hidróxido) em função de temperatura e pH	28
Figura 7 – Aparato experimental de precipitação de ferro pelo método goethita utilizando-se o processo VM	31
Figura 8 – Diagrama esquemático do processo goethita EZ	31
Figura 9 – Difratoograma DRX do precipitado obtido após precipitação de ferro com Ca(OH)_2 a 90°C , pH 3 e 1 h de reação	33
Figura 10 – Interação entre temperatura e pH na perda de níquel em diferentes razões Fe/Ni no processo goethita/para-goethita: (a) Fe/Ni = 6, (b) Fe/Ni = 12, e (c) Fe/Ni = 18	35
Figura 11 – Diagrama de fases de equilíbrio do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ a 185°C e 200°C	36
Figura 12– Esquema simplificado da precipitação de ferro no processo Zincor	43
Figura 13 – Efeito de parâmetros operacionais na distribuição de tamanho de partículas da jarosita de amônio a 95°C : (a) agitação, (b) tempo, (c) concentração inicial de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ e (d) pH	44
Figura 14 – Fluxograma do processo de controle instantâneo da precipitação de níquel e cobalto	46

Figura 15– Fluxograma geral para precipitação de Fe a partir da solução de lixiviação	47
Figura 16– Remoção de Ni, Co, Fe, Al, Cr e Mn em relação à temperatura durante a segunda etapa de precipitação em pH 4,25 e tempo de reação de 1 h	49
Figura 17 – Precipitação de vários metais utilizando MgO na faixa entre pH 4,0-5,2 e NaOH na faixa de pH entre 5,5-7,0	53
Figura 18 – Mecanismo de condensação de hidroxilas de moléculas de hidróxido de ferro (acima) com moléculas de hidróxido de níquel (abaixo). Ambos os hidróxidos estão livres em solução	54
Figura 19 – Fluxograma simplificado de extração por solventes aplicada a sistemas hidrometalúrgicos	58
Figura 20 – Estrutura molecular do D2EHPA.....	61
Figura 21 – Estrutura molecular do Cyanex 272.....	62
Figura 22 – Efeito do pH na extração de diversos metais com Cyanex 272 a partir de solução sulfúrica monocomponente ([M] = 0,015 mol/L; [Cyanex 272] = 0,6 mol/L; T = 50°C; razão A/O = 1	63
Figura 23 – Fluxograma da rota usando Ni-Cyanex 272 como extratante	65
Figura 24 – Montagem experimental utilizada nos ensaios de precipitação	67
Figura 25 – Montagem experimental utilizada nos ensaios de extração por solventes...73	
Figura 26 – Dinâmica de oxidação de Fe(II) a Fe(III) a 80°C. Condições de operação: 500 rpm; T = 80°C; V _{licor} = 120 mL; V _{H₂O₂} = 0,18 mL	75
Figura 27 – Efeito do volume do agente oxidante H ₂ O ₂ na oxidação de Fe(II) a Fe(III) a 80°C. Condições de operação: 500 rpm; T = 80°C; V _{licor} = 10 mL; t = 1 min	76
Figura 28 – Aspecto visual do licor B sem adição de reagentes em diferentes temperaturas: (a) T = 25°C, e (b) T = 80°C	77
Figura 29 – Efeito do pH na precipitação dos metais de interesse (Fe, Ni e Co) presentes no licor sintético utilizando-se NH ₄ OH como agente precipitante. Condições de operação: [Fe(III)] = 5,5 g/L; [Fe(II)] = 0 g/L; [Ni] = 1,5 g/L; [Co] = 95 mg/L; pH _{inicial} = 2; Volume = 300 mL; Agente neutralizante: NH ₄ OH (t _{adição} = 15 min); T = 90-95°C; t _{reação} = 60 min.....	78

- Figura 30 – Efeito do tempo de reação na precipitação dos metais de interesse (Fe, Ni e Co) presentes no licor sintético utilizando-se NH_4OH como agente precipitante. Condições de operação: $[\text{Fe(III)}] = 6,0 \text{ g/L}$; $[\text{Fe(II)}] = 0 \text{ g/L}$; $[\text{Ni}] = 1,5 \text{ g/L}$; $[\text{Co}] = 96,5 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 1,6-1,9$; Volume = 300 mL; Agente neutralizante: NH_4OH ($t_{\text{adição}} = 15 \text{ min}$); $V_{\text{NH}_4\text{OH}} = 11,5 \text{ mL}$; $T = 90-95^\circ\text{C}$79
- Figura 31 – Efeito do pH na precipitação dos metais de interesse (Fe, Ni e Co) presentes no licor A utilizando-se NH_4OH como agente precipitante. Condições de operação: $[\text{Fe}]_{\text{total}} = 7,6-7,9 \text{ g/L}$; $[\text{Ni}] = 1,5 \text{ g/L}$; $[\text{Co}] = 96-99 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 1,7-1,8$; Volume = 500 mL; $V_{\text{água}} = 70 \text{ mL}$; Agente neutralizante: NH_4OH ($t_{\text{adição}} = 15 \text{ min}$); $V_{\text{NH}_4\text{OH}} = 19,5-21,5 \text{ mL}$; $T = 90-95^\circ\text{C}$; $t_{\text{reação}} = 60 \text{ min}$80
- Figura 32 – Efeito do tempo de reação na precipitação dos metais de interesse (Fe, Ni e Co) presentes no licor A utilizando-se NH_4OH como agente precipitante. Condições de operação: $[\text{Fe}]_{\text{total}} = 7,9-8 \text{ g/L}$; $[\text{Ni}] = 1,5 \text{ g/L}$; $[\text{Co}] = 99 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 1,8$; Volume = 500 mL; $V_{\text{água}} = 70 \text{ mL}$; Agente neutralizante: NH_4OH ($t_{\text{adição}} = 15 \text{ min}$); $V_{\text{NH}_4\text{OH}} = 20,5 \text{ mL}$; $T = 90-95^\circ\text{C}$80
- Figura 33 – Efeito do pH na precipitação dos metais de interesse (Fe, Ni e Co) do licor B variando-se o volume do agente neutralizante NH_4OH : (a) Em termos do percentual de precipitação, e (b) Em termos da concentração final no licor tratado. Condições de operação: $[\text{Fe}]_{\text{total}} = 3,1 \text{ g/L}$; $[\text{Ni}] = 1,54 \text{ g/L}$; $[\text{Co}] = 112 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 1,4-1,7$; 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 ($t_{\text{adição}} = 20 \text{ min}$); $T = 90-95^\circ\text{C}$ 83
- Figura 34 – Precipitado obtido durante a precipitação com NaOH como agente precipitante (pH 4)84
- Figura 35 – Efeito do pH na precipitação dos metais de interesse (Fe, Ni e Co) do licor B após tratamento pelo método jarosita variando-se o volume do agente neutralizante CaO em polpa. Condições de operação: $[\text{Fe}]_{\text{total}} = 2,2 \text{ g/L}$; $[\text{Ni}] = 2,1 \text{ g/L}$; $[\text{Co}] = 137 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 2$; 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}$85
- Figura 36 – Dinâmica do pH na precipitação de ferro pelo método jarosita usando o licor A com NH_4OH como agente precipitante na proporção $[\text{NH}_4\text{OH}]/[\text{Fe(III)}] = 2$...86

Figura 37 – Efeito do tempo de agitação na distribuição granulométrica do precipitado de ferro obtido com NH_4OH como agente precipitante (licor A, $T = 90\text{-}95^\circ\text{C}$, pH final = 3,0-3,5, 300 rpm)	87
Figura 38 – Efeito do pH na concentração residual de Fe, Ni, Co, Mn, Al no licor C após precipitação com NH_4OH (Condições: $V_{\text{licor}} = 300 \text{ mL}$, $t_{\text{adição}} = 20 \text{ min}$, $t_{\text{reação}} = 60 \text{ min}$, $T = 90\text{-}95^\circ\text{C}$).....	89
Figura 39 – Precipitado obtido utilizando NH_4OH como agente precipitante (pH 2,7)..	89
Figura 40 – Difrátogramas de raios X dos precipitados de ferro obtidos com o licor C em diferentes valores de pH usando solução de NH_4OH : (A) pH = 2,1 e (B) pH = 3,3	90
Figura 41 – Micrografias de MEV do precipitado de ferro gerado a partir do licor C usando solução de NH_4OH em pH 3,3 ((A) 500x e (B) 8000x) e histograma da amostra gerado por EDS (C).....	91
Figura 42 – Remoção de Fe na segunda etapa de precipitação com licor C utilizando CaO como agente precipitante ($T = 90\text{-}95^\circ\text{C}$).....	93
Figura 43 – Precipitado obtido na segunda etapa de precipitação em pH 3,7 utilizando CaO	93
Figura 44 – Micrografia de MEV do precipitado obtido no segundo estágio de precipitação com CaO em pH 2,6 (A), e histogramas dos pontos 1 (B) e 2 (C)....	94
Figura 45 – Micrografias de MEV do precipitado obtido no segundo estágio de precipitação com CaO em pH 3,7 (A) e mapeamento dos elementos (B)	95
Figura 46 – Difrátograma de raios X do precipitado obtido em pH 2,6 usando polpa de CaO	96
Figura 47 – Fluxograma da remoção de Fe por precipitação química em duas etapas ...	96
Figura 48 – Extração dos metais presentes no licor laterítico em função do pH em diferentes níveis de concentrações de D2EHPA e Cyanex 272 ($T = 50^\circ\text{C}$; A/O = 1)	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades dos elementos ferro, cobalto e níquel.	6
Tabela 2 – Principais reservas mundiais de níquel e produção em 2016-2017 (10^3 t).....	7
Tabela 3 – Principais produtores de níquel no Brasil em 2018	8
Tabela 4 – Distribuição dos custos operacionais por área na produção pirometalúrgica de níquel	11
Tabela 5 – Rendimento típico da lixiviação HPAL em algumas unidades industriais....	15
Tabela 6 – Custos de capital e operacional na produção de Ni	16
Tabela 7 – Perdas de níquel e cobalto durante a precipitação com NaOH em função do pH	40
Tabela 8 – Comparação entre os diferentes processos de remoção de ferro	41
Tabela 9 – Precipitação de ferro de licores sulfúricos contendo níquel em condições variadas	52
Tabela 10 – Caracterização química elementar do minério laterítico de níquel utilizado na produção dos licores de lixiviação empregados no presente estudo	66
Tabela 11 – Caracterização dos licores utilizados nos ensaios de precipitação de ferro	74
Tabela 12 – Precipitação de ferro, níquel e cobalto com NH_4OH utilizando-se o licor B ($T = 90\text{-}95^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}(\text{II})] = 0,75$, $[\text{NH}_4\text{OH}]/[\text{Fe}]_{\text{total}} = 2$, $t_{\text{adição}} = 20$ min, $t_{\text{reação}} = 1$ h, $\text{pH}_{\text{final}} = 1,5 \pm 0,1$)	81
Tabela 13 – Porcentagem de extração e fator de separação com o uso do extratante D2EHPA em diferentes concentrações para separação dos metais de interesse....	99
Tabela 14 – Porcentagem de extração e fator de separação com o uso do extratante Cyanex 272 em diferentes concentrações para separação dos metais de interesse	100

1. INTRODUÇÃO

Com o decorrer de anos de continuada exploração mineral, o conteúdo metálico dos minérios não ferrosos tem diminuído significativamente. Isto tem incentivado o desenvolvimento de processos viáveis economicamente para o reuso/reciclagem de resíduos, assim como o aproveitamento de minérios de baixo teor. Este cenário se aplica à indústria do níquel, que é um metal estratégico amplamente usado na fabricação de aço inoxidável (aproximadamente 2/3 do consumo global), equipamentos eletrônicos, baterias recarregáveis, etc. Aproximadamente 70% das reservas mundiais de níquel primário ocorrem como lateritas, mas apenas 40% de sua produção são derivadas de minérios lateríticos, o restante é proveniente de minérios sulfetados (BERGER *et al.*, 2001; HUNTER *et al.*, 2013). Com a redução dos teores de níquel e o aumento da profundidade das camadas dos depósitos sulfetados, aliados ao aumento do consumo do metal, há um interesse crescente em melhorar as tecnologias de recuperação de níquel a partir de minérios lateríticos (CHANG *et al.*, 2010; ZHU *et al.*, 2010; SHEN *et al.*, 2013; RIBEIRO *et al.*, 2019; ALIPRANDINI *et al.*, 2019).

O níquel encontra-se disseminado na rede cristalina dos minerais de ferro, ocorrendo na olivina forsterítica e sua concentração geralmente ocorre em um ou mais horizontes. Os horizontes dominados por oxi-hidróxidos de ferro, principalmente goethita, formam o saprólito médio e superior, estendendo-se às zonas pedolíticas. O níquel é hospedado principalmente por óxidos de ferro e argilominerais ou minerais silicatados por substituição de ferro e magnésio (RIBEIRO *et al.*, 2019). Os óxidos de manganês são geralmente abundantes e são enriquecidos em cobalto e níquel. Os minerais silicatados, do tipo esmectitas ricas em níquel, são comumente encontradas em saprólitos e pedolitos médios e superiores. Já os silicatos hidratados de magnésio, localizam-se na zona inferior do saprólito (OXLEY & BARCZA, 2013). Os teores de ferro, níquel, cobalto, sílica, cálcio, magnésio e manganês no minério variam de acordo com a profundidade do depósito, como mostrados na Figura 1. Os minérios lateríticos de níquel compreendem dois tipos: limoníticos (minério L ou oxidado, localizados na zona pedolítica) e garnieríticos (minério G ou silicatados, localizados na zona saprolítica), separados por uma zona de transição de serpentina (minério S) relativamente heterogênea (BURKIN, 1987). A mineralogia do minério constitui aspecto importante que contribui na susceptibilidade em relação a uma determinada rota de processamento (WEBB, 2018).

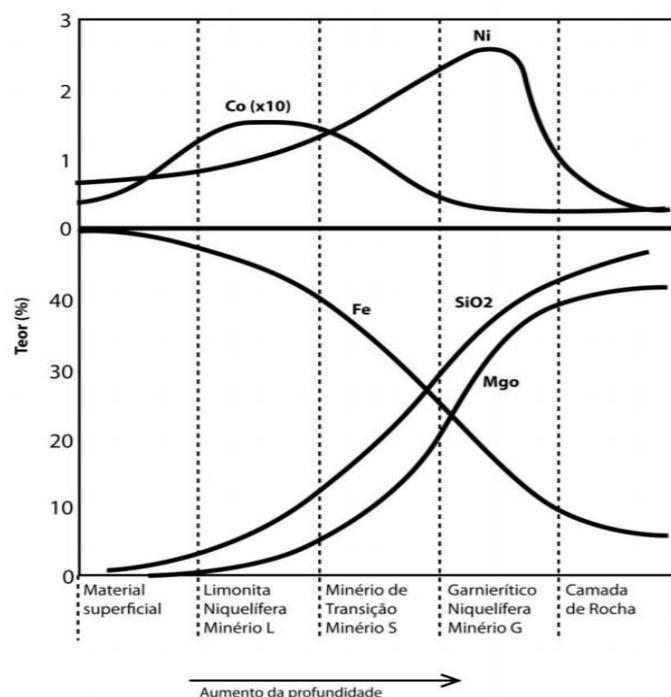


Figura 1: Perfis de concentração típica de depósitos de minério de níquel lateríticos (Adaptado de BURKIN, 1987).

A indústria mínero-metalúrgica tem apresentado um interesse crescente na extração de níquel-cobalto a partir de minérios lateríticos. Estes minérios possuem mais baixo teor de níquel e cobalto quando comparado aos minérios sulfetados. Os minérios oxidados, com exceção do processo de obtenção de liga Fe-Ni, são processados por rotas hidrometalúrgicas, muitas vezes empregando um tratamento prévio, podendo constituir rotas híbridas. A lixiviação ácida sob alta pressão (HPAL) permite elevadas recuperações de níquel e cobalto (cerca de 90-98%, na etapa de lixiviação), mas o investimento é alto (autoclaves revestidas de titânio, manutenção elevada devido à corrosão e abrasão, etc), fazendo com que este processo seja mais compatível para grandes capacidades de produção. O custo operacional varia muito em função da composição do minério, principalmente devido a presença de minerais consumidores de ácido. O HPAL é melhor aplicável aos minérios que contêm altas concentrações de ferro e baixos níveis de magnésio (SHEN *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2018; RIBEIRO *et al.*, 2019). A lixiviação atmosférica (AL) pode ser uma alternativa atraente, pois emprega equipamentos mais simples, em relação às autoclaves. O processo de recuperação de níquel e cobalto de seus

minerais transportadores torna-se mais eficiente quando é realizado o beneficiamento do minério. Embora a operação ocorra a temperaturas mais amenas, da ordem de 80-95°C, apresenta um alto consumo de ácido, produzindo licores de lixiviação ou PLS (*Pregnant Leach Solution*) contendo quantidades significativas de ferro, alumínio, magnésio, manganês, cromo, etc. (ZHANG *et al.*, 2015). Portanto, métodos eficazes de separação devem ser aplicados para remover seletivamente esses metais das soluções a fim de produzir licores purificados de níquel e cobalto para serem processados em produtos finais. A extração por solventes com extratores catiônicos é largamente aplicada para separar níquel e cobalto presentes em licores de lixiviação. No entanto, a remoção prévia de ferro torna-se obrigatória devido à estabilidade dos complexos orgânicos de ferro formados, o que requer soluções ácidas muito concentradas para recuperar a fase orgânica (CHANG *et al.*, 2010; ZHU *et al.*, 2010; SHEN *et al.*, 2013; GUIMARÃES *et al.*, 2014; DEMOPOULOS & GEFVERT, 1984; ISMAEL & CARVALHO, 2003).

Nas atuais aplicações industriais, o ferro é frequentemente removido do PLS por precipitação química usando processos desenvolvidos principalmente para as indústrias de zinco. Os métodos são: hematita, jarosita, goethita e para-goethita. Inevitavelmente, perdas de níquel e cobalto podem ocorrer, apesar da diferença significativa nas solubilidades desses hidróxidos metálicos e dos compostos de ferro. De acordo com YUE *et al.* (2016), além do pH e da temperatura, outro fator que influencia consideravelmente as perdas de níquel e cobalto é a área da superfície do precipitado de ferro formado, pois as perdas podem ocorrer por adsorção na superfície das partículas precipitadas e/ou por inclusões nas redes cristalinas. As condições para a precipitação dos íons Ni²⁺ e Co²⁺ presentes no PLS dependem também da força iônica das soluções e das concentrações relativas dos metais de interesse. Portanto, para reduzir as perdas de cobalto e níquel, é necessário um controle rigoroso dos principais parâmetros operacionais já citados, incluindo ainda o tipo de reagente e o tempo de reação (DAVEY & SCOTT, 1976; DUTRIZAC, 1984; BEUKES *et al.*, 2000; ZHU *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2011; BASTURKCU & ACARKAN, 2017). Outras estratégias para minimizar a coprecipitação de níquel e cobalto podem incluir supressão da agregação, uso de surfactantes iônicos que competem por locais de adsorção, adição de sementes, complexação de cátions de impurezas, etc (WANG *et al.*, 2018). No entanto, as estratégias de tratamento podem variar consideravelmente, dependendo da concentração de ferro nos licores.

Com o intuito de desenvolver uma rota viável técnica e economicamente aplicada ao tratamento de minério laterítico de níquel, pesquisas encontram-se em realização nos últimos anos no Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da UFRJ, em parceria com o Instituto Tecnológico Vale (ITV). [RIBEIRO *et al.* \(2019\)](#) desenvolveram uma rota híbrida, piro-hidrometalúrgica, para o processamento deste minério, com foco na sulfatação seletiva subestequiométrica do minério para proporcionar baixo consumo de ácido sulfúrico, quando comparado ao HPAL, por exemplo. Em resposta ao tratamento empregado, obteve-se uma recuperação de aproximadamente 85% de níquel, 78% de cobalto, 17% de ferro e 94% de magnésio a partir de uma amostra de minério laterítico com 50% (p/p) de H₂SO₄ por massa da amostra. Os resultados mostraram que a recuperação de níquel é fortemente dependente da quantidade de ácido sulfúrico adicionada, e a eliminação de impurezas como ferro, magnésio e alumínio encoraja o desenvolvimento de novos estudos para a obtenção de um licor rico em níquel e livre de contaminantes, além da possibilidade de recuperação do cobalto.

É neste contexto que se instaura o desafio do presente estudo de desenvolver uma estratégia que permita a remoção praticamente total de ferro sem perda apreciável de cobalto e níquel. Alguns autores propuseram a remoção de ferro de licores sulfúricos através da precipitação química em duas etapas ([STIGES & ARREGUI, 1972](#); [TORRES *et al.* 2012](#); [BOLIN & SUNDKVIST, 2008](#); [KÖSE & TOKAYA, 2011](#); [WANG *et al.*, 2018](#)), obtendo resultados promissores. Neste trabalho é apresentada uma análise detalhada da precipitação química aplicada a licores industriais reais contendo ferro como principal contaminante em diferentes concentrações, além dos metais de interesse, níquel e cobalto.

2. OBJETIVOS

Objetivo geral:

Desenvolver uma estratégia para a remoção de ferro e de outras impurezas presentes em licores sulfúricos obtidos através do tratamento piro-hidrometalúrgico de minérios lateríticos de níquel, almejando a obtenção de soluções purificadas contendo níquel e cobalto, em condições de pureza tais que possibilitem seu encaminhamento para a etapa de extração por solventes.

Objetivos específicos:

- Caracterizar licores sulfúricos obtidos a partir de processo piro-hidrometalúrgico de minérios lateríticos de níquel;
- Investigar reagentes e condições operacionais favoráveis à remoção de ferro, concomitantemente com outros contaminantes em solução como alumínio e manganês, por exemplo, através da técnica de precipitação química;
- Avaliar aspectos adversos que possam influenciar na perda de níquel e cobalto via coprecipitação e/ou inclusão na rede cristalina do precipitado de ferro, e assim prejudiquem ou limitem a aplicação da etapa de precipitação de ferro;
- Aplicar extração por solventes com extratantes catiônicos comerciais como alternativa à remoção seletiva do ferro remanescente no licor, concomitantemente à separação entre cobalto e níquel.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 NÍQUEL E COBALTO

O níquel (Ni) e o cobalto (Co) são metais de transição encontrados na natureza geralmente sob a forma de minerais sulfetos e oxidados, e também associados a outros metais, como o ferro (Fe) e o cobre (Cu). Ferro, cobalto e níquel situam-se lado-a-lado na tabela periódica e possuem propriedades físicas e químicas similares, como observado na [Tabela 1](#).

[Tabela 1](#): Propriedades dos elementos ferro, cobalto e níquel. Adaptado de [MAHAN \(1981\)](#) e [AIZAWA et al. \(2003\)](#).

Propriedade	Fe	Co	Ni	
Número Atômico	26	27	28	
Massa Atômica	55,8	58,9	58,7	
Raio Atômico (nm)	0,126	0,125	0,124	
Raio Iônico (Å)	M ²⁺	0,76	0,74	0,72
	M ³⁺	0,64	0,63	-

Os recursos econômicos de níquel são usualmente classificados em minérios sulfetados (geralmente associados com sulfetos de ferro ou cobre) e lateríticos (oxidados). Atualmente cerca de 70% das reservas mundiais de níquel são minérios lateríticos, mas a maior parte da produção histórica do metal é oriunda de minérios sulfetados, que contêm em sua composição outros metais de alto valor que são extraídos como subprodutos (ouro, prata, platina, cobre, cobalto, etc.), o que configura uma vantagem por serem passíveis de concentração. Outro fato que impulsionou a mineração de sulfetados foi o processamento complexo das lateritas. No entanto, uma vez que os depósitos de minérios sulfetados de níquel estão se esgotando, para atender a demanda futura de metal uma quantidade crescente de níquel vem sendo extraída a partir de minérios lateríticos ([MOSKALYK & ALFANTAZ, 2002](#); [MUDD, 2010](#); [CARVALHO et al., 2015](#)).

Com os avanços tecnológicos, tanto o níquel quanto o cobalto adquiriram importância estratégica no mercado mundial. Estes metais são comumente combinados a outros metais para a produção de ligas ferrosas e não-ferrosas de alta performance com propriedades especiais, como elevada resistência à corrosão e oxidação, maleabilidade e ductilidade, resistência mecânica em altas temperaturas, propriedades magnéticas, além de condutividade elétrica e térmica. Níquel e cobalto possuem vasta aplicação nas indústrias automobilística, aeronáutica, aeroespacial, galvanoplástica e eletroeletrônica, sendo a maior parte do níquel empregada na produção de aço inoxidável (aproximadamente 2/3 do consumo global) e componentes eletrônicos, e o cobalto na produção de baterias recarregáveis, turbinas, indústria de petróleo e produtos biomédicos (DAVIS, 2000; FONTE BOA, 2018).

O níquel demandado pelo mercado pode ser produzido diretamente a partir do minério de níquel, nesse caso chamado de níquel primário, ou a partir de sucata contendo níquel, denominado níquel secundário. A Tabela 2 apresenta as principais reservas e produtores do metal (USGS, 2018). O Brasil ocupa posição destacada no ranking mundial.

Tabela 2: Principais reservas mundiais de níquel e produção em 2016-2020 (10³ t).

	Produção Mineral				Reservas
	2016	2017	2018	2019	
Estados Unidos	24,1	23	17,6	14	110
Austrália	204	190	170	180	20.000
Brasil	160	140	74,4	67	11.000
Canadá	236	210	176	180	2.600
China	98	98	110	110	2.800
Cuba	51,6	51	51	51	5.500
Indonésia	199	400	606	800	21.000
Nova Caledônia	207	210	216	220	-
Filipinas	347	230	345	420	4.800
Rússia	222	180	272	270	6.900
Outros países	150	150	366	370	14.000
Total mundial	2.090	2.100	2.400	2.700	89.000

Fonte: USGS (2020).

No Brasil, a predominância das reservas de níquel é do tipo laterítico. As reservas totais de minério de níquel do país, estimadas em cerca de 11 milhões de toneladas de níquel contido, distribuem-se por cinco estados: Goiás, Pará, Piauí, Minas Gerais e São Paulo. Apesar das estatísticas oficiais não registrarem, a Bahia detém reservas estimadas em mais de 500 mil toneladas de níquel contido. Mais de 80% das reservas se concentram nos estados de Goiás e Pará, incluindo os maiores e os mais importantes depósitos econômicos de níquel do país (ICZ, 2018). O níquel corresponde a 2,5% do valor da produção comercializada da classe de substâncias metálicas no país, com uma produção bruta de 7.253.656 t em 2017, concentrada nos estados de Goiás (86,7%) e Pará (13,3%), e teor médio de 1,54% (ANM, 2019).

O cobalto é produzido principalmente como um subproduto da mineração de níquel e cobre, o que significa que o suprimento de cobalto está diretamente relacionado à demanda destes metais. Devido à recente desvalorização do níquel, o Brasil deixou de produzir cobalto em 2013. O único produtor nacional de cobalto era a Votorantim, que paralisou totalmente suas unidades de Niquelândia (GO) e São Miguel Paulista (SP) em 2016 (FONTE BOA, 2018). Na Tabela 3 observa-se que a indústria brasileira de transformação mineral de níquel caracteriza-se por um elevado nível de concentração, onde apenas três empresas exploram e produzem níquel (eletrolítico e níquel contido em liga Fe-Ni).

Tabela 3: Principais produtores de níquel no Brasil em 2018.

Empresa	Estado	Participação (%)
Anglo American Níquel Brasil Ltda.	GO	65,53
Vale S.A.	PA	34,46
Votorantim Metais S.A.	GO	0,01

Fonte: ANM (2019).

O níquel e cobalto são comercializados na LME (*London Metal Exchange*), que define o preço de mercado dos metais contidos, utilizados mundialmente em contratos de fornecimento para produtos de níquel e cobalto entre os fornecedores e seus clientes. Como pode ser observado na Figura 2a, o preço do níquel começou a subir no início de 2019, e entre as principais razões está a forte demanda no setor de aços inoxidáveis, somada ao aumento da demanda da indústria automobilística, vinda da produção de

veículos elétricos que apresentou rápido crescimento no último ano. Outro fator importante foi a proibição de exportação de minério da Indonésia para a China, que é um dos maiores consumidores mundiais deste metal. Isso levou a uma corrida para garantir estoques de Ni, o que favorece as empresas nacionais produtoras deste bem mineral. Como o cobalto é um componente fundamental na produção de baterias íon-lítio, largamente utilizadas em aparelhos eletroeletrônicos, em veículos elétricos e outros dispositivos de armazenamento de energia, o preço deste metal teve um aumento considerável em 2018, como pode ser observado na [Figura 2b](#), passando de US\$ 90 mil a tonelada; atualmente seu valor é pouco maior que o dobro daquele do níquel ([LME, 2020](#); [MONTGOMERY, 2018](#)).

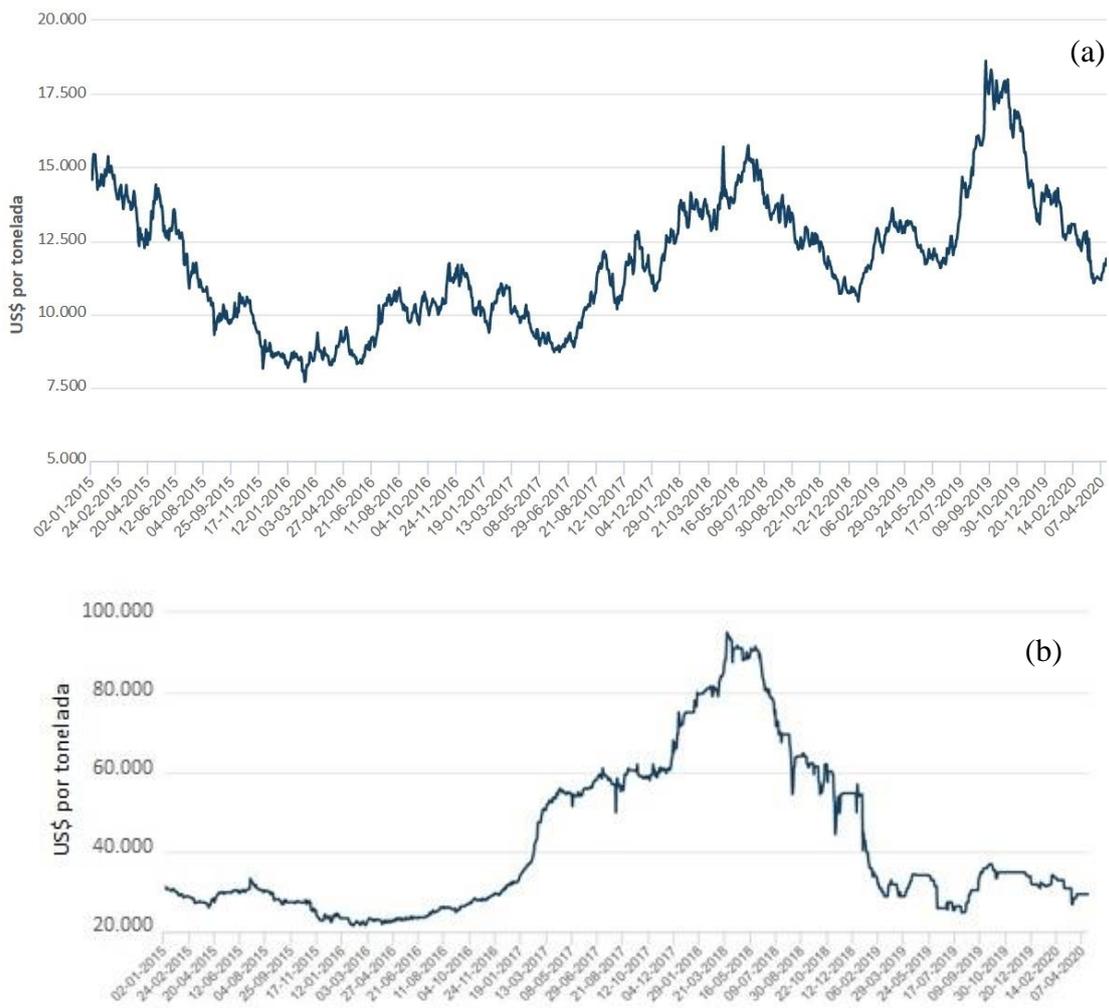


Figura 2: Variação dos preços do níquel (a) e cobalto (b) de 2015 a 2020. Fonte: [LME \(2020\)](#).

3.2 PROCESSAMENTO DO MINÉRIO LATERÍTICO DE NÍQUEL

A área de beneficiamento mineral concentra aspectos críticos e determinantes para o sucesso da indústria do níquel, principalmente na extração do metal a partir de minérios lateríticos, uma vez que para os minérios sulfetados a tecnologia é convencional e dominada há algum tempo, sem muitas variações independentemente do tipo de minério (MME, 2009). À medida que os depósitos sulfetados de níquel tornaram-se cada vez mais escassos, a indústria buscou incorporar tecnologias que pudessem processar as lateritas de níquel de baixo teor ao redor do mundo mediante rotas hidrometalúrgicas. Segundo OXLEY & BARCZA (2013), a maioria das rotas para tratamento do minério laterítico até 2010 eram pirometalúrgicas, porém, em uma projeção futura o movimento da indústria mineradora volta-se para as rotas hidrometalúrgicas. Importante comentar que a escolha entre as rotas depende das características mineralógicas do minério, além dos custos de investimento e operacional para processamento.

3.2.1 PROCESSO PIROMETALÚRGICO

Os processos pirometalúrgicos são adequados para minérios que contêm predominantemente saprolito (garnierita rica em Ni). Esses minérios possuem concentrações de Co e Fe proporcionalmente mais baixos quando comparados aos minérios limoníticos. Minérios com teores de Ni superiores a 1,5% são indicados para a rota pirometalúrgica, e a razão Ni/Co na alimentação da fundição é geralmente de 40 (OXLEY & BARCZA, 2013).

No processamento pirometalúrgico convencional, o minério passa por operações de cominuição, concentração e secagem, em seguida é enviado para a etapa de calcinação e redução, que ocorre em forno rotativo na presença de um agente redutor e na faixa de temperatura de 850-1000°C. Segue-se a fusão, que ocorre num forno elétrico na presença de carbono operando com temperaturas entre 1500-1600°C. Para produção de mate como produto é necessário adicionar enxofre ao forno rotativo. O mate/metal bruto é, em seguida, processado/refinado para produzir o produto final. Neste tipo de rota a recuperação do níquel fica entre 80-95% (OXLEY & BARCZA, 2013; GOMES, 2010; HARRIS *et al.*, 2003; ANDRADE *et al.*, 2000; BRAND *et al.*, 1998).

A principal desvantagem do processo pirometalúrgico reside no consumo considerável de energia, assim como combustíveis fósseis (carvão, petróleo ou nafta), pois toda água e umidade precisam ser removidas do minério, e todo material precisa ser calcinado e depois fundido a elevadas temperaturas. Além disso, há também a geração de quantidade elevada de escória na produção de ligas Fe-Ni, que possui pouca aplicabilidade (REN, 2006; DALVI *et al.*, 2004). Na Tabela 4 podem ser observados os custos operacionais divididos por área na planta de produção de níquel. Verifica-se que as operações unitárias de secagem, calcinação, fundição e refino são as que mais contribuem no custo operacional da planta. Segundo CRUNDWELL *et al.* (2011), quando os custos são avaliados por categoria, o consumo de energia elétrica corresponde a 30%, e o consumo de carvão e outros combustíveis fósseis a 25%, totalizando mais da metade dos custos da planta.

Tabela 4: Distribuição dos custos operacionais por área na produção pirometalúrgica de níquel. Adaptado de CRUNDWELL *et al.* (2011).

Área	Contribuição no custo (%)
Mineração	10
Concentração	5
Secagem	25
Calcinação (incluindo entrega de carvão)	20
Fundição	30
Refino	15
Geral e administrativo (incluindo serviços de pátio)	15

Como este tipo de rota é mais adequado para o processamento de minérios saprolíticos, que apresentam teores elevados de níquel e baixos em ferro, não sendo o foco do presente trabalho, maiores informações técnicas para a obtenção de níquel e cobalto mediante rotas pirometalúrgicas encontram-se disponíveis em DIAZ *et al.* (1988), XAVIER (2008) e CRUNDWELL *et al.* (2011).

3.2.2 PROCESSOS HIDROMETALÚRGICOS E HÍBRIDOS

Os principais métodos disponíveis industrialmente são: lixiviação ácida sob alta pressão (HPAL), lixiviação em pilhas (HL ou *heap leaching*), lixiviação atmosférica (AL) e processo Caron, sendo este último híbrido. A seleção da rota mais atrativa não é tarefa simples, pode envolver parâmetros diversos relativos à engenharia, economia e geologia, como: recuperação de níquel e cobalto, consumo dos principais reagentes e de energia elétrica, teor de impurezas como ferro, teor e preço de níquel, tamanho do depósito, dentre outros (XAVIER, 2008). O desafio consiste no uso de rotas versáteis, eficientes e de baixo custo operacional, face às limitações técnicas inerentes a cada processo aplicado ao minério específico. O método AL, por exemplo, não requer o uso de equipamentos caros e apresenta baixo consumo energético, porém não é eficiente sem que se faça o tratamento prévio do minério para liberar níquel e cobalto de seus minerais transportadores. Ainda, existem parâmetros que necessitam ser otimizados como consumo elevado de ácido, cinética de extração dos metais, volume de ganga, além de produzir licores de lixiviação contendo teores significativos de ferro, alumínio, magnésio, manganês, cromo etc. (ZHANG *et al.*, 2015). Os processos HPAL e Caron são eficientes, mas possuem desvantagens com relação ao AL, como alto valor de capital e consumo de energia, enquanto a lixiviação em pilhas apresenta elevado consumo de ácido e tempo de lixiviação (BASTURKCU *et al.*, 2017; McDONALD & WHITTINGTON, 2008). Este cenário incentiva a busca por soluções alternativas. Na Figura 3 é mostrado o fluxograma simplificado de cada processo e suas respectivas recuperações de Ni e Co.

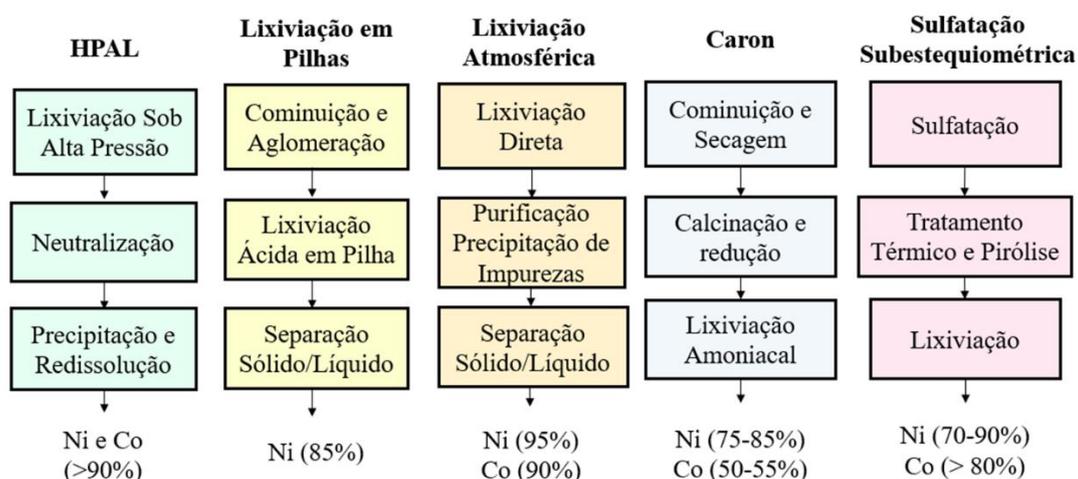


Figura 3: Fluxograma dos principais processos hidrometalúrgicos e híbridos aplicados no processamento de minérios lateríticos de níquel. Fonte: próprio autor.

3.2.2.1 PROCESSO HPAL

A lixiviação ácida sob alta pressão (HPAL, do inglês *High Pressure Acid Leaching*) constitui um método de tratamento hidrometalúrgico eficaz para a extração de níquel e cobalto a partir de minérios lateríticos predominantemente limoníticos. Esse tipo de minério possui baixo teor de níquel e de MgO (menor que 4%), SiO₂ e de Al (menor que 5%), o que diminui o consumo de ácido na operação. Essas características são necessárias para atender ao elevado custo de capital do HPAL, que geralmente exige extrações de níquel e cobalto superiores a 90% para justificar os investimentos econômicos. Quanto mais altos esses valores, maior será a receita obtida com o minério (REID & BARNETT, 2002; WHITTINGTON & MUIR, 2000; DALVI *et al.*, 2004; RUBISOV *et al.*, 2000).

