

SEPARAÇÃO SELETIVA DE COBRE DO LIXIVIADO DE NÍQUEL LATERÍTICO POR PRECIPITAÇÃO UTILIZANDO DITIONITO DE SÓDIO

Iara Alves Anes¹

Amilton Barbosa Botelho Junior²

Denise Crocce Romano Espinosa²

Jorge Alberto Soares Tenório²

Resumo

Após a lixiviação do minério laterítico de níquel, a solução obtida contém metais com valor econômico agregado. Dentre estes metais, destacam-se o cobre, níquel e cobalto. Técnicas de separação vem sendo estudadas e aplicação para a separação seletiva destes metais. O uso da técnica de troca iônica nesta solução não é uma vantagem devido à concentração elevada de ferro (20g.L^{-1} de Fe e $0,15\text{g.L}^{-1}$ de Cu). A precipitação por hidróxidos não é vantajosa pelo mesmo motivo, pois a precipitação de ferro causa a co-precipitação de cobre e cobalto. Estudos mostram que o uso de precipitação por redução química é viável tecnicamente. O presente trabalho tem por objetivo o estudo da precipitação do cobre por ditionito de sódio. Uma solução sintética foi preparada e o efeito do tempo (30min-120min) e a velocidade de agitação (0 – 200rpm) foram estudadas. Experimentos foram realizados em pH 0,50 e 25°C. Resultados mostraram que a precipitação do cobre aumenta com a diminuição da velocidade de agitação. A porcentagem de cobre removida da solução foi de 97% a 45rpm em 45min.

Palavras-chave: Níquel laterítico; Redução química; Hidrometalurgia.

SELECTIVE SEPARATION OF COPPER FROM NICKEL LATERITE LEACH BY PRECIPITATION USING SODIUM DITHIONITE

Abstract

After leaching of nickel laterite ore, the solution obtained has metals with economic value. Among these metals are copper, nickel and cobalt. Separation techniques have been studied and applied for selective separation of these metals. The use of ion exchange technique for this solution is not advantageous due to the high iron concentration (20g.L^{-1} of Fe e $0,15\text{g.L}^{-1}$ of Cu). The precipitation by hydroxides is also not advantageous for the same reason, because the iron precipitation causes co-precipitation of copper and cobalt. Studies show that the use of precipitation by chemical reducing is technically feasible. The present work has as objective the study of copper precipitation by sodium dithionite. A synthetic solution was prepared and the effect of time (30min-120min) and stirring speed (0-200rpm) were studied. Experiments were performed at pH 0.50 and 25°C. Results showed that the copper precipitation increases when the stirring speed decreased. The percentage of copper removal from solution was 97% at 45rpm and 45min.

Keywords: Nickel laterite; Chemical reduction; Hydrometallurgy.

1 INTRODUÇÃO

As reservas minerais de níquel podem ser encontradas na forma de óxidos (72%) ou na forma de sulfetos (28%). O minério laterítico pode ser formado por intemperismo durante milhares de anos e encontrados em regiões de clima tropical ou subtropical. Enquanto que o minério sulfetado é oriundo da intrusão de magma da crosta terrestre [1-4].

A extração de níquel a partir de reservas sulfetadas é dominante devido à facilidade do processamento. Contudo, devido ao possível esgotamento e custos no consumo de energia e ao predomínio das reservas lateritas, verifica-se uma tendência de aumento na extração de níquel a partir de minérios lateríticos [5-7]. Além de níquel, cobre e cobalto

¹Escola Superior de Química, Faculdades Oswaldo Cruz, São Paulo, SP, Brasil.

²Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: amilton.junior@usp.br



podem também ser recuperados, o que aumentaria o suprimento destes metais [4,8].

