

LIXIVIAÇÃO DE NÍQUEL DO REJEITO FINAL DA USINA DA MIRABELA MINERAÇÃO DO BRASIL

C.S.A. Vasconcelos¹, L.R.P. de Andrade Lima¹

¹Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais, Escola Politécnica,
Universidade Federal da Bahia
Rua Aristides Novis, 2, Salvador, Ba, 40210-630. e-mail: lelo@ufba.br

RESUMO

O níquel devido a sua aplicação em aços inoxidáveis e ligas metálicas tem grande demanda e isso vem intensificado o desenvolvimento de processos para a sua recuperação, sobretudo em minerais não sulfetados. Neste trabalho foi investigada a lixiviação de níquel no rejeito de flotação da Mineração Mirabela do Brasil. A composição química da amostra apresenta 46% de SiO₂, 29% de MgO, 4% de Al₂O₃, 3% de CaO, 0,3% de NiO e 0,1% de S. A constituição mineralógica do minério é caracterizada por minerais do grupo do piroxênio como hiperstênio e enstatita, seguido por clorita, crisólita e lizardita. A distribuição de tamanho das partículas indica que 90% do material está abaixo de 52,1µm. Foram realizados testes de lixiviação do níquel utilizando vários lixiviantes (H₂SO₄, HNO₃, HCl, FeCl₃ e C₆O₈H₇). No caso de H₂SO₄ alguns testes foram realizados com tratamento prévio do minério com NaOH em distintas temperaturas. A cinética de lixiviação com ácido sulfúrico é relativamente rápida e a maior parte da extração ocorre nas primeiras duas horas. A extração típica de níquel observada com H₂SO₄ (50% a 90°C por 2 horas) foi de 53%. Os resultados obtidos com o pré-tratamento com NaOH (NaOH 6M a 250°C por 48 h) seguido por lixiviação com H₂SO₄ permitiu uma dissolução adicional e a maior extração do níquel observada foi de 91%. A extração típica de níquel observada com HNO₃ (30% a 90°C por 2 horas) foi 74 %. A extração típica de níquel observada com HCl (30% a 25°C por 24 horas) foi 46 %.

PALAVRAS-CHAVE: Níquel, Rejeito, Lixiviação, Caracterização

1. INTRODUÇÃO

O níquel é um metal de destacada importância no setor industrial e tecnológico sendo indispensável para a infraestrutura moderna, sua maior aplicação é destinada para aços inoxidáveis (58%), ligas metálicas (14%), modelagem e ligas com aço (9%), galvanoplastia (9%) e baterias recarregáveis (5%). O grande aumento do consumo destes produtos vem intensificando o desenvolvimento de processos para a recuperação de níquel, sobretudo em minérios intemperizados onde métodos convencionais como a flotação não são aplicáveis (Habashi, 1997; McDonald. & Whittington, 2008; Mudd, 2010).

A Mina Santa Rita, pertencente à Empresa Mineração Mirabela do Brasil, está localizada no município de Itajibá, a uma distância aproximada de 6 km da cidade de Ipiaú, região sudeste do Estado da Bahia, a $14^{\circ}11'42''S$ e $39^{\circ}42'11''O$. A geologia desta região é caracterizada por vários pequenos corpos máficos-ultramáficos mineralizados em sulfetos de níquel, encaixados nos terrenos metamórficos de alto grau de embasamento do cráton do São Francisco (Abram, 1993).

