

# **AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO REDUTOR DE LATERITA BRASILEIRA PARA RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO COM ÁCIDOS ORGÂNICOS**

***Leonard S. Santos, Marisa Nascimento, Ana Carolina O. Santana e Flavio A. Lemos***

**Centro de Tecnologia Mineral, CETEM, Rio de Janeiro, RJ, Brasil**

Este estudo propôs a exploração do potencial de extração de níquel e cobalto de uma amostra de minério laterítico brasileiro através de ensaios de lixiviação sob pressão atmosférica, fazendo uso de diferentes ácidos orgânicos, semelhante aos secretados pelos fungos durante o processo de biolixiviação. Os reagentes lixiviantes foram o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ), ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ) e ácido láctico ( $C_3H_6O_3$ ) e o oxidante persulfato de sódio ( $Na_2S_2O_8$ ), explorando como parâmetros o tipo de ácido, a temperatura ( $^{\circ}C$ ) e o consumo (mol/L) do ácido orgânico de melhor desempenho.

Os resultados analíticos revelaram alto teor de  $SiO_2$  (43,95%),  $Fe_2O_3$  (21,28%). O minério continha 1,88% de níquel, 0,0755% de cobalto, 0,41% de manganês e 16,18% de magnésio, além de 7,11% em massa de  $Al_2O_3$ . Os teores dos óxidos metálicos encontrados caracteriza o minério laterítico como um minério do tipo saprolítico próximo à zona de transição, com as seguintes fases cristalinas: goethita, hematita, quartzo, Lizardita, cromita, minerais do grupo da caulinita-serpentina, minerais do grupo da clorita, magnetita.

O efeito do tipo de agente lixiviante mostrou a influência significativa. O  $H_2SO_4$  comumente utilizado nos processos possui um ótimo poder lixiviante, extraíndo 94,54% do níquel e 65,16% de cobalto presentes na amostra. A disponibilização de Mg no licor foi elevada 54,95%, sendo quase o dobro do ferro extraído 28,58%. O  $Na_2S_2O_8$  apresentou boa lixiviação de níquel 84,6% e, baixo para cobalto 10,44%, assim como o ferro 19,27%, porém, alta para magnésio 49,31%. Entre os ácidos orgânicos estudados o cítrico foi o que apresentou mais eficiência com uma recuperação de 86,41% para o níquel e 92,68% para o cobalto e, seletivo para o ferro, extraíndo 15,85% e com menores valores de magnésio extraído 38,24% em comparação ao ácido sulfúrico. O oxálico não foi um bom agente lixiviante para níquel e cobalto, porém entre os orgânicos foi o que mais extraiu ferro e magnésio, 50,14% e 47,05%. O ácido láctico teve uma eficiência de 50,48% para níquel e 77,45% para cobalto, dentre eles o que menos lixiviou ferro e magnésio, 4,07% e 25,81% respectivamente.

O efeito do tempo de lixiviação identificou aumento inicial de 25 % nas recuperações de Ni, que foram de 74,80% para 100,00% ao aumentar o tempo de lixiviação de 2 para 8 horas. Na

recuperação de cobalto um comportamento parecido foi percebido, com a recuperação passando de 85,26% com 2 horas para 100,00% após 8 horas.

A concentração de ácido cítrico variou entre 0,25 M a 1,00 M, alcançando com a menor recuperação de 63,47% Ni e 84,67% de cobalto, além de baixos valores de extração de ferro e magnésio, 7,33% e 35,81%. As concentrações mais altas de ácido tenderam a melhorar a recuperação dos elementos não só de Ni e Co, como também a do Fe e do Mg.

# AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO REDUTOR DE LATERITA BRASILEIRA PARA RECUPERAÇÃO DE NIQUEL E COBALTO COM ÁCIDOS ORGÂNICOS

Leonard S. Santos<sup>1\*</sup>, Marisa Nascimento<sup>1</sup>, Flavio A. Lemos<sup>1</sup>, Ana Carolina O. Santana<sup>1</sup>

\*leonard@cetem.gov.br; Marisa@cetem.gov.br; flemos@cetem.gov.br; asantana@cetem.gov.br

<sup>1</sup> Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, 21941-908, Rio de Janeiro, RJ

## INTRODUÇÃO

Há algumas décadas ocorre um foco crescente em caráter de urgência na exploração e processamento das enormes reservas de minérios lateríticos ricos em níquel para a produção de Ni e Co, principalmente com o declínio das reservas globais sulfetadas. Com classificação típica de uma zona Limonítica próxima a superfície que contém principalmente óxidos de ferro hidratados e relativamente pouco magnésio e outra saprolítica inferior dominada por silicatos de magnésio, além de uma camada de garnierita. Os Processos hidrometalúrgicos, pirometalúrgicos ou híbridos são atualmente usados para quebrar a ligação ferro-oxigênio, com o níquel e o cobalto produzidos por meio de rota pirometalúrgica a partir de minério sulfídico e saprolítico, fazendo uso das técnicas de lixiviação ácida de alta pressão (HPAL), processo Caron e fundição ferroníquel e níquel. Processos menos onerosos e mais ecologicamente aceitáveis para o processamento desses minerais estão em desenvolvimento, essas pesquisas apontam para processos de extração de Ni e Co sobre Mn, Mg e Ca, com métodos envolvendo a redução de metais como ferro e manganês para alcançar o níquel, ou todos os metais sendo lixiviados diretamente dos minérios de níquel laterita na presença tanto de ácidos inorgânicos como orgânicos [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Nas últimas décadas estudos exploratórios visando essa abordagem alternativa, potencialmente mais sustentável com um processo de lixiviação de base biotecnológica (biolixiviação), em que os agentes biológicos heterotróficos (bactérias ou fungos) capazes de produzir produtos finais metabólicos orgânicos que podem atuar na solubilização dos metais presentes através da quelatção, oxidação/redução e dissolução ácida [7, 8, 9, 10, 11, 12].

Este estudo propõe-se a explorar o potencial de extração de níquel e cobalto, em uma amostra de minério laterítico brasileiro através de ensaios de lixiviação sob pressão atmosférica com parâmetros pouco citados na literatura, fazendo uso de diferentes ácidos orgânicos sintéticos, semelhante aos secretados pelos fungos dos gêneros *Aspergillus* e *Penicillium* durante o processo de biolixiviação desses minerais.

## EXPERIMENTAL

Um planejamento experimental foi elaborado com a finalidade de reconhecer as influências que os parâmetros como tempo de residência (h) tipo de ácido, consumo de ácido (mol/l) e velocidade de agitação (rpm) causariam, e selecionar os ácidos de melhor desempenho para aplica-los nos métodos estatísticos. Esse estudo contribuirá para verificar a possibilidade de aplicação de um novo processo para esses minérios lateríticos e, conseqüentemente, servirá também como base para novos estudos.

A amostra de minério laterítico foi fornecida pelo Projeto Piauí Níquel, da Brazilian Nickel, localizado no nordeste brasileiro, no município de Capitão Gervásio de Oliveira, no estado do Piauí, PI, doravante denominada de "Piauí II".

Análises químicas semiquantitativas de amostras bulk realizadas utilizando-se um espectrômetro por fluorescência de raios X – FRX Panalytical WDS-2 modelo AXIOS no modo standardless. As análises mineralógicas de DRX foram executadas em equipamento Bruker AXS D4 Endeavour e os difratogramas obtidos foram interpretados em software Bruker Diffrac.EVA 4.1 e refinados pelo método de Rietveld em software Topas 5.0.