Devido à dificuldade no processamento de minérios lateríticos, técnicas extrativas vem sendo estudadas e aprimoradas em fim de tornar o processamento economicamente viável [3,9-12]. Após a etapa de lixiviação, geralmente utilizando lixiviação ácida sob alta pressão (HPAL) e a lixiviação atmosférica (AL), técnicas de separação e purificação são requeridas. Dentre estas técnicas, estão a extração por solventes [13-16], resinas de troca iônica [17-21] e precipitação [21,22].

Botelho et al. [23] estudou o processo de conversão do íon férrico (Fe(III)) para íon ferroso (Fe(II)) do lixiviado de níquel laterítico utilizando ditionito de sódio como agente redutor. O potencial redox da solução foi reduzido até 590mV e obteve-se 70% de conversão. Ao reduzir o potencial redox até 240mV, houve redução de 77% do íon férrico. Contudo, todo o cobre precipitou na forma de sulfeto (Cu_2S_3). Porém, efeito de variáveis como agitação e tempo não foram explorados.

Outros trabalhos mostraram a viabilidade técnica da remoção de cobre utilizando ditionito de sódio [24-27]. Por esta razão, o objetivo deste trabalho é estudar o efeito da agitação e do tempo para a separação de cobre de solução de níquel laterítico. A influência da agitação foi estudada entre 0 e 200rpm e o efeito do tempo entre 30min e 120min. O precipitado obtido foi analisado em Microscópio Eletrônico de Varredura por meio de dispersão de Raio-X (MEV/EDS). A solução após filtração foi analisada utilizando Espectroscopia de Raio-X (EDX), para quantificar a concentração de cobre precipitado.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Uma solução sintética (Tabela 1) foi preparada para simular o lixiviado de níquel laterítico. Sais de sulfato de cada metal foram dissolvidos em água deionizada e o pH ajustado em 0,50 utilizando ácido sulfúrico concentrado – o mesmo da solução real. A solução de ditionito de sódio foi preparada na concentração de 1 mol.L^{-1} , conforme ensaios realizado por Botelho et al. [23]. Os ensaios foram realizados a 25°C .

As medições do potencial da solução e do pH foram realizadas com eletrodo Ag/AgCl (3 mol.L^{-1}) no início e após o término dos ensaios. As velocidades de agitação estudadas foram: 0, 45, 90, 150 e 200rpm, em um *shaker* orbital Multitron Pro (Infors HT), utilizando 150mL da solução. Os tempos de reação estudados foram: 0, 30min, 45min, 60min, 120min, com 50mL da solução sob agitação.

A solução aquosa obtida após filtração foi analisada por Espectroscopia de Raio-X por energia dispersiva

(EDX - PANalytical modelo Epsilon 3XL). O equipamento possui um tubo de raio-X de metal (Ag)-cerâmico, com uma janela de berílio de $50\mu\text{m}$ e detector de silício de alta resolução. Foi utilizado K- α como linhas de emissão, as análises foram feitas em películas de polipropileno de $6\mu\text{m}$.

A solução após a reação de precipitação foi filtrada, e o precipitado obtido foi lavado e seco na estufa a 60°C durante 24h. O precipitado foi analisado em Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV/EDS - Phenom modelo proX).

O precipitado foi colocado em um *stub* sobre uma fita de carbono, que foi acoplado/fixado ao *porta amostra* e inserido no MEV. Foi utilizado o detector de elétrons retroespalhados (BSD) e uma tensão de trabalho de 15Kv. Fotografias das microestruturas foram registradas e utilizada a espectroscopia de energia dispersiva (EDS), uma técnica semi-quantitativa, para realizar análises pontuais da composição química da amostra.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Velocidade de Reação

A solução sintética teve seu potencial redox diminuído até 240mV utilizando ditionito de sódio 1 mol.L^{-1} e foi colocada em agitação durante 120min. As velocidades estudadas foram 0, 45, 90, 150 e 200rpm. A Figura 1 apresenta os resultados obtidos em porcentagem de precipitação de cobre para cada velocidade de agitação estudada.