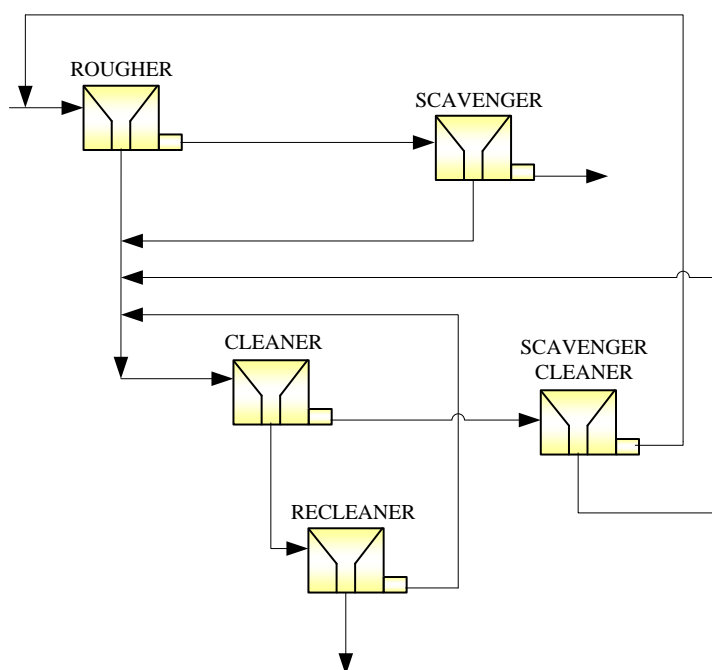


Figura 1: Fluxograma da flotação da Mineração Mirabela do Brasil

Neste trabalho é apresentada uma caracterização preliminar do rejeito final da usina e são indicadas algumas rotas para lixiviação do níquel contido neste material.

2. METODOLOGIA

2.1. Caracterização

A amostra do rejeito processado nos circuitos de flotação foi fornecida pela Mineração Mirabela do Brasil no mês de fevereiro de 2011. Inicialmente a amostra foi homogeneizada e acondicionada em sacos plásticos. Uma amostra foi usada para análise da distribuição granulométrica por espalhamento de laser usando o equipamento CILAS 1064. Uma amostra foi usada para a avaliação da composição química dos elementos predominantes usando fluorescência de raios X e plasma acoplado indutivo (ICP-OAS). Para avaliação da composição mineralógica de uma amostra foi utilizado difração de raios X usando o equipamento Shimadzu XRD-6000. A composição das amostras do rejeito lixiviadas foi analisada por fluorescência de raios X.

2.2. Testes de Lixiviação

2.2.1 Lixiviação com ácido sulfúrico

Os experimentos foram inicialmente realizados com ácido sulfúrico a uma concentração de 50% e temperatura de 90°C. Os tempos de reação foram 10, 20 e 30 minutos e 1, 2, 3, 5, 4 e 12 horas. A reação ocorreu em um béquer com capacidade para 600 ml, com 20% de sólido em massa na polpa. A recuperação máxima com H₂SO₄ foi avaliada usando-se um reator para digestão de amostras aquecida a 250°C em uma estufa. Neste caso a concentração do ácido foi aumentada para a 98%, a concentração mássica de sólido na polpa foi de 15%, e o tempo de reação foram 48 horas. O efeito da adição de agentes oxidantes foi investigada adicionando 20g H₂O₂ ou 5g FeCl₃ no início da reação. Note que as condições investigadas são compatíveis com a zona de estabilidade do íons níquel como é demonstrado pelo diagrama Eh-pH na Figura 2.

O efeito de tratamentos prévios a lixiviação também foram avaliados. i) O primeiro pré-tratamento corresponde a uma digestão da amostra com uma solução de NaOH 6 mol/l a uma temperatura de 250°C por 48 horas. Posteriormente o rejeito foi lavado, secado e lixiviado em três etapas, a primeira com H₂SO₄ a 50%, 90°C, por 2h, depois com H₂SO₄ a 50%, 90°C, 2h, e por fim utilizando solução com H₂SO₄ a 98%, 90°C, 4h. ii) O segundo pré-tratamento foi realizado nas mesmas concentrações de NaOH, sólido em polpa e agitação realizados no tratamento anterior, a uma temperatura de 150°C, por 48 horas, em seguida foi reagido em duas etapas. A primeira com H₂SO₄ a 98%, 90°C, 5h, e posteriormente com H₂SO₄ a 50%, 90°C, 12h. iii) O terceiro tratamento foi realizado nas mesmas condições, entretanto utilizando uma concentração de NaOH em 10 mol/l. Após a reação o sólido foi lavado e em seguida lixiviado com ácido sulfúrico a 50%, a uma temperatura de 90°C por 12h, com 20% de sólido na polpa. iv) O tratamento com NaOH em temperatura ambiente também foi investigado com a digestão de amostra com uma solução de 10 mol/l de NaOH durante 6 dias, e posteriormente lixiviadas com H₂SO₄ a 50%, a 90°C, por 12h. O pré-tratamento com cloreto de sódio foi realizado em um reator de digestão da amostra com uma solução de NaCl 4 mol/l a uma temperatura de 250°C por 48 horas. Após a reação o sólido foi lavado e em seguida lixiviado com ácido sulfúrico a 50%, a uma temperatura de 90°C por 12h, com 20% de sólido na polpa.