ÖNAL & TOPKAYA (2014) afirmam que a seleção de condições ideais para a operação HPAL é um equilíbrio entre as extrações dos metais de interesse, a menor acidez do produto final e as menores concentrações possíveis de impurezas no PLS. Os autores aplicaram o HPAL na lixiviação do minério laterítico de níquel de Çaldağ (Turquia). Após a otimização dos principais parâmetros do processo, verificou-se que 94,1% de níquel e 94,0% de cobalto podiam ser extraídos nas condições de 325 kg de ácido sulfúrico/tonelada de minério seco, temperatura de 250°C, tempo de 1 h e tamanho de partícula da ordem de 1 mm.

O processo HPAL inicia-se com uma etapa de beneficiamento físico, na qual o minério é lavado e britado. Nesta etapa, é comumente avaliado se o minério pode ser concentrado (beneficiado) por peneiramento, onde a fração enriquecida em sílica é separada do minério. O material segue para a lixiviação com ácido sulfúrico e injeção de vapor em autoclaves revestidas com titânio, sob alta temperatura (225-270°C) e pressão (3,8-5,5 MPa), onde ocorre a extração dos metais da fase sólida (níquel, cobalto, ferro e alumínio) para a fase líquida sem seletividade. Outros parâmetros operacionais típicos para a lixiviação em autoclave são: densidade de polpa de 25-35% de sólidos, 30-90 minutos de tempo de permanência, 200-520 kg de ácido sulfúrico/tonelada de minério seco (MOSKALYK & ALFANTAZI, 2002). Nesta faixa de temperatura, o ferro e o alumínio hidrolisam e uma parcela destes metais precipita na forma de hematita e uma variedade de fases misturadas de alunita/jarosita, dependendo das condições de

lixiviação. Esta hidrólise gera ácido que reduz o consumo geral de ácido do processo HPAL, mas deixa cerca de 50-60 g/L de ácido livre na solução de lixiviação. Segundo [CRUNDWELL et al. \(2011\)](#), a lixiviação do ferro presente no minério na forma de goethita obedece às seguintes reações:



seguida de hidrólise rápida formando hematita e jarosita:



sendo o ferro solubilizado no licor inferior a 3% do ferro alimentado no minério, o que simplifica enormemente as etapas seguintes de purificação. Além disso, o teor de alumínio, cromo e sílica no licor de lixiviação também é baixo, como mostrado na [Tabela 5](#) para algumas unidades industriais. Segundo [XAVIER \(2008\)](#), o produto da autoclave é uma pasta quente, tipicamente contendo 20-25% de sólidos, 4-6 g/L de níquel, 30-60 g/L de ácido sulfúrico, < 8 g/L de ferro e < 3 g/L de alumínio.

A solução segue, então, para a etapa de neutralização, na qual há a adição de insumos para elevar o pH (cal, calcário), buscando a precipitação de Fe, Al, Cr e Cu presentes. No entanto, alguns requisitos devem ser considerados como a acidez da solução resultante, pois nesta etapa de neutralização, maior acidez significa maior consumo de reagente, maior custo e maior quantidade de material residual a ser descartado. As concentrações de impurezas na solução também afetam o desempenho das etapas posteriores a neutralização, portanto, estes elementos precisam ser removidos da solução de forma eficaz. Em seguida, a separação sólido-líquido é feita por meio de decantação contracorrente (CCD – *countercurrent decantation*), normalmente contendo 6-8 etapas de espessamento ([XAVIER, 2008](#)). Na etapa seguinte, utiliza-se a extração por solventes (ou extração líquido-líquido) para a separação seletiva do cobalto frente ao níquel. As duas soluções obtidas podem passar por processos independentes de eletrólise, gerando produtos finais como níquel eletrolítico, óxido de níquel ou briquetes de níquel. Algumas plantas, no entanto, produzem materiais intermediários (sulfetos mistos ou hidróxidos

mistos, vide detalhamento destas operações em [XAVIER \(2008\)](#) que são refinados em outros lugares ([ANDRADE *et al.*, 2000](#); [KYLE, 2010](#); [RODRIGUES & SILVA, 2008](#); [WHITTINGTON & MUIR, 2000](#); [OXLEY & BARCZA, 2013](#); [LUO *et al.*, 2015](#); [McDONALD & WHITTINGTON, 2008](#); [ÖNAL & TOPKAYA, 2014](#)).

Tabela 5: Rendimento típico da lixiviação HPAL em algumas unidades industriais. Adaptado de: [CARLSON & SIMONS \(1961\)](#); [NAKAI *et al.* \(2006\)](#); [WHITE *et al.* \(2006\)](#); [COLLINS *et al.* \(2009\)](#); [TUFFREY *et al.* \(2009\)](#).

Elemento	Extração (%)			
	Ravensthorpe (Austrália)	Moa Bay (Cuba)	Ambatovy (Madagascar)	Coral Bay (Filipinas)
Ni	96	96	97	95
Co	96	95	97	95
Fe	2	0,4		< 3
Al	1,5	11		
Mn	97	57		
Mg	88	60		
Cr	1,5	3		
Cu		100		
Zn		100		
Si		12		

3.2.2.2 LIXIVIAÇÃO EM PILHAS

A lixiviação em pilhas é usada na indústria de mineração para recuperar metais valiosos, como cobre, níquel, ouro e urânio de minérios de baixo teor, onde outros métodos hidrometalúrgicos convencionais (por exemplo, lixiviação atmosférica e HPAL) são economicamente inviáveis ([NOSRATI *et al.*, 2013](#)). Apesar das desvantagens do alto consumo de ácido e do período prolongado de lixiviação, a lixiviação em pilhas, se aplicada adequadamente, pode ser o método mais econômico e mais ecológico dentre os processos atualmente aplicados na extração de níquel a partir de minérios lateríticos de

baixo teor (McDONALD & WHITTINGTON, 2008; OXLEY *et al.*, 2016). A Tabela 6 apresenta os custos de capital e operacional dos principais processos industriais para recuperação de níquel, onde se pode observar que uma planta que utiliza lixiviação em pilhas apresenta os menores custos (OXLEY *et al.*, 2016).

Tabela 6: Custos de capital e operacional na produção de Ni. Adaptado de OXLEY *et al.* (2016).

Processo	Capacidade de Ni (ktpa)	CapEx anual por US\$/lb de Ni	OpEx por US\$/lb de Ni
Pirometalúrgico	18-60	24-45	2,2-4,0
HPAL/AL	10-60	21-70	2,7-11,0
Lixiviação em pilhas	10-60	9-15	2,2-3,0

A lixiviação em pilhas pode processar minérios limonítico e saprolítico, porém a mineralogia do minério e a distribuição granulométrica influenciam na operação de lixiviação, variando significativamente a recuperação de níquel dentre os diferentes tipos de minérios, localizações geológicas e depósitos (NOSRATI *et al.*, 2013; WATLING *et al.*, 2011).

A técnica consiste em percolar uma solução de lixiviação através de uma pilha permeável e geotecnicamente estável de aglomerados de minério, normalmente de 4 a 10 m de altura, para extrair os metais de interesse. Os aglomerados são formados a partir da aderência da água às partículas de minério que são adicionadas dentro de um pelotizador (HOUMMADY *et al.*, 2017). As etapas para a formação dos aglomerados são (IVESON *et al.*, 2001): (i) umedecimento das partículas, (ii) crescimento dos aglomerados, (iii) consolidação e compactação dos aglomerados e, (iv) fragmentação e abrasão. Em alguns casos, uma substância ligante pode ser adicionada à fase sólida antes do umedecimento ou da água para fortalecer os aglomerados e promover a aglomeração de finos (PIETSCH, 2002). A produção de aglomerados com atributos desejáveis (por exemplo, distribuição de tamanho, resistência, porosidade e força estrutural) e o controle de variáveis como umidade, temperatura e tempo de lixiviação das pilhas são os desafios para operações bem-sucedidas e eficientes de lixiviação em pilhas de minérios.

As principais preocupações com a lixiviação em pilhas das lateritas de níquel incluem o alto consumo de ácido (entre 263-540 kg/t), a potencial degradação dos aglomerados, o ciclo de lixiviação muito demorado (da ordem de várias semanas), além da baixa seletividade de níquel sobre ferro e magnésio, uma vez que o licor produzido possui menor teor de níquel e maior teor de ferro, com uma recuperação do níquel que pode chegar a 85% (SENANAYAKE *et al.*, 2011; McDONALD & WHITTINGTON, 2008). O licor produzido encontra-se essencialmente isento de sólidos, à temperatura ambiente, contendo tipicamente 2-4 g/L de níquel, 15-30 g/L de ferro, 2,5 g/L de alumínio e 30-50 g/L de ácido sulfúrico (XAVIER, 2008). Embora o tratamento deste PLS seja semelhante ao realizado no HPAL, as seguintes diferenças devem ser atentadas: temperatura mais baixa, concentração de níquel mais baixa e maiores concentrações de ferro (WILLIS, 2007).

3.2.2.3 LIXIVIAÇÃO ATMOSFÉRICA

A lixiviação ácida sob pressão atmosférica (AL) é comumente usada para extrair níquel e cobalto de minérios de níquel laterítico em escala industrial. Este método pode ser aplicado a lateritas de níquel com teor relativamente baixo (< 1,5% de Ni), com um investimento de baixo custo quando comparado ao HPAL e também pode ser usado para lixiviar minérios de limonita e saprolita. Além disso, as recuperações de níquel e cobalto são maiores em comparação com as da lixiviação em pilhas (KURSUNOGLU & KAYA, 2017), incluindo o menor tempo de operação.

Os metais são extraídos de minérios lateríticos de níquel através da solubilização por ácidos minerais para extrair parcial ou completamente o níquel, cobalto, além de ferro e outros metais solúveis. Este processo é realizado em temperaturas abaixo de 100°C, em reator aberto sob condições atmosféricas, e pode durar até 12 h. A solução ácida resultante da lixiviação, rica em metais, é encaminhada para etapas de purificação adequadas visando a recuperação seletiva de metais empregando-se métodos diversos semelhantes aos do HPAL, incluindo precipitação de Fe e Al como hidróxidos, precipitação de sulfetos metálicos para polimento e/ou métodos híbridos. A extração de níquel a partir de minérios lateríticos através da lixiviação atmosférica é fortemente dependente do tipo de mineral portador de níquel, da temperatura de lixiviação e da concentração de ácido sulfúrico, alcançando teores de 95% de níquel e cobalto (MOHAMMADREZA *et al.*, 2014;

BÜYÜKAKINCI & TOPKAYA, 2009; LUO *et al.*, 2010; McDONALD & WHITTINGTON, 2008).

No entanto, existem dois pontos cruciais do processo, que são: a cinética de extração dos metais e a seletividade para níquel e cobalto. Especificamente, a AL gera licores com concentrações significativas de ferro solúvel e é necessário encontrar métodos para remover seletivamente esse metal da solução, além de uma cinética mais lenta para dissolução dos metais se comparado ao HPAL (CHANDER, 1982; NEUDORF, 2007; McDONALD & WHITTINGTON, 2008). O ferro e o magnésio são os elementos-chave, pois afeta diretamente o consumo de ácido (até 50%, dependendo da composição química da laterita) e também cria problemas na recuperação seletiva de metais da solução de lixiviação. Além disso, uma razão inicial Fe/Ni muito alta na solução resultante da AL pode resultar em perdas excessivas de níquel e cobalto durante a remoção do ferro (CHANG *et al.*, 2010; BÜYÜKAKINCI & TOPKAYA, 2009).

Estratégias alternativas têm sido avaliadas para reduzir os problemas da AL, como o aumento da temperatura, o tempo de lixiviação e o potencial redox, além do pré-tratamento de lateritas, seja com tratamento térmico ou mecânico, configurando rotas híbridas como ocorre nos processos Caron e de sulfatação subestequiométrica (McDONALD & WHITTINGTON, 2008; BUYUKAKINCI & TOPKAYA, 2009; BASTURKCU *et al.*, 2017; RIBEIRO *et al.*, 2019).

Empregando ativação mecânica, envolvendo alterações físico-químicas no minério laterítico de níquel, BASTURKCU *et al.* (2017) conseguiram acelerar a cinética de lixiviação e reduzir o consumo de ácido sulfúrico, obtendo recuperações de 80,6% de Ni e 84,5% de Co na lixiviação com a amostra ativada mecanicamente após 2 h de lixiviação com 30% H₂SO₄ a 85°C e 1/2,5 de razão sólido/líquido (p/p). Quando a amostra não foi ativada mecanicamente e lixiviada nas mesmas condições, extrações de metal semelhantes somente puderam ser obtidas após 8 h de lixiviação, o que demonstra a importância desta etapa de ativação na cinética da reação durante a lixiviação.

3.2.2.4 PROCESSO CARON

O processo Caron é uma rota híbrida (piro + hidrometalúrgica) para processamento de minérios lateríticos. É um processo composto por uma etapa de redução seletiva, seguida de uma lixiviação amoniacal, que faz uso de soluções de amônia e carbonato de amônio para lixiviar níquel e cobalto presentes em minérios lateríticos de níquel. O método pode ser usado para tratar minérios limoníticos ou uma mistura de limonita e saprolita (XAVIER, 2008). Uma descrição detalhada do processo foi documentada por CARON (1950).

Inicialmente, o minério é submetido às etapas de cominuição e secagem. Em seguida, o produto destas etapas sofre ustulação redutora em fornos trabalhando com temperaturas em torno de 750°C, onde são gerados gases redutores como H₂ e CO. Essa etapa tem como objetivo a redução seletiva dos cátions (principalmente Ni) presentes nos óxidos e/ou silicatos para formação de liga ferro-níquel a pressões parciais de oxigênio muito baixas (p_{O2} ~ 10-15 Pa) passível de lixiviação amoniacal (THOMPSON & SENANAYAKE, 2018).

Em seguida, tem-se o resfriamento em um ambiente anaeróbio para evitar a oxidação da liga formada na etapa de redução. O material resultante é encaminhado aos tanques de reação onde sofre uma lixiviação amoniacal, adicionando-se uma solução de carbonato de amônio e amônia livre. Com a presença de oxigênio dentro dos tanques de lixiviação, ocorre a oxidação do Fe²⁺ a Fe³⁺ e a lixiviação do níquel e do cobalto; Ni(NH₃)⁶⁺ é a espécie de níquel termodinamicamente predominante na solução (pH 9-10), enquanto a do ferro é o Fe(OH)₃. Após esta etapa, a solução rica em níquel e cobalto é purificada e na sequência encaminhada para torres de precipitação e secagem, obtendo-se o carbonato básico de níquel e cobalto. Os carbonatos são solubilizados para que, empregando a técnica de extração por solventes, se obtenha distintas soluções de sulfatos de cobalto e níquel visando a obtenção dos respectivos metais por uma rota eletrolítica (LEMOS *et al.*, 2007; REGO *et al.*, 2012; GOMES, 2010). O processo Caron foi aplicado em plantas como Nicaro e Punta-Gorda (Cuba), Yabulu (Austrália) e Companhia Níquel Tocantins (Brasil).

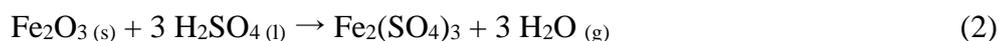
Apesar de o processo Caron apresentar seletividade para o níquel e cobalto em relação ao ferro, um dos problemas deste método é a baixa recuperação de cobalto. De

acordo com THOMPSON & SENANAYAKE (2018), espécies de Co^{2+} que são coprecipitadas com as fases de Fe^{3+} formadas não podem ser lixiviadas de volta à solução e, conseqüentemente, são perdidas para os rejeitos, mas o Co^{3+} permanece em solução. Portanto, a oxidação de Co^{2+} durante a lixiviação, devido ao contato com o oxigênio, é uma das etapas críticas para reduzir a incorporação de cobalto nos rejeitos. Os autores sugerem que uma oxidação rápida do Co^{2+} ao Co^{3+} minimize a coprecipitação de Co^{2+} durante a precipitação de ferro, resultando em menores perdas de cobalto.

3.2.2.5 SULFATAÇÃO SELETIVA

O processo híbrido de sulfatação seletiva ou subestequiométrica aplicado à lixiviação de minérios lateríticos de níquel tem despertado o interesse da indústria devido à facilidade de operação (SWAMY *et al.*, 2000; LI *et al.*, 2017; GUO *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2010). Esse processo compreende três etapas principais: sulfatação com ácido sulfúrico concentrado, tratamento térmico e lixiviação com água (GUO *et al.*, 2009; BORRA *et al.*, 2016; KHANLARIAN *et al.*, 2019).

A sulfatação do minério é feita com ácido sulfúrico concentrado à temperatura ambiente e tem como função converter o óxido de ferro (Fe_2O_3) presente no sólido em um composto sulfatado solúvel em água, o sulfato de ferro, conforme a seguinte reação (MAGALHÃES *et al.*, 2016; RIBEIRO *et al.*, 2019):



A amostra sulfatada é submetida a tratamento térmico a temperaturas variando entre 200-700°C. Nesta etapa, os sulfatos com menor estabilidade térmica, como o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ então formado, se decompõem para fornecer seus respectivos óxidos insolúveis em água, liberando SO_3 de acordo com a Equação (3) para assim, transformar a atmosfera em redutora. Os óxidos e hidróxidos dos metais de interesse reagem então com o trióxido de enxofre, transformando-se em sulfetos metálicos. Para a faixa de temperatura mencionada, o trióxido de enxofre reagirá preferencialmente com os óxidos e hidróxidos dos metais de interesse presentes no minério, como o níquel e cobalto, por exemplo, convertendo-os em seus respectivos sulfatos, conforme a Equação (4), que são altamente

solúveis em água (BASTURKCU & ACARKAN, 2016; SWAMY *et al.*, 2000; RIBEIRO *et al.*, 2019; BORRA *et al.*, 2016).



A etapa subsequente é a lixiviação em água, na qual os sulfatos solúveis em água se dissociam, solubilizando os íons metálicos de interesse, deixando os óxidos de ferro no resíduo. Portanto, a concentração de Fe^{3+} no licor de lixiviação será baixa, o que é conveniente para as etapas posteriores de recuperação de níquel e cobalto (RIBEIRO *et al.*, 2019; BORRA *et al.*, 2016; FAN *et al.*, 2020).

Podem-se destacar como principais vantagens do processo de sulfatação subestequiométrica, além da fácil operação, a lixiviação limitada de ferro e alumínio, o que reduz gastos com etapas subsequentes de purificação; a possibilidade de regeneração do ácido consumido e, portanto, baixo consumo de ácido no processo, e menor geração de águas residuais em comparação com a lixiviação direta. As desvantagens consistem na possível geração de gases poluentes e o consumo de energia durante a etapa de tratamento térmico (KHANLARIAN *et al.*, 2019; FAN *et al.*, 2010; BORRA *et al.*, 2016).

GUO *et al.* (2009) estudaram o processo de sulfatação, seguido de tratamento térmico e lixiviação aplicado a minérios lateríticos de níquel da região de Mindanao (Filipinas), para fins de recuperação de níquel e cobalto. Os experimentos foram realizados em escala de laboratório (10 g). O minério laterítico foi umedecido em 20% (p/p) com água e a adição de H_2SO_4 variou entre 10 e 90%. Em seguida, a amostra foi submetida a um pré-tratamento térmico conduzido a 110°C durante 5 h. Na sequência, a etapa do tratamento térmico foi realizada em forno mufla, variando-se o tempo e a temperatura entre $200\text{-}800^\circ\text{C}$. A amostra foi então lixiviada com água a 80°C por 30 min. Os principais parâmetros avaliados foram a quantidade de ácido adicionada, temperatura e tempo do tratamento térmico.

Os resultados obtidos com a variação da temperatura no tratamento térmico mostraram que há uma melhoria significativa na extração de níquel, cobalto e manganês

até a temperatura de 700°C e, posteriormente, as extrações diminuem acentuadamente. Nesta temperatura ocorre a decomposição de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$, e a consequente liberação de óxidos de enxofre, que auxiliam na extração de níquel e cobalto. A diminuição das extrações metálicas acima desta temperatura é atribuída à decomposição parcial dos sulfatos dos metais de interesse. Para os diferentes tempos de tratamento térmico aplicados, os resultados indicaram que as extrações de níquel e cobalto aumentam com o tempo de até 30 min. Tempos superiores a este têm um efeito negativo na extração de níquel e cobalto devido à decomposição dos sulfatos e correspondente formação de óxidos, que são insolúveis em água. As extrações de manganês, magnésio e zinco mostraram-se independentes do tempo de tratamento térmico. Além disso, o tempo de duração do tratamento térmico tem um significativo efeito negativo nas extrações de ferro e alumínio, posto que apenas 4% de Fe e 30% de Al foram lixiviados da amostra após o tempo de 60 min no tratamento térmico. A eficiência da extração de níquel aumenta com um aumento de ácido sulfúrico adicionado até 50% em peso. O manganês mostra um comportamento de extração semelhante ao níquel. As extrações de cobalto e magnésio, que estão presentes em concentração mais baixas no minério, são superiores a 80% e 60%, respectivamente. No entanto, a adição de ácido sulfúrico tem um efeito significativo nas extrações de ferro e alumínio, quanto mais o ácido sulfúrico foi adicionado, mais estes metais se dissolveram durante a lixiviação. A extração de zinco é quase independente da quantidade de H_2SO_4 adicionada, enquanto a extração de cromo encontra-se em torno de 7%. Os autores concluíram que mais de 88% de Ni, 93% de Co e < 4% de Fe foram extraídos quando a sulfatação foi realizada com H_2SO_4 (50% p/p) e o tratamento térmico conduzido à 700°C durante 60 min. Simultaneamente, cerca de 90% de Mn e Cu, 70% de Mg, 45% de Al, 25% de Zn, 4% de Cr e Ca foram extraídos. O pH da solução resultante da lixiviação foi de aproximadamente 2.

Recentemente [RIBEIRO et al. \(2019\)](#) investigaram a eficiência da extração de níquel e cobalto aplicando o processo de sulfatação subestequiométrica a diferentes tipos de minérios limoníticos de níquel brasileiros. A sulfatação foi realizada em escala de laboratório, utilizando 10 g de minério, com a adição de 10% (p/p) de água destilada e ácido sulfúrico a 50% (p/p). A mistura passou por dois tratamentos térmicos em forno mufla: o primeiro com duração de 1 h a 265°C, e o segundo com duração de 20 min a 780°C. Posteriormente, as amostras foram submetidas à lixiviação em água com uma

relação sólido/líquido de 12,5 (p/p) por 30 minutos e temperatura de $80\pm 1^\circ\text{C}$, com velocidade de agitação mecânica de 300 rpm.

Os autores verificaram que a recuperação do níquel se mostrou fortemente dependente do tipo de mineral ao qual o metal se encontra associado; a de cobalto acompanhou o comportamento observado para o níquel. A maior recuperação de níquel (93,0%) e cobalto (91,9%) foi alcançada utilizando-se o minério em que a goethita foi o principal transportador de níquel e o conteúdo de serpentina foi o mais baixo, apesar do menor teor de níquel na amostra original. Segundo os autores, níquel e cobalto podem substituir o ferro na estrutura da goethita, ficando assim cercados por outros íons Fe^{3+} . Desta forma, durante a sulfatação, ocorre a formação de sulfato de ferro preferencialmente, devido ao seu conteúdo muito maior em relação ao níquel e cobalto. Na etapa do tratamento térmico, o sulfato de ferro se decompõe conforme a [Equação \(3\)](#), liberando SO_3 , que fica disponível para a formação de sulfato de níquel e de cobalto, solúveis em meio aquoso. Já a pior recuperação de níquel (76,1%) e cobalto (81,1%) foi obtida com amostra do minério em que a associação do níquel foi predominantemente com minerais de silicato (serpentina) e a fase amorfa. Assim como ocorre com o ferro, os íons Ni^{2+} e Co^{2+} também podem substituir o magnésio na estrutura da lizardita (principal mineral serpentino presente na amostra). O sulfato de magnésio é estável na temperatura utilizada no estudo, portanto, quando há a formação deste durante a sulfatação, na etapa de tratamento térmico este composto não se decompõe e, conseqüentemente não ocorre a liberação de SO_3 para reagir com níquel e cobalto. Além disso, este sulfato em altas concentrações concorre favoravelmente com o níquel pelo SO_3 formado durante o tratamento térmico.

3.3 PRECIPITAÇÃO DE FERRO DE LICORES INDUSTRIAIS

No processamento hidrometalúrgico de minérios, parte do ferro presente no minério é solubilizada e é encaminhada às etapas de purificação subsequentes. A concentração de ferro no licor varia em função da rota de processo empregada e na composição mineralógica do minério. A presença de ferro no licor de processo é prejudicial e sua remoção é de extrema importância. A remoção seletiva do ferro é usada industrialmente para purificar licores sulfúricos de lixiviação de zinco e estende-se a outros licores sulfúricos como o de lixiviação de minério lateríticos de níquel. A escolha

do processo e as condições de operação irão determinar a filtrabilidade, estabilidade, disposição ou potencial de reutilização do produto final formado. As características qualitativas desejáveis do precipitado de ferro são (COHEN *et al.*, 2005; JAVED *et al.*, 2017):

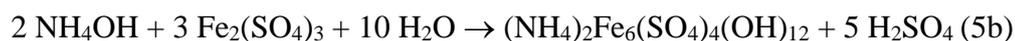
- Boa filtrabilidade e facilidade de remoção do licor retido na torta;
- Menor custo e melhor compatibilidade com o processo produtivo;
- Baixa incorporação de metais valiosos e/ou de interesse; área superficial baixa e baixa capacidade de adsorção;
- Boa cristalinidade e pureza;
- Boa estabilidade ambiental; e,
- Possibilidade de comercialização para outras indústrias.

3.3.1 PROCESSO JAROSITA

Desenvolvido no início da década de 1960 para a precipitação de ferro a partir de soluções de processamento de zinco, o método jarosita é comumente usado no tratamento de soluções sulfúricas. Obteve ampla atenção industrial pois permite a pronta precipitação do ferro a partir de soluções ácidas concentradas, sendo o sólido de fácil filtração em comparação com o hidróxido férrico obtido à baixas temperaturas (JAVED, 2017). A adoção do processo jarosita em plantas de zinco eletrolítico permitiu uma melhoria na recuperação do zinco, com valores entre 96-98% (ISMAEL & CARVALHO, 2003).

Jarosita é um complexo básico de sulfato hidratado de ferro (III), na forma $M_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$, em que M representa um dos seguintes íons: Na^+ , NH_4^+ , H_3O^+ , Li^+ , K^+ , $\frac{1}{2} Pb^{2+}$ (COHEN *et al.*, 2005). As soluções de lixiviação de minério laterítico de níquel possuem tanto Fe^{2+} quanto Fe^{3+} , o que torna necessária a oxidação do ferro antes da formação da jarosita. A oxidação do Fe^{2+} consome ácido (Equação 5a), enquanto a formação da jarosita (Equação 5b) produz ácido, o que se evidencia tratar de fase de ferro estável em meios de elevada acidez. A Equação (5c) representa a neutralização da acidez gerada na Equação (5b) mediante adição de excesso de agente precipitante (SHEN *et al.*, 2013; KAKSONEN *et al.*, 2014).





A maioria das jarositas comerciais são formadas com Na^+ ou NH_4^+ por serem reagentes mais baratos, embora K^+ forme composto mais estável (DUTRIZAC, 2004). A jarosita possui vantagens importantes como estabilidade, boa sedimentação, excelente desempenho de filtragem e solubilidade muito baixa em água (ISMAEL & CARVALHO, 2003; SHEN *et al.*, 2013). De acordo com diferentes autores (BABCAN, 1971; KERSHAW & PICKERING, 1980; DUTRIZAC & JAMBOR, 2000; JAVED, 2017; ROBINSON & ANDERSON, 2014), as condições ideais para a formação de jarosita são temperaturas de 90-100°C, pH 1,5-1,8, agitação rápida e presença de material de semente (jarosita), resultando em uma solução final contendo 1-3 g/L de Fe. A obtenção de níveis mais baixos de ferro no licor sulfúrico é possível, sendo necessário, pois, elevar o pH da solução via adição de precipitante. Maiores níveis de pH, porém, favorecem a coprecipitação de outras espécies metálicas presentes na solução, o que pode comprometer a seletividade da operação.

DUTRIZAC & JAMBOR (2000) publicaram um extenso trabalho sobre os parâmetros mais relevantes na precipitação de jarosita. Segundo os autores, a operação é muito dependente da temperatura, além do pH e do tempo de contato. A partir de uma solução contendo 11,2 g/L de Fe(III), tem-se na Figura 4 que a taxa de precipitação da jarosita de sódio gerada em um período de reação de 24 h aumenta consideravelmente de 70°C para aproximadamente 100°C, estabilizando-se em temperaturas mais altas. Do ponto de vista técnico, observa-se que o gráfico ilustra a importância de operar próximo ao ponto de ebulição da solução para obter a máxima precipitação de ferro. Embora a quantidade de precipitado formado seja extremamente dependente da temperatura, a composição da jarosita obtida pouco depende da temperatura, conforme revelado pelo conteúdo praticamente invariável de sódio nos precipitados mostrados na Figura 4.

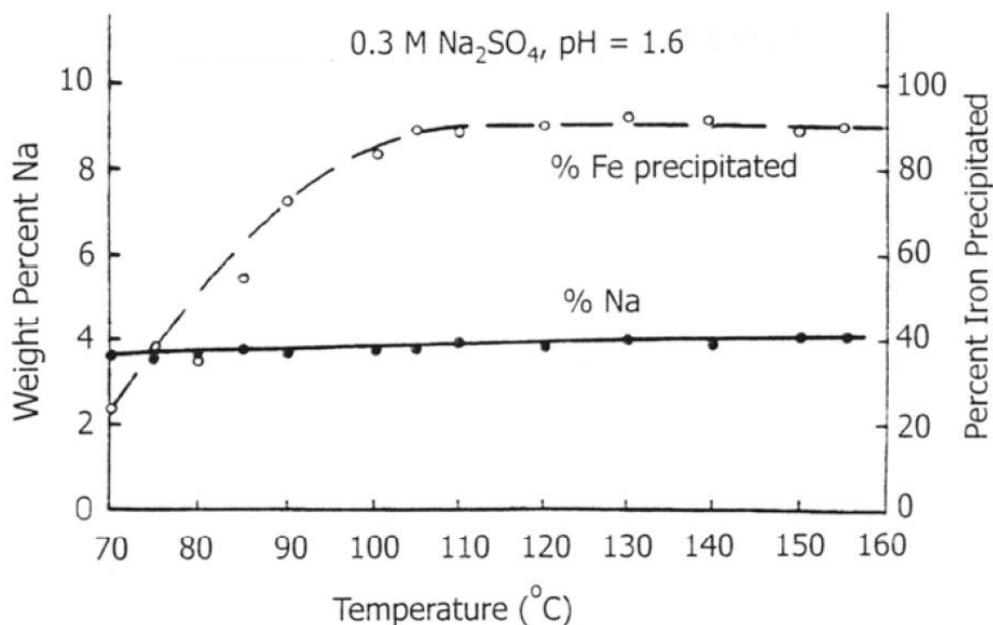


Figura 4: Precipitação de ferro e teor de sódio na jarosita formada, em função da temperatura ($t = 24$ h, $[\text{Fe(III)}] = 11,2$ g/L, $\text{pH}_{\text{final}} = 1,6$) (DUTRIZAC & JAMBOR, 2000).

Em estudo mais recente, SHEN *et al.* (2013) estudaram a remoção de ferro ($[\text{Fe(III)}] = 19,36$ g/L) na forma de jarosita de amônio a partir de uma solução de digestão de clínquer contendo 1,49 g/L de níquel, além de 30,7 g/L de magnésio e 4,25 g/L de alumínio, utilizando bicarbonato de amônio como agente precipitante. De maneira geral, os autores verificaram um aumento na taxa de remoção de Fe^{3+} para todos os parâmetros operacionais estudados (temperatura, pH, tempo e concentração inicial de ferro), porém a temperatura também foi o parâmetro de efeito mais proeminente mesmo na presença de outros metais em solução, tal como observado por DUTRIZAC & JAMBOR (2000) em estudo com licor contendo apenas Fe(III). Conforme mostrado na Figura 5a, observa-se que quanto maior a temperatura, maior a taxa de remoção de Fe^{3+} , que passou de 23,9% a 70°C para 98,3% a 95°C, tendendo a estabilizar a partir de então. No nível superior de temperatura, a operação alcançou uma concentração residual de Fe^{3+} na solução de 0,3 g/L em $\text{pH}_{\text{final}} = 2,5$ e uma de perda de níquel inferior a 0,6%. Estes resultados são extremamente relevantes para o presente trabalho, uma vez que ambos os estudos (DUTRIZAC & JAMBOR, 2000; SHEN *et al.*, 2013) apresentam concordância quanto ao intervalo de temperatura aplicado na operação de precipitação de ferro. O pH, por sua vez, apresentou intensidade comparativamente menor que a temperatura na precipitação

de ferro, como se observa na [Figura 5b](#) para $T = 95^{\circ}\text{C}$, porém o efeito combinado entre estes parâmetros é de extrema relevância sob os seguintes aspectos da operação: definição da(s) fase(s) mineral(is) do(s) precipitado(s) de ferro formado(s), e perda(s) de metal(is) de interesse ou seletividade.

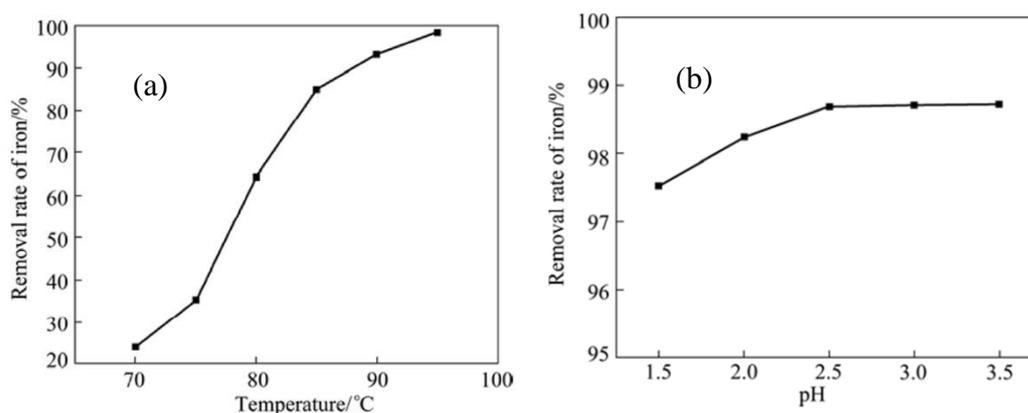


Figure 5: Efeito de temperatura (a) e pH (b) na precipitação de ferro como jarosita de amônio a partir de licor de lixiviação multicomponente ($t = 4$ h, $[\text{Fe(III)}] = 19,36$ g/L) (SHEN *et al.*, 2013).

Com relação ao primeiro aspecto, a relação entre a formação de jarosita com a temperatura e o pH do meio aquoso foi estudada por [BABKAN \(1971\)](#), como mostrado na [Figura 6](#), na qual a área destacada com sombra é a região de formação da jarosita. Observa-se que quanto menor o valor do pH, maior será a temperatura necessária para a obtenção de jarosita. O pH da solução desempenha um papel importante tanto na estabilidade do precipitado de jarosita formado quanto na sua taxa de precipitação. Como o aumento das concentrações de ácido retarda a taxa da precipitação de jarosita, tem-se que sua taxa de precipitação aumenta com o aumento do pH, o que favorece ainda a formação de outros compostos de Fe(III) além da jarosita, como é o caso de Fe(OH)_3 (de aspecto gelatinoso e de difícil filtração) em baixos níveis de temperatura, bem como goethita (FeOOH) e hematita (Fe_2O_3) em níveis de temperatura mais elevados, respectivamente ([BABKAN, 1971](#); [DUTRIZAC & JAMBOR, 2000](#); [SHEN *et al.*, 2013](#)). Tem-se, daí, que para haver a precipitação de uma única fase mineral de ferro é necessário que se faça um rigoroso controle da temperatura e do pH da operação. No entanto, quando se utiliza licores industriais multicomponentes, precipitar uma única fase de ferro é uma

tarefa difícil, uma vez que tanto alumínio, níquel e cobalto podem substituí-lo na estrutura do precipitado formado.

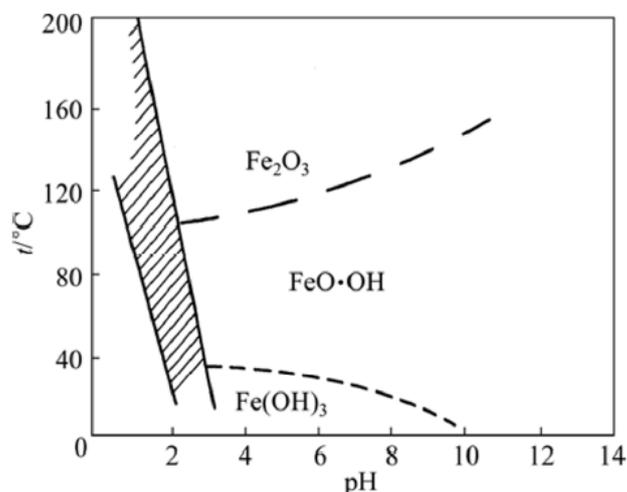


Figura 6: Regiões de estabilidade para a formação de jarosita e outras fases de ferro (III) (hematita, goethita e hidróxido) em função de temperatura e pH (BABKAN, 1971).

E com relação ao segundo aspecto, WANG *et al.* (2018) comentam que a adsorção de impurezas ou outras espécies metálicas presentes no meio aquoso pode ser controlada por redução da área superficial específica do precipitado via crescimento de partículas grandes e lisas, e controle da cristalinidade, ambos alcançados mantendo-se a taxa de supersaturação baixa, por exemplo, via controle de pH. Logo, o pH exerce papel fundamental na seletividade do processo. Outras estratégias também podem inibir a coprecipitação, como (1) supressão da agregação, embora isso possa afetar a separação sólido-líquido, (2) controle de pH para alterar o caráter das espécies adsorvidas, (3) complexação de cátions de impureza, (4) uso de surfactantes iônicos que competem por sites de adsorção e (5) empregando reciclagem de sementes. Ainda de acordo com WANG *et al.* (2018), trabalhar em uma faixa de temperatura alta favorecerá: a desidratação do precipitado, aumentando sua estabilidade; a taxa de cristalização, aumentando assim a substituição/incorporação de impurezas no precipitado; e a taxa de absorção de impurezas na superfície do precipitado. Portanto, o controle combinado da temperatura e do pH constitui a chave para o sucesso da operação quando se pretende maximizar a precipitação de ferro com mínimas perdas de metais de interesse.

3.3.2 PROCESSO GOETHITA/PARA-GOETHITA

A goethita é provavelmente a forma mais abundante de óxido de ferro no solo, ocorrendo em quase todos os tipos de solo e regiões climáticas. A estabilidade relativa da goethita, sob condições úmidas em condições naturais de intemperismo é uma das razões pelas quais é mais aceitável, em termos de requisitos ambientais, para a maioria dos empreendimentos da indústria do zinco. Verificou-se também que o alumínio na estrutura da goethita aumenta ainda mais a sua estabilidade (abundância de goethita substituída por Al na natureza) sob condições naturais de intempérie (FRANZ, 1978).

A precipitação de goethita requer baixa concentração inicial de ferro, normalmente abaixo de 2 g/L Fe(III). Como a maioria das soluções de processamento contém maiores concentrações de ferro (5 a 50 g/L de Fe(III), no geral), para aproveitar a goethita, a concentração de ferro férrico deve ser reduzida aos níveis desejados (JAVED, 2017). Isto pode ser conseguido reduzindo o íon férrico ao estado ferroso ou adicionando a solução férrica concentrada ao recipiente de precipitação à mesma taxa de precipitação de goethita. A precipitação lenta leva à obtenção de um precipitado cristalizado, enquanto taxas mais altas de precipitação levam à formação de akagenita (β -FeOOH). A formação deste último composto não é desejável porque a filtração torna-se mais difícil (COHEN *et al.*, 2005).

A reação de precipitação da goethita é representada pela Equação (6). Esta reação deve ocorrer a 80-90°C e pH 2-3, sendo necessário neutralizar o ácido formado durante a precipitação de goethita.



Uma vantagem da precipitação do ferro como goethita ao invés de jarosita é o menor volume do resíduo formado. Segundo a *Union Miniere*, a goethita oferece algumas possibilidades de tratamento posterior, como inertização e solidificação ou fundição e fumagem de escória. Em ambos os casos, obtém-se um material inerte que poderia ser utilizado na indústria da construção civil (ISMAEL & CARVALHO, 2003). A principal desvantagem do processo de goethita é a perda de metais valiosos durante o processo de precipitação (ÇETINTAŞ & DENIZ BINGÖL, 2017).