Os experimentos de lixiviação foram conduzidos em um conjunto de equipamentos de laboratório composto por reator de vidro de laboratório de 1000 ml com três bocas esmerilhadas revestidas com manta térmica, depositado sobre uma manta de aquecimento contendo termômetro e agitador mecânico digital (Figura 1A). As soluções lixiviantes foram preparadas com água destilada, ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ), ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ) e ácido láctico ( $C_3H_5O_3$ ) e o oxidante persulfato de sódio ( $Na_2S_2O_8$ ), nas concentrações de 1 mol/l. Em todos os experimentos, após o meio reacional contendo 500 ml de solução de lixiviação atingir a temperatura de 95°C, foram adicionados 75 g do minério laterítico de níquel, formando uma polpa com aproximadamente 15% de sólidos, mantidos sob agitação. As soluções finais foram filtradas em filtro de papel quantitativo 45 µm (Figura 1B) e, lavados com 200 mL de água destilada para remover metais que possam estar presentes na torta.

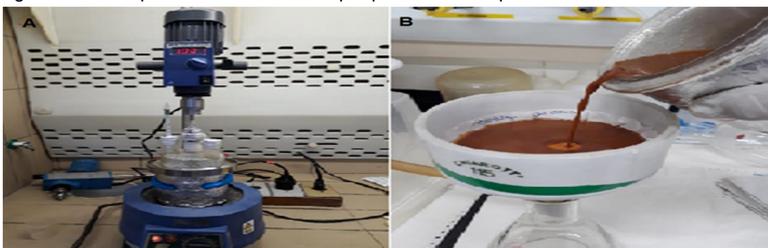


Figura 1A. conjunto de equipamentos de laboratório usados na lixiviação. Figura 1B Separação do licor por filtragem a vácuo.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DO MINÉRIO LATERÍTICO

Através da análise granulométrica foi possível conhecer a distribuição das partículas na amostra, estando majoritariamente abaixo de 0,425 mm e, 80% passante em 0,212 mm.

O resultado da análise mineralógica revelou a composição química do minério de laterita Piauí II, sendo caracterizada por um alto teor de  $SiO_2$  (43,95%) e  $Fe_2O_3$  (21,28%). O minério continha 1,88% de níquel, 0,0755% de cobalto, 0,41% de manganês e 16,18% de magnésio, além de, 7,11% em massa de  $Al_2O_3$ . Os teores dos óxidos metálicos encontrados de ferro, magnésio e, o baixo teor de níquel e cobalto caracterizaram o minério laterítico como um minério laterítico do tipo saprolítico próximo a zona de transição. Por DRX o minério identificou-se as seguintes fases cristalinas: goethita, hematita, quartzo, lizardita, cromita, minerais do grupo da caulinita-serpentina, minerais do grupo da clorita, magnetita, como a predominância de Cobalto ocorre na Asbolana que é identificado por DRX devido à sua baixa cristalinidade, sua concentração pode ser observada nas análises de espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

### COMPORTAMENTO DE LIXIVIAÇÃO

É notório que o comportamento da lixiviação está diretamente relacionada a razão ácido/minério, da temperatura, do tempo de reação, da concentração do ácido e, também das características do minério. A decomposição do minério de laterita, neste estudo visou avaliar o poder de lixiviação de ácidos orgânicos em comparação com o ácido sulfúrico, quanto ao Efeito dos Reagentes, com o ácido orgânico de melhor desempenho avaliar o Efeito do Tempo de Lixiviação e da Concentração do Ácido.

### Efeito dos Reagentes

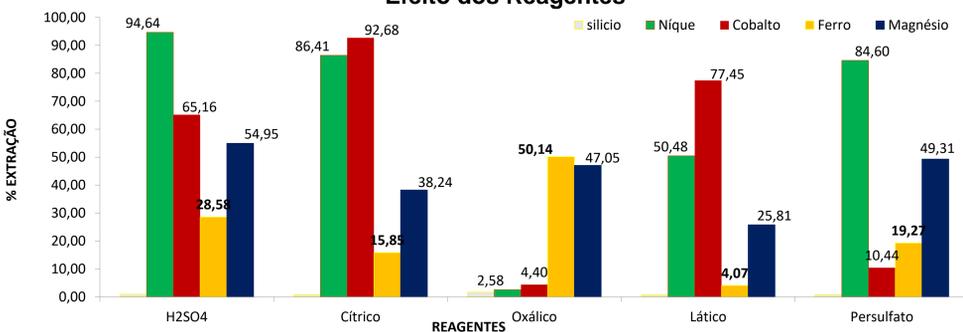


Figura 2. Resultado das análises de ICP-OES dos experimentos de lixiviação com a laterita Piauí II em que variou o agente lixivante.