2.2.2 Lixiviação com ácido nítrico

A lixiviação com HNO₃ foi investigada inicialmente a uma temperatura de 90°C por 1, 2, 3 e 4 horas utilizando ácido com concentração de 30% em massa. As lixiviações foram realizadas em um béquer com capacidade para 600 ml. A concentração mássica de sólido na polpa foi de 20% e a agitação mecânica ajustada para manter todos os sólidos em suspensão, cerca de 300 RPM. A máxima recuperação com HNO₃ foi avaliada utilizando um reator para digestão de amostras aquecida a 250°C em uma estufa. Neste caso a concentração do ácido foi aumentada para 65%, a concentração mássica de sólido na polpa foi de 15%, e o tempo de reação foram 48 horas.

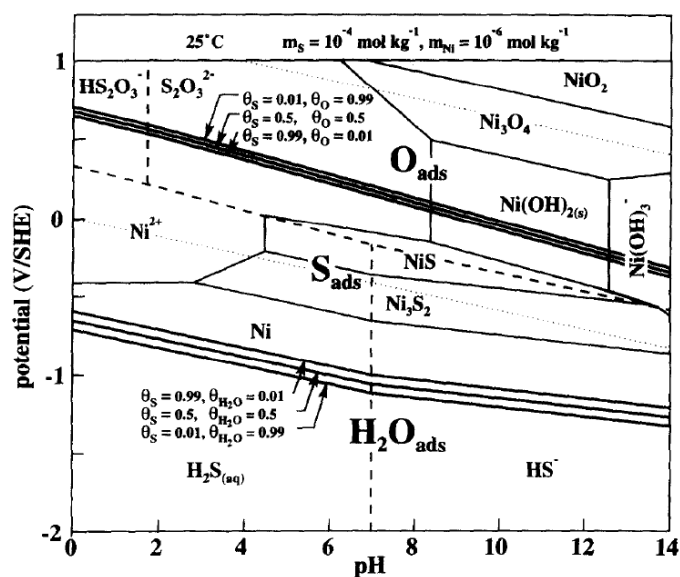


Figura 2: Diagrama Eh x pH para o sistema Ni-S-H₂O a 25°C (Marcus & Prottopoff, 1997).

2.2.3. Lixiviação com ácido clorídrico

A lixiviação com ácido clorídrico foi realizada utilizando concentração de 30 a 35% em massa de HCl. A reação foi realizada em um béquer de 600 ml, em temperatura ambiente por 24 horas. A concentração mássica de sólido na polpa foi 20% e não foi usada agitação.

2.2.4. Lixiviação com cloreto férrico

A lixiviação foi realizada utilizando uma solução de FeCl₃ com concentração de 1 mol/l. A reação foi realizada em um béquer de 600 ml, em temperatura de 90°C, concentração mássica do sólido na polpa de 20% por duas horas. A polpa foi agitada mecanicamente utilizando uma velocidade de 300 RPM.