A goethita é comercialmente precipitada a partir de soluções ricas em zinco por meio do processo VM (*Vieille Montagne*) (Patente N°. 724,214, 1972). Neste processo, o íon ferro férrico presente na solução é reduzido ao estado ferroso pela adição de concentrado de ZnS, antes da etapa de pré-neutralização. Após filtração, a solução é transferida para a etapa de precipitação de goethita em que um agente precipitante (por exemplo, CaO – cal virgem, CaCO₃ – carbonato de cálcio, ou Ca(OH)₂ – cal hidratada ou leite de cal) é adicionado para controlar o pH a aproximadamente 2,5 (o pH pode variar entre 2 e 3). A temperatura da reação deve ser mantida entre 80-90°C. A goethita é precipitada e subseqüentemente separada da solução por filtração. Comumente, os resíduos são lavados para reduzir o nível de impurezas. No entanto, esta lavagem não é suficientemente eficiente (DAVE & SCOTT, 1975; AGATZINI *et al.*, 1986).

CHANG *et al.* (2010) estudaram a remoção de ferro via precipitação de goethita (processo VM) a partir do licor de lixiviação de minérios lateríticos ([Fe] = 14 g/L, [Ni] = 0,63 g/L) usando ar como agente de oxidação, como mostrado na Figura 7. Não foi realizada a pré-redução do ferro férrico, uma vez que o ferro solúvel no licor de lixiviação era principalmente íon ferroso. Verificou-se que o pH teve influência notável sobre a perda de níquel durante a precipitação de goethita. Ao controlar cuidadosamente o pH abaixo de 2,5, a perda de níquel foi restrita a menos de 5%. As tentativas de recuperar o níquel perdido para o resíduo de goethita através de lavagem ácida não tiveram sucesso, sugerindo a retenção de níquel na estrutura da goethita. A concentração de ferro no licor final foi reduzida para abaixo de 1,0 g/L. O aumento no valor do pH eleva a taxa de oxidação do íon ferroso, mas resulta em maior perda de níquel para o resíduo. Na faixa de pH entre 2,5 a 3,0, a taxa de oxidação do íon ferroso foi de 53,8 mg/(L.min) e a perda de níquel de 4,1%. Os autores concluíram haver coprecipitação do níquel com o ferro, sendo que este não pôde ser recuperado por lavagem do precipitado com solução ácida diluída, constituindo perda no processo, uma vez que nenhuma alternativa de reciclo ou ressolubilização do precipitado é apresentada no estudo como possível solução para recuperação do níquel.

Outro processo patenteado para a remoção de ferro através da formação de goethita é o processo EZ (Zinco Eletrolítico, do inglês *Electrolytic Zinc*) (Patente N°. 424.095, 1970). É necessário reduzir todo ferro ao estado ferroso de modo que a concentração de íon ferro férrico mantenha-se abaixo de 2 g/L durante a precipitação, que

pode ser realizado adicionando-se o PLS concentrado no reator à mesma taxa de precipitação da goethita, como mostrado na [Figura 8](#).

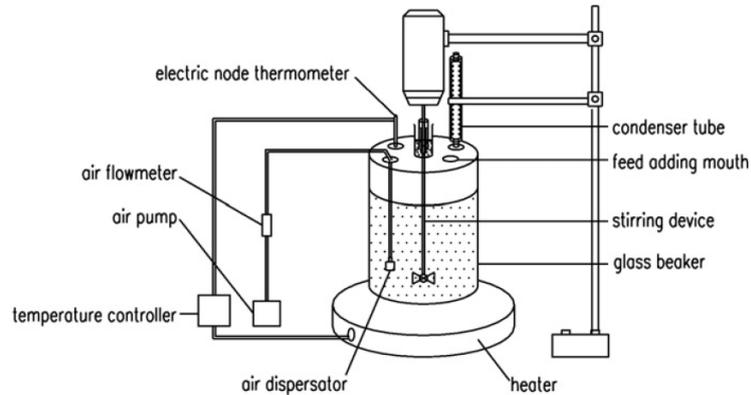


Figura 7: Aparato experimental de precipitação de ferro pelo método goethita utilizando-se o processo VM ([CHANG *et al.*, 2010](#)).

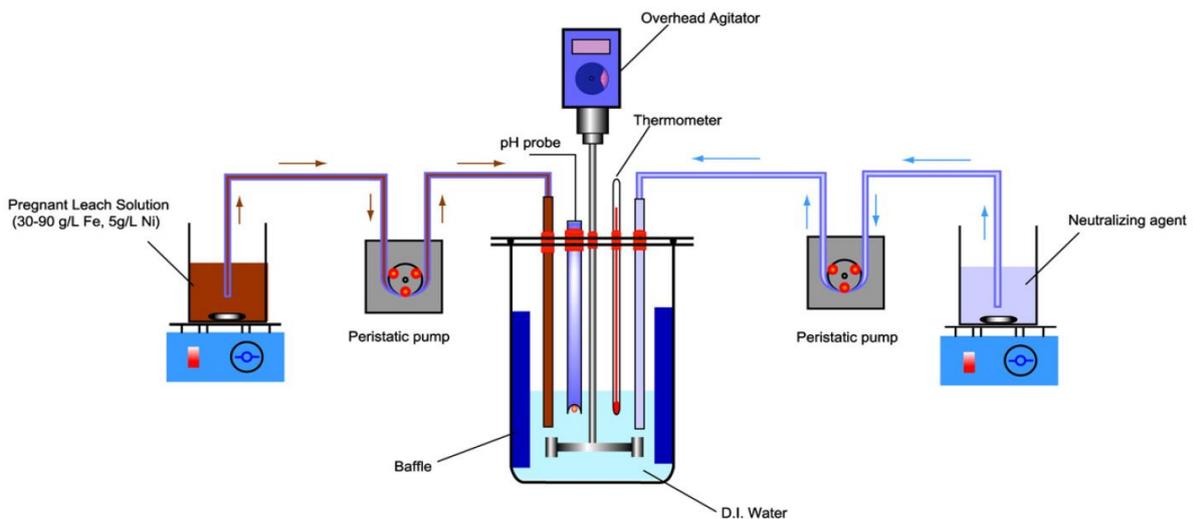


Figura 8: Diagrama esquemático do processo goethita EZ ([WANG *et al.*, 2011](#)).

O processo EZ resultou no desenvolvimento do processo para-goethita de remoção de ferro, no qual se inclui o processo Zincor. No processo para-goethita é descrita uma rota de precipitação da goethita, provavelmente por que [GORDON & PICKERING \(1975\)](#) classificaram o processo EZ como um processo de goethita, porém tal fase mineral não foi obtida. De fato, estes e outros autores ([MEYER *et al.* 1996](#); [McCRISTAL *et al.*, 1998](#)) declararam que a natureza exata das fases do resíduo não pode

ser determinada, pois o processo forma um precipitado de ferro amorfo. No entanto, as fases são consideradas goethita com estrutura cristalina ruim. No Zincor, por exemplo, [VAN NIEKERK & BEGLEY \(1991\)](#) sugeriram que a fase de ferro que se forma no processo tem a fórmula geral $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Assim, tem-se que o processo não produz apenas goethita, embora a termodinâmica indique que deveria ser o caso. Estes mesmos autores propuseram ainda que o ferro é removido conforme a seguinte [Equação \(7\)](#):



O processo para-goethita foi iniciado na refinaria Zinifex, em Hobart, Austrália. A *Enirisorse Porto Vesme Plant* ([PATRIZI et al., 1985](#)) (processo pode ter sido alterado enquanto isso) e a refinaria Pasminco também em Hobart usam o processo para-goethita patentado pela Companhia de Zinco Eletrolítico da Australásia ([Patente N°. 424.095, 1970](#)).

Sobre as possíveis fases minerais formadas no processo para-goethita, [DAVEY & SCOTT \(1975\)](#) mostraram que os chamados precipitados de goethita podem consistir em goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$), lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), bem como fases pouco cristalinas. [DUTRIZAC \(1987\)](#) constatou que os precipitados finais continham alguns sulfatos de ferro básicos mal definidos, em vez dos precipitados de goethita convencionais, que mais tarde foram identificados como ferrihidrita e/ou schwertmannita ([CLAASSEN et al., 2002](#); [LOAN et al., 2002](#)). A identificação de ferrihidrita e schwertmannita é complicada, pois ocorre em pequenas partículas com tamanho próximo ou abaixo de 10 nm ([MURAD & ROJÍK, 2003](#)). Sua natureza pouco cristalina ou desordenada significa que algumas vezes essas fases são chamadas de amorfas; ao contrário, existe um baixo grau de cristalinidade que pode ser detectado por DRX ([JAMBOR & DUTRIZAC, 1998](#); [SCHWERTMANN & CARLSON, 2005](#)). [CLAASSEN \(2006\)](#) propôs que a schwertmannita nada mais é do que ferrihidrita com altos valores de sulfato. De fato, a schwertmannita é distinguida da ferrihidrita por uma estrutura de túnel semelhante à da akaganeita, que é formada no sistema de cloretos ([CORNELL & SCHWERTMANN, 2003](#)). Ferrihidrita e schwertmannita são termodinamicamente instáveis e propõem-se como precursores do crescimento de óxidos de ferro mais cristalinos, como goethita e hematita ([BIGHAM et al., 1996](#); [POLLARD et al., 1992](#)). O aumento da temperatura favorece a transformação

em direção a goethita e/ou hematita mais estáveis (JOLIVET *et al.*, 2004; SCHWERTMANN *et al.*, 1999).

BASTURKCU & ACARKAN (2017) estudaram a precipitação de ferro pelo método para-goethita com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como agente precipitante utilizando-se um PLS obtido a partir de lixiviação atmosférica de minério laterítico de níquel, contendo 2,62 g/L de Ni, 54,28 g/L de Fe e 0,14 g/L de Co, em pH 3 e temperatura de 90°C por 1 h. O difratograma DRX do precipitado obtido é mostrado na Figura 9. As fases identificadas foram bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) e gesso. Entretanto, ao repetir o ensaio com os mesmos parâmetros operacionais, porém à temperatura ambiente, identificou-se a presença de ferrihidrita como uma das fases, além de bassanita. Os autores concluíram que à medida que a temperatura aumentou, mais fases amorfas foram observadas, e também, ocorreu a maior formação de gesso em detrimento da bassanita. Portanto, mesmo com uma concentração de ferro no licor relativamente alta, quanto a precipitação ocorreu a temperatura de 90°C, a análise do DRX identificou apenas sulfato de cálcio hidratado, sem a presença de fases de ferro.

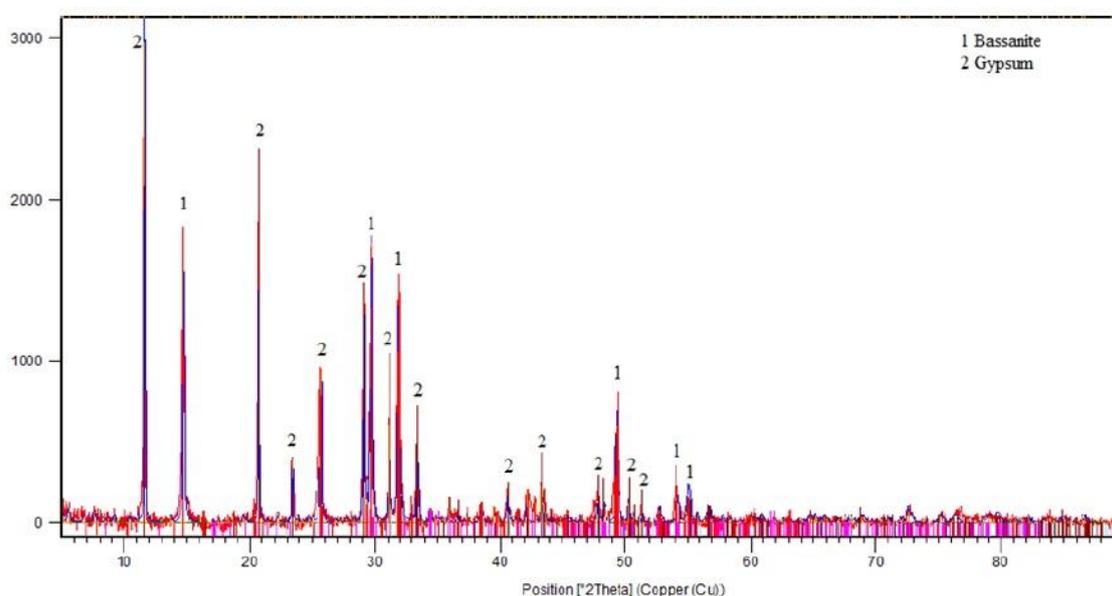


Figura 9: Difratograma DRX do precipitado obtido após precipitação de ferro com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 90°C, pH 3 e 1 h de reação (BASTURKCU & ACARKAN, 2017).

E, da mesma forma que no processo jarosita, o efeito combinado temperatura x pH também é importante na seletividade do processo goethita/para-goethita. [WANG *et al.* \(2011\)](#) avaliaram a perda de níquel em função da temperatura e pH a partir de soluções sulfúricas sintéticas contendo diferentes razões Fe/Ni (30-90 g/L de Fe e 5 g/L de Ni) utilizando-se CaCO₃ ou MgO como agente precipitante. A coprecipitação de níquel com ferro deveria ser irrelevante, pois a diferença nas solubilidades dos dois hidróxidos metálicos é significativa ($K_{PS} = 5,5 \times 10^{-16}$ para Ni(OH)₂ e $2,8 \times 10^{-39}$ para Fe(OH)₃ a 25°C, segundo [VOGEL, 1989](#)), porém não é o que ocorre quando se analisam os resultados obtidos neste estudo e mostrados na [Figura 10](#). A perda de níquel pode ser minimizada para menos de 1%, ajustando o pH para 2. Nesse valor de pH, no entanto, o aumento na temperatura de 25 a 85°C resultou em maior perda de níquel, por exemplo, de 0,42% a 1,06 % para uma relação Fe/Ni = 18. Verificou-se ainda que uma relação Fe/Ni mais alta também favorece uma maior perda de níquel. Comportamento semelhante foi observado por [DAVEY & SCOTT \(1975\)](#), que investigaram o efeito da temperatura na perda de zinco e concluíram que o aumento da temperatura resultou em um aumento de íons bivalentes incorporados no precipitado de ferro. Com isso, podemos dizer que o aumento da razão Fe/Ni proporcionará um aumento das perdas de níquel, e que a elevação da temperatura, favorece a incorporação de íons como Ni²⁺ e Co²⁺ no precipitado de ferro formado.

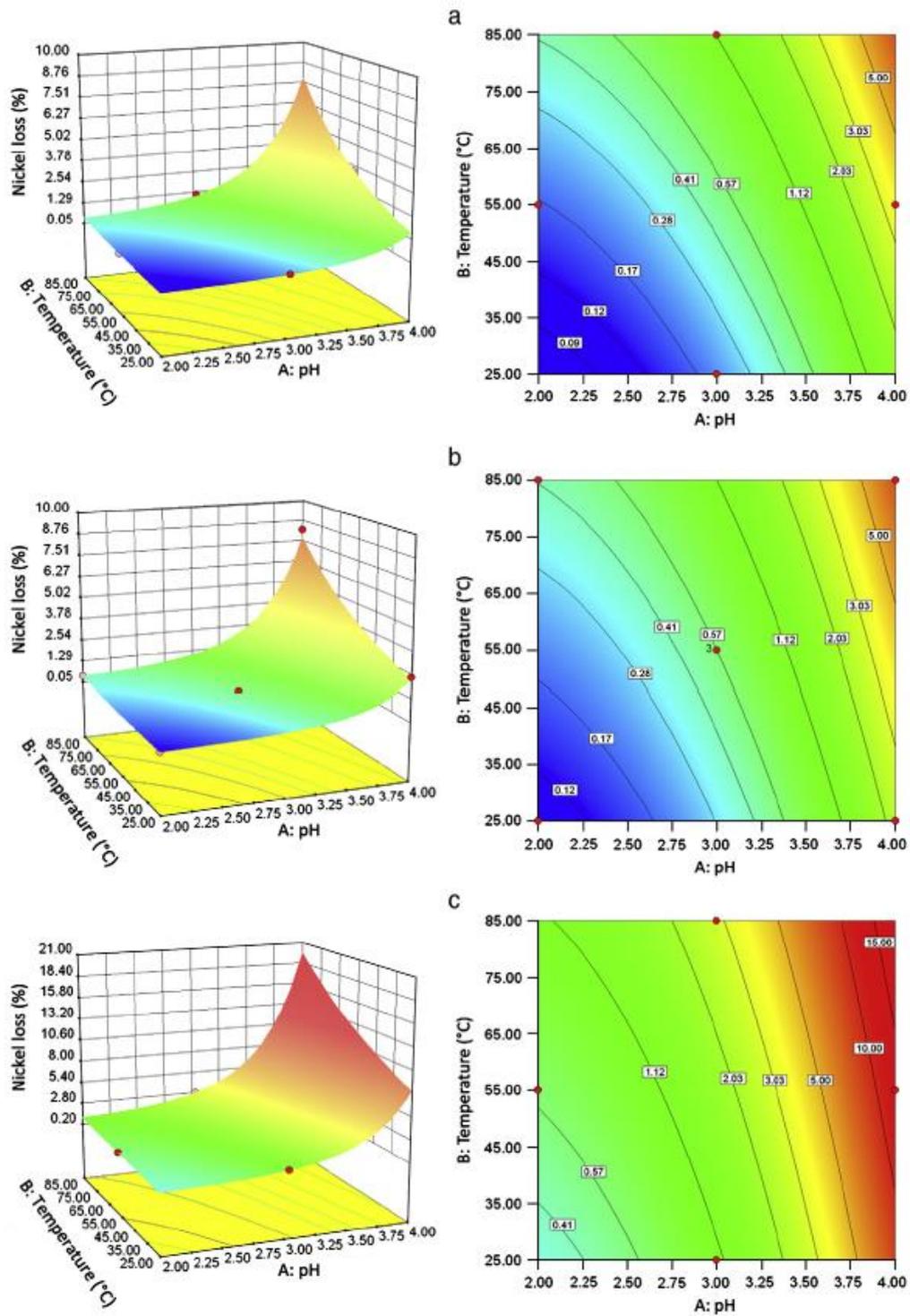
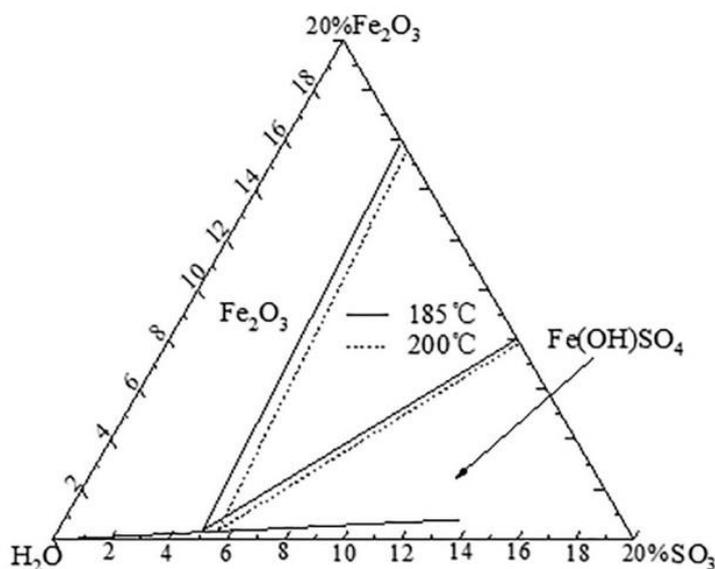


Figura 10: Interação entre temperatura e pH na perda de níquel em diferentes razões Fe/Ni no processo goethita/para-goethita: (a) Fe/Ni = 6, (b) Fe/Ni = 12, e (c) Fe/Ni = 18 (WANG *et al.*, 2011).

3.3.3 PROCESSO HEMATITA

A hematita precipitada a partir de soluções contendo ferro na indústria de zinco refere-se ao polimorfo α - Fe_2O_3 , também encontrado na natureza. Para precipitar ferro na forma de hematita, os parâmetros operacionais do processo devem ser controlados, para que a operação resida dentro da região de estabilidade da fase almejada. De acordo com o diagrama de fases de equilíbrio do sistema Fe_2O_3 - SO_3 - H_2O apresentado na [Figura 11](#), a hematita é estável a 200°C em soluções altamente ácidas (equivalente a $59,6 \text{ g/L}$ de H_2SO_4), sendo que a região de estabilidade da hematita aumenta com o aumento da temperatura ([DENG *et al.*, 2020](#); [LI *et al.*, 2019](#)).

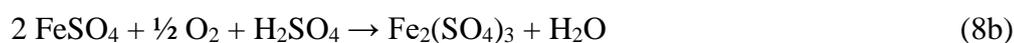


[Figura 11](#): Diagrama de fases de equilíbrio do sistema Fe_2O_3 - SO_3 - H_2O a 185 e 200°C ([LI *et al.*, 2019](#)).

A precipitação de hematita a temperaturas elevadas consiste em duas etapas: (i) oxidação de íons ferrosos a férricos pelo oxigênio gasoso, e (ii) hidrólise dos íons férricos. A oxidação do sulfato ferroso ocorre a uma pressão parcial de oxigênio de 150 - 500 kPa de acordo com a [Equação \(8a\)](#) ([CHENG & DEMOPOULOS, 2004](#); [RUIZ *et al.*, 2007](#)):



A reação de oxidrólise é a soma das duas etapas (i) e (ii), indicadas pelas [Equações \(8b\)](#) e [\(8c\)](#), respectivamente.



Em alternativa à [Equação \(8c\)](#), a hidrólise do sulfato férrico pode levar à formação de sulfato férrico básico [\(8d\)](#), que é um produto final indesejável, pois gera precipitados contendo quantidades excessivas de fases de ferro metaestáveis e alto teor de enxofre, o que diminui a potencial comercialização dos precipitados de hematita.



Nas reações de hidrólise do sulfato férrico, a hidrônio jarosita precipita preferencialmente a temperaturas de até 150°C, acima das quais a formação de sulfato férrico básico é favorecida. Esses compostos podem ser convertidos a hematita com o aumento da temperatura e/ou do tempo de reação na seguinte ordem ([LI et al. 2019](#)):



Os experimentos conduzidos por [DENG et al. \(2020\)](#) utilizando o processo hematita mostraram que, durante a precipitação de ferro a partir de uma solução aquosa de plantas hidrometalúrgicas de zinco (contendo 32 g/L de Fe(II) e 100 g/L de Zn), o pH das amostras diminuiu de 2,5 para 1,62 à medida que a temperatura subiu de 130°C para 200°C. A precipitação seguiu as seguintes etapas: cristalização, redissolução, oxidação e precipitação de sulfato ferroso. A redissolução dos cristais de sulfato ferroso mostrou-se dependente das concentrações de ácido livre e sulfato de zinco, além da rápida oxidrólise dos íons ferrosos. Esta redissolução, ocorrendo de forma lenta, ajuda a manter um ambiente de baixa supersaturação, proporcionando assim a produção de hematita de alta qualidade. As análises de DRX detectaram a hematita como fase principal, porém, com alguns traços de jarosita e goethita à medida que a temperatura aumentou de 170°C para 190°C; resultado este que reforça a dificuldade de precipitar ferro em uma única fase mineral.

A rota de precipitação que forma hematita pura ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) apresenta vantagens para a remoção de ferro devido à estabilidade, densidade e relativa pureza do precipitado formado. Essas características possibilitam a utilização deste precipitado pelo mercado, por exemplo, como pigmento e composição de cimento, o que contribui para solucionar o problema do passivo ambiental gerado pela precipitação de ferro. Ainda, o elevado teor de ferro do produto formado facilita sua disposição ou reuso pelo setor industrial (RIVEROS & DUTRIZAC, 1997; LI *et al.*, 2019). Segundo MONHEMIUS (2016), uma refinaria de zinco típica que produz 150 mil toneladas de zinco por ano deve dispor de cerca de 75 mil toneladas de jarosita por ano; caso usasse um dos outros dois processos, a mesma refinaria produziria cerca de 50 mil toneladas de goethita ou 30 mil toneladas de hematita, anualmente.

Porém, a exigência desse processo de operar em elevadas temperaturas requer a necessidades de altos investimentos (aquisição de autoclaves, por exemplo), e custos operacionais (controle da corrosão, por exemplo), sendo estas as suas principais desvantagens. Apesar do uso da hematita formada, esses custos devem ser confrontados com os problemas e custos associados à disposição dos precipitados de jarosita e goethita, ao se escolher a rota de precipitação do ferro a ser utilizada. Além disso, é importante ressaltar que a hematita produzida utilizando a precipitação não apresenta qualidade suficiente para sua utilização na indústria de aço, pois hematita pura pode ser produzida somente se for precipitada a partir de uma solução pura de ferro. Tal condição pode ser obtida industrialmente somente utilizando-se a técnica de extração por solventes (ISMAEL & CARVALHO, 2003).

Existe uma planta operacional de zinco, situada em Iijima perto de Akita no Japão, da empresa *Akita Zinc Co. Ltda*, em operação desde 1973 (TSUNODA *et al.*, 1973) que, de acordo com YAMADA *et al.* (2013), é a única empresa no mundo que utiliza o processo hematita para remoção de ferro em escala industrial. Melhorias foram implementadas na planta a partir de 1994, dentre as quais, modificações no processo hematita para recuperar metais raros, como índio e gálio, a partir do precipitado gerado. No entanto ainda é um desafio purificar totalmente o óxido de ferro precipitado devido à presença de arsênio. Apesar disso, embora comparativamente favorável do ponto de vista ambiental que os processos jarosita e goethita, o custo do processo hematita é de fato um impeditivo à sua aplicação industrial.

3.3.4 COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE PRECIPITAÇÃO DE FERRO

A escolha do processo de remoção de ferro deve considerar diversos fatores: custo de operação, perdas do metal de interesse, considerações ambientais, dentre outros. Uma comparação entre os diferentes processos de precipitação química para remoção de ferro é mostrada na [Tabela 7](#).

O processo da precipitação da jarosita é o mais comumente utilizado industrialmente em meios contendo sulfato, pois precipita prontamente o ferro a partir de soluções ácidas concentradas e o produto é facilmente filtrado em comparação com outros processos. A jarosita possui vantagens interessantes como estabilidade, boa sedimentação, excelente desempenho de filtração e sua solubilidade em água é muito baixa.

A precipitação de goethita requer baixa concentração inicial de ferro, normalmente abaixo de 2 g/L Fe(III). Altas taxas de precipitação levam à formação de akagenita (β -FeOOH), composto não desejável porque a filtração torna-se mais lenta. Uma vantagem da precipitação do ferro como goethita é o menor volume de resíduos.

O processo hematita ocorre sob atmosfera oxidante ($p_{O_2} > 5$ bar) e a altas temperaturas ($T > 185^\circ\text{C}$), o que ocasiona altos investimentos e custos operacionais, sendo esta a sua desvantagem principal. A vantagem deste processo é o elevado teor de ferro do produto formado, facilitando sua disposição ou reutilização.

Já o processo Zinco (para-goethita) apresenta dificuldades associadas à caracterização de resíduos da precipitação de ferro, além de apresentar perdas de zinco por utilizar o ZnO como agente neutralizante e controle rigoroso do pH ao longo do processo. Porém, opera em uma faixa de temperatura fácil de trabalhar e produz um licor tratado contendo $< 0,3$ g/L de Fe(III).

Tabela 7: Comparação entre os diferentes processos de remoção de ferro (Adaptado de [GORDON & PICKERING, 1975](#); [CLAASSEN, 2017](#)).

	Goethita	Zincor	Jarosita	Hematita
pH	2,0-3,5	3,0-3,2	1,5	Até 2% H ₂ SO ₄
Temperatura (°C)	70-90	50-60	90-100	~ 200
Adição de cation	0	ZnO	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺	0
Composto formado	α, β FeOOH Fe ₂ O ₃	FeOOH; Fe(OH) ₃ ; dentre outros	RFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Fe ₂ O ₃
Impurezas catiônicas	Médio	Médio	Baixo	Baixo
Impurezas aniônicas	Médio	Médio	Alto	Médio
Filtrabilidade	Bom	Bom	Muito bom	Muito bom
Ferro residual (g/L)	< 0,05	0,3	1-5	3
CAPEX	Médio	Baixo	Médio	Alto
OPEX	Médio	Baixo	Médio	Alto

Nas atuais aplicações industriais, as estratégias para a remoção de ferro através dos métodos citados anteriormente podem variar consideravelmente dependendo do nível de concentração deste elemento no licor, conforme verificado em alguns trabalhos recentes já mencionados cujas melhores condições operacionais estão resumidas na [Tabela 8](#). Observa-se que para concentrações iniciais de Fe acima de 20 g/L, geralmente é feita a diluição do licor, e que os resultados tanto para soluções sintéticas quanto para soluções de lixiviação de minério laterítico de Ni são semelhantes. Diferentes agentes precipitantes foram testados, variando entre óxidos, hidróxidos e carbonatos. Todos produziram precipitados com características desejáveis, como boa sedimentação e filtração, com exceção do NaOH de acordo com [ZHU *et al.* \(2010\)](#) e [KÖSE & TOPKAYA \(2011\)](#) (vide tópico 3.3.4). Observa-se também que os processos realizados em temperatura acima de 80°C apresentam remoções de Fe superiores a 95%, e que o pH é o parâmetro operacional que deve ser controlado tanto para promover a maior remoção de Fe como para evitar as perdas de Ni e outros metais de interesse.

Tabela 8: Precipitação de ferro de licores sulfúricos contendo níquel em condições variadas.

Licor			Principais variáveis operacionais				Eficiência da precipitação	Observações	Referências
[Fe] _{total} (mg/L)	[Ni] (mg/L)	Outras espécies (mg/L)	Agente precipitante	pH	T (°C)	Tempo (min)			
30000	5000	Al, Cr	CaCO ₃	3,0	55 (estágio 1) + 85 (estágio 2)	150 (estágio 1) + 60 (estágio 2)	Fe 95%, Ni < 1%	Solução sintética; 2 estágios; Diluição da solução 1:1	WANG <i>et al.</i> (2018)
54280	2620	Co (140)	Ca(OH) ₂	3,0	80	60	Fe 99%, Ni 1,2%, Co 1,5%	Diluição da solução 1:1	BASTURKCU & ACARKAN (2015)
19360	1490	Al, Mg	NH ₄ HCO ₃	2,5	95	210	Fe 98,5%, Ni < 0,6%	Adição H ₂ O ₂	SHEN <i>et al.</i> (2013)
14000	630	Não mencionado	MgCO ₃	2,5-3,0	95	550	Fe 96,8%, Ni 4,12%	Ar como agente precipitante	CHANG <i>et al.</i> (2010)
				3,0-4,0	95	260	Fe 97,5%, Ni 15,9%		
				7,0-8,0	95	245	Fe 97,4%, Ni 61,6%		
21.7	4792	Co (233) Al, Cu, Zn, Mn, Mg, Ca	MgO	5,2	40	Não mencionado	Fe 84,6%, Ni 0,5%, Co 0,5%	Solução sintética	ZHU <i>et al.</i> (2010)
			NaOH	5,5	40	Não mencionado	Fe ~ 100%, Ni 0,6%, Co 0,3%		

3.3.5 ASPECTOS ADICIONAIS

Há duas questões importantes aos processos de remoção de ferro por precipitação química que precisam ser considerados: (1) A operação deve ser contínua, apesar das velocidades de nucleação e cristalização das fases precipitadas de ferro serem distintas, (2) A operação deve ser seletiva ao ferro frente ao cobalto e níquel.

Plantas industriais de processamento de minérios, em sua maioria, são projetadas para operar de maneira contínua e, para isso, devem ter suas vazões calculadas de acordo com o balanço de massa, mesmo que elas não operem em sua capacidade nominal total. Em um processo contínuo de precipitação química de ferro, como o método Zincor (vide [Figura 12](#)), por exemplo, utilizam-se tanques em série. Os tanques funcionam de modo que a remoção de ferro seja conduzida em regime permanente, apesar da diferença nas velocidades de nucleação e de cristalização das fases de precipitado de ferro. Assim, no primeiro tanque, no qual ocorre a formação do precipitado, são adicionados o licor PLS a tratar contendo ferro e o agente precipitante. A agitação promove a aproximação e o choque entre as moléculas presentes, dando início a nucleação primária das moléculas do precipitado de ferro. Segundo [CLAASSEN \(2002\)](#), a adição lenta de reagentes à solução quente irá, normalmente, favorecer o crescimento dos núcleos lá existentes. Nos tanques seguintes ocorre, principalmente, o crescimento dos cristais, cuja velocidade é menor que a de nucleação. No segundo tanque, solução de ferro quente também é adicionada para manter o pH em aproximadamente 2,7. Neste ocorre a cristalização, proporcionando a aproximação dos núcleos formados e dando origem aos cristais, que serão novos núcleos (nucleação secundária). Os tanques três e quatro são essenciais para que ocorram o choque e o agrupamento desses novos núcleos em estruturas organizadas, e assim aumentar a quantidade de ferro removido da solução. Visto isso, o tempo de residência é um fator relevante para a eficiência do processo, pois se trata do período de permanência das moléculas no interior do circuito, considerando os parâmetros de vazão constante e volume nos tanques, necessário para que ocorra a nucleação/cristalização e crescimento do precipitado de ferro.

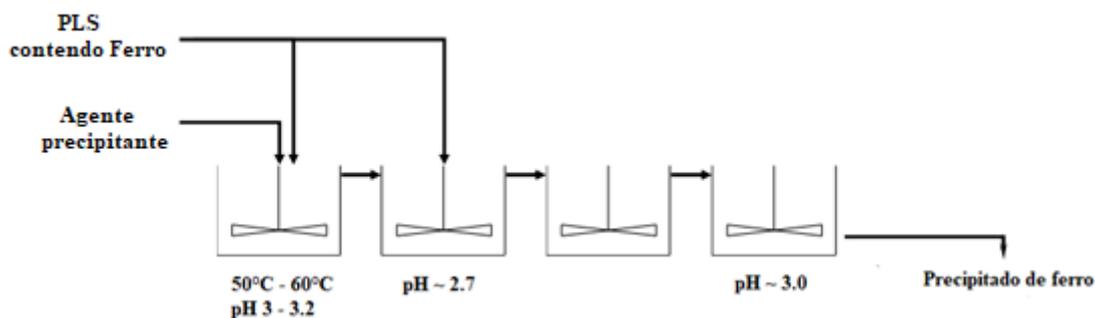


Figura 12: Esquema simplificado da precipitação de ferro no processo Zincor.

Além do tempo de residência, outros parâmetros também afetam o crescimento dos cristais dos precipitados de ferro. LIU & ZHANG (2019) mediram recentemente o efeito dos seguintes parâmetros no crescimento de jarosita de amônio a partir de solução sintética na temperatura de 95°C: agitação, tempo de residência, concentração inicial de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e pH. De acordo com os autores, a velocidade de agitação tem um efeito significativo, principalmente quando esta é inferior a 300 rpm e superior a 600 rpm. A partir das curvas de distribuição de tamanho de partícula mostradas na Figura 13(a), observa-se que o tamanho médio das partículas ($d_{0.5}$) e o pico das curvas diminuíram com o aumento da velocidade de agitação, mas a largura das distribuições praticamente não foi afetada. Portanto, quando se trabalha acima desta faixa de velocidade de agitação, a turbulência promovida na solução proporciona a quebra das partículas formadas. Segundo a Figura 13(b), o tamanho médio das partículas ($d_{0.5}$) e o valor de pico das curvas de distribuição de tamanho aumentaram com o aumento do tempo de reação. Pode-se observar que para o tempo de 120 min há ocorrência de partículas em tamanhos ultrafinos. Com o aumento do tempo de reação, as distribuições tornam-se mais estreitas, o que indica o crescimento de cristais e o aumento da concentração de partículas em determinadas faixas de tamanho. Apesar disso, o tempo de reação não apresentou efeito significativo na morfologia nos cristais de jarosita. Os resultados da Figura 13(c) indicam que o tamanho médio das partículas ($d_{0.5}$) aumentou com o aumento da concentração inicial de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Considerando a faixa de concentração inicial de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ entre 38,2-52,0 g/L, tem-se que o pico da curva de distribuição granulométrica aumentou com o aumento da concentração, porém, quando se observa a faixa de concentração 61,5-79,0 g/L, ocorre o efeito contrário. Observou-se também que para a faixa de concentração inicial mais baixa de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a largura da curva foi menor, e passou a ser mais ampla para a faixa de concentração inicial maior. Isso pode ter ocorrido devido ao pH mais alto

quando a concentração inicial de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ foi mais baixa (entre 38,2-52,0 g/L), o que beneficiou o crescimento dos cristais; pois para altas concentrações iniciais de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ocorre uma queda no pH ocasionada pela hidrólise do Fe^{3+} que inibe a cristalização. A variação do pH realizada por LIU & ZANG (2019) incluiu uma estreita faixa entre os valores 1,6-2,0, como indicado na Figura 13(d). Observa-se a leve propensão de que o tamanho médio de partícula ($d_{0.5}$) e o valor do pico das curvas de distribuição de tamanho aumentam com o pH, contudo, este parâmetro teve pouco efeito na largura da distribuição, principalmente quando se considera a faixa de pH entre 1,8-2,0. Isso significa que ao elevar o pH durante a precipitação do ferro, ocorrerá também o aumento do tamanho das partículas do precipitado formado, porém para que estas partículas fiquem concentradas em determinada faixa de tamanho, será necessário determinar o tempo de reação adequado para atingir o tamanho desejado.

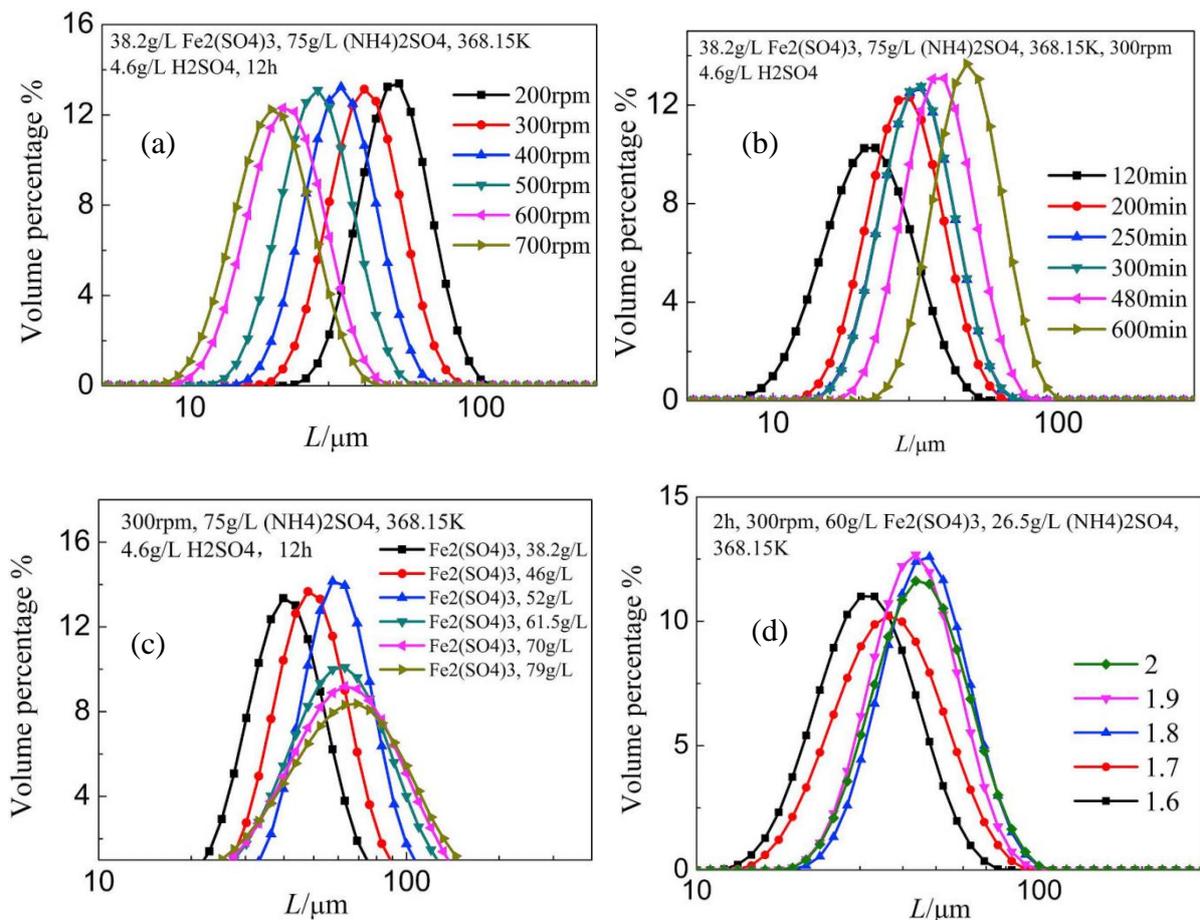


Figura 13: Efeito de parâmetros operacionais na distribuição de tamanho de partículas da jarosita de amônio a 95°C: (a) agitação, (b) tempo, (c) concentração inicial de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ e (d) pH (LIU & ZHANG, 2019).