Na ausência de agitação (0rpm) 94,47% do cobre presente na solução precipitou. Para a velocidade de 45rpm e 90rpm, a precipitação de cobre foi de 94,96% e 93,42%, respectivamente. Todavia, a precipitação de cobre diminuiu com o aumento da temperatura. Para as velocidades de

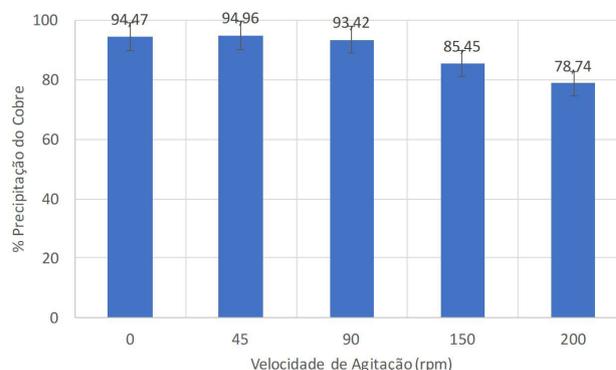


Figura 1. Porcentagem de precipitação do cobre em função da velocidade de agitação (rpm).

Tabela 1. Concentração de metais no licor do lixiviado de níquel laterítico em mg.L^{-1} [28]

Metais	Al	Co	Cu	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
Conc. (mg.L^{-1})	4102	78	147	195	18714	7775	387	2434	37

150rpm e 200rpm, a precipitação de cobre foi de 85,45% e 78,74%, respectivamente. De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que a remoção do cobre aumenta com a diminuição da velocidade.

3.2 Influência do Tempo no Processo de Precipitação

O efeito do tempo na precipitação do cobre foi estudado entre 30min e 120min e 45rpm. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para cada tempo de reação. A reação de precipitação do cobre aumenta no decorrer do tempo. Em 30min, 53,58% do cobre precipitou. A reação se manteve em equilíbrio entre 45min e 120min, no qual 95% do metal foi removido da solução.

A Tabela 2 apresenta também o potencial redox após o tempo de ensaio. O potencial no início (tempo zero) é 240mV. Verifica-se que o potencial aumenta até $400\text{mV} \pm 30\text{mV}$ em todos os tempos estudados. Isto mostra que o potencial redox da solução aumenta (oxida) no decorrer do tempo sob ação da agitação.

3.3 Caracterização do Precipitado Obtido

O precipitado formado após reação com ditionito de sódio após 30min e 45rpm foi seco em estufa e analisado em MEV/EDS. A Figura 2 mostra a imagem de elétrons

retroespalhados obtida por MEV e análise de EDS. Verifica-se que a presença de enxofre e apenas de cobre dentre os metais presentes na solução. Conforme resultados obtidos por Botelho et al. [29], nestas condições é possível a precipitação seletiva de cobre [23]. Além disso, a presença de enxofre se deve tanto à decomposição do ditionito de sódio quanto ao composto sulfeto de cobre formado [21,29-31].

Verificou-se a partir das análises da solução após filtração por EDX e a análise da fase sólida por MEV/EDS que apenas o cobre precipitou dentre os metais. Os resultados obtidos no estudo da influência da velocidade demonstrou que a porcentagem de cobre que precipita diminui com o aumento da velocidade de agitação. Estudos visando a remoção de ferro presente no minério caulim utilizando ditionito de sódio mostraram que a velocidade de agitação deve ser lenta para diminuir a oxidação do agente redutor [32].

Estudo cinético mostrou que a precipitação do cobre atinge 97% após 45min de reação. Em estudos realizados por Chou et al. [24], a precipitação de cobre utilizando ditionito foi cerca de 100% em apenas 2min. Além do fato de a precipitação do cobre depender do valor de pH [24,26], a solução estudada era uma solução monoelementar, isto é, havia apenas cobre em solução. Outros metais em solução diminuem a eficiência do processo e mais agente redutor é necessário para que o cobre presente em solução precipite.