2.2.5. Lixiviação com ácido cítrico

A lixiviação com ácido cítrico foi preparada utilizando uma solução com concentração de 5 mol/l. A reação foi realizada em um béquer com capacidade para 600 ml, a concentração mássica do sólido na polpa foi de 20% e a temperatura mantida em 90°C por 48 horas. A polpa foi agitada com agitador magnético a uma velocidade suficiente para manter todo o sólido em suspensão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização

As análises granulométricas realizadas com a amostra da alimentação e do rejeito dos circuitos de flotação apresentaram tamanhos de partículas finas e pouca dispersão. O rejeito apresenta tamanhos menores do que 52,1µm. O d₅₀ é 39,9µm e d₁₀ é 2,1µm. A Figura 2 mostra a frequência simples em função do tamanho médio das partículas. Nota-se que a curva tem uma distribuição bi-modal com dois tamanhos médios (o primeiro de cerca de 0,3µm e o segundo de cerca de 94 µm). Cerca de 30% do material do rejeito possui tamanho abaixo de 20µm, o que dificulta sua coleta por flotação.

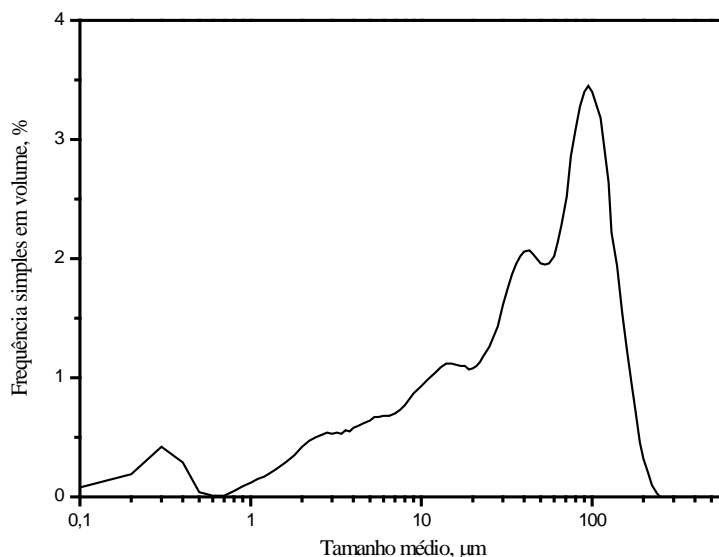


Figura 2: Análise granulométrica.

A análise química do rejeito é apresentada na Tabela I. nota-se que os maiores constituintes são silício, magnésio, ferro e alumínio. Observa-se também que os teores de níquel, cobre e cobalto no rejeito são significativos.

Tabela I: Composição química do rejeito

SiO ₂	46,3	%	XRF
MgO	29,8	%	XRF
Fe ₂ O ₃	12,2	%	XRF
Al ₂ O ₃	4,12	%	XRF
CaO	3,38	%	XRF
Cr ₂ O ₃	0,82	%	XRF
Na ₂ O	0,60	%	XRF
K ₂ O	0,22	%	XRF
TiO ₂	0,22	%	XRF
MnO	0,17	%	XRF
P ₂ O ₅	0,03	%	XRF
PAF	2,02	%	A 1100°C
S	0,12	%	ICP
Total	100,3	%	
Ni	2150	ppm	ICP
Cu	188	ppm	ICP
Co	113	ppm	ICP

A Figura 3 mostra o padrão de difração de raios X da amostra do rejeito da flotação da Mineração Mirabela. Observa-se que o rejeito é constituído predominantemente por minerais do grupo dos piroxênios, sendo os minerais mais abundantes a enstatita (MgSiO₃), o hiperstênio (0,47·MgSiO₃·0,53·FeSiO₃) e a bronzita (0,88·MgSiO₃·0,12·FeSiO₃). Nota-se também a presença de minerais do grupo da clorita como clinocloro (5MgO·(Al,Cr)₂O₃·3SiO₂·4H₂O) e penninita (5(Mg,Fe)O·Al₂O₃·3SiO₂·4H₂O). A presença de minerais do grupo do serpentinito (3MgO·2SiO₂·2H₂O)

é observado, em particular crisólita na forma clino, e lizardita. O quartzo está presente em menores proporções.