A segunda questão relacionada à engenharia dos processos de remoção de ferro trata de algumas modificações realizadas originalmente no processo convencional de jarosita com o objetivo de aumentar a recuperação de zinco e a produção de um resíduo mais puro em ferro. [STIGES & ARREGUI \(1972\)](#) propuseram a realização da precipitação de jarosita em duas etapas. Na primeira etapa de precipitação a alimentação consiste em licor de lixiviação ácida à quente ou PLS, o resíduo da segunda etapa de precipitação (jarosita contaminada) e solução com o agente neutralizante. A acidez desta solução deve permanecer elevada o suficiente para dissolver o agente precipitante adicionado. A jarosita obtida nesta etapa possui baixo teor dos metais de interesse, no caso zinco (seletividade Zn/Fe elevada), sendo enviada para descarte. A solução restante, ainda com teor alto de ferro, é enviada para a segunda etapa de precipitação. Aqui, a precipitação ocorre a um pH maior via adição de agente precipitante, o que permite a redução do teor de ferro na solução a níveis desprezíveis. Esta jarosita, porém, está contaminada com zinco, sendo realimentada na primeira etapa (circuito fechado) para reduzir as perdas de zinco, enquanto a solução restante isenta de ferro é enviada para eletrólise. Esta estratégia permite a obtenção de separações seletivas nos metais de interesse frente ao ferro, porém requer a avaliação de soluções em diferentes níveis de concentração de ferro: a primeira concentrada em ferro (normalmente acima de 0,5 g/L), e a segunda diluída em ferro (abaixo de 0,5 g/L).

Tem-se com esta estratégia que a jarosita produzida é mais pura, caso o pH da primeira etapa seja suficientemente baixo, podendo então ser reutilizada. Não sendo esta a situação, a jarosita pode não estar totalmente livre de metais pesados (alumínio, cobre, etc) e sulfato. Neste caso, o resíduo pode não possuir aplicabilidade, sendo depositado em aterro se não houver tratamento ([ISMAEL & CARVALHO, 2003](#)). O resíduo de jarosita, em grandes volumes, consiste em um problema ambiental e resulta em elevados custos de disposição. Porém, a estratégia permite obter um licor purificado no metal de interesse com mínimo de perda e isento de ferro. Por esta razão, tem sido aplicada também com sucesso na purificação de licores de níquel, uma vez que permite maximizar a remoção de ferro e minimizar as perdas de cobalto e níquel. Quanto mais distantes forem as constantes dos produtos de solubilidade (K_{PS}) dos metais de interesse e do Fe(III), maior será a chance de sucesso na aplicação desta estratégia.

TORRES *et al.* (2012) apresentaram uma patente em que, na primeira etapa de neutralização, o pH é controlado em torno de 3 para precipitar ferro e algum cromo e alumínio existentes em solução. Em seguida, na segunda etapa de neutralização, o pH é elevado para 4-5 visando remover o ferro ainda presente no licor, além de impurezas como alumínio, cromo, arsênio, cobre e sílica. A precipitação de níquel e cobalto é conseguida pela adição de MgO à solução, sendo o tempo de precipitação mínimo de 1 hora e a temperatura entre 40-70°C, de preferência 50°C. A adição de MgO é feita de tal forma que o pH da solução fique entre 7 e 8, preferencialmente entre 7,4-7,5, a fim de se ter uma precipitação de níquel de cerca de 85% e de cobalto entre 97-98%. O precipitado é espessado, filtrado e lavado, para reduzir ou mesmo eliminar o sulfato de magnésio impregnado no mesmo. Em seguida, é usado em refinarias para a recuperação do níquel e cobalto. Um fluxograma desta rota é mostrado na [Figura 14](#).

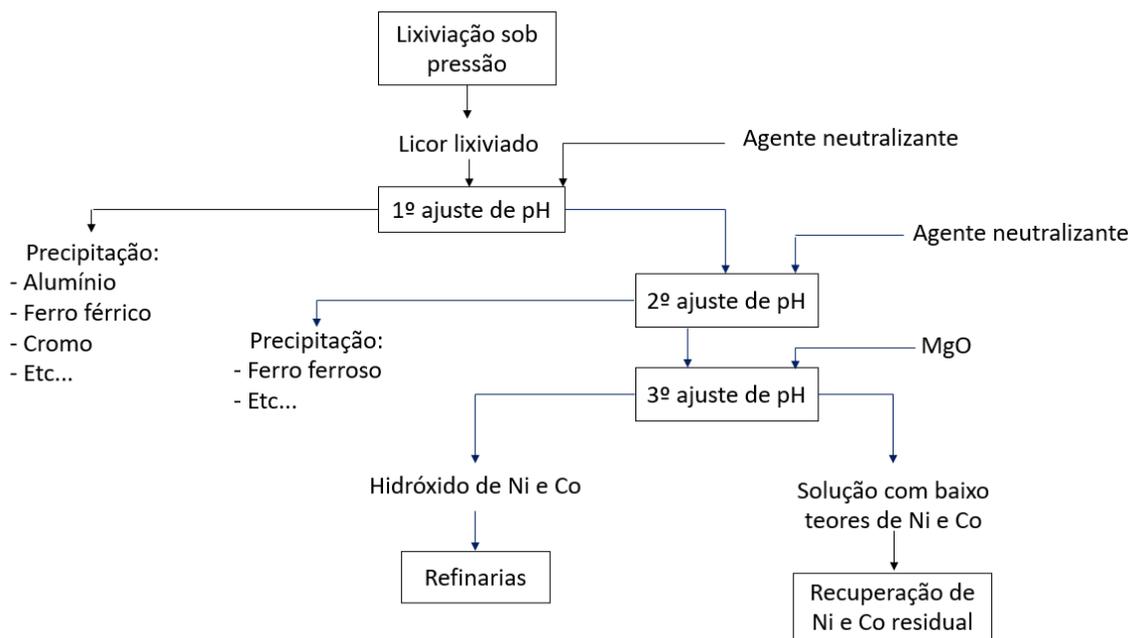


Figura 14: Fluxograma do processo de controle instantâneo da precipitação de níquel e cobalto (Adaptado de TORRES *et al.*, 2012).

A *Boliden Mineral* patenteou (Patente US 6406676B1, 2002) um processo de precipitação em duas etapas para a separação de ferro e arsênio de solução ácida de lixiviação. A primeira etapa de precipitação da planta consiste em vários reatores em série, conforme observado no fluxograma simplificado da [Figura 15](#). O processo se inicia com a alimentação da solução de lixiviação no primeiro tanque da etapa 1. A polpa

resultante da etapa 2 também é enviada para alimentar o reator 1 da primeira etapa. O pH no reator é aumentado via adição controlada de um agente neutralizante na faixa entre 2,2-2,8. Após agitação e o tempo de residência previsto em cada reator, a solução parcialmente neutralizada do último reator da primeira etapa é separada do precipitado no primeiro espessador, e encaminhada para a segunda etapa. O precipitado resultante após lavagem é constituído principalmente por ferro e gesso. A remoção de ferro esperada ao fim da primeira etapa de precipitação é de 90%. O excesso do precipitado no primeiro espessador é encaminhado para o reator 1 da segunda etapa. Prevê-se que o número de reatores necessários na segunda etapa seja menor que na primeira etapa, uma vez que o controle do pH não é tão crítico e a quantidade de ferro é consideravelmente inferior. Na segunda etapa ocorre a injeção de oxigênio para oxidar o Fe^{2+} a Fe^{3+} , e o pH é elevado para valores entre 3.0-4.5. Nestes valores de pH, Fe e As são completamente removidos da solução de lixiviação. A polpa do último reator na segunda etapa é descarregada no segundo espessador. O pH mantido relativamente alto na segunda etapa de precipitação faz com que alguns metais de interesse coprecipitem com o ferro. Portanto, o segundo precipitado é retornado ao reator 1 da primeira etapa de precipitação. O pH mais baixo nesta primeira etapa garante que quaisquer elementos coprecipitados sejam redissolvidos. Segundo os autores, a temperatura na precipitação deve ser, preferencialmente, a mais alta possível para obter um precipitado cristalino com boas propriedades de sedimentação e filtração.

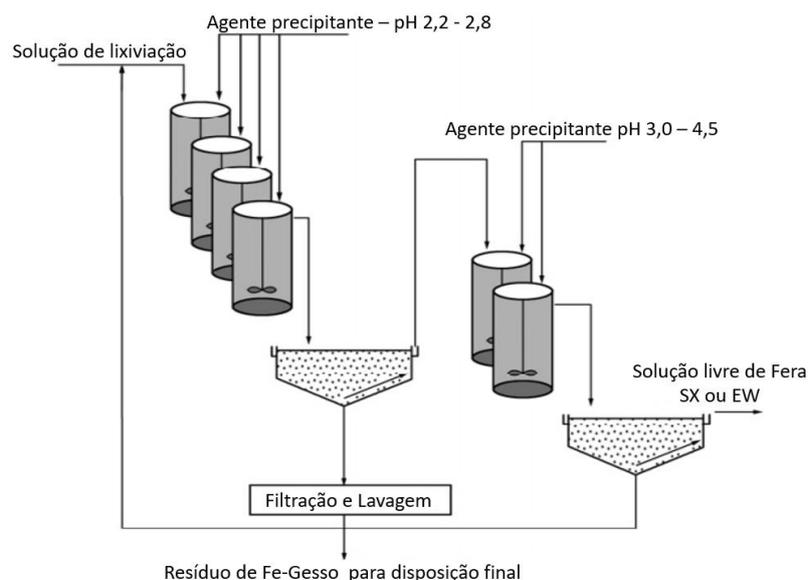


Figura 15: Fluxograma geral para precipitação de Fe a partir da solução de lixiviação (Adaptado de [BOLIN & SUNDKVIST, 2008](#)).

[BOLIN & SUNDKVIST \(2008\)](#) realizaram ensaios em uma planta em escala piloto com soluções sintéticas com pH inicial ajustado em 1,5 e concentrações iniciais de 15 g/L de Fe, 3 g/L de Zn e diferentes concentrações para Cu e As. Uma solução alcalina à base de cal foi utilizada como agente neutralizante. O pH da solução foi aumentado até 2,75 na primeira etapa, mantendo-se a temperatura em 35°C, promovendo a remoção de mais de 90% de Fe. Na segunda etapa, o pH foi elevado até 3,54, promovendo a remoção de 100% de As, 99% de Fe, e recuperação de zinco e cobre superior a 99%. Comprovando que a precipitação em duas etapas pode produzir um precipitado rico em ferro/arsênio, com uma coprecipitação mínima dos metais de interesse, além de apresentar propriedades desejáveis como boa sedimentação e filtração.

A estratégia para remoção de ferro em duas etapas também foi adotada na unidade da Vale Inco (Canadá) no tratamento do concentrado de níquel, com algumas modificações ([STEVENS et al., 2009](#)). Na primeira etapa, CaCO₃ e ar são injetados e a operação ocorre em pH 3, sendo aproximadamente 95% do ferro presente no licor precipitado e retirado do circuito indo ao descarte após filtração. O licor é submetido à uma etapa intermediária de extração por solventes com extratante LIX 84 para remoção seletiva de cobre. O licor isento de cobre é então encaminhado para a segunda etapa de precipitação de ferro, em que CaCO₃ e CaO são alimentados para elevar o pH a 6, reduzindo o teor de ferro a aproximadamente 2 mg/L, com alguma coprecipitação de cobalto e níquel que, após filtração, é relixiviado e retorna à primeira etapa de precipitação.

[KÖSE & TOPKAYA \(2011\)](#) realizaram o processo de precipitação em licor de MHP (*Mixed Hydroxide Precipitate*) contendo 38,6 g/L de Fe, 4,8 g/L de Ni, 3,9 g/L de Al, 1,6 g/L de Cr, 0,6 g/L de Mn e 0,1 g/L de Co, para remover impurezas. NaOH e CaCO₃ foram testados como agentes neutralizantes para remoção de Fe da solução. Os testes com NaOH produziram resultados satisfatórios, porém o CaCO₃ foi selecionado por ser um reagente mais barato e mais acessível. Além disso, os precipitados obtidos nos ensaios com NaOH eram gelatinosos e não eram facilmente filtráveis. Para maximizar a remoção de impurezas com perdas mínimas de Ni e Co, a precipitação foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa, os melhores resultados foram atingidos com a adição de polpa (CaCO₃ a 25% p/p) ao PLS até o pH 2,5, a temperatura de 90°C e tempo de reação de 2 h, onde remoções 99% de Fe, 55,8% de Al, 73,7% de Cr, 10,3% de Mn, 0,4% de Ni e Co foram alcançadas. A segunda etapa foi conduzida a 70°C, em pH 4,25 através da

adição de polpa (12,5% p/p CaCO_3) a solução. Este ensaio resultou em remoções de 99,5% de Fe, 99,7% de Al, 99,6% de Cr, 13,0% de Mn, porém com perdas de 17,2% de Ni e 24,9% de Co. Os sólidos desta etapa precisariam, portanto, ser tratados ou reciclados dentro do processo, para recuperação de Ni e Co.

Como pode ser observado na [Figura 16](#), os ensaios realizados para otimização da precipitação na segunda etapa mostraram que a redução na temperatura de 90°C para 70°C, possibilitou uma queda de 8,4% nas perdas de Ni e 36,6% nas de Co, enquanto a remoção de Fe reduziu apenas 0,3%, Mn 11,7%, e Al e Cr não apresentaram diminuição. A adição da polpa em ambas as etapas foi cuidadosamente controlada para evitar a supersaturação de Fe, Al e Cr, além da produção de um precipitado amorfo que poderia afetar as características de filtragem e sedimentação do sólido formado.

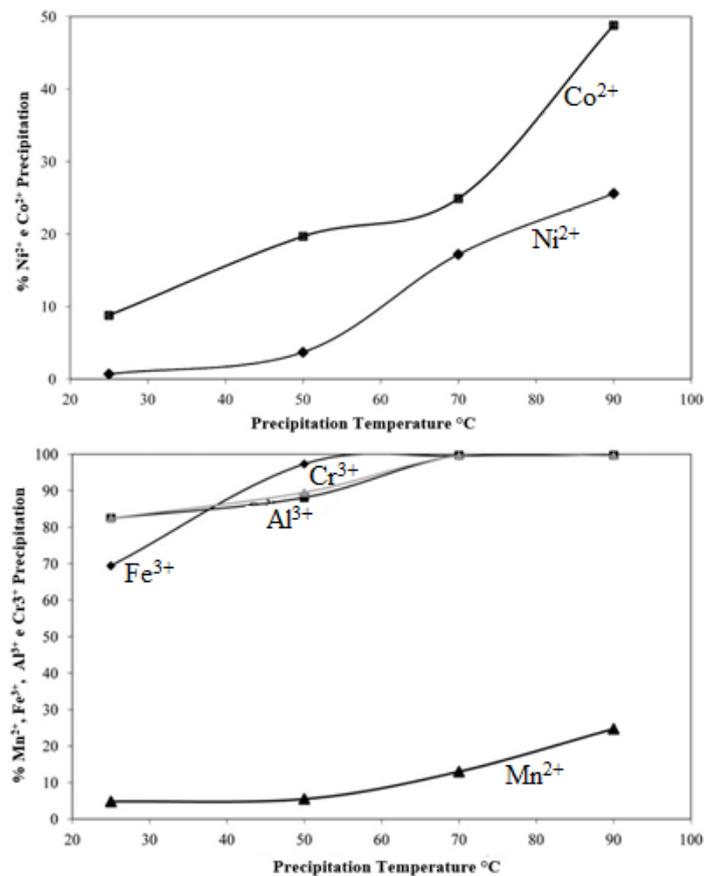


Figura 16: Remoção de Ni, Co, Fe, Al, Cr e Mn em relação à temperatura durante a segunda etapa de precipitação em pH 4,25 e tempo de reação de 1 h (KÖSE & TOPKAYA, 2011).

Por fim, mais recentemente no estudo realizado por [WANG *et al.* \(2018\)](#) foi testada a remoção seletiva do ferro sobre o níquel de uma solução sintética (30 g/L de Fe total e 5 g/L de Ni) usando CaCO_3 como agente precipitante, operando com duas etapas. Os testes foram realizados bombeando 500 mL da solução para um vaso de reação contendo 500 mL de água, durante um período de 2,5 h. Os resultados obtidos mostraram que o aumento da concentração de alumínio na solução sintética acarreta em aumento das perdas de níquel, possivelmente por coprecipitação. Os autores sugerem que durante a reação de precipitação a partir de uma solução contendo Fe, Ni, Al e Cr, a perda de Ni está associada principalmente à coprecipitação com Fe e Al. As condições ideais obtidas no estudo foram: pH 3,0 e 55°C para a primeira etapa, e pH 3,0 e 85°C para a segunda etapa, ocasionando a remoção de até 95% de Fe e Cr, e mais de 80% de Al, mantendo-se a perda de Ni abaixo de 1%.

Os altos níveis de perda de Ni e Co no precipitado dos processos de remoção de impurezas como o Fe por precipitação destacam a necessidade de mais estudos detalhados sobre este processo. A precipitação em vários estágios apresenta remoção mais eficaz de impurezas do que quando realizada em apenas um estágio, minimizando as perdas de metais valiosos, como o níquel e o cobalto, e conseqüentemente, facilitando o manuseio e o descarte dos resíduos.

3.3.6 COPRECIPITAÇÃO E PÓS-PRECIPITAÇÃO

Após a filtração, o sólido retido nem sempre é suficientemente puro, o que pode dificultar ou mesmo impossibilitar o seu reaproveitamento a depender do conteúdo. De uma maneira geral, a pureza do precipitado depende das espécies presentes no licor em solução antes e depois da adição do agente precipitante e/ou agentes oxidantes/redutores, além das condições operacionais de precipitação, como temperatura, pH, tempo, agitação, etc. ([DAVEY & SCOTT, 1976](#); [DUTRIZAC, 1984](#); [BEUKES *et al.*, 2000](#); [ZHU *et al.*, 2010](#); [WANG *et al.*, 2011](#); [BASTURKCU & ACARKAN, 2017](#); [YUE *et al.*, 2016](#)). A contaminação do precipitado por elementos que são normalmente solúveis no licor mãe ocorre quando há a precipitação simultânea destes, sendo denominada coprecipitação ([KHOPKAR, 1998](#)).

Na coprecipitação, a contaminação acontecerá juntamente com a formação do precipitado de interesse, podendo ocorrer como decorrência de dois processos: o primeiro envolve a adsorção de espécies solúveis na superfície das partículas do precipitado formado e que se encontram expostas à solução, e o segundo envolve a oclusão das espécies solúveis durante o processo de crescimento dos cristais do precipitado a partir das partículas primárias (CHANG *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2018).

No que diz respeito à adsorção superficial, isso será, em geral, máxima em precipitados gelatinosos e menor em precipitados microcristalinos. Como regra na adsorção, o íon que é mais fortemente adsorvido por uma substância iônica (rede cristalina) é aquele que forma o sal menos solúvel. A deformabilidade dos íons adsorvidos e a dissociação eletrolítica do composto adsorvido também têm influência considerável na adsorção superficial, pois quanto menor a dissociação do composto, maior é a adsorção (VOGEL, 1989).

O segundo tipo de coprecipitação ocorre durante a acumulação do precipitado a partir das partículas primárias. O precipitado está sujeito a certa quantidade de adsorção superficial e, durante a coalescência, as impurezas serão parcialmente eliminadas se forem formados grandes cristais simples e o processo ocorrer lentamente; porém, se a coalescência for rápida, pode ocorrer a oclusão de espécies durante o processo de formação dos cristais, ou seja, o elemento solúvel ou impureza é incorporado na rede cristalina do cristal primário. Se a impureza é isomorfa ou constitui uma solução sólida com o precipitado, a quantidade de coprecipitado pode ser grande, pois não haverá outro estágio para a eliminação do íon indesejado após a etapa de decantação (VOGEL, 1989; KHOPKAR, 1998).

A fim de recuperar o níquel perdido no resíduo, CHANG *et al.* (2010) realizaram testes de lavagem com solução H_2SO_4 0,5-1,0 M. Os resultados alcançados mostraram que o teor de níquel no resíduo, porém, mudou pouco (menos de 6%) após a lavagem ácida. Os autores acreditam que a perda de níquel no precipitado pode ter ocorrido pelos dois mecanismos anteriormente citados, uma vez que a área superficial é um fator determinante para a adsorção de níquel na goethita. Um modelo possível para explicar a perda de níquel na goethita é a substituição do Fe^{3+} pelo Ni^{2+} na estrutura cristalina do precipitado formado. Além disso, THOMPSON & SENANAYAKE (2018) citam que as

espécies de Co^{2+} podem ser coprecipitadas com as fases de Fe^{3+} formadas e, conseqüentemente, são perdidas para os rejeitos.

ZHU *et al.* (2010) utilizaram MgO e NaOH como agentes precipitantes na remoção de ferro de uma solução sintética multicomponente. O pH inicial da solução foi de 3,05 e composição inicial de 21,7 mg/L de Fe, 4,79 g/L de Ni, 233 mg/L de Co e outros metais com níveis de concentração normalmente encontrados em licores de lixiviação de lateritas. Como pode ser observado na Figura 17, quase 85% de ferro foi precipitado quando o pH do licor foi aumentado até 5,2 usando MgO a 40°C, obtendo uma solução tratada contendo 3,3 mg/L de Fe. Já com NaOH, quando o pH variou entre 5,5 e 7,0, a precipitação de ferro foi praticamente completa, restando somente < 0,2 mg/L de Fe em solução. As perdas de níquel e cobalto foram calculadas com base em suas quantidades na solução inicial e no precipitado gerado, ficando abaixo de 2% até pH 6,5, mas aumentou consideravelmente (< 10,1%) em pH 7,0 conforme observado na Tabela 9. Os autores concluíram a partir dos resultados das análises químicas que a presença de Ni e Co no precipitado foram na forma de seus sulfatos e hidróxidos até o pH 6,5. Quantidades visíveis de níquel e cobalto no precipitado foram observadas nos valores de pH de equilíbrio. Considerando que o pH de precipitação de Ni e Co é relativamente alto (acima de 7) em comparação com outros metais como ferro, alumínio, cromo e cobre, propôs-se que Ni e Co estão presentes no precipitado por coprecipitação na forma de hidróxidos (substituindo o Fe) e por adsorção na superfície do precipitado na forma de sulfatos, uma vez que o pH da coprecipitação é muito menor que o pH da precipitação destes metais em solução.

Tabela 9: Perdas de níquel e cobalto durante a precipitação com MgO e NaOH em função do pH. Adaptado de ZHU *et al.* (2010).

<i>pH</i>	<i>3,96</i>	<i>4,46</i>	<i>5,17</i>	<i>5,55</i>	<i>6,00</i>	<i>6,51</i>	<i>7,00</i>
<i>Ni (%)</i>	0,05	0,13	0,51	0,63	1,12	2,02	8,72
<i>Co (%)</i>	0,06	0,14	0,50	0,26	0,53	1,03	10,13

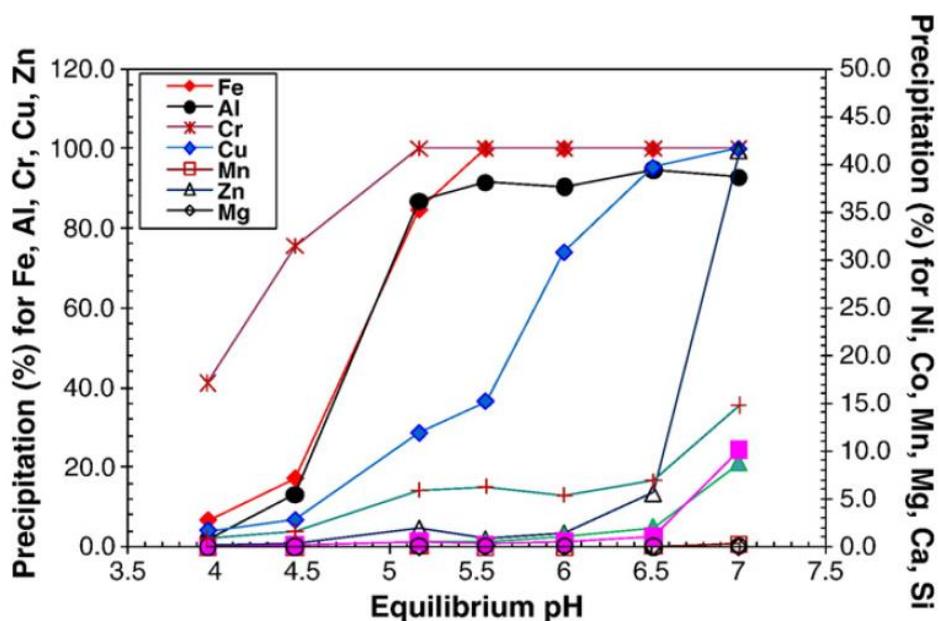


Figura 17: Precipitação de vários metais utilizando MgO na faixa entre pH 4,0-5,2 e NaOH na faixa de pH entre 5,5-7,0 (ZHU *et al.*, 2010).

YUE *et al.* (2016) estudaram o efeito do pH na perda de níquel aplicando o método de goethita para remoção de Fe de uma solução sintética contendo apenas ferro e níquel, e usando hidróxido de sódio como agente precipitante. Os resultados mostraram que a perda de Ni ocorre tanto por adsorção na superfície como por inclusão na rede cristalina da goethita. Devido à proximidade dos valores do raio iônico dos íons hidratados Ni^{2+} e Fe^{3+} , a substituição do Fe^{3+} por Ni^{2+} na estrutura cristalina da goethita acontece facilmente. Os autores concluíram que os íons Ni^{2+} entram na estrutura cristalina quando a goethita está sendo formada, e não depois que o cristal já foi formado, conforme ilustrado no mecanismo mostrado na Figura 18. O estudo descreve que a formação da goethita inicia-se pela conversão do $\text{Fe}^{3+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Logo após, ocorre a desidratação do $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ seguida da condensação das hidroxilas, verificando-se depois um alinhamento direcional das moléculas e posterior nucleação e crescimento das partículas de goethita. No estágio de condensação das hidroxilas, o níquel presente no composto de coordenação $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pode formar pontes de oxigênio com ferro na estrutura cristalina. A quantidade de $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na solução é o fator determinante para a perda de níquel por este mecanismo, e o pH tem um impacto direto na concentração de $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ou seja, a perda de níquel na estrutura da goethita aumenta fortemente com o pH.

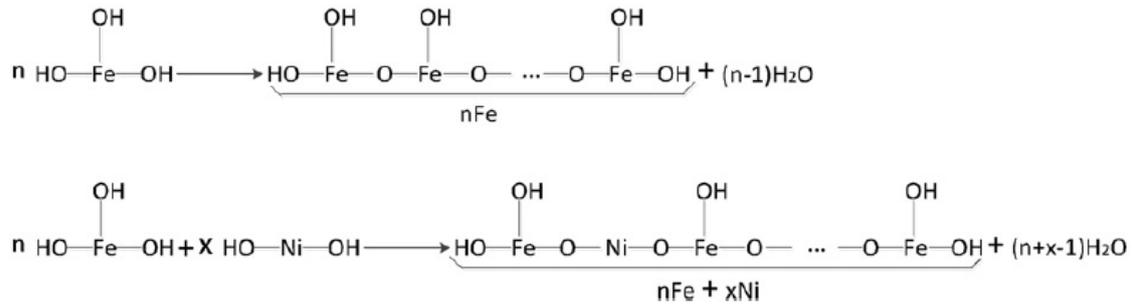


Figura 18: Mecanismo de condensação de hidroxilas de moléculas de hidróxido de ferro (acima) com moléculas de hidróxido de níquel (abaixo). Ambos os hidróxidos estão livres em solução (YUE *et al.*, 2016).

Existe também a pós-precipitação. Esta se dá na superfície do primeiro precipitado após a sua formação, ou seja, durante o estado de repouso da solução, em que um íon em comum com o precipitado primário pode ocupar as camadas de crescimento que serão formadas, gerando ou não irregularidades conformacionais. Este fenômeno ocorre com elementos pouco solúveis que formam soluções supersaturadas. Quanto maior o tempo de contato, maior a pós-precipitação na superfície do primeiro precipitado (KHOPKAR, 1998).

Segundo VOGEL (1989), a pós-precipitação difere da coprecipitação nos seguintes aspectos:

- A contaminação na pós-precipitação aumenta com o tempo em que o precipitado é deixado em contato com o licor-mãe após a precipitação estar concluída, mas geralmente diminui na coprecipitação.
- Na pós-precipitação, a contaminação do precipitado aumenta quanto mais rápido a solução for agitada por meios mecânicos ou térmicos, enquanto o inverso geralmente é verdadeiro com coprecipitação.
- A magnitude da contaminação por pós-precipitação pode ser muito maior do que na coprecipitação.

3.4 EXTRAÇÃO POR SOLVENTES APLICADA AO SISTEMA COBALTO E NÍQUEL NA PRESENÇA DE FERRO

Licores sulfúricos resultantes da lixiviação de minérios lateríticos de níquel contêm majoritariamente ferro e níquel, podendo conter espécies metálicas diversas, face à heterogeneidade dos minérios como cobalto, alumínio, cobre, zinco, manganês, zinco, magnésio dentre outras. Após a etapa de precipitação química para a remoção de ferro e também parte do alumínio presente no licor, seu tratamento visando à separação de níquel e cobalto pode ocorrer diretamente a partir do licor tratado ou após etapas intermediárias de precipitação/relixiviação do concentrado destes metais (opção usual quando a planta de tratamento do licor rico em níquel e cobalto encontra-se distante da mina). Em ambas as situações, a separação cobalto/níquel é realizada empregando-se a técnica de extração por solventes (SX), normalmente com o extratante comercial Cyanex 272, um reagente organofosforado detalhado mais adiante, como é o caso das plantas Bulong (Austrália), Murrin Murrin (Austrália), Voisey's Bay (Canadá), Kasese Cobalt (Uganda), Votorantim (Brasil), Tati Nickel (Botswana) e Hartley Platinum (Zimbábue) (GUIMARÃES & MANSUR, 2018). A extração por solventes constitui uma operação unitária comumente usada em processos de purificação hidrometalúrgicos, incluindo o processamento de metais de base, de transição e terras raras (FLETT, 2005; ALIPRANDINI *et al.*, 2016). O que essencialmente diferencia os licores obtidos nas estratégias mencionadas acima é a concentração das espécies metálicas presentes, já que os licores obtidos a partir da relixiviação dos concentrados de níquel e cobalto são produzidos normalmente em níveis de concentração equivalentes aos da etapa de eletrólise de níquel (70-100 g/L de Ni), enquanto que no tratamento direto do licor a concentração de níquel encontra-se abaixo de 10 g/L. Outra diferença que pode ocorrer reside no uso de ácido clorídrico ou nítrico na relixiviação do concentrado metálico.

A presença de ferro em pequenas quantidades no licor que alimenta a etapa de extração por solventes geralmente é inevitável, pois a remoção completa do ferro por meio de técnicas de precipitação pode ocasionar em altas perdas de níquel e cobalto. Portanto, para que a solução seja encaminhada à etapa de recuperação de níquel e cobalto, uma etapa de remoção secundária deve ser realizada para a remoção total do metal (ICHLAS & PURWADARIA, 2017), principalmente se o licor for obtido via relixiviação do concentrado de cobalto e níquel. O ferro é um dos principais elementos responsáveis

pela formação de crude durante a SX, uma espécie de borra sobrenadante que é extremamente prejudicial à operação. De fato, a possibilidade de formação de precipitados sólidos na presença de ferro em decorrência da adição de agentes neutralizantes durante a elevação do pH na operação SX favorece significativamente a formação de crude, com subseqüentes perdas de fase orgânica e metais (RITCEY, 1986; OLIVIER *et al.*, 2012; KURSUNOGLU *et al.*, 2017). E, segundo ISMAEL & CARVALHO (2003), extratantes organofosforados apresentam elevada afinidade pelo íon Fe^{3+} mesmo em acidez elevada, pois formam organocomplexos muito estáveis na fase orgânica, cuja a reextração é difícil. A remoção de ferro da solução orgânica requer soluções ácidas muito concentradas (> 6 N no equilíbrio) ou o uso de métodos sofisticados como reextração redutiva ou hidrolítica (SUN & O'KEEFE, 2002). Além disso, os tratamentos para remoção de ferro são prejudiciais a estabilidade da fase orgânica. Assim, o ferro (e outros metais contaminantes) deve(m) ser removido(s) seletivamente, porém a perda de níquel e cobalto neste processo de purificação deve ser mínima (abaixo de 4%), para não inviabilizar a operação (XAVIER, 2008).

3.4.1 INTRODUÇÃO A EXTRAÇÃO POR SOLVENTES (SX)

A SX é uma técnica de separação amplamente utilizada em operações de larga escala e recomendada para soluções concentradas na espécie de interesse, normalmente a partir de 0,5 g/L (KENTISH & STEVENS, 2001). Outra vantagem particular reside na seletividade, que pode ser elevada em função da escolha adequada do extratante e da otimização das condições de operação (como pH da fase aquosa, temperatura, concentração dos reagentes, composição química da fase aquosa, razão volumétrica de fases aquoso/orgânico, etc). Além disso, o processo envolve reações rápidas quando comparadas a outras técnicas em baixas temperaturas como adsorção e lixiviação, por exemplo, o que permite trabalhar em condições próximas do carregamento máximo quando respeitadas as limitações inerentes de cada sistema. E, ainda, existe uma ampla disponibilidade comercial de extratantes, que podem ser usados puros ou em misturas sinérgicas, o que amplia a aplicabilidade da técnica.

A extração por solventes é uma operação unitária que consiste na distribuição de um soluto, em sistemas hidrometalúrgicos trata-se de uma espécie metálica, entre duas soluções líquidas imiscíveis (ou parcialmente miscíveis) entre si, denominadas fases

aquosa e orgânica. A operação industrial ocorre em três etapas principais: extração, lavagem e reextração, como pode ser observado no fluxograma apresentado na [Figura 19](#). Na etapa de extração, a solução aquosa que contém o metal de interesse que se deseja purificar e/ou recuperar é colocada em contato com um solvente orgânico contendo essencialmente um extratante e um diluente orgânico. O agente extratante é encarregado de promover a transferência do íon metálico da fase aquosa para a fase orgânica, ou seja, de converter a espécie metálica em um organocomplexo lipofílico, enquanto o diluente é utilizado para diluir o extratante e diminuir a viscosidade da fase orgânica. Em alguns casos, adiciona-se um modificador ao solvente para evitar a formação da terceira fase, que possui densidade intermediária e é constituída por organocomplexos pouco solúveis no solvente, sendo de difícil separação, o que afeta a eficiência da operação ([RYDBERG et al., 2004](#)). Depois da extração, as fases são colocadas em repouso para separação. Se necessário, a fase orgânica, menos densa, é contatada com uma solução de lavagem com o objetivo de retirar as impurezas coextraídas com o elemento de interesse. Na prática industrial muitas vezes uma solução concentrada e pura do elemento de interesse é usada como solução de lavagem. É importante comentar que a etapa de lavagem é opcional e depende da seletividade obtida na etapa de extração. Por fim, na última etapa, tem-se a reextração, na qual o solvente orgânico (lavado ou não) é contatado com uma nova solução aquosa, porém sem a presença de impurezas, fazendo com que o metal de interesse seja transferido do solvente para esta nova fase aquosa. No caso de extratantes organofosforados, a fase reextratante consiste de uma solução aquosa ácida concentrada. A solução aquosa então concentrada e rica no metal de interesse é encaminhada ao tratamento posterior para a recuperação desse metal. Depois das etapas de extração, lavagem e reextração, o solvente é regenerado e convertido na forma adequada para a reação de extração. O reciclo ou reuso da fase orgânica no circuito de extração por solventes constitui uma característica fundamental para viabilizar economicamente o processo ([RITCEY & ASHBROOK, 1984](#)). Importante mencionar que as três etapas podem envolver mais de um estágio de contato; no caso da separação Co/Ni são necessários geralmente, quatro estágios ideais de extração, três estágios de lavagem e três estágios de reextração ([CYTEC INDUSTRIES INC., 2018](#)). Estes números, porém, podem variar bastante, conforme o tipo e a concentração dos reagentes (composição do meio aquoso e extratante), da razão de fases A/O, temperatura, dentre outras variáveis, além, principalmente, do nível de pureza desejado para a operação.

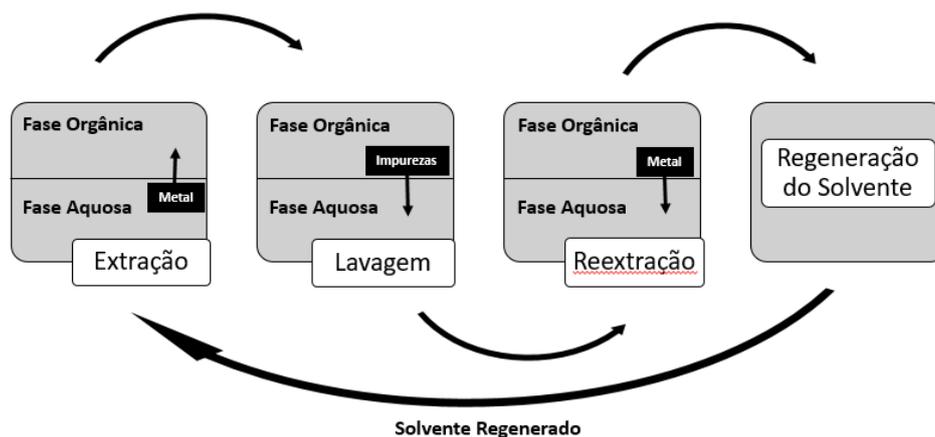
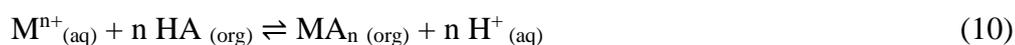


Figura 19: Fluxograma simplificado de extração por solventes aplicada a sistemas hidrometalúrgicos (Adaptado de RITCEY, 2003).

De uma maneira geral, a extração metálica utilizando-se extratantes organofosforados ocorre por meio de uma troca entre um cátion da molécula do extratante pelo cátion metálico que se encontra em fase aquosa. Em soluções concentradas, a reação pode obedecer a estequiometria mostrada na Equação (10), em que HA representa a molécula do extratante organofosforado e M^{n+} o cátion metálico a ser extraído (RITCEY & ASHBROOK, 1984; GUPTA, 2003; FLETT, 2005; KISLIK, 2012; WILSON *et al.*, 2014). De acordo com MANSUR *et al.* (2002) e KUMAR & TULASI (2005) essa reação oferece boa descrição do sistema em condições de carregamento elevado do extratante, típicas das situações industriais, como consequência da não inclusão de uma reação homogênea simultânea que ocorre na fase orgânica. Já na reextração se tem a reação no sentido inverso, daí a necessidade da solução reextratante concentrada em ácido.



A avaliação da operação de extração por solventes é normalmente realizada por meio dos seguintes parâmetros de controle:

- Coeficiente de distribuição do metal M (D_M):

Mede a tendência de solubilização dos íons entre as fases aquosa e orgânica, sendo calculado pela Equação (11), em que $[M]_{org}$ é a concentração analítica total da espécie metálica M na fase orgânica e $[M]_{aq}$ a concentração analítica total desta mesma espécie na fase aquosa. Este parâmetro não tem unidade e depende da relação das fases, concentração do extratante, temperatura, pH, entre outros. Quanto maior o valor de D_M maior a extração da espécie M para a fase orgânica.