Podemos concluir analisando a Figura 2, que o tipo de reagente utilizado influenciou significativamente na lixiviação dos elementos de interesse, com o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) comumente utilizado apresentando extração de 94,54% do níquel e 65,16% de cobalto, com Mg em 54,95% e, ferro extraído 28,58%. O oxidante persulfato de sódio ( $Na_2S_2O_8$ ) apresentou boa lixiviação de níquel 84,6%, porém baixo teor de cobalto 10,44%, ferro 19,27% e magnésio 49,31%. Entre os ácidos orgânicos estudados o cítrico foi o que apresentou mais eficiência com uma recuperação de 86,41% para o níquel e 92,68% para o cobalto e, seletivo para o ferro, extraído 15,85% e com menores valores de magnésio extraído 38,24% em comparação ao ácido sulfúrico. O oxálico nas condições propostas não foi um bom agente lixivante para níquel e cobalto, porém entre os orgânicos foi o que mais extraiu ferro e magnésio, 50,14% e 47,05% respectivamente. O ácido láctico teve uma eficiência de 50,48% para níquel e 77,45% para cobalto, dentre eles o que menos lixiviou ferro e magnésio, 4,07% e 25,81% respectivamente.

### Efeito do tempo de Lixiviação

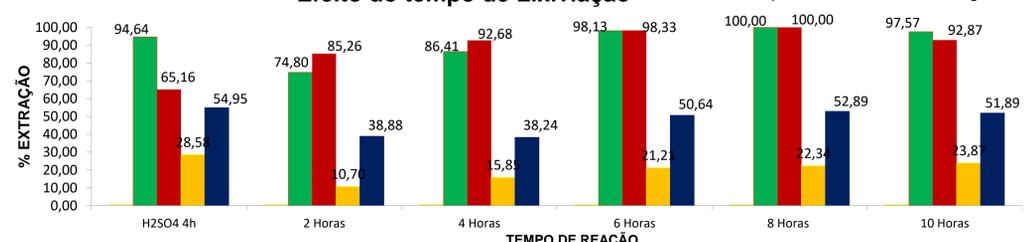


Figura 3. Efeito do tempo de lixiviação na recuperação de Ni e Co da laterita Saprolítica Piauí II.

O tempo é um dos fatores relevantes na lixiviação, por via de regra, a extração dos metais aumenta com o aumento do tempo de residência. Analisando a Figura 3, é possível perceber o aumento inicial de 25,00% nas recuperações de Ni, que foram de 74,80% para 100,00% ao aumentar o tempo de lixiviação de 2 para 8 horas. O ácido sulfúrico usado como parâmetros de comparação, mostrou-se inferior na recuperação dos metais quando o processo com cítrico se estende para 6 horas. Na recuperação de cobalto um comportamento parecido foi percebido, com aumento na recuperação passando de 85,26% com 2 horas para 100,00% após 8 horas. O cítrico que havia apresentado uma recuperação de 86,41% para o níquel e 92,68% para o cobalto após 4 horas, com seletividade para o ferro e magnésio, extraído 15,85% e 38,24%, com o aumento do tempo para 8 horas viu seus rendimentos atingirem 100,00% para ambos os metais analisados e os valores de ferro e magnésio aumentaram de 15,85% e 38,24%, para 22,34% e 52,89% respectivamente, que após esse período de tempo de residência, os valores de recuperação depreciaram, podendo ser relacionado a ocorrência de precipitação, à coprecipitação e/ou adsorção em óxidos de ferro e/ou manganês e hidróxidos que podem vir a se formar durante o processo.