3 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve por objetivo estudar a precipitação do cobre e o efeito do tempo e velocidade de agitação. A porcentagem de precipitação diminui com o aumento da velocidade de agitação, sendo que 95% do cobre precipita com 45rpm. Resultados mostraram que 97% do íon precipita após 45min e mantém neste valor por até 120min. Outro ponto importante neste trabalho é que pensar o cobre precipitou dentre os metais presentes

Tabela 2. Efeito do tempo na precipitação de cobre (porcentagem) e potencial redox

tempo (min)	Porcentagem de precipitação de cobre	Potencial redox final (mV)
30	$53,58 \pm 2,50\%$	415
45	$96,97 \pm 2,50\%$	370
60	$94,17 \pm 2,50\%$	407
120	$94,96 \pm 2,50\%$	410

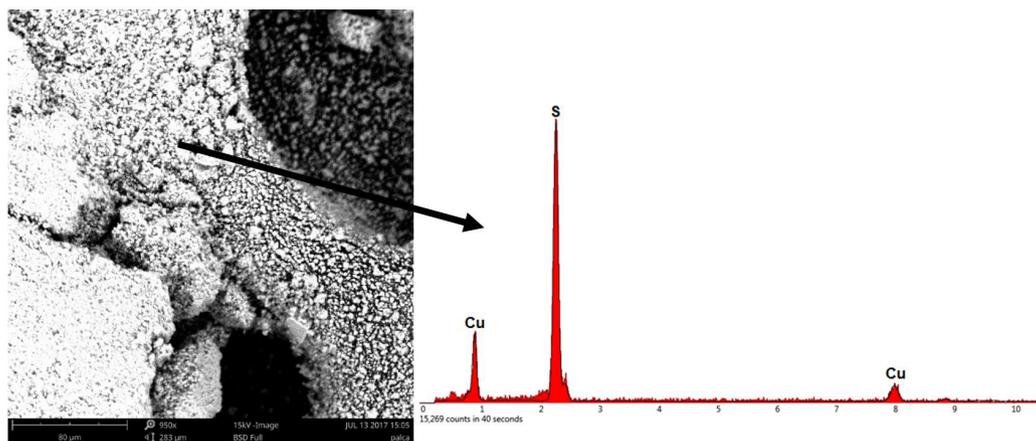


Figura 2. Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV e análise de EDS do precipitado obtido após reação com ditionito de sódio em 30min e 45rpm.

em solução, o que mostra que o uso de ditonito de sódio no processo de precipitação por redução química foi seletiva nas condições apresentadas. Estudos futuros devem focar estudos termodinâmicos e o uso de outros agentes redutores.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e à Capes (FAPESP - nº 2017/17340-0 e nº 2012/51871-9) pela bolsa de iniciação científica e pelo projeto TEMÁTICO.