Na etapa de reextração o coeficiente de reextração do metal é o inverso de D_M e determina a capacidade do íon ser transferido para a fase aquosa reextratante (HABASHI, 1970; GUPTA, 2003; SOEEZI *et al.*, 2020).

$$D_M = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \quad (11)$$

- Porcentagem de extração ($\%E_M$)

Parâmetro utilizado para avaliar a quantidade relativa de metal M que foi extraído, cujo valor varia entre 0 (extração nula) e 100% (extração total), sendo quantificado através da Equação (12). Assim como o coeficiente de distribuição (D_M) também é normalmente empregado para mostrar a facilidade/dificuldade com que um dado metal é extraído/reextraído em uma dada condição operacional (RITCEY, 2003).

$$\%E_M = 100 \frac{[M]_{aq}^0 - [M]_{aq}}{[M]_{aq}^0} = 100 \frac{D_M}{D_M + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \quad (12)$$

- Fator de separação ($\beta_{M/N}$)

Parâmetro utilizado para avaliar a seletividade do agente extratante, em uma dada condição operacional, em separar o metal M de outro metal ou impureza N também presente em solução. É definido em termos do coeficiente de distribuição de cada um dos metais a separar, como mostra a Equação (13). A separação das espécies é mais fácil quanto maior o fator de separação, ou seja, a separação é realizada em menor número de estágios. Para fator de separação igual a 1 tem-se que não ocorreu separação, já que ambos metais foram extraídos igualmente (HABASHI, 1970; GUPTA, 2003).

$$\beta_{M/N} = \frac{D_M}{D_N} \quad (13)$$

- $pH_{1/2}$

Representa o pH da fase aquosa em que 50% do metal é extraído, em uma dada condição operacional, sendo utilizado também para avaliar a seletividade do extratante. Assim, quanto maior o $pH_{1/2}$ entre dois metais, maior é a facilidade de separação.

É importante ressaltar que o foco desta pesquisa trata do uso da técnica de extração por solventes para purificar licores sulfúricos obtidos a partir da lixiviação atmosférica de minérios lateríticos de níquel. Como as espécies metálicas de interesse encontram-se predominantemente na forma de cátions em meio sulfúrico (FLETT & ANTHONY, 1998), será enfatizado apenas o uso de extratantes catiônicos, como é o caso dos extratantes organofosforados mencionados anteriormente, sendo o D2EHPA utilizado na extração seletiva de ferro, e o Cyanex 272 indicado para a extração seletiva de cobalto frente ao níquel. Uma revisão detalhada dos extratantes aniônicos e de solvatação, porém, encontra-se disponível em RITCEY & ASHBROOK (1984) e RYDBERG *et al.* (2004).

3.4.2 SEPARAÇÃO COBALTO/NÍQUEL NA PRESENÇA DE FERRO

Níquel e cobalto possuem propriedades químicas e físicas muito semelhantes, o que dificulta sua separação. Somente após o desenvolvimento de uma variedade de reagentes orgânicos fosforados, SX tornou-se atualmente a única técnica comercial comprovada para separá-los a partir de licores de lixiviação do minério laterítico de níquel. A presença de ferro no licor introduz agravantes discutidos a seguir. Como estes metais se apresentam majoritariamente como cátions em soluções ácidas sulfúricas, extratantes catiônicos cujas reações de extração/reextração obedecem a Equação (10) são empregados.

PRINCIPE & DEMOPOULOS (2004) descrevem o progresso alcançado no uso de vários extratores propostos para a extração de Fe^{3+} a partir de soluções geradas no processamento de zinco, destacando-se o ácido di(2-etil-hexil) fosfórico ou D2EHPA cuja estrutura química é mostrada na Figura 20 (ISMAEL & CARVALHO, 2003), e que também foi o primeiro extratante comercial usado com relativo sucesso na separação de cobalto e níquel (RITCEY *et al.*, 1975). O D2EHPA é um líquido incolor viscoso, não miscível com água, solúvel em éter, álcool, tolueno e hidrocarbonetos, também usado para extrair urânio, terras raras, vanádio, berílio, molibdênio, porém, foi na extração de zinco que se consolidou sua extensiva aplicação (LUPI & PILONE, 2000; MELLAH & BENACHOUR, 2006). A extração de $ZnSO_4$ com D2EHPA constitui o único sistema reativo padrão adotado pela Federação Europeia de Engenharia Química (MANSUR *et al.*, 2002). Seu uso tem várias vantagens devido à sua estabilidade química, boa cinética de extração e baixa solubilidade em fase aquosa.

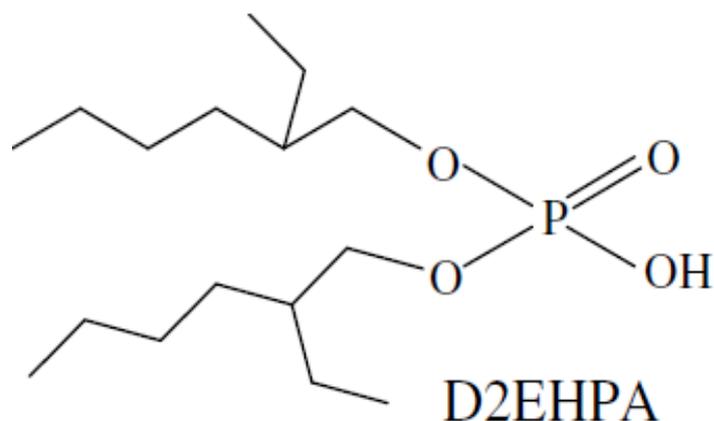


Figura 20: Estrutura molecular do D2EHPA (SOUZA & MANSUR, 2019).

A seletividade do D2EHPA segue a seguinte ordem: $\text{Fe}^{3+} > \text{Zn} > \text{Ca} > \text{Cu} > \text{Mg} > \text{Co} > \text{Ni}$ (FLETT, 2005). Esta ordem, contudo, pode mudar caso soluções multicomponentes com concentração dos metais variáveis forem usadas, como verificado por PEREIRA *et al.* (2007) a partir de soluções sulfúricas ricas em zinco: Zn ($\text{pH}_{1/2} \approx 0,9$), Fe(III) e Pb ($\text{pH}_{1/2} \approx 2,0-2,2$), Cd e Ca ($\text{pH}_{1/2} \approx 2,9-3,2$) e Mg e Co ($\text{pH}_{1/2} \approx 4,3-4,8$). De fato, o mecanismo de extração do D2EHPA e a natureza dos complexos metálicos formados dependem de vários fatores, como concentração dos cátions metálicos, natureza do solvente orgânico, acidez da fase aquosa e tipo de cátions extraídos. Com relação ao íon Fe^{2+} este é extraído na mesma faixa de pH que Co e Ni, logo é necessário oxidar o ferro presente na solução para obter alguma seletividade (MELLAH & BENACHOUR, 2006; LIANG *et al.*, 2016). Assim, como Fe^{3+} é extraído em baixo pH, sua reextração é difícil, mesmo em altas elevadas concentrações de ácido livre, pois o organocomplexo formado é muito estável, o que compromete a reutilização direta do D2EHPA já que é necessária uma alta concentração de H_2SO_4 para reextrair o ferro, podendo degradar a fase orgânica, além dos custos operacionais envolvidos (LUPI & PILONE, 2000; ISMAEL & CARVALHO, 2003; AZIZITORGHABEH *et al.*, 2016).

Na separação comercial Co/Ni a partir de licores sulfúricos (ou mesmo clorídricos) o extratante mais usado atualmente é o Cyanex 272[®] (vide estrutura molecular na Figura 21), na faixa de concentração típica entre 10-25% v/v, cujo componente é o ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico, com fórmula química ($\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{P}$) e grupo ativo $\text{P}(\text{O})\text{OH}$ como responsável por suas propriedades extrativas

(RITCEY, 2003; CRUNDWELL *et al.*, 2011). Foi desenvolvido pela *Cytec Industries Inc.* para ser um reagente altamente seletivo na extração de cobalto que contenham íons de níquel, ferro, zinco, dentre outros. Introduzido no mercado em meados de 1980, é utilizado até os dias atuais na maioria das plantas que processam minérios contendo cobalto e níquel (MASSON *et al.*, 2007).

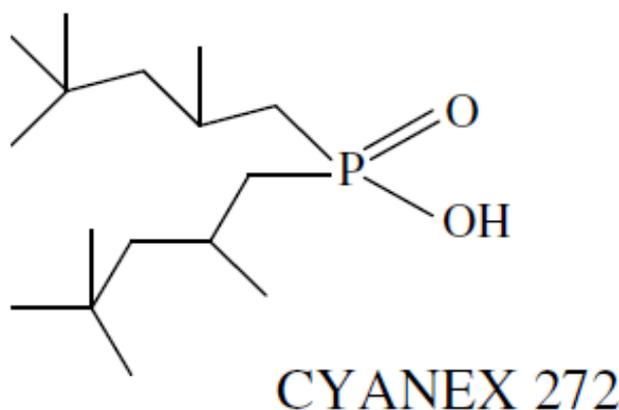
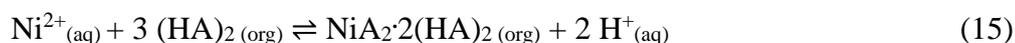
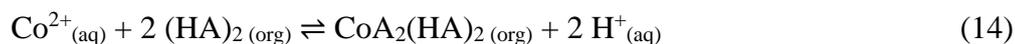


Figura 21: Estrutura molecular do Cyanex 272 (SOUZA & MANSUR, 2019).

As extrações de cobalto e níquel a partir de licores sulfúricos ocorrem com o Cyanex 272 na forma dimérica, conforme mostrado nas Equações (14) e (15), podendo reagir predominantemente com o monômero em condições de elevado carregamento conforme a Equação (10) (RITCEY & ASHBROOK, 1984).



A extração preferencial de cobalto por Cyanex 272 ocorre devido à estrutura tetraédrica do complexo orgânico de Co^{2+} e à hidrofobicidade do complexo formado, enquanto os complexos de Ni^{2+} são octaédricos (TAIT, 1993; CRUNDWELL *et al.*, 2011). A seletividade Co/Ni fica evidente na Figura 22 em termos do percentual de extração em função do pH para diferentes cátions metálicos a partir de uma solução sulfúrica usando Cyanex 272 como agente extratante. Nestas condições, nota-se que o cobalto é preferencialmente extraído em relação ao níquel, pois há uma diferença entre o $\text{pH}_{1/2}$ destes metais de aproximadamente 3 unidades; além disso, cobalto pode ser

quantitativamente extraído em pH entre 4,0 e 5,5, enquanto que o pH de extração de 100% de níquel se situa entre 6 e 7,5. Porém, a extração de cobalto em relação ao cobre e manganês é mais difícil. Observa-se também que Cyanex 272 extrai Fe^{3+} em pH inferior a 2, porém sua reextração também requer soluções mais ácidas, assim como o D2EHPA, o que dificulta a operação (DEVI *et al.*, 1998; GUIMARÃES *et al.*, 2014; HABASHI, 1999).

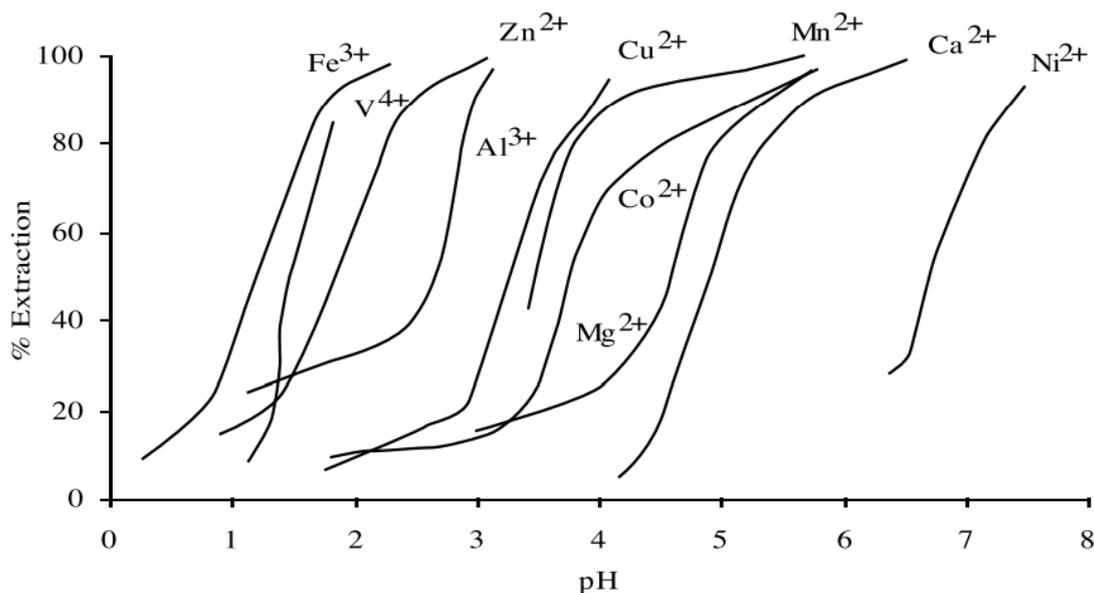


Figura 22: Efeito do pH na extração de diversos metais com Cyanex 272 a partir de solução sulfúrica monocomponente ($[\text{M}] = 0,015 \text{ mol/L}$; $[\text{Cyanex 272}] = 0,6 \text{ mol/L}$; $T = 50^\circ\text{C}$; razão A/O = 1; CYTEC INDUSTRIES INC., 2018).

Na separação Co/Ni com Cyanex 272, tem-se que o cobalto é transferido para a fase orgânica (assim como o Fe(III) caso presente no licor), enquanto o níquel tende a permanecer na fase aquosa. Como o cobalto e o ferro são extraídos para a fase orgânica, a separação dessas duas espécies por reextração seletiva pode ser realizada. Um ácido mais fraco seria usado no primeiro estágio para remover o cobalto da fase orgânica, seguido por um segundo estágio utilizando um ácido mais forte para remover o ferro (OLIVIER *et al.*, 2012). FLETT (2005) relatou que o cobalto coextraído pode ser retirado da solução orgânica de Cyanex 272 seletivamente ao ferro (ou zinco) com 150-180 g/L de H_2SO_4 .

AGATZINI-LEONARDOU *et al.* (2009) patentearam uma rota hidrometalúrgica integrada para tratar minérios oxidados de níquel de baixo teor. Após lixiviação em pilhas

com H₂SO₄ diluído à temperatura ambiente, obteve-se um licor contendo ferro (23 g/L), níquel (5 g/L), cobalto (0,3 g/L), alumínio (6 g/L), cromo (1 g/L), magnésio (8 g/L) e manganês (1 g/L). O licor foi tratado por precipitação química para remoção de ferro, alumínio e cromo à pressão atmosférica, 95°C e pH 3,5 usando CaO como agente precipitante, gerando sais de sulfato básico cristalinos facilmente filtráveis do tipo jarosita-alunita, com perdas de níquel e cobalto de 3,5% e 2%, respectivamente. Em seguida, procedeu-se a extração por solventes simultânea de cobalto, manganês e magnésio com Cyanex 272 (20% v/v) à temperatura de 40°C e pH 5,5, deixando o níquel na solução aquosa (coextração < 0,3%). A reextração da fase orgânica carregada foi realizada com H₂SO₄ diluído. O níquel não extraído no licor foi concentrado mediante SX usando Cyanex 272 em pH 7,5. Na reextração, a fase orgânica carregada foi contactada à temperatura de 40°C com uma solução contendo eletrólito de níquel gasto (55,45 g/L Ni) e H₂SO₄ (2 mol/L) diluído, produzindo uma solução concentrada (75,95 g/L) adequada à eletrólise de níquel.

O controle de pH nas etapas de SX é crucial para garantir a seletividade da operação. Segundo [OLIVIER *et al.* \(2012\)](#), os processos convencionais usam Cyanex 272 puro ou saponificado para extrair impurezas de soluções de lixiviação de minério de níquel. Esses processos requerem a adição de um álcali, como NaOH, para neutralizar os prótons trocados pelas diferentes impurezas metálicas presentes na solução, uma vez que a SX é fortemente dependente do pH. Portanto, ao remover essas impurezas, sódio é adicionado na solução. A introdução de sódio na solução de sulfato de níquel afeta negativamente a qualidade do produto final, e um outro problema que pode surgir do uso de NaOH envolve a formação de jarosita de sódio durante a extração ([RITCEY, 1980](#)). Para eliminar tais adversidades, [OLIVIER *et al.* \(2012\)](#) sugeriram o pré-carregamento do Cyanex 272 com níquel antes da extração de impurezas presentes nas soluções de sulfato de níquel. Durante o estágio de extração, o níquel passa a ser trocado pelos metais extraídos em vez do íon hidrogênio, não sendo necessária a adição de grandes quantidades de NaOH, resultando em um produto puro de níquel. Quando o Ni-Cyanex 272 é colocado em contato com o licor de lixiviação, os íons ferro e cobalto são trocados pelo níquel carregado na fase orgânica, conforme indicado na [Reação \(16\)](#):



Como a [Reação \(16\)](#) não envolve a troca de íons hidrogênio, as reações de extração associadas ao uso de Ni-Cyanex 272 são menos dependentes do pH e não são caracterizadas por mudanças significativas desse parâmetro operacional durante a extração, como ocorre quando se utiliza Cyanex 272 puro. Como o cobalto e o ferro são extraídos com diferentes valores de pH, os autores sugerem separá-los por reextração seletiva. Um fluxograma do processo proposto pelos autores é mostrado na [Figura 23](#).

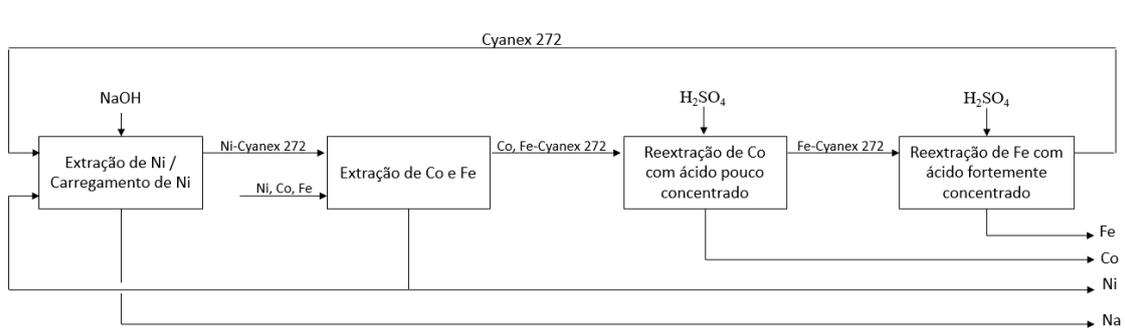


Figura 23: Fluxograma da rota usando Ni-Cyanex 272 como extratante (OLIVIER *et al.*, 2012).

O estudo foi realizado contactando uma solução sintética ($[Co] = 1 \text{ g/L}$, $[Fe] = 3 \text{ g/L}$ e $[Ni] = 80 \text{ g/L}$) com uma solução orgânica contendo 20% de Cyanex 272 em querosene à temperatura de 50°C e razão O/A = 1,5. O carregamento do Cyanex 272 com níquel foi realizado colocando em contato uma solução pura de sulfato de níquel. O pH das soluções foi ajustado com NaOH. Para minimizar as perdas de Ni no refinado contendo predominantemente sódio, a etapa de carregamento de Ni foi operada em $\text{pH} > 7$ e razão O/A = 26,7 contendo 3-4 g/L de Ni. Segundo os autores, praticamente todo o ferro e 95-96% de cobalto foram extraídos em uma única contactação, enquanto a extração de níquel foi insignificante. A reextração foi realizada em dois estágios, com o cobalto e o níquel sendo removidos no primeiro estágio usando uma solução de H_2SO_4 0,1 mol/L e uma razão A/O = 3, seguida pela remoção de ferro no segundo estágio usando uma solução de H_2SO_4 1 mol/L e uma razão A/O = 0,75.

4. METODOLOGIA

O objeto de estudo do presente trabalho constitui-se de licores sulfúricos, ácidos, multicomponentes, em que níquel é o metal de principal interesse além do cobalto, na presença de ferro como principal impureza. As amostras de licor usadas no estudo foram produzidas pelo Instituto Tecnológico Vale (ITV) em Minas Gerais, aplicando processo piro-hidrometalúrgico conforme metodologia descrita por [RIBEIRO *et al.* \(2019\)](#) em minérios lateríticos de níquel característicos da região norte brasileira, e encaminhadas ao Laboratório de Processos Hidrometalúrgicos (LpH) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

A caracterização química elementar do minério fornecida pelo ITV/Vale é apresentada na [Tabela 10](#), indicando teores típicos aos reportados na literatura ([CHANG *et al.*, 2010](#); [CARVALHO *et al.*, 2015](#)) para este tipo de minério. Mais especificamente, nota-se que o minério contém altos teores de ferro (29,2%), sílica (16,2%) e magnésio (4,0%) se comparados aos teores de níquel (1,77%) e cobalto (0,11%); apresenta ainda teores intermediários de alumínio (2,0%), cromo (1,1%) e manganês (0,6%), e baixos teores de cobre, zinco e outras espécies de menor interesse.

Tabela 10: Caracterização química elementar do minério laterítico de níquel utilizado na produção dos licores de lixiviação empregados no presente estudo (Fonte: ITV/Vale).

Elemento	Al	Ba	Ca	Co	Cu	Fe	Mg	Mn
%	1,99	< 0,010	0,09	0,11	< 0,010	29,21	4,02	0,59
Elemento	Ni	P	S	Si	Ti	Zn	C	Cr
%	1,77	< 0,046	0,02	16,24	0,14	0,05	0,51	1,10

Como mencionado no item 3.2.2, a remoção seletiva de ferro normalmente presente em altas concentrações é um desafio aos processos hidrometalúrgicos aplicados a metais básicos. No caso específico desta pesquisa, a presença de ferro inviabiliza a etapa seguinte de separação entre níquel e cobalto por extração por solventes, que tem como objetivo a obtenção de soluções purificadas e concentradas nestes metais. Este estudo, portanto, pretende promover a remoção de ferro presente nos licores sulfúricos através da precipitação química, visando mínimas perdas dos metais de interesse, para assim obter

um licor rico em níquel e cobalto, suscetível para ser encaminhado à etapa de extração por solventes, que também pode vir a ser empregada como etapa de polimento adicional para a remoção total de ferro.

4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

Os licores sulfúricos obtidos a partir de processo híbrido supramencionado foram produzidos utilizando-se dois tipos de fornos (mufla e rotativo), resultando em três licores diferentes assim denominados: A, B e C. Os licores foram acondicionados em bombonas plásticas (5 L cada) e encaminhados ao LpH, onde foram inicialmente homogeneizados e em seguida filtrados para a remoção de precipitados em suspensão (papel filtro qualitativo, retenção 4-12 μm).

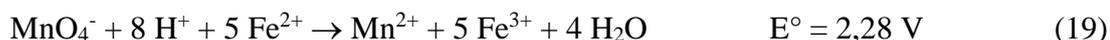
Ensaio preliminares para a definição da metodologia experimental também foram realizados e, para tal, utilizou-se uma solução sintética preparada em níveis de concentração dos elementos Fe, Ni e Co similares aos do licor A. Para tal, os seguintes reagentes foram utilizados: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Synth, grau analítico, 98%), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Isofar, grau analítico, 98%), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, grau analítico, 98%), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Sigma, 99,5%), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, grau analítico, 99%), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Isofar, grau analítico, 98%), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, grau analítico, 99%) e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, grau analítico). Após pesagem em balança analítica, os sais metálicos foram solubilizados em água destilada à temperatura de 50°C, em um reator de vidro com 2 L de capacidade, sob agitação mecânica empregando-se um impelidor de pás inclinadas 45° de aço inoxidável acoplado a um agitador mecânico (Ika, modelo Euro ST-D). O licor sintético foi avolumado, homogeneizado em balão volumétrico e filtrado para a remoção de eventuais sólidos em suspensão.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS LICORES

A composição química elementar dos licores foi determinada por espectroscopia de absorção atômica (AA, Shimadzu, modelo AA 6800) no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM) da UFRJ. O pH dos licores foi medido utilizando-se um eletrodo combinado acoplado a um medidor de pH digital (Digimed, modelo DM-

22). Amostra do licor sintético também foi coletada para análise química elementar por AA.

Para determinar a concentração de Fe(II) em solução aquosa aplicou-se o método titulométrico de permanganometria, que consiste na titulação com permanganato de potássio (KMnO₄) como titulante, pois o íon permanganato é um autoindicador. Portanto, neste método utilizou-se da volumetria para medida da reação de oxi-redução (VOGEL, 1989), que ocorre em meio fortemente ácido, no qual os íons MnO₄⁻ (púrpura) são reduzidos a Mn²⁺ (róseo) e os íons Fe²⁺ oxidados a Fe³⁺, como mostrado nas reações a seguir (SKOOG *et al.*, 2007):



Para tal, uma amostra de 10 mL do licor foi adicionada em um becker de 200 mL, juntamente com 20 mL de uma solução de ácido sulfúrico ¼. Sob agitação, foi realizada a titulação da amostra com uma solução de permanganato de potássio 0,1 N até a viragem de cor. Para determinar o ponto final da titulação, foi considerada a primeira aparição da coloração rósea.

Para o cálculo da quantidade de Fe²⁺ em g/L presente na amostra:

$$Fe^{2+} = 5,59 \frac{V_{KMnO_4}}{V_a} \quad (20)$$

Onde:

V_{KMnO₄} = Volume de permanganato de potássio utilizado na titulação (mL);

V_a = Volume de amostra utilizado na análise (mL).

A determinação do teor de metais contidos nas amostras dos precipitados sólidos foi realizada por absorção atômica, através da solução aquosa obtida mediante digestão dos precipitados em água régia (3 HCl : 1 HNO₃). A digestão foi realizada em um recipiente posicionado sobre uma placa aquecedora (Corning, modelo PC-420), no qual 1 g da amostra do precipitado foi adicionado à 20 mL de solução de água régia, à

temperatura de 85°C durante 2 h. Em seguida, as amostras foram filtradas (papel filtro qualitativo, retenção 4-12 µm); a fração líquida recolhida foi diluída em balão volumétrico de 100 mL e encaminhada para análise química por AA para quantificar o teor dos metais de interesse.

Amostras selecionadas do precipitado obtido também foram analisadas por outras técnicas, incluindo Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado a espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS, Fei Company, modelo INSPECT). Nestas análises as amostras foram previamente metalizadas com platina e imagens obtidas por elétron secundário, realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia (INT). A caracterização mineralógica de algumas amostras selecionadas foi feita por Difratomia de raios X (DRX, Bruker, modelo D4 Endeavor) usando o método do pó para preparação das amostras. Tais análises foram realizadas com radiação de Co K α (35 kV/40 mA), velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo, com tempo de contagem de 1 s por passo e coletados de 5 a 80° 2 θ . As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados RRUFF ([RRUFF™, 2018](#)). Estas análises foram realizadas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Também foram realizadas análises de Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX, Shimadzu, modelo EDX-7000) pelo método quali-quant, realizadas no Laboratório de Análises Químicas da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). E, ainda, análises da distribuição de tamanho de partícula (Malvern, Mastersizer 3000) que foram realizadas no laboratório Microlab/NUMATS da UFRJ.

4.3 ENSAIOS DE PRECIPITAÇÃO

A remoção do ferro foi realizada via precipitação química, em duas etapas distintas, após a oxidação dos íons Fe²⁺ a Fe³⁺ presentes no licor utilizando-se peróxido de hidrogênio H₂O₂ (Synth, 50% de pureza) como agente oxidante.

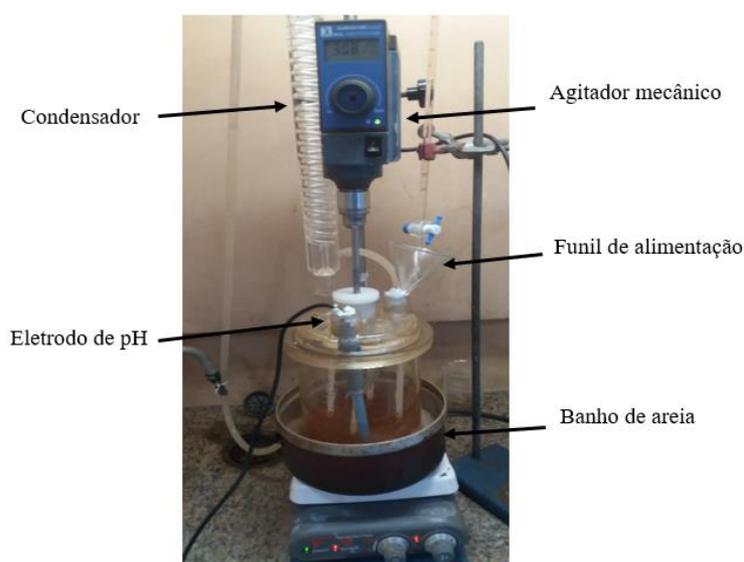
Ensaio preliminares foram realizados utilizando-se os licores sintético, A e B, com o intuito de avaliar as condições operacionais mais adequadas à máxima remoção de ferro com mínimas perdas de cobalto e níquel a partir de meios aquosos distintos. Após definidas a metodologia e algumas variáveis operacionais a partir dos resultados obtidos nos ensaios preliminares, ensaios definitivos foram realizados para o estabelecimento da estratégia final de remoção do ferro empregando-se o licor C.

Na primeira etapa da precipitação aplicou-se o método jarosita, utilizando-se NH_4OH (Vetec, 28% de pureza) como agente precipitante. Diferentes valores de pH foram testados variando-se o volume de NH_4OH adicionado, buscando identificar qual o valor adequado para fornecer o máximo de remoção de ferro com o mínimo de perda de cobalto e níquel. Todos os ensaios foram realizados na faixa de temperatura de 90-95°C, uma vez que houve consenso na literatura pesquisada de que este é o valor ótimo para a operação (DUTRIZAC & JAMBOR, 2001; SHEN *et al.*, 2013; ZHU *et al.*, 2010). A segunda etapa de precipitação utilizou-se o método goethita/para-goethita com hidróxido de sódio NaOH (Isofar, 99% de pureza) ou óxido de cálcio CaO (Isofar, 98% de pureza) como agentes precipitantes. Esta etapa visou a remoção total do íon ferro remanescente no licor tratado pelo método jarosita, independentemente das retenções de níquel e cobalto, uma vez que nesta etapa o sistema foi configurado para ser operado em circuito fechado. Nestes ensaios, realizados a 90-95°C também com base na literatura, variou-se a concentração de NaOH e da polpa de CaO acrescentadas à solução com o objetivo de elevar o pH para precipitação total do ferro. Todos os reagentes utilizados na precipitação química foram de grau analítico.

Todos os ensaios de precipitação foram realizados utilizando-se um reator de vidro temperado de 2 L imerso em um banho de areia posicionado sobre uma placa aquecedora (Corning, modelo PC-420). A solução foi aquecida até a faixa de temperatura de interesse de cada etapa, a qual foi mantida constante durante toda a realização do ensaio, sendo constantemente monitorada com o auxílio de um termopar (Incoterm, 6132, -45°C a 230°C). Visando minimizar as perdas por evaporação, o reator foi mantido tampado durante todo o processo de aquecimento da solução, durante o ensaio e ainda durante o resfriamento da solução até a temperatura ambiente. A tampa de vidro empregada possui quatro bocais, sendo o bocal central utilizado para posicionar o impelidor de pás inclinadas 45° de aço inoxidável, que foi acoplado a um agitador mecânico (Ika, modelo Euro ST-D); um tampão de teflon com um bocal central para permitir a passagem do eixo do impelidor também foi colocado para minimizar perdas por evaporação. As soluções foram mantidas sob agitação constante de 300 rpm durante a realização de todos os ensaios. Nos demais bocais da tampa do reator foram colocados um condensador, um eletrodo de pHmetro e um funil analítico de vidro com haste longa para adição dos agentes oxidante e precipitante. Após a adição destes, o respectivo bocal foi obstruído com o intuito de minimizar a evaporação da solução. O pH das soluções

aquosas foi monitorado durante durante a execução de todos os testes usando um eletrodo combinado (temperatura de trabalho variando de 0 a 130°C, Digimed, modelo DME-CV2-108-DS) acoplado a um medidor de pH digital (Digimed, modelo DM-22). A montagem experimental é mostrada na [Figura 24](#).

Uma vez alimentado o licor ao reator, a solução foi aquecida. Ao atingir a temperatura desejada para o ensaio, acionou-se o cronometro e fez a adição do agente oxidante/precipitante de acordo com o ensaio pretendido. A variável tempo foi monitorada em todas as etapas do estudo, sendo a condição mais favorável obtida com a solução sintética aplicada nos ensaios com as amostras de licores reais. Foram definidos os tempos de oxidação (referente à adição de H₂O₂), de adição do agente precipitante e de nucleação/crescimento dos precipitados. Foram coletadas amostras nas diferentes etapas de precipitação para análise química dos elementos de interesse (cobalto, ferro e níquel) utilizando-se o método de absorção atômica (AA). Análises de outras espécies contaminantes como alumínio, manganês e zinco, por exemplo, foram realizadas apenas em algumas amostras selecionadas. Uma vez coletadas, as amostras de ambos os métodos foram imediatamente filtradas à vácuo em filtro Millipore (membrana de acetato de celulose, porosidade 0,45 µm). O sólido precipitado foi cuidadosamente lavado com água destilada e depois seco a 80°C por 5 h. O teor de metal na solução tratada e na água de lavagem produzida também foi determinado por absorção atômica, bem como nos sólidos precipitados secos após digestão em água régia.



[Figura 24](#): Montagem experimental utilizada nos ensaios de precipitação.

4.4 ENSAIOS DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

Ensaio de extração por solventes foram realizados contactando-se o licor com traços de ferro (e outras impurezas originalmente presentes) com uma solução orgânica (400 mL cada, razão volumétrica A/O = 1) contendo os extratantes organofosforados D2EHPA (Lanxess, 95% de pureza) ou Cyanex 272 (Solvay, 85% de pureza), dissolvidos em Exxsol D80 (ExxonMobil, hidrocarboneto alifático, teor de aromáticos $\leq 0,5\%$ p/p), visando a remoção seletiva do ferro e demais impurezas, além de inferir sobre a separação de níquel e cobalto. Todos os reagentes foram utilizados conforme recebidos.

Os ensaios foram realizados utilizando-se um reator de vidro de 1 L de capacidade imerso em banho maria (modelo NT 235, Nova Técnica). Após o contato das duas soluções, aquecidas separadamente até a temperatura de 50°C, o reator foi coberto com uma tampa de vidro de 4 bocais. No bocal central da tampa do reator foi posicionado um impelidor de quatro pás inclinadas 45° de aço inoxidável, acoplado a um agitador mecânico (Ika, modelo Euro ST-D), e os demais bocais foram obstruídos, com o intuito de minimizar a evaporação do solvente, conforme mostrado na [Figura 25](#). As soluções foram mantidas sob agitação constante a 600 rpm durante 5 minutos. Em seguida, a mistura das soluções foi colocada em repouso durante 2 minutos para coalescência/separação de fases ([GUIMARÃES *et al.*, 2014](#)). A acidez da fase aquosa foi medida utilizando um medidor de pH digital (Digimed, modelo DM-22). Alíquotas de ambas as fases foram recolhidas separadamente em diferentes valores de pH de interesse, mantendo-se a razão entre os volumes das fases aquosa (A) e orgânica (O) constante (razão A/O = 1). O ajuste do pH inicial foi realizado mediante gotejamento de solução 1 mol/L H₂SO₄ e, para os demais valores de pH foi feita adição de NaOH (10 mol/L) durante a agitação das fases. A fase aquosa foi encaminhada para análise química por absorção atômica para determinar as concentrações dos metais, cujos valores foram usados para determinar as concentrações na fase orgânica mediante balanço de massa.

Os testes foram conduzidos fixando-se a concentração de D2EHPA ou Cyanex 272 e variando-se o pH. Assim, foi avaliado o efeito do pH da fase aquosa, sendo o mesmo variado mediante adição de solução de NaOH por gotejamento na região próxima ao vórtice de agitação, para as concentrações de 5, 10 e 15% (v/v) dos extratantes. Para análise dos resultados, foram utilizados os parâmetros percentuais de extração de ferro, manganês, cobalto e níquel, além da seletividade destes com relação ao cobalto e níquel.



Figura 25: Montagem experimental utilizada nos ensaios de extração por solventes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LICORES

As amostras dos licores de lixiviação utilizados neste estudo foram provenientes do processamento de minério laterítico de níquel oriundo da região norte do Brasil, que foi tratado via processo híbrido piro-hidrometalúrgico de sulfatação subestequiométrica conforme RIBEIRO *et al.* (2019) (item 3.2.2.5). A concentração dos principais elementos (no caso, Fe, Co e Ni, além de Mg, Mn e Al) contidos nos licores A, B e C, incluindo o licor sintético produzido para uso nos ensaios preliminares, bem como seus respectivos valores de pH, são mostrados na Tabela 11. Pode ser observado que tanto o pH ($1,7 \pm 0,1$) quanto as concentrações de Ni e Co não apresentam variações significativas ($[\text{Ni}] = 1543 \pm 45$ mg/L e $[\text{Co}] = 105 \pm 8$ mg/L), porém a concentração de ferro total (entre 1,9-8,7 g/L) é diversificada entre os licores. Portanto, métodos efetivos de purificação devem ser aplicados para remover ou rejeitar seletivamente os íons de ferro da solução. Observa-se, também, que a razão $[\text{Fe(II)}]/[\text{Fe}]_{\text{total}}$ variou entre 21% e 65%, o que induz a necessidade de realização de uma etapa adicional preliminar de oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} com H_2O_2 .

Tabela 11: Caracterização dos licores utilizados nos ensaios de precipitação de ferro.

Licor	pH	Fe _{total} (mg/L)	Fe(II) (mg/L)	Ni (mg/L)	Co (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Al (mg/L)
Sintético	1,8	5752,7	n.a.	1495,4	95,1	n.d.	n.d.	n.d.
A	1,6	8673,0	1844,7	1501,4	99,1	3852,8	579,4	1314,6
B	1,5	4820,5	1677,0	1540,2	111,7	2887,0	555,3	1270,9
C	1,7	1877,4	1229,0	1633,0	114,6	3485,0	708,3	969,7

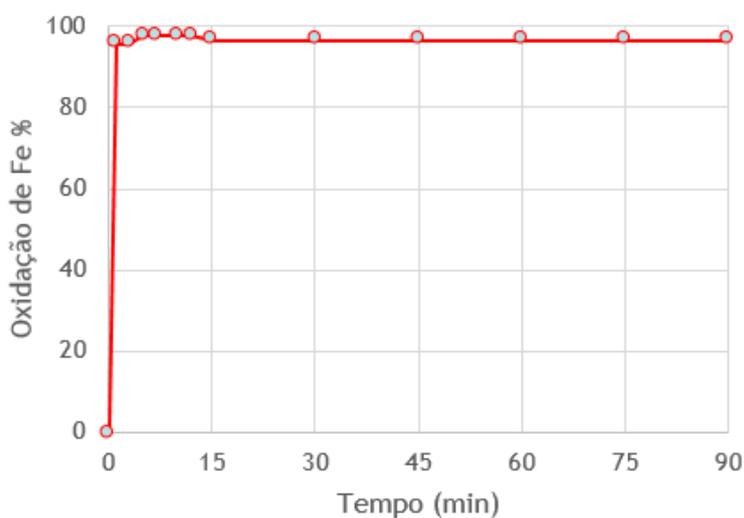
n.a. não adicionado; n.d. não determinado

Além dos metais de interesse (Ni e Co), pode ser observada a presença de outras impurezas nos licores além do Fe, tais como Mg, Mn e Al, em teores tais que, assim como o Fe, podem interferir na separação de Ni e Co e, na pureza dos licores finais obtidos.

5.2 ENSAIOS PRELIMINARES DE PRECIPITAÇÃO

Os ensaios de oxidação foram realizados a quente ($T = 80^\circ\text{C}$) utilizando-se o licor B, pois a concentração do íon Fe(II) neste licor é a que mais se aproxima do conteúdo do

licor C, que foi utilizado nos ensaios definitivos. Este valor de temperatura foi selecionado pois a precipitação do Fe(III) pelos métodos jarosita e/ou goethita ocorre acima de 80°C. Observa-se na [Figura 26](#) que a oxidação a quente é praticamente instantânea, um minuto apenas foi suficiente para maximizar a oxidação de ferro (acima de 95% nas condições do ensaio) e, a partir deste tempo, verificou-se uma tendência ao equilíbrio na oxidação do metal. Tal cinética é muito mais lenta à temperatura ambiente, da ordem de horas, tendo sido verificada em ensaios exploratórios. Em seguida, avaliou-se a quantidade em volume de H₂O₂ necessária à oxidação do Fe(II) em Fe(III) no tempo de 1 minuto a 80°C. Observa-se na [Figura 27](#) que aproximadamente 97% do Fe(II) presente no licor B foi oxidado com um volume de 10 µL de H₂O₂ (50% v/v) e esta porcentagem permanece constante com o aumento do volume do agente oxidante, ou seja, $[H_2O_2]/[Fe(II)] \geq 0,71$ ou 42% de excesso de H₂O₂ com relação ao estequiométrico. Diante destes resultados, adotou-se utilizar a razão molar $[H_2O_2]/[Fe(II)] = 0,75$ (50% de excesso de H₂O₂) que foi adicionada no primeiro minuto sob agitação a $T \geq 80^\circ C$ em todos os ensaios de precipitação com os licores reais de lixiviação A, B e C.