### Efeito da Concentração do Ácido Cítrico

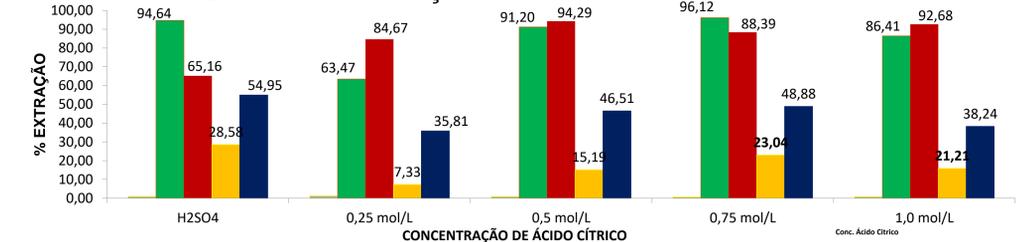


Figura 4. O efeito da concentração de ácido cítrico na lixiviação da laterita Piauí II, na recuperação de Ni e Co.

Analisando a Figura 4, ao aumentar a concentração de ácido cítrico ocorre aumento significativo e contínuo na recuperação do Ni, e Co, o mesmo para ferro e magnésio, recuperando na menor concentração 63,47% Ni e 84,67% de cobalto, além de baixos valores de ferro e magnésio, 7,33% e 35,81% respectivamente. sugerindo que maiores concentrações de ácido leva a uma alta extração não só de Ni e Co, como a do Fe e do Mg.

## CONCLUSÕES

O efeito da concentração, do tipo de ácido e, do tempo de residência, foram estudados para a lixiviação de Ni e Co do minério de laterita Piauí II. Avaliando os reagentes, o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) comumente utilizado nos processos industriais, possui um ótimo poder lixivante extraído 94,54% do níquel e 65,16% de cobalto, porém, disponibiliza boa quantidade de Mg e Fe no licor 54,95% e 28,58% respectivamente. O oxidante persulfato de sódio ( $Na_2S_2O_8$ ) apresentou boa lixiviação para níquel 84,6%, porém baixo teor de cobalto 10,44% foi extraído, o Fe ficou relativamente baixo 19,27%, enquanto o magnésio lixiviou 49,31%. Entre os ácidos orgânicos, o cítrico foi quem apresentou maior eficiência, extraído 86,41% Ni e 92,68% Co, seletivo para Fe (15,85%) e menores valores de magnésio (38,24%) em comparação ao ácido sulfúrico. O oxálico nas condições propostas não foi um bom agente lixivante para níquel e cobalto, porém entre os orgânicos foi o que mais extraiu ferro e magnésio, 50,14% e 47,05% respectivamente. O ácido láctico teve uma eficiência de 50,48% para níquel e 77,45% para cobalto, dentre eles o que menos lixiviou ferro e magnésio, 4,07% e 25,81% respectivamente. a extração de Ni e Co aumenta com o tempo, com o ideal ocorrendo em 6 horas, atingindo 98,13% de Ni e 100% de Co, 22,34% de Fe e 52,89% de Mg. Na menor concentração estudada de 0,25 mol/L 63,47% Ni e 84,67% Co,

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao MCTI/Finep, chamada Materiais Avançados e Minerais Estratégicos 2020 (Projeto IONLICEM Convênio 01.22.0279.00, 014-0).