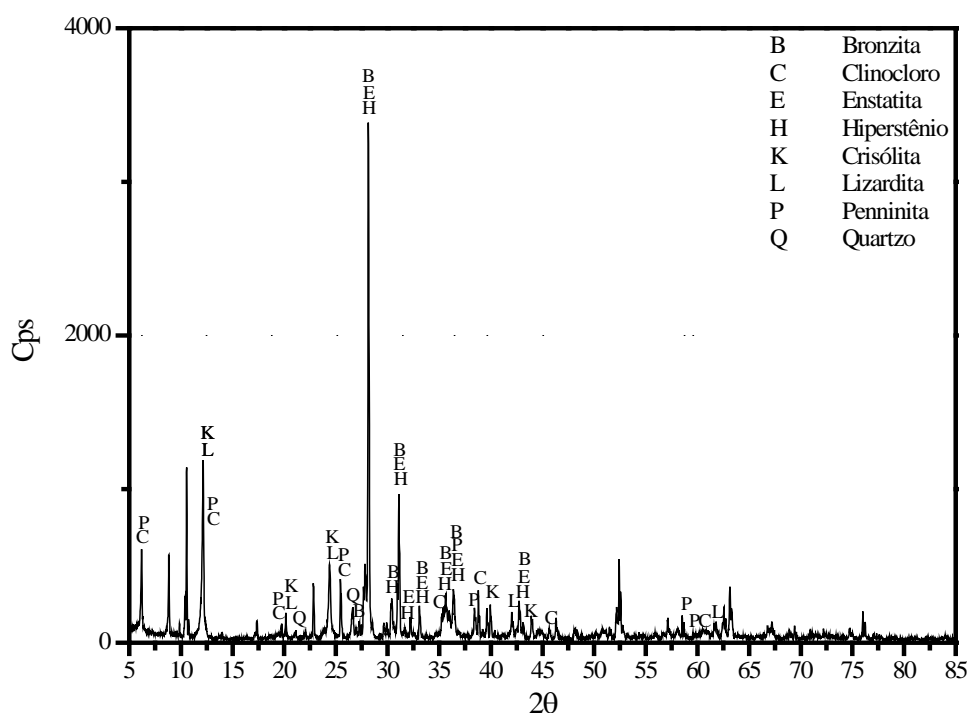


Figura 3: Difração de raios X do rejeito.

4.2 Lixiviação

Inicialmente foi investigado o efeito da lixiviação do níquel com ácido sulfúrico. A solubilização em dez minutos foi em cerca de 40% e aumentou para 69% em quatro e doze horas. A adição de peróxido de hidrogênio no início da lixiviação em duas horas proporcionou um aumento na extração de níquel de 50% para 61%. No caso análogo para o cloreto férrico a lixiviação foi de 66% em duas horas. A solubilização a uma temperatura de 250°C em ácido sulfúrico concentrado apresentou valor abaixo do esperado em 56% e pode ser estar relacionada com possíveis cristalizações. Os resultados obtidos na lixiviação com ácido sulfúrico são apresentados de forma generalizada pela Tabela II e em III com a adição de agentes oxidantes.

Os tratamentos prévios com hidróxido de sódio em solução de 6 mol/l à temperatura de 250°C não modificou a concentração de níquel na fase sólido. A primeira lixiviação com ácido sulfúrico em 2 horas solubilizou 86% do níquel, a segunda em mais 2 horas foi de 88% e de 91% no terceiro procedimento em mais 5 horas. O tratamento realizado a uma temperatura de 150°C apresentou lixiviação de 50% de níquel na primeira reação com ácido sulfúrico e em 84% na subsequente revelando a influencia da temperatura na lixiviação do níquel em ácido sulfúrico. O aumento da concentração de hidróxido de sódio também foi analisado em uma solução em 10 mol/l a 150°C solubilizando cerca de 70% em ácido sulfúrico. O pré-tratamento em temperatura ambiente com elevada concentração de hidróxido de sódio e longo tempo de reação solubilizou 58% do níquel. Os resultados são apresentados de forma generalizada pela Tabela IV.