[Figura 26](#): Dinâmica de oxidação de Fe(II) a Fe(III) a 80°C. Condições de operação:
500 rpm; $T = 80^\circ C$; $V_{licor} = 120 \text{ mL}$; $V_{H_2O_2} = 0,18 \text{ mL}$.

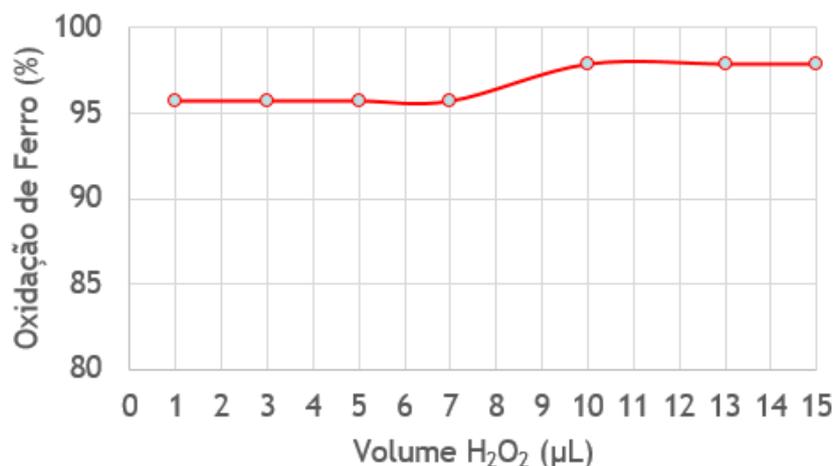


Figura 27: Efeito do volume do agente oxidante H₂O₂ na oxidação de Fe(II) a Fe(III) a 80°C. Condições de operação: 500 rpm; T = 80°C; V_{licor} = 10 mL; t = 1 min.

Os resultados dos ensaios de oxidação em temperatura elevada revelaram como a temperatura influenciou no tempo de oxidação e no volume do agente oxidante utilizado, tornando possível otimizar a etapa de oxidação do íon Fe²⁺, além de diminuir o consumo de H₂O₂. Infere-se que tal oxidação é necessária e rápida a ponto de não impactar a operação. Na [Figura 28](#) é possível observar que basta aquecer o licor B que alterações na sua coloração se tornem perceptíveis, de verde claro (típico de Fe(II)) para marrom (típico de Fe(III)). Verificou-se também que o aumento na temperatura eleva o pH da solução (licor B: pH(90°C) – pH(25°C) = 0,11±0,01) e, segundo [CHANG et al. \(2010\)](#), o aumento no valor do pH eleva a taxa de oxidação do íon ferroso, portanto, infere-se que ao aumentar a temperatura, a oxidação do Fe²⁺ a Fe³⁺ já ocorre. Mesmo assim, fez-se a adição de H₂O₂ em todos os ensaios de precipitação (exceto quando se utilizou a solução sintética isenta de Fe(II), vide [Tabela 11](#)) para garantir a oxidação do ferro.

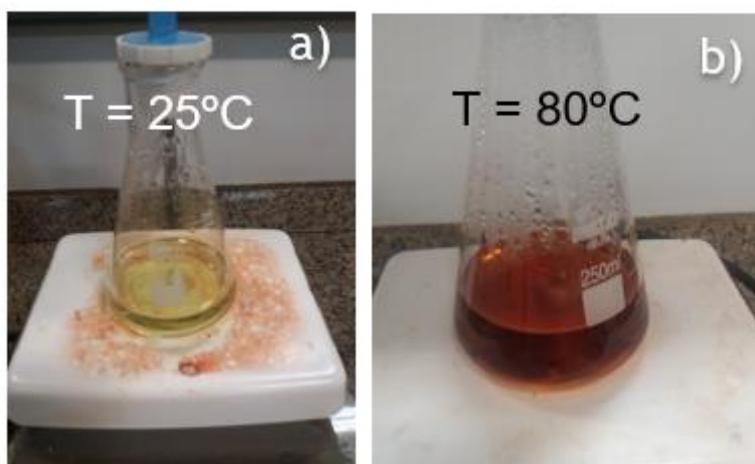


Figura 28: Aspecto visual do licor B sem adição de reagentes em diferentes temperaturas: (a) T = 25°C, e (b) T = 80°C.

Os primeiros resultados dos ensaios preliminares de precipitação de ferro pelo método jarosita (T = 90-95°C, definido com base na revisão de literatura), utilizando o licor sintético e variando o pH em função da adição de NH₄OH, são apresentados na [Figura 29](#). Observa-se, como esperado, que a precipitação do ferro aumentou com o aumento do pH, corroborando [SHEN *et al.* \(2013\)](#). Para pH 5,4 a precipitação de ferro foi praticamente completa, assim como verificado por [ZHU *et al.* \(2010\)](#), logo o método se mostra eficaz na remoção de ferro. Níquel e cobalto também apresentaram precipitação nos valores de pH estudados; porém, no pH em que se obteve remoção completa de ferro, as perdas de níquel e cobalto foram elevadas, de 46% e 32%, respectivamente. Tal resultado difere da expectativa teórica em soluções monocomponentes; nesta condição, com base nos valores das constantes dos produtos de solubilidade destes metais a 25°C ($4,0 \times 10^{-38}$ para Fe, $5,5 \times 10^{-16}$ para Ni e $1,6 \times 10^{-15}$ para Co, segundo [ZHU *et al.*, \(2010\)](#)), é possível prever que a precipitação de níquel começaria a ocorrer somente para valores de pH acima de 5, enquanto a precipitação de cobalto apenas para valores acima de 7. Contudo, em soluções onde mais de um metal encontra-se presente, a interação entre estes elementos e os precipitados formados durante a operação deve promover a precipitação destes metais em valores de pH mais baixos, em decorrência de efeitos de coprecipitação. Logo, com base nos resultados, tem-se que o aumento no pH em soluções multicomponentes deve ser limitado a níveis bem inferiores aos teóricos. A partir da [Figura 29](#), perdas de Ni e Co inferiores a 10% foram obtidas em $\text{pH} \leq 2,5$, porém ainda

elevadas, enquanto a precipitação de ferro foi elevada, da ordem de 75%-90%, embora insuficiente para promover a purificação do licor.

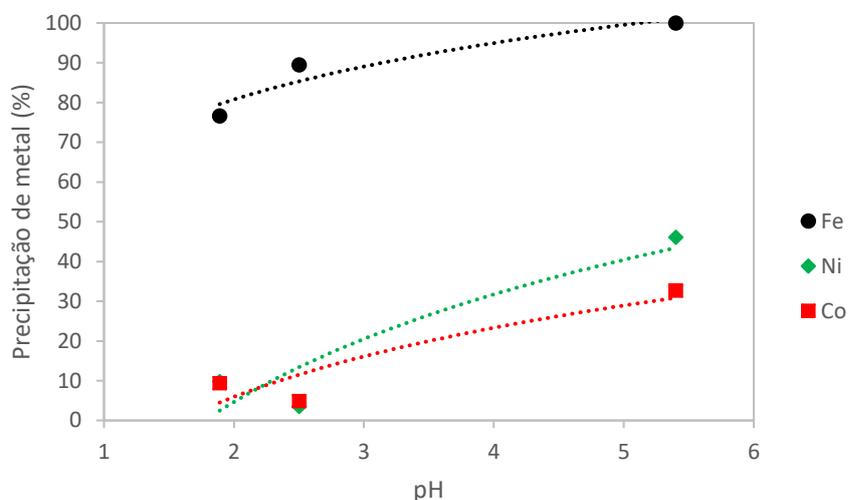


Figura 29: Efeito do pH na precipitação dos metais de interesse (Fe, Ni e Co) presentes no licor sintético utilizando-se NH_4OH como agente precipitante. Condições de operação: $[\text{Fe(III)}] = 5,5 \text{ g/L}$; $[\text{Fe(II)}] = 0 \text{ g/L}$; $[\text{Ni}] = 1,5 \text{ g/L}$; $[\text{Co}] = 95 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 2$; Volume = 300 mL; Agente neutralizante: NH_4OH ($t_{\text{adição}} = 15 \text{ min}$); $T = 90\text{-}95^\circ\text{C}$; $t_{\text{reação}} = 60 \text{ min}$.

A **Figura 30** mostra o comportamento da variação do tempo de reação mantendo-se fixo o volume de agente precipitante adicionado, mantendo-se o pH_{final} do licor entre 1,3-1,9. Denomina-se tempo de reação aquele transcorrido após a adição do agente precipitante, quando predomina o crescimento dos precipitados. É possível observar que o ferro manteve porcentagens de precipitação entre 70% e 80% dentro da faixa de tempo de reação estudada, entre 60 e 300 minutos. Na precipitação de níquel e cobalto houve uma tendência de equilíbrio, mantendo-se em valores abaixo de 10%. Embora tenha sido verificado aumento na porcentagem de precipitação de ferro para os tempos de 120, 180, 240 e 300 minutos, este não ocorreu de modo considerável que justificasse o uso de tempo de reação superior a 60 minutos, corroborando os resultados obtidos por **BASTURKCU & ACARKAN (2017)**. De acordo com **WANG et al. (2011)**, tempos de reação mais longos não resultam em mudanças significativas na remoção de ferro, no entanto, podem causar aumento na perda de níquel (e cobalto) no sólido precipitado.

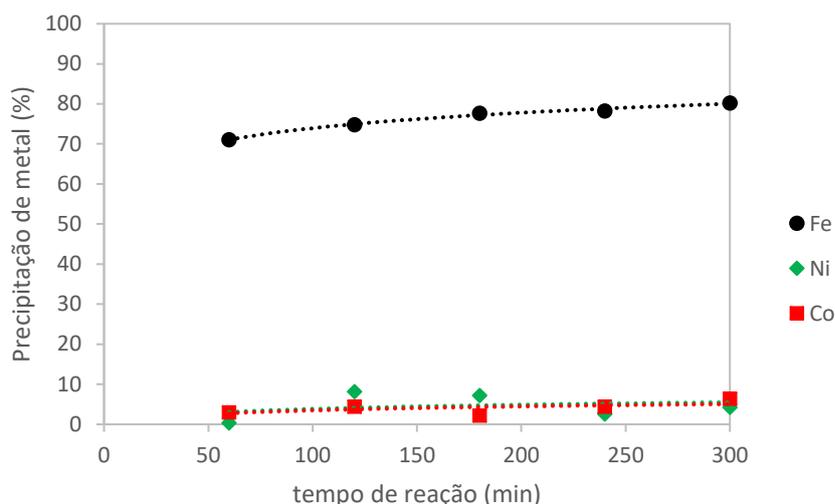


Figura 30: Efeito do tempo de reação na precipitação dos metais de interesse (Fe, Ni e Co) presentes no licor sintético utilizando-se NH_4OH como agente precipitante.

Condições de operação: $[\text{Fe(III)}] = 6,0 \text{ g/L}$; $[\text{Fe(II)}] = 0 \text{ g/L}$; $[\text{Ni}] = 1,5 \text{ g/L}$; $[\text{Co}] = 96,5 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 1,6-1,9$; Volume = 300 mL; Agente neutralizante: NH_4OH ($t_{\text{adição}} = 15 \text{ min}$); $V_{\text{NH}_4\text{OH}} = 11,5 \text{ mL}$; $T = 90-95^\circ\text{C}$.

Estes dois ensaios foram então repetidos utilizando-se o licor A para avaliar o efeito do pH (desta vez, em faixa mais estreita de variação) e do tempo de reação. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 31 e 32, respectivamente. O comportamento observado na Figura 31 é semelhante ao obtido com o licor sintético. Variando-se o pH entre 2,3 e 2,7, nota-se um aumento na porcentagem de extração de ferro de 79% e 86%, de níquel de 13% e 21%, e de cobalto de 12% e 16%. Logo, aumentando o pH, aumenta-se a precipitação dos metais como esperado, porém, instaura-se o desafio de elevar a remoção de ferro ainda mais, mantendo as perdas de níquel e cobalto abaixo de 4%, para não inviabilizar a operação (XAVIER, 2008). Da mesma forma, a variação do tempo de reação aplicada ao licor A exposta na Figura 32 corrobora os comportamentos obtidos com o licor sintético. A remoção de ferro não aponta diferença expressiva nos valores quando o tempo é aumentado de 60 para 120 minutos, apresentando um aumento de apenas 4%, flutuando em torno de 85% até 300 minutos de operação, ou seja, o licor tratado ainda contém ferro em concentração elevada, da ordem de 1,0 g/L. Ao passo que as perdas de cobalto e níquel flutuaram na faixa entre 15-20%, ainda bastante elevadas.

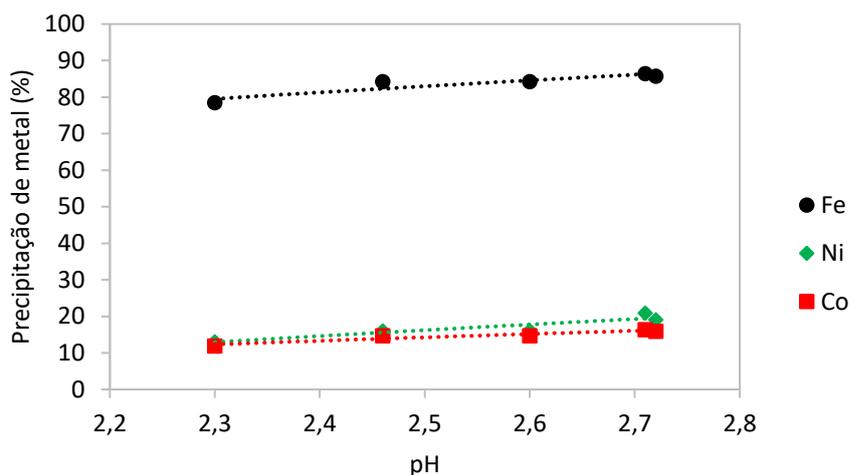


Figura 31: Efeito do pH na precipitação dos metais de interesse (Fe, Ni e Co) presentes no licor A utilizando-se NH_4OH como agente precipitante. Condições de operação: $[\text{Fe}]_{\text{total}} = 7,6-7,9 \text{ g/L}$; $[\text{Ni}] = 1,5 \text{ g/L}$; $[\text{Co}] = 96-99 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 1,7-1,8$; Volume = 500 mL; $V_{\text{água}} = 70 \text{ mL}$; Agente neutralizante: NH_4OH ($t_{\text{adição}} = 15 \text{ min}$); $V_{\text{NH}_4\text{OH}} = 19,5-21,5 \text{ mL}$; $T = 90-95^\circ\text{C}$; $t_{\text{reação}} = 60 \text{ min}$.

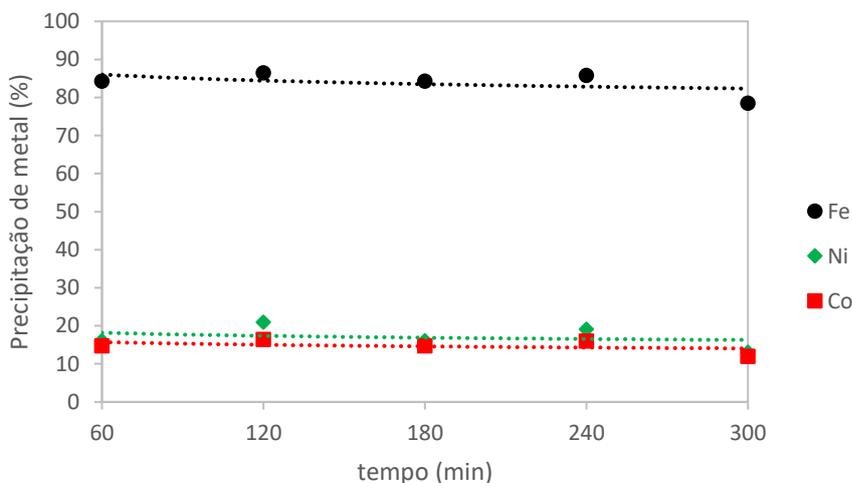


Figura 32: Efeito do tempo de reação na precipitação dos metais de interesse (Fe, Ni e Co) presentes no licor A utilizando-se NH_4OH como agente precipitante. Condições de operação: $[\text{Fe}]_{\text{total}} = 7,9-8 \text{ g/L}$; $[\text{Ni}] = 1,5 \text{ g/L}$; $[\text{Co}] = 99 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 1,8$; Volume = 500 mL; $V_{\text{água}} = 70 \text{ mL}$; Agente neutralizante: NH_4OH ($t_{\text{adição}} = 15 \text{ min}$); $V_{\text{NH}_4\text{OH}} = 20,5 \text{ mL}$; $T = 90-95^\circ\text{C}$.

Face às perdas elevadas de Ni e Co, decidiu-se alterar a metodologia de coleta das amostras. Nos ensaios preliminares então realizados com os licores sintético e A para

avaliação do pH e do tempo de reação (Figuras 29-32), após a finalização da agitação nos tempos determinados, sucedeu-se o resfriamento da solução por 24 h, agitação da solução com um bastão de vidro para filtragem a frio e coleta de amostra para análise química. Os precipitados formados visualmente apresentaram ótima filtrabilidade. WANG *et al.* (2011) observaram que mantendo todas as condições operacionais constantes e alterando apenas o tempo de contato da solução com o precipitado por até 22 h, houve aumento na remoção de ferro de 50% para 69%, porém a perda de níquel aumentou de 0,14% para 0,49%. Com base na literatura (VOGEL, 1989; KHOPKAR, 1998), infere-se que resfriar a solução em contato com o precipitado por 24 h e promover nova agitação pode ter causado perdas de níquel e cobalto por coprecipitação e/ou pós-precipitação. Resultados semelhantes foram reportados nos trabalhos de STEVENS *et al.* (2009) e CHANG *et al.* (2010), que atribuíram à coprecipitação as perdas de níquel e cobalto verificadas.

Diante destas constatações, cinco ensaios de precipitação pelo método jarosita (NH₄OH como agente precipitante, T = 90-95°C) utilizando-se o licor B foram realizados variando-se apenas a forma como as amostras foram coletadas para análise: (i) do sobrenadante ao final do tempo total do teste, (ii) do sobrenadante final após 1 h de resfriamento, e, (iii) do líquido em contato com o sólido precipitado após 24 horas de resfriamento. Os resultados são reunidos na Tabela 12.

Tabela 12: Precipitação de ferro, níquel e cobalto com NH₄OH utilizando-se o licor B (T = 90-95°C, [H₂O₂]/[Fe(II)] = 0,75, [NH₄OH]/[Fe]_{total} = 2, t_{adição} = 20 min, t_{reação} = 1 h, pH_{final} = 1,5±0,1).

Amostra coletada do:	Precipitação de Fe (%)	Perdas de Ni (%)	Perda de Co (%)
licor sobrenadante (t_{amostragem} = 0)	72-81	0,7-0,9	1,4-2,8
licor sobrenadante (t_{amostragem} = 1 h)	74-83	3,4-6,5	1,7-8,0
licor em contato com a lama (t_{amostragem} = 24 h)	85-88	4,3-7,7	3,5-6,0

A remoção de ferro variou de 72 a 88% nas condições operacionais avaliadas neste estudo. Não houve variação considerável na remoção de ferro do licor quando as amostras foram retiradas da solução sobrenadante por um período de até 1 h de repouso, em temperatura ambiente. No entanto, esta aumentou consideravelmente quando as amostras foram retiradas do líquido ainda em contato com a polpa de precipitado após repouso por

24 h. Ao contrário, a forma de coleta das amostras foi relevante para as perdas de níquel e cobalto, mesmo após repouso por 1 hora. O maior tempo de contato da solução com os precipitados favorece perdas nestes íons metálicos, cujo efeito é intensificado na presença de maiores quantidades de precipitados de ferro (coprecipitação e/ou pós-precipitação). A solução que ficou em contato com a lama formada foi a que apresentou as maiores perdas de níquel e cobalto, de até 7,7% e 6,0%, respectivamente. Com base nestes resultados, duas conclusões importantes podem ser obtidas. Primeiro, a remoção de Fe deve ser realizada em 2 etapas consecutivas: remoção seletiva de Fe (método jarosita com NH_4OH a 95°C) e remoção total de Fe (método goethita com leite de cal a 80°C , considerando algum resfriamento da solução durante a filtração da jarosita). E segundo, para minimizar as perdas de Ni e Co, a filtração da polpa deve ocorrer imediatamente após o fim do ensaio ou da operação, com o intuito de reduzir o tempo de contato da solução tratada contendo os íons Ni^{2+} e Co^{2+} com o precipitado de Fe; esse resultado também permite inferir que as perdas de Ni e Co ocorram predominantemente por adsorção na superfície do precipitado de ferro. Do ponto de vista metodológico, fez-se também a acidificação das amostras coletadas após o término do ensaio, sendo a polpa filtrada imediatamente a quente.

Após redefinição na metodologia, o efeito do pH foi novamente avaliado, aplicando-se o método jarosita (NH_4OH , $T = 90-95^\circ\text{C}$) para a remoção preferencial de ferro presente no licor B. Os resultados são apresentados na [Figura 33](#). Novamente observou-se aumento na precipitação de ferro com o pH, principalmente na faixa entre $2,0 < \text{pH} < 2,5$ em que ocorre queda brusca na concentração de ferro, sendo que a remoção de ferro foi praticamente total em $2,5 < \text{pH} < 3,0$, alcançando 99,3-99,4% de precipitação de ferro com baixos valores residuais, entre 30-40 ppm. As perdas de níquel e cobalto também foram pequenas nesta faixa de pH (menos de 1,8%), resultados semelhantes aos apresentados por [WANG *et al.* \(2018\)](#). Níquel e cobalto apresentam-se ligeiramente mais concentrados, quando comparados aos teores verificados na solução inicial, de 1540 mg/L para 1870 mg/L de Ni e 112 mg/L para 141 mg/L de Co, em decorrência de evaporação da solução ocorrida durante o ensaio e também durante a etapa de filtração.

As soluções geradas nos testes de precipitação de ferro pelo método jarosita aplicado ao licor B foram então estocadas em uma bombona e, após homogeneização, utilizada na segunda etapa de precipitação, aplicando-se o método goethita com NaOH ou com polpa de CaO como agentes neutralizantes na temperatura de $90-95^\circ\text{C}$. A

composição elementar dessa solução foi de 2202 mg/L de Fe, 2102 mg/L de Ni e 137 mg/L de Co.

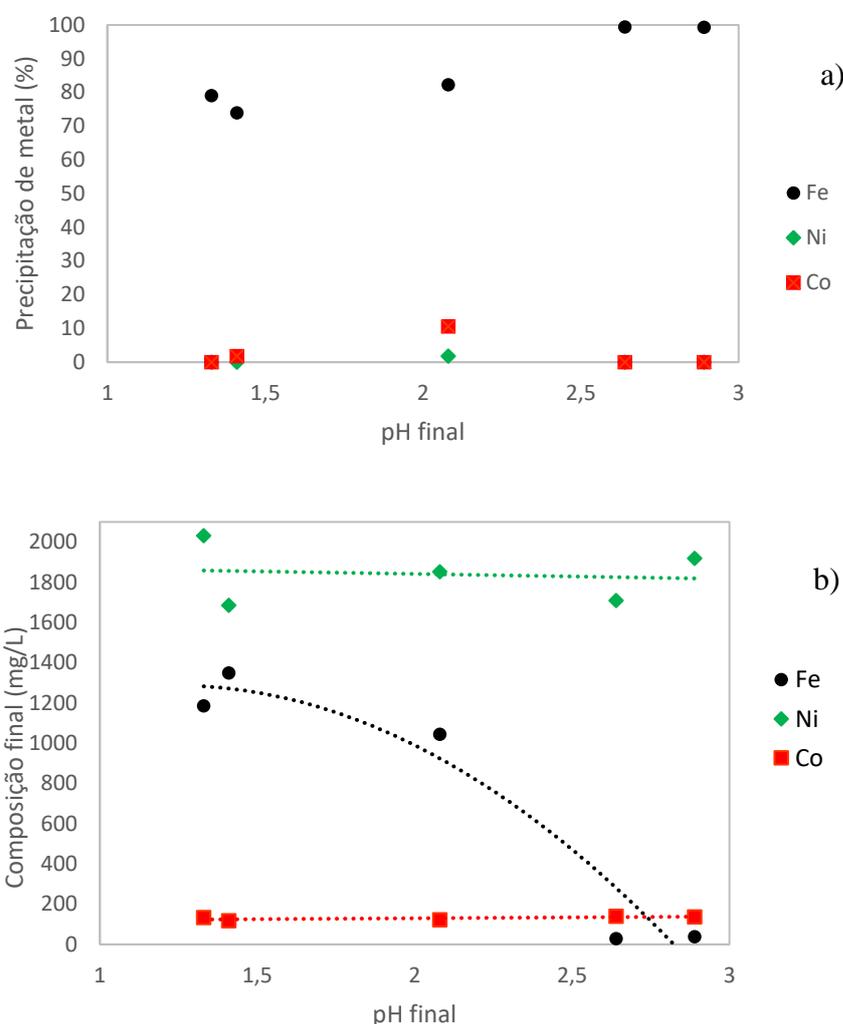


Figura 33: Efeito do pH na precipitação dos metais de interesse (Fe, Ni e Co) do licor B variando-se o volume do agente neutralizante NH_4OH : (a) Em termos do percentual de precipitação, e (b) Em termos da concentração final no licor tratado. Condições de operação: $[\text{Fe}]_{\text{total}} = 3,1 \text{ g/L}$; $[\text{Ni}] = 1,54 \text{ g/L}$; $[\text{Co}] = 112 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 1,4\text{-}1,7$; 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 ($t_{\text{adição}} = 20 \text{ min}$); $T = 90\text{-}95^\circ\text{C}$.

Os ensaios realizados com NaOH (2,5 mol/L) resultaram em um precipitado gelatinoso com péssima filtrabilidade (amostras coletadas com volume de 40 mL demoraram mais de 5 min para serem completamente filtradas em filtro milipore),

corroborando KÖSE & TOPKAYA (2011), e apresentando coloração esverdeada conforme mostrada na Figura 34. Portanto, apesar dos bons resultados encontrados na literatura (ZHU *et al.*, 2010) para remoção de ferro, este agente precipitante foi descartado devido à dificuldade apresentada na filtração.

Os resultados obtidos utilizando polpa de CaO como agente precipitante são apresentados na Figura 35. Observa-se que a precipitação total do ferro é alcançada em $\text{pH} > 3,3$, atingindo o objetivo proposto. As retenções de níquel e cobalto nesta etapa são irrelevantes, uma vez que é proposto um circuito fechado, portanto, todo níquel e cobalto precipitado nesta etapa serão recuperados posteriormente via lixiviação e adicionados ao licor de alimentação. Mas nota-se que para a precipitação de 100% de ferro, precipita-se entre 18-23% de níquel e cobalto, logo a diferença contida no licor tratado segue para a etapa seguinte de purificação por extração por solventes.



Figura 34: Precipitado obtido durante a precipitação com NaOH como agente precipitante ($\text{pH} 4$).

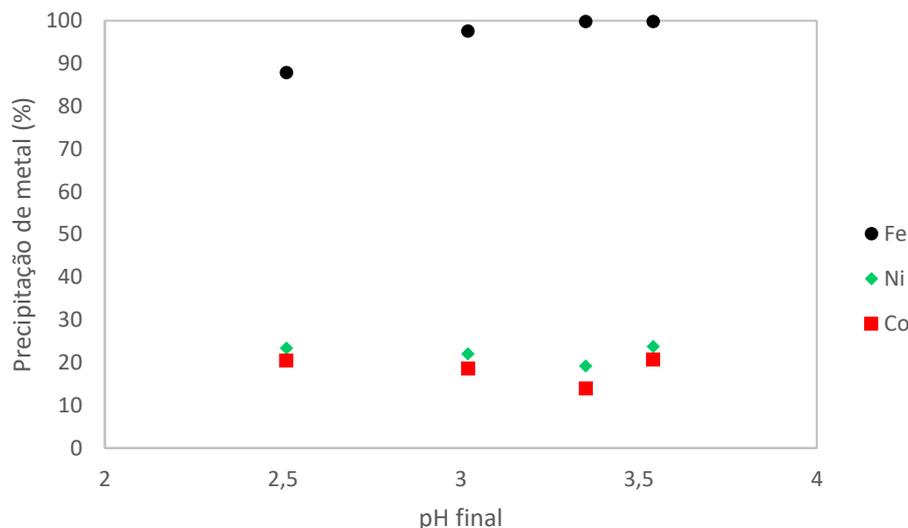


Figura 35: Efeito do pH na precipitação dos metais de interesse (Fe, Ni e Co) do licor B após tratamento pelo método jarosita variando-se o volume do agente neutralizante CaO em polpa. Condições de operação: $[\text{Fe}]_{\text{total}} = 2,2 \text{ g/L}$; $[\text{Ni}] = 2,1 \text{ g/L}$; $[\text{Co}] = 137 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 2$; 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 ($t_{\text{adição}} = 20 \text{ min}$); $T = 80^\circ\text{C}$.

Por fim, o pH foi monitorado com o tempo durante a operação de precipitação de ferro na forma de jarosita, visando avaliar a dinâmica da reação. A [Figura 36](#) exibe o resultado obtido, tendo sido utilizado o licor A (aquele com maior teor de ferro) e adição de NH_4OH como agente precipitante. Houve aderência no comportamento com as reações de formação de jarosita. Seguindo a equação (6b), pode-se observar nesta figura uma queda drástica no pH que ocorre logo após o início da adição de NH_4OH , indicando a formação de jarosita de amônio e H_2SO_4 . Esta acidez elevada afeta a cinética de precipitação do Fe^{3+} , pois os íons férricos tendem a permanecer em solução. Portanto, quantidade adicional de NH_4OH é necessária para que haja a neutralização do ácido gerado, como indicado na equação (6c), visando a manter o equilíbrio químico da equação (6b) no sentido da formação do precipitado de Fe^{3+} . Nas condições deste ensaio, pode ser observado aumento do pH decorridos os primeiros 6 min do tempo de adição, retornando ao valor inicial por volta de 20 min, que se manteve praticamente constante até o final do ensaio. Decorrido esse tempo, é possível notar uma sucinta elevação do pH, no entanto, os resultados exibidos anteriormente indicam que esse comportamento não gera alterações significativas na remoção de ferro. Portanto, conforme as equações e verificado neste experimento, para que haja a manutenção no pH do licor após a formação de

jarosita, a adição de agente precipitante deve obedecer à razão molar $[\text{NH}_4\text{OH}]/[\text{Fe(III)}] = 2$; adições superiores a este limite resultam em licores tratados com pH maior que o inicial.

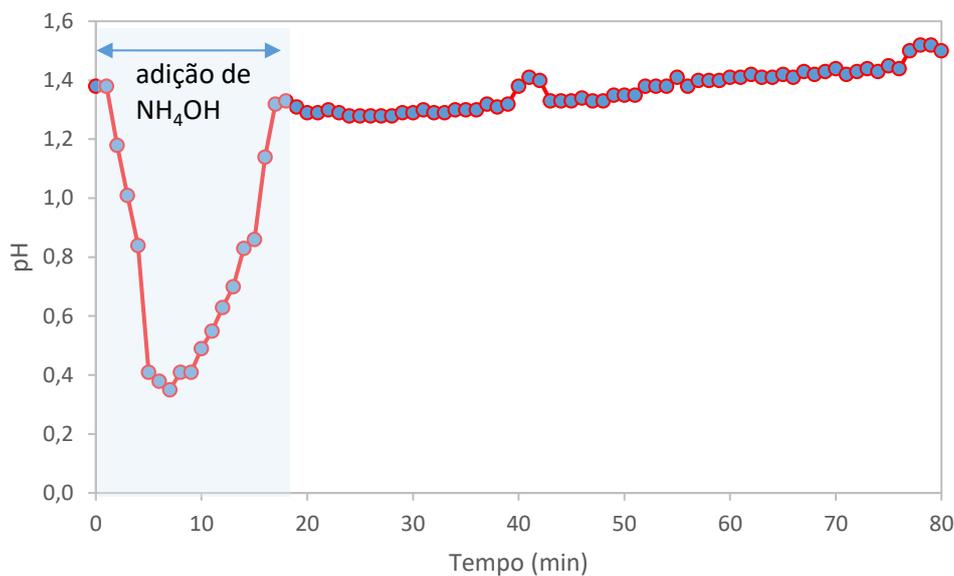
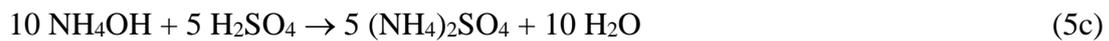
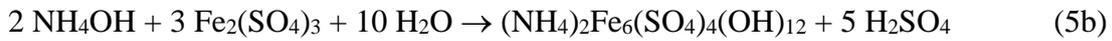


Figura 36: Dinâmica do pH na precipitação de ferro pelo método jarosita usando o licor A com NH_4OH como agente precipitante na proporção $[\text{NH}_4\text{OH}]/[\text{Fe(III)}] = 2$.

Outra informação importante extraída da [Figura 36](#) está relacionada à dinâmica de operação contínua. Observa-se que nas condições do ensaio, a formação de jarosita e a neutralização do licor ocorrem aproximadamente nos primeiros 20 minutos de operação, período no qual se procedeu a adição dos reagentes. A partir de então, entende-se que ocorre predominantemente a nucleação e o crescimento dos precipitados de ferro formados, o que contribui para o aumento da filtrabilidade do sólido precipitado. A taxa de nucleação da jarosita de amônio depende da supersaturação relativa, que é afetada pela temperatura e pela acidez livre das soluções de ácido sulfúrico ([LIU *et al.*, 2017](#); [LIU & ZHANG, 2019](#)). Como esperado, as curvas de distribuição do tamanho de partícula dos precipitados (jarosita) obtidas em diferentes períodos de agitação na faixa de pH de 3,0-3,5, mostrada na [Figura 37](#), revelam um aumento no tamanho das partículas dos

precipitados ao longo do tempo, como também medido por LIU & ZHANG (2019) ao usar soluções sintéticas. Observou-se que, nas condições estudadas no presente trabalho, com licores de lixiviação reais, aproximadamente 50% do volume de partículas em todos os tempos de reação avaliados apresentaram tamanhos abaixo de 12,4 μm .

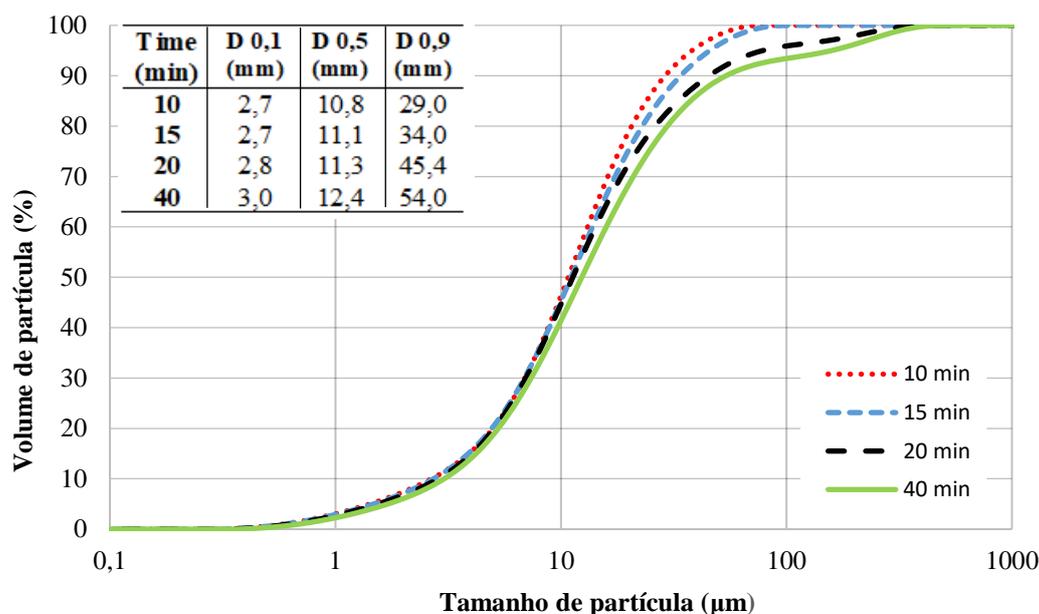


Figura 37: Efeito do tempo de agitação na distribuição granulométrica do precipitado de ferro obtido com NH_4OH como agente precipitante (licor A, $T = 90\text{-}95^\circ\text{C}$, pH final = 3,0-3,5, 300 rpm).

Considerando-se a operação em regime permanente, seriam necessários 4 tanques de agitação ou CSTR (em que o tempo médio de permanência em cada tanque é dado pela razão entre o volume do tanque e a vazão volumétrica de operação) em série para sua execução, o que concorda exatamente com a disposição do processo Zincor mostrada na Figura 12 (CLAASSEN *et al.*, 2002) e na Figura 16 (BOLIN & SUNDKVIST, 2008). Vale ressaltar que o teste de precipitação em batelada como realizado no presente trabalho, e que é comumente adotado na literatura, reproduz de perto o comportamento de tanques industriais contínuos que são operados em série. Embora essa última configuração tenha uma certa quantidade de retromisturas (*backmixing*) resultantes das

reações, que são, até certo ponto, inerentemente propagadas, em um teste em batelada a nucleação e crescimento das partículas ocorrem juntas na mesma etapa.

5.3. ENSAIOS DEFINITIVOS DE PRECIPITAÇÃO

O efeito do pH na remoção de ferro, nas condições operacionais definidas nos ensaios apresentados na [Figura 33](#) é mostrado na [Figura 38](#) para o licor C. Observa-se que a partir do pH 1,7, a concentração de ferro cai expressivamente com o aumento do pH até 2,5, sendo possível remover 96% de ferro da solução. A partir do pH 2,5 a remoção de ferro ainda continua, porém de forma menos intensa, efeito este também mencionado por [SHEN *et al.* \(2013\)](#). Para o valor de pH 3,3, a remoção de ferro foi de 98,9%, restando na solução apenas cerca de 23 mg/L de Fe, além de remoções de 51% de Al e 7% de Mn. Porém, perdas de aproximadamente 5,5% de Ni e de 7,5% Co, foram observadas nas análises químicas da abertura em água régia do sólido precipitado e da água de lavagem. De acordo com as curvas apresentadas infere-se que a ordem de precipitação dos metais seja $Fe > Al > Ni > Co > Mn$. A maior perda de Ni e Co pode estar relacionada à maior razão de concentrações Ni/Fe e Co/Fe do licor C quando comparado ao licor B. Conseqüentemente, há maior disponibilidade proporcional de íons Ni e Co no licor C para serem adsorvidos superficialmente e/ou oclusos nos precipitados de Fe ([CORNELL *et al.*, 1992](#)) que no licor B. Em decorrência dos baixos níveis de pH usados no estudo, não se observou precipitação de Mg em nenhum dos ensaios. O sólido precipitado apresentou rápida sedimentação, tempo de filtração menor do que 1 min para amostras de 40 mL, e coloração marrom ([Figura 39](#)), corroborando os resultados de [CHANG *et al.* \(2010\)](#).

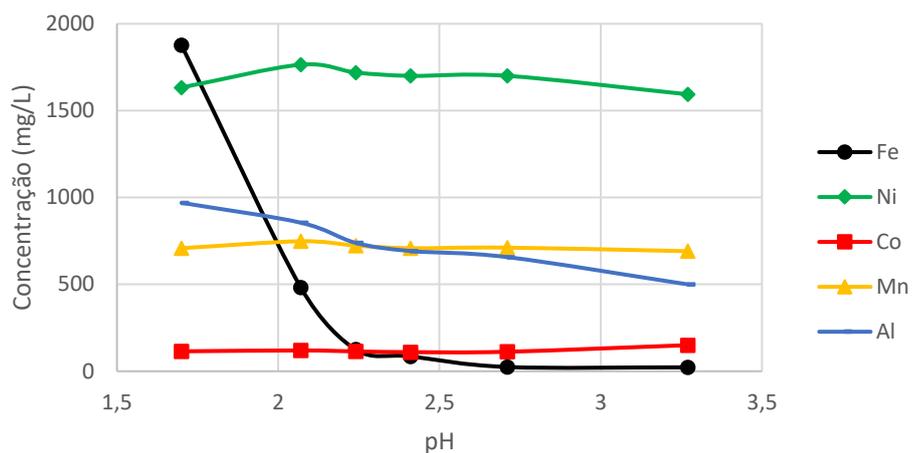


Figura 38: Efeito do pH na concentração residual de Fe, Ni, Co, Mn, Al no licor C após precipitação com NH_4OH (Condições: $V_{\text{licor}} = 300 \text{ mL}$, $t_{\text{adição}} = 20 \text{ min}$, $t_{\text{reação}} = 60 \text{ min}$, $T = 90\text{-}95^\circ\text{C}$).