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SUPRATIM BISWAS, SUPARNA CHAKRABORTY, MAHUA GHOSH CHAUDHURI, PATAKI C BANERJEE, SIDDHARTHA MUKHERJEEA AND RAJIB DEVA. Optimization of process parameters and dissolution kinetics of nickel and cobalt from lateritic chromite overburden using organic acids. J Chem Technol Biotechnol, 89: 1491–1500, 2014. DOI 10.1002/jctb.4288
- KOFI MORO, FRANK HAUBRICH, MIRKO MARTIN, MARLIES GRIMMER, NILS HOTH, AXEL SCHIPPERSC. Reductive Leaching Behaviour Of Manganese And Cobalt Phases In Laterite And Manganese Ores. Hydrometallurgy, 220, 2023. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106101
- ANDRADE, M.R.; BOTELHO, L. C. A. Perfil analítico do níquel. Brasil, Ministério das Minas e Energia, Departamento Nacional da Produção Mineral, Boletim 33. Rio de Janeiro, 1974.
- R.G. MCDONALD and B.I. WHITTINGTON. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part II. Chloride and bio-technologies. Hydrometallurgy, 91, 56–69, 2008. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.11.010
- FATAHI MOHAMMADREZA, NOAPARAST MOHAMMAD, SHAFAEI SEYYED ZIAEDDIN. Nickel extraction from low grade laterite by agitation leaching at atmospheric pressure. International Journal of Mining Science and Technology 24, 2014. https://doi.org/10.3390/ijmin24031620
- NASCIMENTO, M. Cobalto no Brasil: metalurgia extrativa, ocorrências e projetos. Série Estudos e Documentos. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 100, 35p, 2019.
- SRDJAN STANKOVIĆ, MIRKO MARTIN, SIMON GOLDMANN, HANS-EIKE G'ABLER, KRISTIAN UFER, FRANK HAUBRICH, VIVIAN FERNANDES MOUTINHO, ELLEN CRISTINE GIESE, REINER NEUMANN, JOSÉ LUCIANO STROPPER, JENS STUMMEYER, STEPHAN KAUFHOLD, REINER DOHRMANN, ANNE OXLEY, HERWIG MARBLER, AXEL SCHIPPERSC. Effect of mineralogy on Co and Ni extraction from Brazilian limonitic laterites via bioleaching and chemical leaching. Minerals Engineering, 184, 2022. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107604
- SADIA ILYAS, MIN-SEUK KIM, JAE-CHUN LEE. Integration of microbial and chemical processing for a sustainable metallurgy. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 93, 320–332, 2018. https://doi.org/10.1002/jctb.5402
- IVAN NANCUCHEO, GUILHERME OLIVEIRA, MANOEL LOPES E DAVID BARRIE JOHNSON. Bioreductive Dissolution as a Pretreatment for Recalcitrant Rare-Earth Phosphate Minerals Associated with Lateritic Ores. Minerals, 9, 136, 2019. https://doi.org/10.3390/min9030136
- LAURA NEWSOME, AGUSTÍN SOLANO ARGUEDAS, VICTORIA S. COKER, CHRISTOPHER BOOTHMAN, JONATHAN R. LLOYD. Manganese and cobalt redox cycling in laterites; Biogeochemical and bioprocessing implications. Chemical Geology, 531, 2020. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119330
- ANA LAURA SANTOS, AGNIESZKA DYBOWSKA, PAUL F. SCHOFIELD, RICHARD J. HERRINGTON, D. BARRIE JOHNSON. Sulfur-enhanced reductive bioprocessing of cobalt-bearing materials for base metals recovery. Hydrometallurgy, 195, 2020. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105396
- FARAJI, F., GOLMOHAMMADZADEH, R., SHARIFIDARABAD, H. ET AL. An investigation of bioleaching and valorization of hazardous zinc plant purification residue using *Aspergillus niger*. Int. J. Environ. Sci. Technol. 20, 8785–8798 (2023). https://doi.org/10.1007/s13762-022-04594-x



A Agência para o Desenvolvimento e Inovação do Setor Mineral Brasileiro – ADIMB  
certifica que

**LEONARD SILVA DOS SANTOS; MARISA NASCIMENTO; FLAVIO  
ALMEIDA DE LEMOS; ANA CAROLINA OLIVEIRA SANTANA**

Participou da Sessão Pôster, durante a 11ª edição do Simpósio Brasileiro de Exploração Mineral – SIMEXMIN,  
realizado entre os dias 19 a 22 de maio de 2024 no Parque Metalúrgico Augusto Barbosa – Centro de Artes e  
Convenções da UFOP, em Ouro Preto – MG, sob o título:

**AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO REDUTOR DE LATERITA BRASILEIRA PARA  
RECUPERAÇÃO DE NIQUEL E COBALTO COM ÁCIDOS ORGÂNICOS**

Ouro Preto, 19 a 22 de maio de 2024

  
**Roberto Perez Xavier**  
Diretor Executivo da ADIMB  
Presidente da Comissão Organizadora