Tabela II: Lixiviação com ácido sulfúrico

Concentração Lixivante(%)	Temperatura (°C)	Tempo de Lixiviação	Extração de Ni (%)	Observação
50	90	10 min	56	Agitação mecânica (300 RPM)
50	90	10 min	39	Agitação mecânica (300 RPM)
50	90	20 min	46	Agitação mecânica (300 RPM)
50	90	20 min	45	Agitação mecânica (300 RPM)
50	90	30 min	50	Agitação mecânica (300 RPM)
50	90	30 min	58	Agitação mecânica (300 RPM)
50	90	1 h	54	Agitação mecânica (300 RPM)
50	90	2 h	53	Agitação mecânica (300 RPM)
50	90	2 h	46	Agitação mecânica (300 RPM)
50	90	3,5 h	56	Agitação mecânica (300 RPM)
50	90	4 h	69	Agitação mecânica (300 RPM)
50	90	12 h	68	Agitação mecânica (300 RPM)
50	90	12 h	69	Agitação mecânica (300 RPM)
98	25	24 h	26	Sem agitação
98	250	48 h	56	Sem agitação

Tabela III: Lixiviação com ácido sulfúrico e adição de oxidantes

Concentração Lixivante (%)	Temperatura (°C)	Tempo de Lixiviação (hora)	Extração de Ni (%)	Observação
50	90	2	61	Adição de 20g de H ₂ O ₂ Agitação mecânica (300 RPM)
50	90	2	66	Adição de 5g de FeCl ₃ Agitação mecânica (300 RPM)

Tabela IV: Lixiviação com ácido sulfúrico e pré-tratamentos com NaOH

Concentração Lixivante (%)	Temperatura (°C)	Tempo de Lixiviação (hora)	Extração de Ni (%)	Observação
50	90	2	86	Pré-tratamento: digestão com NaOH 6M, 250°C, 48 h. Agitação magnética
50	90	2	88	Pré-tratamento: digestão com NaOH 6M, 250°C, 48 h, , lixiviado com H ₂ SO ₄ 50% por 2 h. Agitação magnética
50	90	12	84	Pré-tratamento: digestão com NaOH 6M, 150°C, 48 h, , lixiviado com H ₂ SO ₄ 98% por 5 h. Agitação magnética
50	90	12	73	Pré-tratamento: digestão com NaOH 10M, 150°C, 48 h. Agitação magnética
50	90	12	58	Pré-tratamento: digestão com NaOH 10M, 150°C, 48 h. Agitação magnética
98	90	4	91	Pré-tratamento: digestão com NaOH 6M, 250°C, 48 h, lixiviado com H ₂ SO ₄ 50% por 4 h. Agitação magnética
98	90	5	50	Pré-tratamento: digestão com NaOH 6M, 150°C, 48 h. Agitação magnética

O pré-tratamento com solução de cloreto de sódio em 4 mol/l à 150°C por 48h não alterou a quantidade de níquel no sólido. A lixiviação com ácido sulfúrico em doze horas solubilizou 78% de níquel. O resultado e as condições do experimento são mostrados de forma generalizada pela Tabela V.

Tabela V: Lixiviação com ácido sulfúrico e pré-tratamento com NaCl

Concentração Lixivante (%)	Temperatura (°C)	Tempo de Lixiviação (hora)	Extração de Ni (%)	Observação
50	90	12	78	Pré-tratamento: digestão com NaCl 4M, 150°C, 48 h. Agitação magnética

A lixiviação com ácido nítrico a uma temperatura de 90°C possibilitou a extração de 72% de níquel em uma hora e de 74% nos testes realizados em duas e quatro horas. A lixiviação em 250°C solubilizou 84% de níquel. Estes resultados apresentaram melhor desempenho do que em ácido sulfúrico e podem ser atribuídos aos maiores potenciais de oxidação combinado com a maior solubilidade dos nitratos. A Tabela VI apresenta de forma generalizada os resultados obtidos e as condições testadas.