Figura 39: Precipitado obtido utilizando NH_4OH como agente precipitante (pH 2,7).

O precipitado obtido nas condições determinadas para os ensaios definitivos com o licor C em pH 2,1 e 3,3 foram analisados por DRX. Os resultados obtidos são apresentados na [Figura 40](#) e, quando comparados aos de [BASCIANO & PETERSON \(2007\)](#), mostraram que é possível precipitar jarosita de amônio na faixa de pH e demais condições investigadas. No entanto, para pH 2,1 ([Figura 40A](#)), pode ser observado que a cristalinidade do sólido formado é maior quando comparado ao sólido formado em pH

3,3 (Figura 40B), uma vez que apresenta picos melhor definidos. Devido à baixa cristalinidade, no pH mais alto ocorre a geração de possíveis fases de material amorfo de ferro (WANG *et al.*, 2011). De acordo com CORNELL *et al.* (1992) a coprecipitação de metais de transição como Ni e Co favorece a transformação da fase de ferro amorfo em produtos mais cristalinos. A identificação de goethita no precipitado pode elucidar uma das causas das perdas de Ni, uma vez que pode ocorrer a formação de α -Ni,FeOOH (CORNELL *et al.*, 1992).

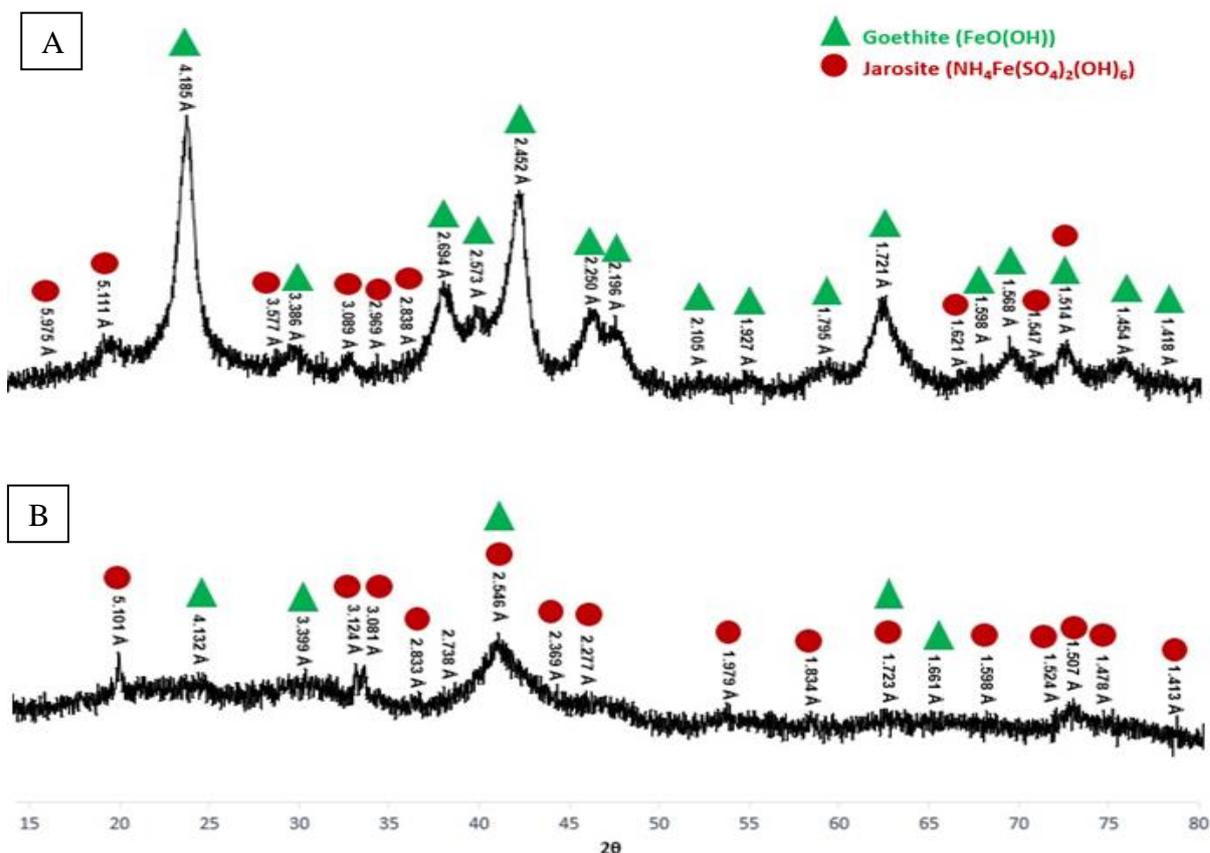


Figura 40: Difratomogramas de raios X dos precipitados de ferro obtidos com o licor C em diferentes valores de pH usando solução de NH₄OH: (A) pH = 2,1 e (B) pH = 3,3.

A morfologia do precipitado formado em pH 3,3 é apresentada na Figura 41. Pode ser observado na Figura 41A que o sólido formado apresenta uma estrutura cristalina pouco definida, e com um aumento de 8000X (Figura 41B) verifica-se que o precipitado é composto por agregados esféricos compactados, de aspecto semelhante à jarosita contaminada por alunita (precipitado de Al, corroborando a precipitação de 51% mostrada

na Figura 38) também verificada nos estudos de AGATZINI-LEONARDOU *et al.* (2009), SÁNCHEZ-ESPAÑA *et al.* (2016) e JONES (2017). A Figura 41C apresenta o histograma gerado na análise semiquantitativa por EDS deste precipitado, nota-se altos teores de Fe, O, S, Al e P além da presença dos elementos Ni, Mn, Mg e Zn. Na análise feita por EDX para esta mesma amostra, foram encontrados além dos elementos já citados: Si, Cr, Cu e Ca. E as demais amostras apresentaram composição semelhante.

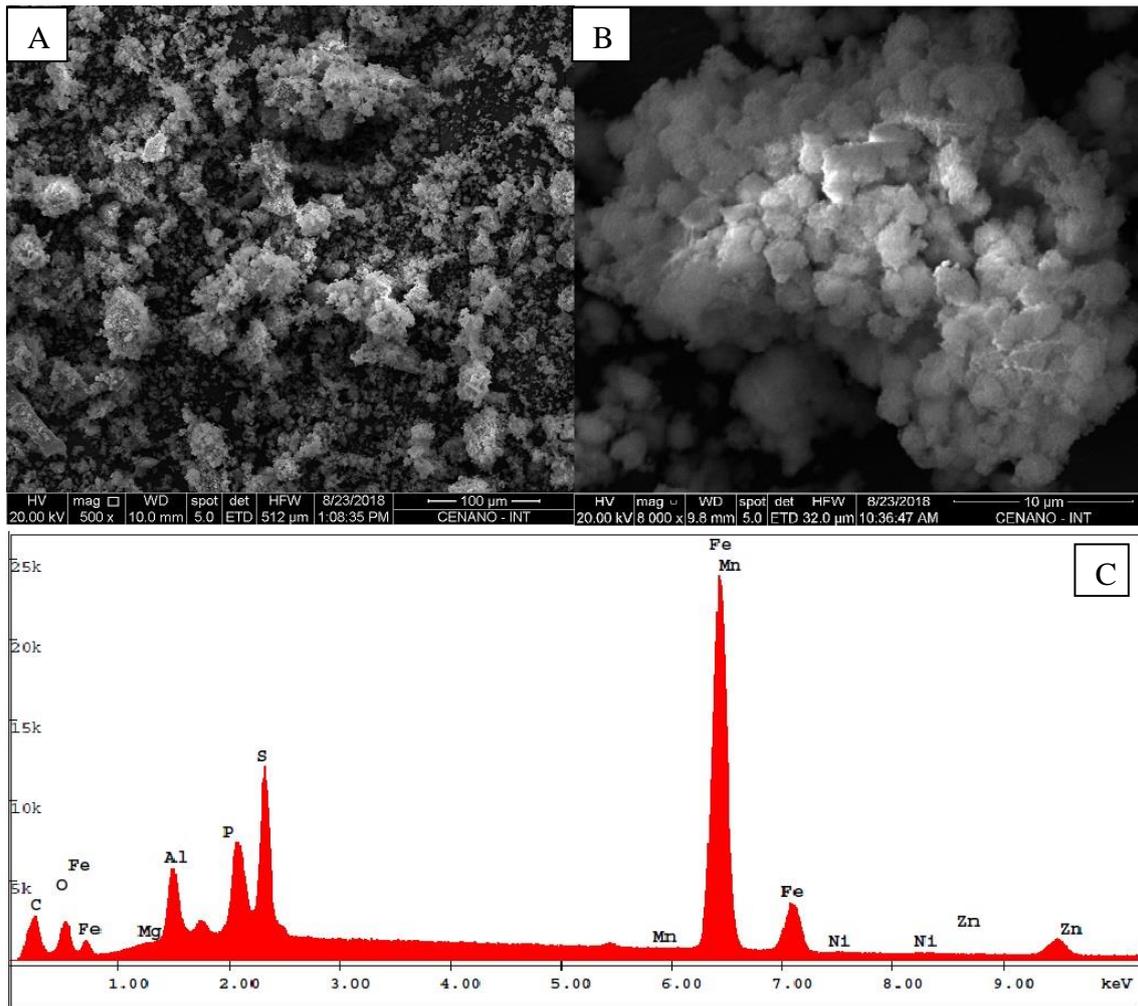


Figura 41: Micrografias de MEV do precipitado de ferro gerado a partir do licor C usando solução de NH_4OH em pH 3,3 ((A) 500x e (B) 8000x) e histograma da amostra gerado por EDS (C).

Com o intuito de investigar a perda de Ni e principalmente Co, uma vez que a presença deste último não foi detectada nas análises por EDS e EDX em nenhuma das

amostras de precipitados formados, foi realizada a abertura dos sólidos em água régia e a solução gerada, assim como as águas de lavagem destes sólidos, foram analisados por AA. Para o Ni, a análise dos sólidos apresentou baixo teor do metal, com valores entre 0,01-0,05% da massa inicial, já nas águas de lavagem foram encontrados teores variando entre 2,0-5,4%. Para Co, a análise dos sólidos apresentou teores atingindo até 0,3% da massa inicial, e assim como ocorreu com Ni, na análise das águas de lavagens foram detectados teores entre 2,0-7,2%. Uma vez que as quantidades detectadas nos sólidos formados foram ínfimas, infere-se que o mecanismo de perda de Ni e Co seja por coprecipitação via adsorção às partículas do precipitado obtido durante a precipitação de ferro. E, vislumbrando a operação industrial, é possível recuperá-los mediante lavagem dos sólidos precipitados.

Os resultados dos testes realizados com polpa de CaO como agente precipitante na segunda etapa de precipitação são apresentados na [Figura 42](#). Observa-se que de acordo com o aumento do pH, maior a remoção de ferro, assim como nos ensaios da primeira etapa. Nesta segunda etapa de precipitação, foi alcançada uma remoção de 98,9% de ferro residual da primeira etapa em pH 3,7, obtendo uma solução final com concentração de ferro entre 2,1-2,7 mg/L. Este percentual de remoção é semelhante ao encontrado por [BASTURKCU & ACARKAN \(2017\)](#), que também utilizaram polpa alcalina para remover ferro de licor laterítico de níquel. As retenções de níquel e cobalto no precipitado foram de 1,6% e 0,4-1,6%, respectivamente, e a remoção de alumínio de $45\pm 4\%$. Além disso, ao analisar a água de lavagem, verificaram-se retenções de 5% de Ni e 3% de Co que podem ser recuperados. A solução final em pH 3,7 apresentou um aumento na concentração de Ni para 2944,2 mg/L e Co para 219,5 mg/L. Este resultado é justificado devido a taxa de evaporação durante os ensaios, que ficou entre 12,5-22,5%, em decorrência da necessidade de abertura da tampa para adicionar a polpa de CaO durante os ensaios. O precipitado formado apresentou visualmente boa sedimentação, excelente filtrabilidade (até 1 min para filtração em filtro milipore de amostra com volume de 40 mL), e uma coloração verde clara, conforme observado na [Figura 43](#).

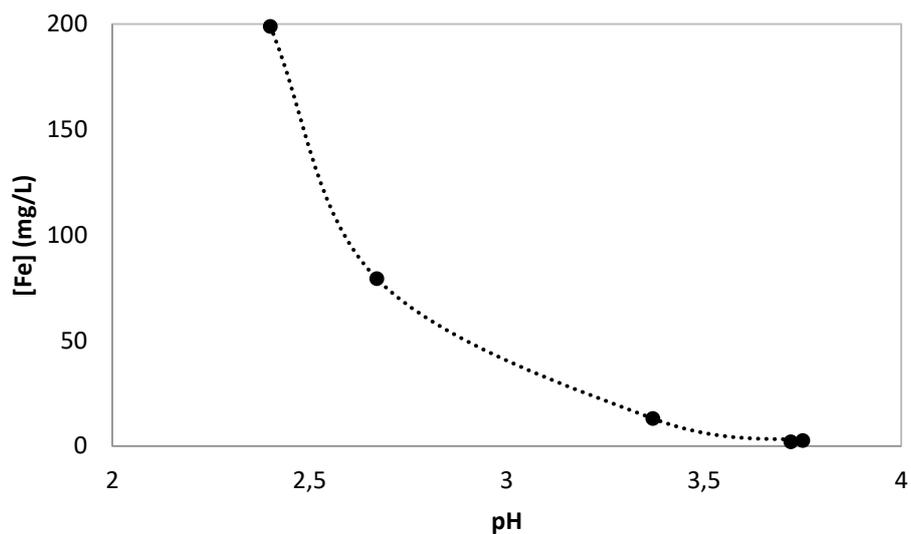


Figura 42: Remoção de Fe na segunda etapa de precipitação com licor C utilizando CaO como agente precipitante ($T = 90-95^{\circ}\text{C}$).



Figura 43: Precipitado obtido na segunda etapa de precipitação em pH 3,7 utilizando CaO.

A micrografia obtida por MEV do precipitado gerado na segunda etapa em pH 2,6 é mostrada na [Figura 44A](#). Visualiza-se no histograma da [Figura 44B](#), obtido por EDS, que na superfície das partículas precipitadas neste pH ocorre a predominância de Fe ($\pm 64\%$), S ($\pm 10\%$), Al ($\pm 6\%$) e Ca ($\pm 3\%$) nos pontos 1 e 3; e o ponto 2 ([Figura 44C](#)) apresentou a composição Fe ($\pm 11\%$), Ca ($\pm 40\%$) e S ($\pm 30\%$).

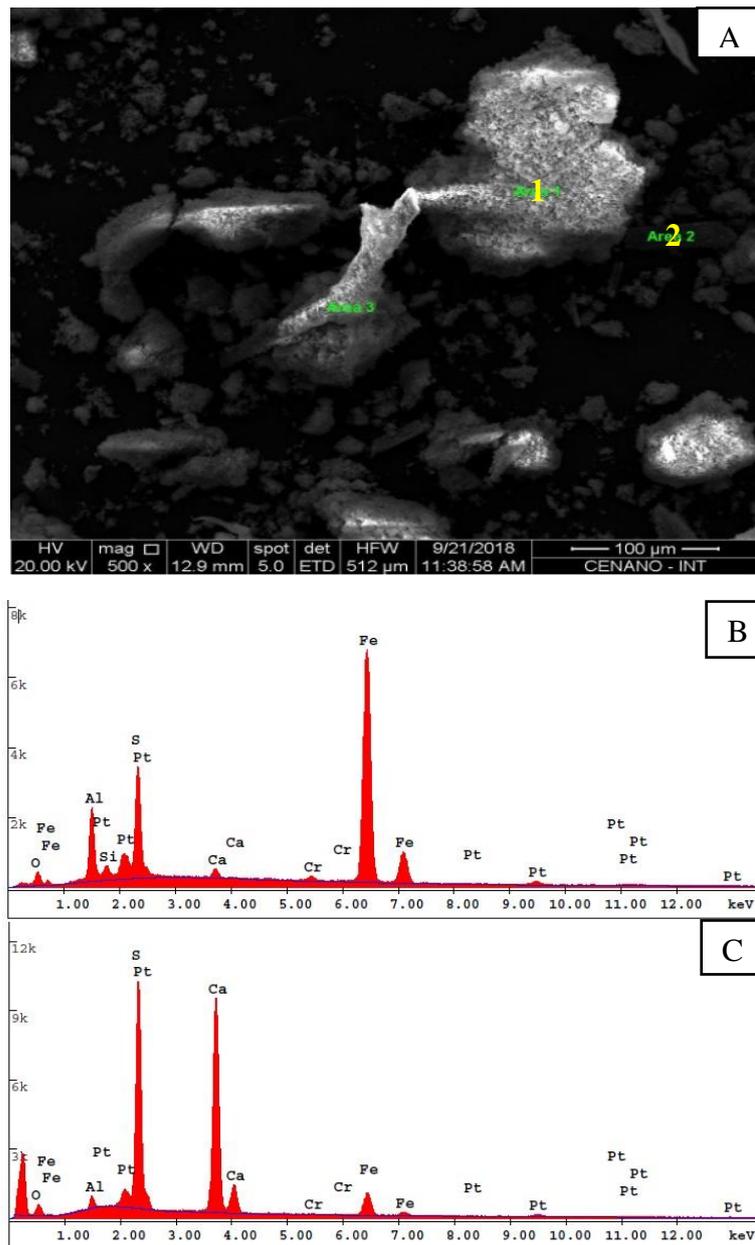


Figura 44: Micrografia de MEV do precipitado obtido no segundo estágio de precipitação com CaO em pH 2,6 (A), e histogramas dos pontos 1 (B) e 2 (C).

Na micrografia apresentada na Figura 45, com precipitação em pH 3,7, é possível verificar pelo mapeamento dos elementos que ocorreu a formação de CaSO_4 como partículas alongadas em forma de agulha, corroborando BASTURKCU & ACARKAN (2017), e uma grande partícula esférica contendo Fe + Al + Si + O como principais espécies constituintes. Nota-se também que à medida que o pH aumenta, aumenta a predominância das partículas alongadas. As análises de EDS não identificaram a presença de níquel e cobalto nos precipitados.

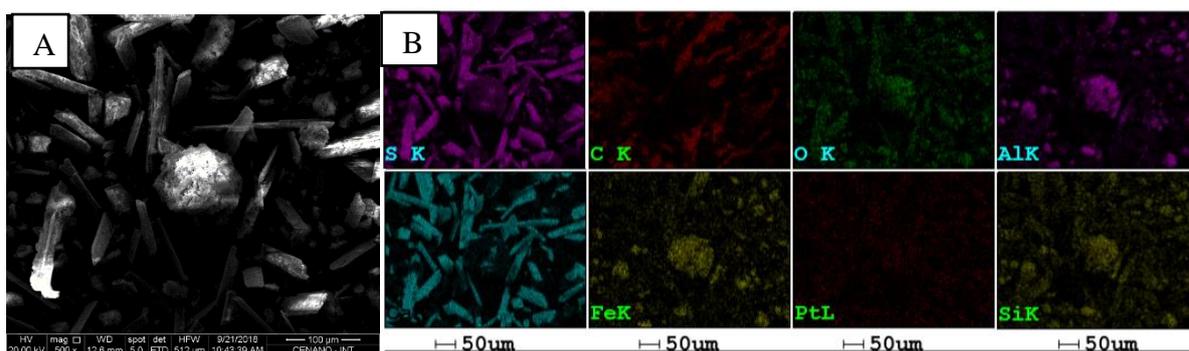


Figura 45: Micrografias de MEV do precipitado obtido no segundo estágio de precipitação com CaO em pH 3,7 (A) e mapeamento dos elementos (B).

A Figura 46 mostra o difratograma de DRX para o precipitado obtido em pH 2,6. Foram identificadas fases de CaSO_4 em níveis distintos de hidratação. O hemidrato de bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) e gesso foram as fases identificadas no precipitado do estudo de BASTURKCU & ACARKAN (2017) (vide Figura 9) e, segundo TANG *et al.* (2019), a fase $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ pode se formar a partir da desidratação do gesso. Portanto, infere-se que além de $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, também ocorreu a formação de gesso e sua subsequente desidratação, originando a fase $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$. Devido à baixa quantidade de ferro (2,1 mg/L) no licor residual desta etapa, nenhuma fase cristalina de Fe foi identificada no precipitado via análise DRX, possivelmente em decorrência do baixo teor deste metal e do limite de detecção da técnica.

Vale ressaltar que em todos os sólidos obtidos com polpa de CaO, as análises quantitativas por EDS e EDX não identificaram vestígios de cobalto após lavagem com água. Portanto, a retenção de cobalto pode estar associada a processos de coprecipitação por adsorção. O níquel foi identificado apenas em amostras cujos testes foram realizados em pHs mais altos. Outros elementos contaminantes identificados nos sólidos estavam presentes no licor C em concentrações muito menores que o cobalto, como fósforo (1,53 mg/L), zinco (44,93 mg/L) e cobre (4,84 mg/L).

O fluxograma do processo de remoção de ferro por precipitação química em duas etapas proposto neste estudo é mostrado na Figura 47. Observa-se que com o reciclo do precipitado na segunda etapa de precipitação, os metais de interesses removidos nesta etapa

podem ser recuperados. Portanto, a perda real de Ni e Co ocorre somente na primeira etapa, onde o sólido precipitado é descartado como rejeito.

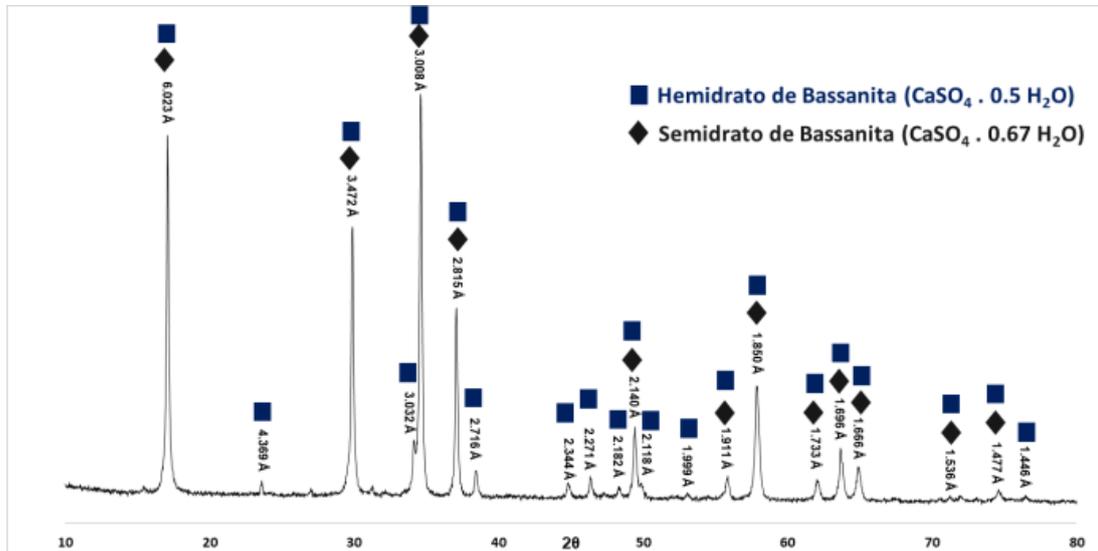


Figura 46: Difratoograma de raios X do precipitado obtido em pH 2,6 usando polpa de CaO.

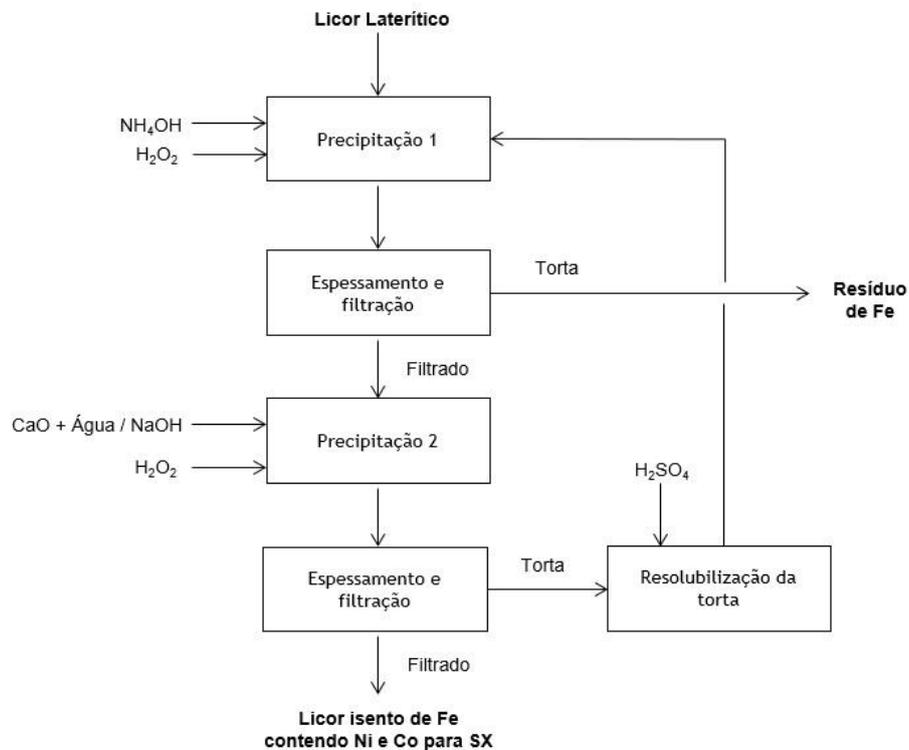


Figura 47: Fluxograma da remoção de Fe por precipitação química em duas etapas.

5.4 POLIMENTO ADICIONAL DO LICOR E SEPARAÇÃO Co/Ni POR SX

Por fim, a solução obtida após os ensaios das duas etapas de precipitação foi homogeneizada e encaminhada para etapa de extração por solventes com o objetivo de avaliar o comportamento de extração dos metais Fe, Ni, Co e Mn, e identificar o extratante e a condição de acidez apropriados para promover a extração seletiva das impurezas (Mn e Fe) em detrimento do Co e Ni, assim como efetuar a separação Co/Ni. A composição química elementar da fase aquosa foi de: < 0,5 mg/L de Fe, 972 mg/L de Ni, 75 mg/L de Co, 560,6 mg/L de Mn e 3867 mg/L de Mg.

O comportamento de extração dos metais contidos na solução em função do pH da fase aquosa utilizando-se D2EHPA e Cyanex 272 (5, 10 e 15% v/v) como extratantes encontra-se na [Figura 48](#). De maneira geral, observa-se que a ordem de extração dos metais pelos extratantes organofosforados é $Fe > Mn > Co > Ni$, corroborando [GUIMARÃES *et al.* \(2014\)](#) e [FLETT \(2005\)](#). Em pH 3, a extração de Fe é superior a 99,8% independentemente do extratante e da concentração utilizados (5-15% v/v), o que evidencia a elevada afinidade pelo metal mesmo quando presente em baixa concentração no licor (0,5 mg/L); logo, caso ainda haja Fe no licor após o tratamento por precipitação, é possível removê-lo seletivamente antes de proceder a separação Co/Ni.

A extração de Mn, Co e Ni aumentou com a elevação da concentração de D2EHPA e Cyanex 272 de 5 para 15% v/v e se deslocou para condições menos ácidas. Essa tendência é característica da extração de cátions metálicos por extratantes catiônicos como o D2EHPA e o Cyanex 272. Para $3 \leq \text{pH} \leq 4$, a diferença de extração do Mn em relação ao Co é superior a 58%, tornando evidente a acentuada afinidade do D2EHPA (5% v/v) pela extração de Mn em detrimento ao Co quando comparado ao Cyanex 272 (5% v/v), cuja diferença de extração entre Mn e Co é inferior a 12%. Em pH 5 e 5,5, aproximadamente 99% de Mn e Co são extraídos tanto pelo D2EHPA quanto pelo Cyanex 272 (15% v/v cada).

Em relação ao Ni, verifica-se maior afinidade do D2EHPA em sua extração em relação ao Cyanex 272, logo este último reagente se mostra mais seletivo na separação Co/Ni. Em pH 6, por exemplo, 72% do Ni são extraídos pelo D2EHPA (15% v/v) contra apenas 15% de extração pelo Cyanex 272 (15% v/v).

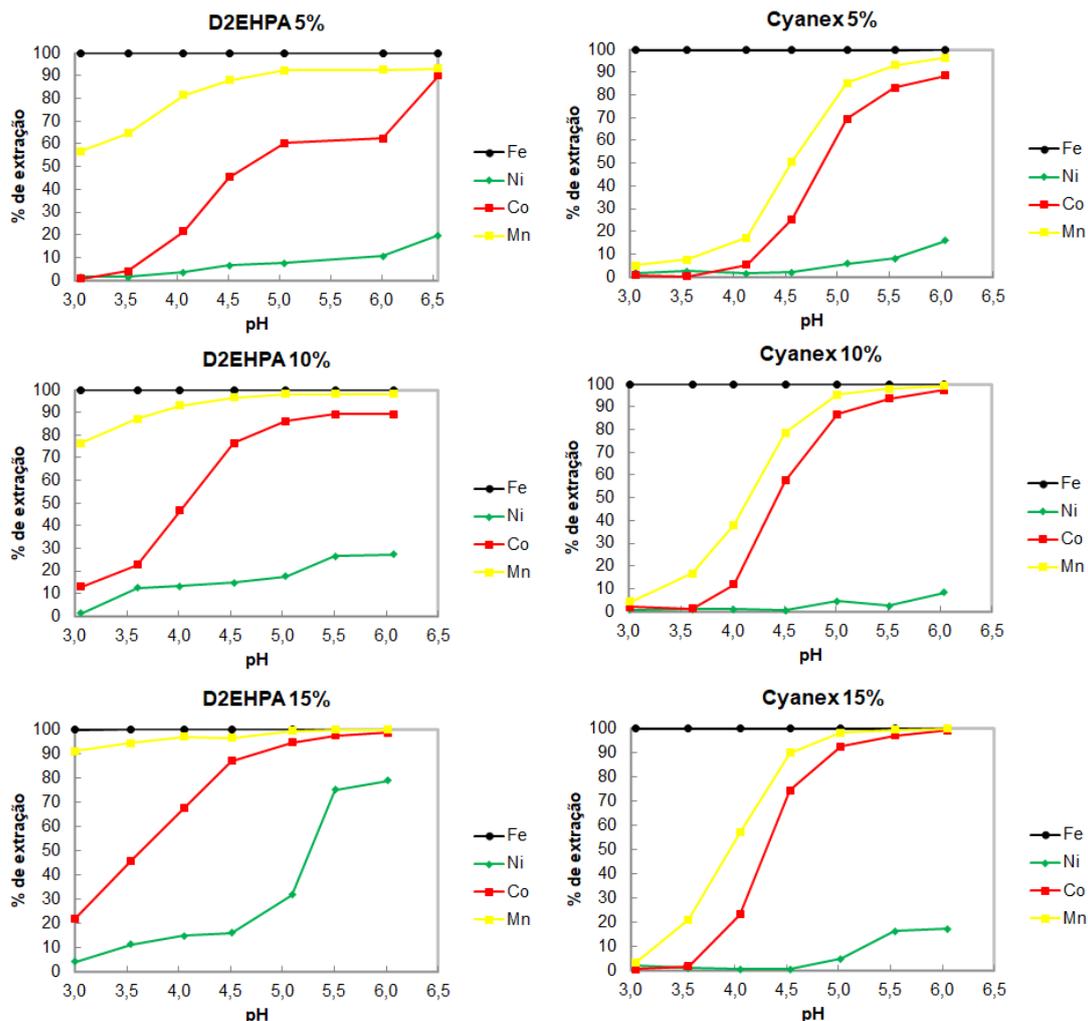


Figura 48: Extração dos metais presentes no licor laterítico em função do pH em diferentes níveis de concentrações de D2EHPA e Cyanex 272 (T = 50°C; A/O = 1).

A Tabela 13 e a Tabela 14 apresentam os valores de extração e do fator de separação entre os metais para cada pH avaliado para D2EHPA e Cyanex 272, respectivamente. Em relação à tendência de separação do Co e Ni entre si e das impurezas (Fe e Mn), verifica-se que o uso de D2EHPA 5% v/v em pH 3 resulta em extração seletiva e simultânea de Fe (99,8%) e Mn (57%) com elevados valores do fator de separação $\beta_{Fe/Co} = 63539$, $\beta_{Fe/Ni} = 35576$, $\beta_{Mn/Co} = 167$ e $\beta_{Mn/Ni} = 94$ devido à baixa coextração de Co (< 0,8%) e Ni (< 1,3%). Aumentando a concentração de D2EHPA, por exemplo, para 15% v/v, os valores de $\beta_{Fe/Co}$, $\beta_{Fe/Ni}$ e $\beta_{Mn/Co}$ diminuem para 1782, 11858 e 36, respectivamente, devido a maior extração de Co e Ni, exceção para $\beta_{Mn/Ni}$ que aumenta para 239 devido a maior extração de Mn. Infere-se desses resultados que o Mn poderá ser removido do licor em operações estagiadas utilizando-se 5% v/v de D2EHPA sem a necessidade de uma

etapa de lavagem visando a recuperação de Co e Ni coextraídos.

O licor obtido dessa etapa, após tratamento com D2EHPA, pode ser submetido a um segundo circuito de extração por solventes utilizando-se o Cyanex 272 (15% v/v) com a finalidade de se obter a separação do Co (extração de 74%) e Ni (extração de 0,4%) entre si em pH 4,5 (maior valor $\beta_{Co/Ni} = 697$ contra 16 e 331 para 5 e 10 % v/v de Cyanex 272, respectivamente), em operações estagiadas. Nessas condições operacionais, a etapa de lavagem do extrato com Cyanex 272 também pode ser descartada em decorrência da baixa coextração de Ni.

Tabela 13 - Porcentagem de extração e fator de separação com o uso do extratante D2EHPA em diferentes concentrações para separação dos metais de interesse.

D2EHPA 5%									
pH	Extração				Fator de separação				
	%E_{Fe}	%E_{Ni}	%E_{Co}	%E_{Mn}	$\beta_{Fe/Ni}$	$\beta_{Fe/Co}$	$\beta_{Co/Ni}$	$\beta_{Mn/Ni}$	$\beta_{Mn/Co}$
3,06	99,8	1,4	0,8	56,7	35575,8	63539,3	0,6	93,5	167,0
3,52	99,8	1,4	4,0	64,7	34387,6	11855,7	2,9	126,1	43,5
4,06	99,8	3,6	21,6	81,5	13371,6	1815,6	7,4	117,8	16,0
4,51	99,8	6,5	45,5	88,0	7123,0	598,8	11,9	104,2	8,8
5,05	99,8	7,5	60,3	92,3	6172,4	329,1	18,8	147,7	7,9
6,01	99,8	10,6	62,3	92,6	4205,0	301,5	13,9	105,1	7,5
6,55	99,8	19,7	90,0	93,0	2036,3	55,4	36,7	54,1	1,5
pH	D2EHPA 10%								
3,06	99,8	1,2	12,9	76,6	41398,4	3369,5	12,3	270,9	22,0
3,52	99,8	12,6	22,6	87,1	3468,7	1708,4	2,0	46,9	23,1
4,06	99,8	13,1	46,7	93,1	3304,7	568,5	5,8	89,2	15,3
4,51	99,8	14,8	76,4	96,6	2879,0	154,4	18,6	165,2	8,9
5,05	99,8	17,7	86,2	98,1	2319,4	79,8	29,1	235,1	8,1
6,01	99,8	26,6	89,3	98,0	1376,2	60,0	22,9	138,2	6,0
6,55	99,8	27,2	89,1	98,2	1337,5	60,8	22,0	143,7	6,5
pH	D2EHPA 15%								
3,06	99,8	4,0	21,9	91,0	11858,0	1781,7	6,7	239,2	35,9
3,52	99,8	11,2	45,7	94,2	3937,6	593,2	6,6	128,4	19,3
4,06	99,9	14,8	67,3	96,7	2871,8	242,3	11,8	170,5	14,4
4,51	99,9	15,9	86,7	96,3	2646,5	76,3	34,7	139,9	4,0
5,05	99,9	31,7	94,3	99,3	1075,9	30,0	35,9	311,1	8,7
6,01	99,9	74,9	97,3	99,6	167,3	13,9	12,1	82,3	6,8
6,55	99,9	78,8	98,6	99,6	134,0	7,2	18,7	68,9	3,7

Tabela 14 - Porcentagem de extração e fator de separação com o uso do extratante Cyanex 272 em diferentes concentrações para separação dos metais de interesse.

Cyanex 272 5%									
Extração					Fator de separação				
pH	%E_{Fe}	%E_{Ni}	%E_{Co}	%E_{Mn}	β_{Fe/Ni}	β_{Fe/Co}	β_{Co/Ni}	β_{Mn/Ni}	β_{Mn/Co}
3,06	99,8	1,8	0,6	5,1	27795,7	78243,2	0,4	3,0	8,4
3,52	99,8	2,7	0,3	7,7	18329,7	163547,3	0,1	3,1	27,3
4,06	99,8	1,5	5,3	17,1	33183,5	8875,1	3,7	13,7	3,7
4,51	99,8	2,1	25,3	50,8	23110,2	1469,6	15,7	47,8	3,0
5,05	99,8	5,9	69,6	85,2	8016,2	218,1	36,7	92,3	2,5
6,01	99,8	8,0	83,1	93,1	5751,4	101,2	56,8	156,7	2,8
6,55	100	15,9	88,6	96,3	2630,2	64,2	40,9	138,9	3,4
Cyanex 272 10%									
pH	%E_{Fe}	%E_{Ni}	%E_{Co}	%E_{Mn}	β_{Fe/Ni}	β_{Fe/Co}	β_{Co/Ni}	β_{Mn/Ni}	β_{Mn/Co}
3,06	99,8	0,7	1,9	4,3	75223,9	25873,4	2,9	6,8	2,3
3,52	99,8	1,0	1,1	16,8	51161,1	43191,2	1,2	20,7	17,5
4,06	99,8	0,9	11,8	38,1	55139,0	3729,1	14,8	68,1	4,6
4,51	99,8	0,4	57,5	78,6	122253,7	369,0	331,3	899,1	2,7
5,05	99,8	4,7	86,7	95,4	10195,6	76,7	132,9	422,9	3,2
6,01	99,8	2,6	93,7	97,9	18387,9	33,8	543,9	1734,5	3,2
6,55	99,8	8,4	97,3	99,2	5416,0	13,7	396,4	1334,0	3,4
Cyanex 272 15%									
pH	%E_{Fe}	%E_{Ni}	%E_{Co}	%E_{Mn}	β_{Fe/Ni}	β_{Fe/Co}	β_{Co/Ni}	β_{Mn/Ni}	β_{Mn/Co}
3,06	99,8	2,0	0,5	3,2	24899,9	100461,5	0,2	1,6	6,6
3,52	99,8	0,9	1,6	21,0	52801,9	30633,8	1,7	28,2	16,4
4,06	99,8	0,5	23,0	56,8	102265,1	1671,7	61,2	270,0	4,4
4,51	99,8	0,4	74,3	89,7	120116,1	172,3	697,0	2086,0	3,0
5,05	99,8	4,9	92,3	98,1	9785,6	41,4	236,3	1002,2	4,2
6,01	99,8	16,1	96,8	99,3	2600,0	16,5	158,0	745,0	4,7
6,55	99,8	17,1	99,0	99,8	2425,4	5,2	470,9	2040,7	4,3

6. CONCLUSÕES

- O ferro foi efetivamente removido de licores de lixiviação sulfúrico contendo níquel e cobalto por precipitação química em duas etapas a 90-95°C: a primeira usando NH_4OH e a segunda usando polpa de CaO como agentes precipitantes. Em ambas etapas, faz-se necessária a oxidação de Fe(II) a Fe(III) com H_2O_2 que se mostrou foi rápida e eficiente (quase 100%) quando aplicada para soluções aquosas quentes.
- O pH está diretamente relacionado com a eficiência da remoção de ferro com NH_4OH , bem como as perdas de níquel e cobalto. Para pH 2,6-3,3, a concentração de ferro nas soluções tratadas foi inferior a 35 mg/L, e as perdas de níquel e cobalto foram fortemente afetadas pelas taxas iniciais de concentração $[\text{Ni}]/[\text{Fe}]$ e $[\text{Co}]/[\text{Fe}]$ nos licores.
- As perdas de níquel e cobalto estão principalmente associadas a reações de adsorção na superfície do precipitado de ferro, mas em muito menor grau também associada a incorporação destes metais nos cristais formados. A coprecipitação de magnésio e manganês foi insignificante, enquanto a de alumínio ocorreu na estrutura de jarosita, formando precipitados do tipo jarosita-alunita.
- Para minimizar as perdas de níquel e cobalto, a separação sólido/líquido deve ser realizada imediatamente após o fim da operação de precipitação. Esta etapa mostrou-se crucial e deve ser melhor investigada.
- Solução final tratada com polpa de CaO contendo apenas 2,1 mg/L de ferro, correspondendo a mais de 98% de remoção, e apenas 1,6% de níquel e cobalto retornaram ao circuito. Estes resultados tornam a solução viável para a próxima etapa de extração líquido-líquido para separação de Ni e Co. O precipitado identificado como bassanita apresentou visualmente sedimentação rápida e boa filtrabilidade.
- Nos ensaios de extração por solventes, o Fe residual da etapa 2 foi removido do licor sulfúrico tanto pelo D2EHPA como pelo Cyanex 272 (5-15% v/v cada) em pH 3 em um único estágio de contatação. O D2EHPA possui maior afinidade na extração de Mn e Co, principalmente na faixa de pH de 3 a 4, e Ni para $3 \leq \text{pH} \leq 6$. O Cyanex 272 (15% v/v) rejeitou o Ni na fase orgânica para $3 \leq \text{pH} \leq 5$ obtendo-se extração inferior a 5%, e extraiu entre 74-99% de Co para $4,5 \leq \text{pH} \leq 6,5$.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de precipitação em tempo mais curtos;
- Avaliar alternativas para a reextração por solventes de Fe visando reutilizar a fase orgânica em circuito fechado, como o método galvanic stripping, por exemplo;
- Investigar a eficiência do sistema extrator em termos da quantidade de ciclos de extração/reextração;
- Efetuar ensaios contínuos em escala piloto.

8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA ORIUNDA DA TESE

- Purification of sulfuric liquor of nickel by chemical precipitation with NH_4OH

Autores: Marcelle de Fátima da Silva, Iranildes Daniel dos Santos, Patrícia Radino-Rouse e Marcelo Borges Mansur

Hydroprocess 2019 – 11th International Seminar on Process Hydrometallurgy, Santiago, Chile, 19 a 21 de Junho de 2019.

- Remoção preferencial de ferro de licores de lixiviação de minério laterítico de níquel por precipitação química com NH_4OH

Autores: Marcelle de Fátima da Silva, Rafael Cony Taboadella Gomes, Iranildes Daniel dos Santos, Patrícia Radino-Rouse e Marcelo Borges Mansur

XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Belo Horizonte-MG, 4 a 8 de Novembro de 2019.

- Iron precipitation strategies from nickel laterite ore sulfuric acid leach liquor

Autores: Marcelle de Fátima da Silva, Mateus Rodrigues de Sousa Oliveira, Iranildes Daniel dos Santos, Patrícia Radino-Rouse e Marcelo Borges Mansur

Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review

DOI: 10.1080/08827508.2020.1809392

- Remoção de ferro por precipitação química com CaO para polimento de licores sulfúricos de lixiviação contendo níquel e cobalto

Autores: Marcelle de Fátima da Silva, Mateus Rodrigues de Sousa Oliveira, Iranildes Daniel dos Santos, Patrícia Radino-Rouse e Marcelo Borges Mansur

23^o Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, Gramado, RS, 2 a 6 de Maio de 2021 (aceito).

- Avaliação do pH na separação de Ni e Co a partir de licor de lixiviação de minério de Ni por extração líquido-líquido com D2EHPA e Cyanex 272

Autores: Marcelle de Fátima da Silva, Alexandre Silva Guimarães e Marcelo Borges Mansur

23° Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, Gramado, RS, 2 a 6 de Maio de 2021 (aceito).

REFERÊNCIAS

AGATZINI, S., KONTOPOULUS, A., MARABOUTIS, P., XENIDIS, A., “Removal of iron–nickel–cobalt solutions by precipitation and solvent extraction techniques”. In: DUTRIZAC, J.E., MONHEMIUS, J.A. (Eds.), “Iron control in hydrometallurgy”. *Ellis Horwood*, Chichester, UK, pp. 353–373 apud ISMAEL, M.R.C., CARVALHO J.M.R. (2003). “Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy”. *Minerals Engineering*, 16, 31–39, 1986.

AGATZINI-LEONARDOU, S., TSAKIRIDIS, P.E., OUSTADAKIS, P., KARIDAKIS, T., KATSIAPI, A., “Hydrometallurgical process for the separation and recovery of nickel from sulphate heap leach liquor of nickeliferrous laterite ores”. *Minerals Engineering* 22(14):1181-1192, 2009.

AIZAWA, T., HASEHIRA, K., NISHIMURA, C., “Solid state synthesis of non-equilibrium phase in Mg-Co and Mg-Fe systems via bulk mechanical alloying”. *Materials Transactions*, v. 44, p. 601-610, N° 4, 2003.

ALIPRANDINI, P., CORREA, M.M.J., TENÓRIO, J.A.S., “Remoção de ferro da solução sintética de minério limonítico de níquel utilizando extração por solventes”. Rio de Janeiro, *ABM Week*, 2016.

ALIPRANDINI, P., CORREA, M.M.J., TENORIO, J.A.S., ESPINOSA, D.C.R., “Influence of metallic impurities on solvent extraction of cobalto and nickel from a laterite waste liquor”. p. 137–142. In *REWAS*, The Minerals, Metals & Materials Society, Springer, 2019.

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 de Março de 2018.

ANM - Agência Nacional de Mineração. “Anuário mineral brasileiro: principais substâncias metálicas” / Coord. Geral Ferreira Filho, O.B.; Equipe Técnica por Costa, M.D. *et al.* – Brasília: ANM, 2019.

AZIZITORGHABEH, A., RASHCHI, F., BABAKHANI, A., “Stoichiometry and structural studies of Fe(III) and Zn(II) solvent extraction using D2EHPA/TBP”. *Separation and Purification Technology*, 171, p. 197–205, 2016.

BABCAN, J. “Synthesis of jarosite. $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ”. *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.

BASCIANO, L.C., PETERSON, R.C., “The crystal structure of ammoniojarosite, $(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ and the crystal chemistry of the ammoniojarosite-hydronium jarosite solid-solution series”. *Mineralogical Magazine*, 71(4), p. 427–441, 2007.

BASTURKCU, H., ACARKAN, N., “Selective nickel-iron separation from atmospheric leach liquor of a lateritic nickel ore using the para-goethite method”. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 53(1):212-226, 2017.

BERGER, V.I., SINGER, D.A., BLISS, J.D., MORING, B.C., “Ni-Co laterite deposits of the world; database and grade and tonnage models: U.S. geological survey open-file”, Report 2011-1058, *USGS Publications Team*, 2011.

BEUKES, J.P., GIESEKKE, E.W., ELLIOTT, W., “Nickel retention by goethite and hematite”. *Minerals Engineering* 13(14-15):1573-1579, 2000.

BIGHAM, J.M, SCHWERTMANN, U, TRAINA, S.J., WINLAND, R.L., WOLF, M., “Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate Waters”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, n. 12, p. 2111-2121, 1996.

BOLIN, N.J., SUNDKVIST, J.E., “Two-stage precipitation process of iron and arsenic from acid leaching solutions”. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 18, 1513-1517, 2008.

BORRA, C.R., MERMANS, J., BLANPAIN, B., PONTIKES, Y., BINNEMANS, K., GERVEN, T.V., “Selective recovery of rare earths from bauxite residue by combination of sulfation, roasting and leaching”. *Minerals Engineering*, 92, 151–159, 2016.

BRAND, N.W., BUTT, C.R.M., ELIAS, M., “Nickel laterites: classification and features”. *AGSO Journal of Australian Geology & Geophysics*, 1998.

BURKIN, A.R., “Extractive metallurgy of nickel”, Critical reports on applied chemistry, *Society of Chemical Industry*, ISSN 0263-5917 v. 17, 1987.

BÜYÜKAKINCI, E., TOPKAYA, Y.A., "Extraction of nickel from lateritic ores at atmospheric pressure with agitation leaching". *Hydrometallurgy*, v. 97, n. 1-2, p. 33–38, 2009.

CARLSON, E.T., SIMONS, C.S., “Pressure leaching of nickeliferous laterites with sulfuric acid”. In QUENEAU, P.E. (Ed.), *Extractive metallurgy of copper, nickel and cobalt* (pp. 363-397). AIME. 1961.

CARON, M.H., “Fundamental and practical factors in ammonia leaching of nickel and cobalt ores”. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 2, 67 – 90, 1950.

CARVALHO, P.S.L., MESQUITA, P.P.D., OGANDO, L.D., OLIVEIRA, R.P., ARAÚJO, E.D.G., “Panorama e tendências do mercado de níquel: estudo realizado em junho de 2015”. *Mineração e Metais*, Setorial 42, pp. 245-296. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/9534/1/BNDES%20Setorial%2042%20Panorama%20e%20tend%C3%A2ncias%20do%20mercado%20de%20n%C3%A2quel_estudo%20realizado%20em%20junho%20de%202015_P_BD.pdf>. Acessado em: 15/04/2018.

ÇETINTAŞ, S., BINGÖL, D., “Selective nickel recovery from iron-rich solutions”. *Separation Science and Technology*, 559-566, 2017.

CHANDER, S., “Atmospheric pressure leaching of nickeliferous laterites in acidic media”. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, v. 35(4), p. 366-371. 1982.

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.

CHENG, T.C., DEMOPOULOS, G.P., “Hydrolysis of ferric sulfate in the presence of zinc sulfate at 200°C: precipitation kinetics and product characterization”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 6299-6308, 2004.

CLAASSEN, J.O., “Characterisation and optimization of the Zincor iron removal process”. *M.Sc. Thesis, Engineering in the Department of Materials Science and Metallurgical Engineering*. 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 preliminary experimental results”. *Minerals Engineering*, v.18 n°.1314, 2005.

COLLINS, M.J., BUBAN, K.R., HOLLOWAY, P.C., et al., “Ambatovy laterite ore preparation plant and high pressure acid leach pilot plant operation”, 2009. In BUDAC, J.J., FRASER, R., MIHAYLOV, I. et al. (Eds.), *Hydrometallurgy of nickel and cobalt* (pp 499-510). CIM, 2009.

CORNELL, R. M., GIOVANOLI, R., SCHNEIDER, W., “The effect of nickel on the conversion of amorphous iron (III) hydroxide into more crystalline iron oxides in alkaline media”. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 53, pp. 73-79, 1992.

CORNELL, R.M., GIOVANOLI, R. “Effect of cobalt on the formation of crystalline iron oxides from ferrihydrite in alkaline media”. *Clays Clay Miner.* 37, p. 65–70 , 1989.

CORNELL, R.M., SCHWERTMANN, U., “The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses”. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 2003.

CRUNDWELL, F.K., MOATS, M., RAMACHANDRAN, V., ROBINSON, T., DAVENPORT, W.G., “Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals”. First Edition. *Elsevier Ltd*, 2011.

CYTEC INDUSTRIES INC., “Cyanex[®] 272 Extractant”, 2018. Disponível em: <<https://www.cytec.com/sites/default/files/datasheets/CYANEX%20272%20Brochure.pdf>>. Acessado em 15 de Março de 2018.

DALVI, A.D., BACON, W.G., OSBORNE, R.C., "The past and the future of nickel laterites world's land based nickel resources and primary nickel production, kt/yr". *PDAC 2004 International Convention*, pp. 1–27, 2004.

DAVEY, P.T., SCOTT, T.R., "Removal of iron from leach liquors by the 'goethite' process". *Hydrometallurgy*, 2, pp 25-33, Elsevier, December, 1975.

DAVIS, J.R. et al. (Ed.). "Nickel, cobalt, and their alloys". *ASM International*, 2000.

DEMOPOULOS, G.P., GEFVERT, D.L., "Iron (III) Removal from base metals electrolyte solutions by solvent extraction". *Hydrometallurgy*, 12, 299–315, 1984.

DENG, Z., YANG, F., WEI, C., ZHU, B., ZENG, P., LI, X., LI, C., LI, M., "Transformation behavior of ferrous sulfate during hematite precipitation for iron removal". *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 30, p. 492–500, 2020.

DEVI, N.B., NATHSARMA, K.C., CHAKRAVORTTY, V., "Separation and recovery of cobalto II/ and nickel II/ from sulfate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272". *Hydrometallurgy*, v. 49, pp 47-61, 1998.

DIAZ, C.M., LANDOLT, C.A., VAHED, A., WARNER, A.E.M., TAYLOR, J.C., "A review of nickel pyrometallurgical operations". *JOM*, 1988, vol. 40, n. 9, pp 28–33.

DUTRIZAC, J., "The behaviour of the rare earths during the precipitation of sodium, potassium and lead jarosites". *Hydrometallurgy*, 11–30, 2004.

DUTRIZAC, J.E., "An overview of iron precipitation in hydrometallurgy" In: STRATHDEE, G.L., KLEIN, M.O., MELIS, L.A. (Eds.), *Crystallization and precipitation. Proc. Int. Symposium*, Saskatoon. Pergamon Press, Toronto, p. 259–283, 1987.

DUTRIZAC, J.E., "The behaviour of impurities during jarosite precipitation" In: RENATO, G.B. (Ed.), *Hydrometallurgical Process Fundamentals*. Plenum Press, New York, pp. 125–169, 1984.

DUTRIZAC, J.E., JAMBOR, J.L., "Jarosites and their application in hydrometallurgy". *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 40(1):405-453, 2000.

FAN, J., WANG, G., LI, Q., YANG, H., XU, S., ZHANG, J., CHEN, J., WANG, R., "Extraction of tellurium and high purity bismuth from processing residue of zinc anode slime by sulfation roasting-leaching-electrodeposition process". *Hydrometallurgy*, 194, 105348, 2020.

FLETT, D.S., "Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants". *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 690, pp. 2426-2438, 2005.

FLETT, D.S., ANTHONY, M.T., "International mining and metallurgy", v.1, 299p., 1998.

FONTE-BOA, T.M.R., "Níquel e cobalto". In: *Recursos minerais de Minas Gerais online: síntese do conhecimento das riquezas minerais, história geológica, e meio ambiente e mineração de Minas Gerais*. PEDROSA-SOARES, A.C., VOL, E., CUNHA, E.C., Belo Horizonte: Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais. 2018. Disponível em: <http://recursomineralmg.codemge.com.br/substancias-minerais/niquel/>. Acesso em: 23/01/2020.

FRANZ, E.D., "Synthetic solid solutions between goethite and diaspore", *Mineral. Mag.*, v. 42, 159, 1978.

GOMES, R.A.M., "Aumento da recuperação de Níquel, Cobalto e Cobre nas etapas de pirometalurgia e hidrometalurgia da Votorantim Metais Níquel - Niquelândia". *Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas*, UFMG, 2010.

GORDON, A.R., PICKERING, R.W., "Improved leaching technologies in the electrolytic zinc industry". *Metallurgical Transactions B*, Volume 6B, pp 43-53, 1975.

GUIMARÃES, A.S., MANSUR, M.B., "Selection of a synergistic solvent extraction system to remove calcium and magnesium from concentrated nickel sulfate solutions". *Hydrometallurgy*, v. 175, p. 250-256, 2018.

GUIMARÃES, A.S., SILVA, P.S., MANSUR, M.B. "Purification of nickel from multicomponent aqueous sulfuric solutions by synergistic solvent extraction using Cyanex 272 and Versatic 10". *Hydrometallurgy*, v. 150, p. 173-177, 2014.

GUO, X., LI, D., PARK, K.H., TIAN, Q., WU, Z., “Leaching behavior of metals from a limonitic nickel laterite using a sulfation–roasting–leaching process”. *Hydrometallurgy* v. 99, p.144–150, 2009.

GUPTA, C.K., “Chemical metallurgy: principles and practice”. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co*, p 66-67, 2003.

HABASHI, F., “A textbook of hydrometallurgy”. Laval University, *Sainte-Foy: Métallurgie Extractive Quebec*, p. 739, 1999.

HABASHI, F., “Principles of extractive metallurgy”. New York: *Gordon and Brach Science Publishers*, pp 429 – 440, 1970.

HARRIS, B., MAGEE, J., VALLS, R., “Beyond pressure acid leaching/the Chesbar option”. In: *Proceeding 9th ALTA Nickel/Cobalt Forum*, Melbourne, p. 1-15, 2003.

HOUMMADY, E., GOLFIER, F., CATHELINÉAU, M., TRUCHE, L., DURUPT, N., BLANVILLAIN, J., NETO, J., LEFEVRE, E., “A multi-analytical approach to the study of uranium-ore agglomerate structure and porosity during heap leaching”. *Hydrometallurgy*, 171, 33–43, 2017.

HUNTER, H.M.A., HERRINGTON, R.J., OXLEY, E.A., “Examining Ni-laterite leach mineralogy & chemistry – A holistic multi-scale approach”. *Minerals Engineering* 54:100–19, 2013.

ICHLAS, Z.T., PURWADARIA, S., “Solvent extraction separation of nickel and cobalt from a sulfate solution containing iron(II) and magnesium using versatic 10”. *Proceedings of the 1st Int. Process Metallurgy Conf. (IPMC 2016)*, 1805, 030003-1–030003-6; AIP Publishing, 2017.

ICZ, Instituto de Metais Não Ferroso - Portal do Níquel. Disponível em: <<http://www.icz.org.br/portaldoniquel/mercado-brasil.php>>. Acessado em de Março de 2018.

ISMAEL, M.R.C., CARVALHO J.M.R., “Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy”. *Minerals Engineering*, 16, 31–39, 2003.

IVESON, S.M., LITSTER, J.D., HAPGOOD, K., ENNIS, B.J., “Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review”. *Powder Technol.* 117, 3–39, 2001.

JAMBOR, J.L., DUTRIZAC, J.E., “Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide”. *Chemical Reviews* (7), 2549–2585, 1998.

JAVED, T., “Iron precipitation and associated metal loss from simulated process solutions”. D.Sc. Thesis in Materials Engineering, University of British Columbia, Vancouver, March, 2017.

JOLIVET, J.P., TRONC, E., CHANÉAC, C., “Iron oxides: from molecular clusters to solid. A nice example of chemical versatility”. *Computers Rendus Geoscience*, 338(6-7), 488–497, 2006.

JONES, D.L., McCOY, T.M., MAYHEW, K.E., CHENG, C.Y., BARNARD, K.R., ZHANG, W., “A new process for cobalt-nickel separation”, *ALTA 2010*, pp 1-19, 2010.

KAKSONEN, A.H., MORRIS, C., HILARIO, F., REA, S.M., LI, J., USHER, K.M., WYLIE, J., GINIGE, M.P., CHENG, K.Y., PLESSIS, C., “Iron oxidation and jarosite precipitation in a two-stage airlift bioreactor”. *Hydrometallurgy*, v. 150, 227-235, 2014.

KENTISH, S.E., STEVENS, G.W., “Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams”. *Chemical Engineering Journal*, v. 84, 149–159, 2001.

KERSHAW, M.G., PICKERING, R.W., "The jarosite process phase equilibria", Lead-Zinc- Tin '80, CIGAN, J.M. MACKAY, T.S., O'KEEFE, T.J. (Eds.), *The Metallurgical Society of AIMC*, Warrendale, P.A., 1980, 565 - 580.

KHANLARIAN, M., RASHCHI, F., SABA, M., “A modified sulfation-roasting-leaching process for recovering Se, Cu, and Ag from copper anode slimes at a lower temperature”. *Journal of Environmental Management*, 235, 303–309, 2019.

KHOPKAR, S.M., “Basic concepts of analytical chemistry”, *New Age International Publishers*, Second Edition, 500 p, 1998.

KISLIK, V.S., “Solvent extraction: classical and novel approaches”, First Edition, *Elsevier B. V.*, pp 240 -241, 2012.

KÖSE, C.H., TOPKAYA, Y.A., “Hydrometallurgical processing of nontronite type lateritic nickel ores by MHP process”. *Minerals Engineering*, 24, p. 396–415, 2011.

KUMAR, S., TULASI, G.L., “Aggregation vs. break up of the organic phase complex”. *Hydrometallurgy*, v. 78, p. 79-91, 2005.

KURSUNOGLU, S., ICHLASC, Z.T., KAYAB, M., “Solvent extraction process for the recovery of nickel and cobalt from Caldag laterite leach solution: The first bench scale study”. *Hydrometallurgy*, v. 169, p. 135-141, 2017.

KYLE, J., “Nickel laterite processing technologies – where to next?” In: *ALTA 2010 Nickel/Cobalt/Copper Conference*, 24-27 May, Perth, Western Australia, 2010.

LEMOIS, F.A., ANGORA, M.A., MASSON, I.O.C., “Lixiviação sob pressão de minérios lateríticos”. *XXII ENTMMME/VII MSHMT – Ouro Preto, MG*. pp 131-136. Novembro de 2007.

LI, J., CHEN, Z., SHEN, B., XU, Z., ZHANG, Y., “The extraction of valuable metals and phase transformation and formation mechanism in roasting-water leaching process of laterite with ammonium sulfate”. *Journal of Cleaner Production*, 140, 1148e1155, 2017.

LIANG, H., LIU, B., YUAN, Q., & LIU, J., “Magnetic iron oxide nanoparticle seeded growth of nucleotide coordinated polymers”. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(24), 15615–15622, 2016.

LIU, P., ZHANG, Y., WANG, L., YOU, S., BO, J. “Thermodynamics and nucleation mechanism of ammonium jarosite in sulfuric acid solution”. *Journal of Crystal Growth*, 478, 52-57, 2017.

LIU, P.F., ZHANG, Y.F., “Crystallization of ammonium jarosite from ammonium ferric sulfate solutions”. *Hydrometallurgy*, 189, 105133, 2019.

LME, London Metal Exchange. Historical price graph for nickel. Disponível em: <<https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/Nickel#tabIndex=0>>. Acessado em 15/04/2018.

LOAN, M., PIERRE, T.G.ST., PARKINSON, G.M., NEWMAN, O.G.M., FARROW, J.B., “Identifying nanoscale ferrihydrite in hydrometallurgical residues”. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 54, p. 40 – 43, 2002.

LUO, J., LI, G., RAO, M., PENG, Z., ZHANG, Y., JIANG, T., “Atmospheric leaching characteristics of nickel and iron in limonitic laterite with sulfuric acid in the presence of sodium sulfite”. *Minerals Engineering*, v. 78, p. 38-44, 2015.

LUO, W., FENG, Q., OU, L., ZHANG, G., CHEN, Y., “Kinetics of saprolitic laterite leaching by sulphuric acid at atmospheric pressure. *Miner. Eng.* 23 (6), 458-462, 2010.

LUPI, C., PILONE, D., “Reductive stripping in vacuum of Fe(III) from D2EHPA”. *Hydrometallurgy*, 57(3), 201–207, 2000.

MAGALHÃES, L.S., CARVALHO, L.C., SILVA, S.R., LEÃO, V.A., “Sulfatação e lixiviação do resíduo proveniente da flotação do minério de ferro”. 71º Congresso Anual da ABM – Internacional/16º ENEMET – Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, parte integrante da ABM Week, realizada de 26 a 30 de setembro de 2016, Rio de Janeiro, Brasil, p. 1548 – 1553, 2016.

MAHAN, M., “Química: um curso universitário”, *Edgard Bluecher*, 1981.

MANSUR, M.B., SLATER, M.J., BISCAIA JR., E.C., “Equilibrium analysis of the reactive liquidliquid test system ZnSO₄/D2EHPA/n-heptane”. *Hydrometallurgy*, v. 63, p. 117-126, 2002.

MASSON, I.O., CUNHA, V.F., LEMOS, F.A., “Contaminação de extratantes fosfínicos por aldoximas em circuitos de extração por solvente de cobalto”. In: *Jornada do Programa de Capacitação Interna do CETEM*, 2007. Disponível em: http://mineralis.cetem.gov.br/bits/tream/cetem/147/1/Flavio_Lemos.pdf

McCRISTAL, T.G., MANNING, J., “Conversion of the Pasminco Hobart smelter to paragoethite”. In: DUTRIZAC, J.E., GONZALES, J.A., BOLTON, G.L., HANCOCK, P. (Eds.), *Zinc and Lead Processing*. The Metallurgical Society of CIM, Montreal, p. 439–453, 1998.

McDONALD, R.G; WHITTINGTON, B.I. "Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part I. Sulphuric acid technologies". *Hydrometallurgy*, v. 91, p. 35–55, 2008.

MELLAH, A., BENACHOUR, D., The solvent extraction of zinc and cadmium from phosphoric acid solution by di-2-ethyl hexyl phosphoric acid in kerosene diluente". *Chemical Engineering and Processing*, 45, p. 684–690, 2006.

MEYER, E.H.O., HOWARD, G., HAEGELE, R., BECK, R.D., "Iron control and removal at the Zinc Corporation of South Africa". In: DUTRIZAC, J.E., HARRIS, G.B. (Eds.), *Iron control and disposal. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum*, Montreal, p. 163–182, 1996.

MME, Ministério de Minas e Energia – Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. "Produto 38 – Minério de níquel, Relatório técnico 64. Perfil do níquel". Disponível em: http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P15_RT24_Perfil_da_Minerao_de_Nxquel.pdf/7f22c4d2-e126-4569-baac-54700bd296aa. Acessado em: 08 de Março de 2018.

MOHAMMADREZA, F., MOHAMMAD, N., ZIAEDDIN, S. S., "Nickel extraction from low grade laterite by agitation leaching at atmospheric pressure". *International Journal of Mining Science and Technology*. Vol. 24, Issue 4, pp 543-548, 2014.

MONHEMIUS, A.J., "The iron elephant: A brief history of hydrometallurgists' Struggles with Element No. 26". *XXVIII International Mineral Processing Congress*, Quebec City, PQ, Canada, 2016.

MONTGOMERY, G., "The rise of electric vehicles and the cobalt conundrum - Demand to double by 2025, but supply challenges remain". Disponível em: Wood Mackenzie <https://www.woodmac.com/news/editorial/the-cobalt-conundrum/>. Acesso em 20/11/2019.

MOSKALYK, R.R., ALFANTAZI, A.M. "Nickel laterite processing and electrowinning practice". *Minerals Engineering*, 15, p. 593-605, 2002.

MUDD, G.M., "Global trends and environmental issues in nickel mining: sulfides versus laterites". *Ore Geology Reviews*, Vol. 38, Issue 1-2, pp 9-26, 2010.

MURAD, E., ROJÍK, P., “Precipitados ricos em ferro em um ambiente de drenagem de mina: influência do pH na mineralogia”. *American Mineralogist*, 88 (11-12), 1915-1918, 2003.

NAKAI, O., KAWATA, M., KYODA, Y., TSUCHIDA, N., “Commissioning of Coral Bay nickel project”. In: *ALTA nickel/cobalt conference proceedings*. ALTA Metallurgical Services, 2006.

NEUDORF, D., 2007. “Atmospheric leaching forum, ALTA 2007 Nickel/Cobalt 12”. *ALTA Metallurgical Services*, Melbourne, 2007.

NOSRATI, A., ROBINSON, D.J., ADDAI-MENSAH, J., “Establishing nickel laterite agglomerate structure and properties for enhanced heap leaching”. *Hydrometallurgy*, 134–135, 66–73, 2013.

OLIVIER, M.C., DORFLING, C., EKSTEEN, J.J., “Evaluating a solvent extraction process route incorporating nickel preloading of Cyanex 272 for the removal of cobalt and iron from nickel sulphate solutions”. *Minerals Engineering*, 27–28, p. 37–51, 2012.

ÖNAL, M.A.R., TOPKAYA, Y.A., “Pressure acid leaching of Çaldağ lateritic nickel ore: an alternative to heap leaching”. *Hydrometallurgy*, 142, 98–107, 2014.

OXLEY, A., BARCZA, N., "Hydro-pyro integration in the processing of nickel laterites". *Minerals Engineering*, v. 54, p. 2–13, 2013.

PATENT, 1970, Electrolytic Zinc Company of Australasia Limited, Australian Patent No. 424,095. Application lodged 15th May, 1970. Equivalent U.S. Patent No. 3,781,405 granted 25th December, 1973.

PATENT, 1972, Societe de la Vieille Montagne, Belgian Patent No. 724,214. Application lodged November 20, 1968, Equivalent U.S. Patent No. 3,652,264, granted March 28, 1972.

PATRIZI, A., PERSIA, G., PESCESELLI, A., "The New Electrolytic Zinc Plant at Porto Vesme, Italy", *Zinc '85: International Symposium on Extractive Metallurgy of Zinc*, K. Tozawa, Ed., The Mining and Metallurgical Institute of Japan, Tokyo, 413 – 434, 1985.

PEREIRA, D.D., ROCHA, S.D.F., MANSUR, M.B., “Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid–liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid)”. *Separation and Purification Technology*, 53(1), 89–96, 2007.

PIETSCH, W., “Agglomeration processes: phenomena, technologies, equipment”. *Wiley-VCH Verlag*, 2002.

POLLARD, R.J., CARDILE, C.M., LEWIS, D.G., BROWN, L.J., “Characterization of goethite polymorphs and ferrihydrite using low-temperature, applied-field, Mössbauer spectroscopy”. *Clay Minerals*, 27, 57-71, 1992.

PRINCIPE, F., DEMOPOULOS, G., “Comparative study of iron(III) separation from zinc sulphate–sulphuric acid solutions using the organophosphorus extractants, OPAP and D2EHPA”. *Hydrometallurgy*, 74(1-2), 93–102, 2004.

REGO, C.D., LOBATO, F.S., MEIRO, S.M.S., GEDRAITE, R., “Análise de variabilidade em malha de controle de forno de redução de minério”. *X CEEL – ISSN 2178-8308*. UFU, Uberlândia – Minas Gerais. 24 a 28 de Setembro de 2012.

REID, J., BARNETT, S., “Nickel laterite hydrometallurgical processing update”. *ALTA 2002 Nickel/Cobalt 8. ALTA Metallurgical Services*, Melbourne, p. 18, 2002.

REN, J., “Nonferrous metal cleaning metallurgy”. *Central South University Press* (in Chinese), 2006.

RIBEIRO, P.P.M., NEUMANN, R., SANTOS, I.D., REZENDE, M.C., RADINO-ROUSE, P., DUTRA, A.J.B., “Nickel carriers in laterite ores and their influence on the mechanism of nickel extraction by sulfation-roasting-leaching process”. *Minerals Engineering* 131:90-97, 2019.

RITCEY, G. M., ASHBROOK, W.A., “Solvent extraction – Principles and applications to process metallurgy. Part II”. *Elsevier Scientific Publishing Company*, 1984.

RITCEY, G.M., “Crud in solvent extraction processing - a review of causes and treatment”. *Hydrometallurgy*, v. 5, Issues 2–3, p. 97-107, 1980.

RITCEY, G.M., “Iron – An overview of its control in solvent extraction of metals”, *Iron control in hydrometallurgy*, DUTRIZAC, J.E., MONHEMIUS, A.J. (Eds.), Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, 247-281, 1986.

RITCEY, G.M., “State of the art and future directions in solvent extraction”. *Proc. of the 3rd Int. Solvent Extraction Workshop*, Canada, 42p., 2003.

RITCEY, G.M., ASHBROOK, A.W., LUCAS, B.H., “Development of a solvent extraction process for the separation of cobalt and nickel”. *CIM Bulletin*, 68(753): 111-123, 1975.

RIVEROS, P.A., DUTRIZAC, J.E., “The precipitation of hematite from ferric chloride media”. *Hydrometallurgy* 46 (1-2), 85-104, 1997.

ROBINSON, T., ANDERSON, C.G., “Inovations 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>. Acessado em: 15/10/2017.

RODRIGUES, R.L., SILVA, V.C.E., “Avaliação de capacidade de um depósito típico de níquel laterítico aproveitado através de rota de lixiviação ácida sob pressão”. *REM: Revista Escola de Minas*, Volume 61, nº 4, pp 467-472, 2008.

RRUFF™, Database. Disponível em < <http://rruff.info/>>. Acesso em 28/08/2019.

RUBISOV, D.H., PAPANGELAKIS, V.G., “Sulphuric acid pressure leaching of laterites – a comprehensive model of a continuous autoclave”. *Hydrometallurgy*, v. 58, pp 89 – 101, 2000.

RUIZ, M.C., ZAPATA, J., PADILLAR, R., “Effect of variables on the quality of hematite precipitated from sulfate solutions”. *Hydrometallurgy*, 89(2): 32-39, 2007.

RYDBERG, J., COX, M., MUSIKAS, C., CHOPPIN, G.R., “Principles and practices of solvent extraction”. Second Edition. *Marcel Dekker*, New York, 723p., 2004.

SÁNCHEZ-ESPAÑA, J., YUSTA I., GRAY, J., BURGOS, W.D., “Geochemistry of dissolved aluminum at low pH: extent and significance of Al–Fe(III) coprecipitation below pH 4.0”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 175, 15, p. 128-149, 2016.

SCHWERTMANN, U., CARLSON, L., “The pH-dependent transformation of schwertmannite to goethite at 25°C”. *Clay Minerals*, 40(01), 63–66, 2005.

SCHWERTMANN, U., FRIEDL, J., STANJEK, H., “From Fe(III) ions to ferrihydrite and then to hematite”. *Journal of Colloid and Interface Science*. 209, 215–223, 1999.

SENANAYAKE, G. et al. "Reductive acid leaching of laterite and metal oxides - A review with new data for Fe(Ni,Co)OOH and a limonitic ore". *Hydrometallurgy*, v. 110, n. 1-4, p. 13–32, 2011.

SHEN, X., SHAO, H., WANG, J., ZHAN, Y., “Preparation of ammonium jarosite from clinker digestion solution of nickel oxide ore roasted using (NH₄)₂SO₄”. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 23, pp 3434-3439, 2013.

SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J., CROUCH, S.R., “Fundamentos de química analítica”. 8ª edição, São Paulo, Thomson, 999 p., 2007.

SOEEZI, A., ABDOLLAHI, H., SHAFAEI, S. Z., RAHIMI, E., “Extraction and stripping of Cu and Ni from synthetic and industrial solutions of Sarcheshmeh Copper Mine containing Cu, Ni, Fe and Zn ions”. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 30, p. 518–534, 2020.

STEVENS, D., BISHOP, G., SINGHAL, A., LOVE, B., MIHAYLOV, I., “Operation of the pressure oxidative leach process for voisey’s bay nickel concentrate at Vale Inco’s hydromet demonstration plant”. In BUDAC, J.J., FRASER, R., MIHAYLOV, I. et al. (Eds.), *Hydrometallurgy of nickel and cobalt*, pp 3-16, 2009.

STIGES, F.J., ARREGUI, V., “Process for recovering zinc from ferrites”. *Spanish Patent* Nº. 407111, 20 October 1972.

SUN, J., O’KEEFE, T.J., “An evaluation of steel scrap as a reducing agent in the galvanic stripping of iron from D2EHPA”. *Minerals Engineering*, 15, 177-185, 2002.

SWAMY, Y.V., KAR, B.B., MOHANTY, J.K., “Some aspects of nickel extraction from chromitiferous overburden by sulphatization roasting”. *Minerals Engineering*, v. 13, Issues 14–15, p. 1635-1640, 2000.

TAIT, B. K., “Cobalt-nickel separation: the extraction of cobalt(II) and nickel(II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272”. *Hydrometallurgy*, 32, p. 365-372, 1993.

TANG Y., GAO, J., LIU, C., CHEN, X., ZHAO, Y., “Dehydration pathways of gypsum and the rehydration mechanism of soluble anhydrite γ -CaSO₄”. *ACS Omega* 4(4):7636-7642, 2019.

THOMPSON, G., SENANAYAKE, G., “Effect of iron(II) and manganese(II) on oxidation and co-precipitation of cobalt(II) in ammonia/ammonium carbonate solutions during aeration - An update and insight into cobalt losses in the Caron process for laterite ores”. *Hydrometallurgy*, 181, p. 53 – 63, 2018.

TORRES, V.M., COSTA, M.A.C.L., CARMO, O.A., EVELIN, S.S., “Process for the instantaneous control of precipitation of nickel and cobalt present in the leach liquor, by adjusting the pH of the solution”. *US Patent, No. US 8,187,360B2*; May, 2012.

TSUNODA, S., MAESHIRO, I., EWI, M., SEKINE, K., "The construction and operation of the Iijima electrolytic zinc plant", *AIME T.M.S. Paper n° A 73 - 65*, Chicago, 1973.

TUFFREY, N.E., CHALKLEY, M.E., COLLINS, M.J., IGLESIAS, C., “The effect of magnesium on HPAL – comparison of Sherritt laboratory studies and Moe plant operating data”. In: BUDAC, J.J., FRASER, R., MIHAYLOV, I. (Eds.), *Hydrometallurgy of nickel and cobalt*, pp 421-432, CIM, 2009.

USGS - United State Geological Survey. “Mineral Commodity Summaries 2018”. Disponível em <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2018/mcs2018.pdf>>. Acessado em 10 de dezembro de 2020.

VAN NIEKERK, C.J., BEGLEY, C.C., "Zinc in South Africa", *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, 91, 7, pp 233 – 248, Jul. 1991.

VOGEL, A.I., "Vogel's textbook of quantitative chemical analysis". 5^a edition, revised by JEFFERY, G. H., BASSETT, J., MENDHAM, J., DENNEY, R. C., *Logman Scientific & Technical*, 1989.

WANG, K., LI, J., McDONALD, R.G., BROWNER, R.E., "Iron, aluminum and chromium co-removal from atmospheric nickel laterite leach solutions". *Minerals Engineering*, 116, 35-45, 2018.

WANG, K., LI, J., McDONALD, R.G., BROWNER, R.E., "The effect of iron precipitation upon nickel losses from synthetic atmospheric nickel laterite leach solutions: Statistical analysis and modelling". *Hydrometallurgy*, v. 109, pp 140-152, 2011.

WATLING, H.R., ELLIOT, A.D., FLETCHER, H.M., ROBINSON, D.J., SULLY, D.M., "Ore mineralogy of nickel laterites: controls on processing characteristics under simulated heap-leach conditions". *Australian Journal of Earth Sciences*, 58:7, 725-744, 2011.

WEBB, A., "Metals & mining: Nickel supply energized by electric vehicles". *S&P Global Market Intelligence*, 2018. Disponível em: <https://www.spglobal.com/marketintelligence/en/news-insights/research/nickel-supply-energized-by-electric-vehicles>. Acesso em 21/09/2019.

WHITE, D.T., MILLER, M.J., NAPIER, A.C., "Impurity disposition and control in the Ravensthorpe acid leaching process". In: DUTRIZAC, J.E., RIVEROS, P.A. (Eds), *Iron Control Technologies*, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montréal, QC, Canada, pp. 591-609, 2006.

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

WILLIS, B., "Downstream processing options for nickel laterite heap leach liquors". *ALTA 2007 Nickel- Cobalt Conference*. Perth, Western Australia, 2007.

WILSON, A.M., BAILEY, P.J., TASKER, P.A., TURKINGTON, J.R., GRANT, R.A., LOVE, J.B., "Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy". *Chemical Society Reviews*, v. 43, n° 1, pp 123-134, 2014.

XAVIER, F.M.R.S., “Development of Technical and Economical Parameters Affecting Processes Selection to Treat Nickel Laterite Ores”. *Dissertação de Mestrado*. UFMG, MG, Brasil, 150p., 2008.

YAMADA, T., KURAMOCHI, S., TOGASHI, R., “Recent operations at the iijima zinc refinery”. *Lead Zinc 2000*, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000.

YUE, T., HAN, H., SUN, W., HU, Y., CHEN, P., LIU, R., “Low-pH mediated goethite precipitation and nickel loss in nickel hydrometallurgy”. *Hydrometallurgy*, 165, 238–243, 2016.

ZHANG, P., GUO, Q., WEI, G., QU, J., QI, T., “Precipitation of α -Fe₂O₃ and recovery of Ni and Co from synthetic laterite-leaching solutions”. *Hydrometallurgy* 153:21–29, 2015.

ZHU, Z., PRANOLO, Y., ZHANG, W., WANG, W., CHENG, C.Y., “Precipitation of impurities from synthetic laterite leach solutions”. *Hydrometallurgy*, 104, 81–85, 2010.