Tabela VI: Lixiviação com ácido nítrico

Concentração Lixivante (%)	Temperatura (°C)	Tempo de Lixiviação (hora)	Extração de Ni (%)	Observação
30	90	1	72	Agitação mecânica (300 RPM)
30	90	2	74	Agitação mecânica (300 RPM)
30	90	2	74	Agitação mecânica (300 RPM)
30	90	4	74	Agitação mecânica (300 RPM)
65	250	48	84	Sem agitação

A solubilização com ácido clorídrico em temperatura ambiente possibilitou a lixiviação de 46% de níquel. O resultado foi aproximadamente duas vezes maior do que em ácido sulfúrico concentrado a 98% nas mesmas condições. A lixiviação em solução de ácido cítrico em 5 mol/l a 90°C foi de 68%. A lixiviação em solução com cloreto férrico a 1 mol/l e a 90°C foi de 56% de níquel. Os resultados e as condições analisadas são apresentados pela Tabela VII.

Tabela VII: Lixiviação com outros reagentes

Concentração Lixivante (%)	Temperatura (°C)	Tempo de Lixiviação (hora)	Extração de Ni (%)	Observação
30	25	24	46	HCl Sem agitação
5,0	90	48	68	C ₆ O ₈ H ₇ Agitação magnética
1,0	90	2	56	FeCl ₃ Agitação mecânica (300 RPM)

4. CONCLUSÃO

A amostra estudada corresponde ao rejeito final de níquel da planta de flotação da Mineração Mirabela do Brasil. A composição química apresenta 46% em SiO₂ e MgO 29%, em menores proporções estão Al₂O₃ com 4% e CaO 3%. A concentração de NiO é cerca de 0,3% e enxofre 0,1%. A constituição mineralógica é caracterizada principalmente por minerais do grupo do piroxênio como hiperstênio, enstatita e bronzita, seguido por clorita, crisólita e lizardita. O tamanho das partículas são muito fino com 90% do material abaixo de 52,1µm. A lixiviação em H₂SO₄ concentrado a 50% e em 90°C foi em cerca de 50% nas primeiras 2h e aumentou para 68% em 4 e 12h. A 250°C e a 98% de H₂SO₄ a recuperação diminuiu para 56%. A lixiviação com HNO₃ a 90°C solubilizou 72% do níquel em 1h e 84% a 250°C. O tratamento prévio em soluções de hidróxido de sódio seguido por lixiviação em H₂SO₄ mostrou ser atrativo com máxima extração de 91%. Os teste com C₆O₈H₇, FeCl₃ e HCl, apresentaram resultados menos expressivos.

5. AGRADECIMENTOS

A FAPESB é agradecida pela concessão de uma bolsa de mestrado para este projeto, que vem sendo desenvolvido junto ao Programa de Engenharia Industrial da UFBA. Os Engenheiros Adilson Barbosa de Souza e Alderney Alexander Moreira da Mineração Mirabela do Brasil são agradecida pelo fornecimento de amostras, análises químicas e informações sobre o processo. Professor Carlos Petter (UFRGS) é agradecido pela realização das análises granulométricas e Professor Marcelo Embiruçu (UFBA) pela realização das difrações de raios X.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abram, M.B. O corpo máfico-ultramáfico da fazenda Mirabela, Ipiaú – Ba: caracterização, tipologia e implicações metalogenéticas. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 200 p., 1993.

Habashi, F. The hydrometallurgy of nickel sulfides, Nickel-Cobalt 97 International Symposium, Annual Hydrometallurgical Meeting of CIM, 27th, Hydrometallurgy and refining of nickel and cobalt, v.1, ed. W.C. Cooper and Mihaylow, 3-14 p., Sudbury, Ontario, Canada, 1997.

Marcus, P. & Protopopoff, E. Thermodynamics of thiosulfate reduction on surfaces of iron, nickel and chromium in water at 25 and 300 °C. Corrosion Science, v. 39, n. 9, 1741-1752, 1997.

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.

Mudd, G.M. Global trends and environmental issues in nickel mining: sulfides versus laterites. Ore Geology Reviews, v. 38, p. 9-26, 2010.