REFERÊNCIAS

- Mudd GM. Nickel sulfide versus laterite: the hard sustainability challenge remains. In: Proceedings of the 48th Conference of Metallurgists; 2009 August 23-26; Sudbury, Ontario, Canada. Montreal: Metsoc; 2009. p. 1-10.
- Henckens MLCM, van Ierland EC, Driessen PJJ, Worrell E. Mineral resources: geological scarcity, market price trends, and future generations. *Resources Policy*. 2016;49:102-111.
- Whittington BI, Muir D. Pressure acid leaching of nickel laterites: a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2000 [acesso em 4 set. 2019];21(6):527-599. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/08827500008914177>.
- Crundwell FK, Moats MS, Ramachandran V, Robinson TG, Davenport WG. *Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum-group metals*. Oxford: Elsevier; 2011 [acesso em 4 set. 2019]. 583 p. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080968094100012>
- Kyle J. Nickel laterite processing technologies – where to next? Australia: ALTA Metallurgical Services; 2010 [acesso em 4 set. 2019]. p. 24-27. Disponível em: http://researchrepository.murdoch.edu.au/4340/1/nickel_laterite_processing.pdf
- Mudd GM. Global trends and environmental issues in nickel mining: sulfides versus laterites. *Ore Geology Reviews*. 2010;38(1-2):9-26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2010.05.003>.
- Mudd GM. The sustainability of mining in australia: key production trends and their environmental implications for the future. Australia: Monash University; 2009. 269 p.
- European Commission. Critical raw materials cluster. Bruxelas: EU; 2019 [acesso em 4 set. 2019]. p. 4. Disponível em: http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en
- McDonald RG, Whittington BI. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review Part I. Sulphuric acid technologies. *Hydrometallurgy*. 2008;91(1-4):35-55.
- Cheng CY, Urbani MD, Davies MG, Pranolo Y, Zhu Z. Recovery of nickel and cobalt from leach solutions of nickel laterites using a synergistic system consisting of Versatic 10 and Acorga CLX 50. *Minerals Engineering*. 2015;77:17-24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2015.01.015>.
- Oxley A, Smith ME, Caceres O. Why heap leach nickel laterites? *Minerals Engineering*. 2016;88:53-60. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2015.09.018>.
- Meshram P, Abhilash PBD. Advanced review on extraction of nickel from primary and secondary sources. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2018 [acesso em 4 set. 2019];40(3):157-193. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/08827508.2018.1514300>.
- Mubarok MZ, Hanif LI. Cobalt and nickel separation in nitric acid solution by solvent extraction using cyanex 272 and versatic 10. *Procedia Chemistry*. 2016 [acesso em 4 set. 2019];19:743-750. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S187661961600125X>.
- Shi Q, Zhang Y, Huang J, Liu T, Liu H, Wang L. Synergistic solvent extraction of vanadium from leaching solution of stone coal using D2EHPA and PC88A. *Sep Purif Technol [Internet]*. 2017;181:1-7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.010>.
- Liu Y, Lee MS. Separation of cobalt and nickel from chloride leach solution of nickel laterite ore by solvent extraction. *Geosystem Engineering*. [acesso em 4 set. 2019];2016;19(5):214-221. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/12269328.2016.1164091>
- Aliprandini P. O uso da extração por solventes para tratamento de licor de lixiviação de minério limonítico de níquel [dissertação]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2017.
- Perez ID. Recuperação de cobre de uma solução sintética baseada no licor de lixiviação atmosférica de minério limonítico de níquel por troca iônica utilizando a resina quelante Dowex XUS43605 [dissertação]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2018.

- 18 Botelho AB Jr, Dreisinger DB, Espinosa DCR. A review of nickel, copper, and cobalt recovery by chelating ion exchange resins from mining processes and mining tailings. *Mining, Metallurgy & Exploration*. 2019 [acesso em 4 set. 2019];36(1):199-213. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s42461-018-0016-8>
- 19 Sole KC, Mooiman MB, Hardwick E. Ion exchange in hydrometallurgical processing: an overview and selected applications. *Separation & Purification Reviews*. 2018;47(2):159-178. <http://dx.doi.org/10.1080/15422119.2017.1354304>.
- 20 Abbasi P, McKevitt B, Dreisinger DB. The kinetics of nickel recovery from ferrous containing solutions using an Iminodiacetic acid ion exchange resin. *Hydrometallurgy*. 2018;175:333-339. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.11.002>.
- 21 Anes IA, Botelho AB Jr, Espinosa DCR, Tenório JAS. Effect of pH and potential in chemical precipitation of copper by sodium dithionite. In: Wang T, Chen X, Guillen DP, Zhang L, Sun Z, Wang C, et al., editors. *Energy technology 2019*. San Antonio: Springer; 2019 [acesso em 4 set. 2019]. p. 165-174. Disponível em: <https://www.springer.com/gp/book/9783030062088>
- 22 Botelho AB Jr, Anes IA, Carvalho MA, Espinosa DCR, Tenório JAS. Recovery of copper from nickel laterite leach waste by chemical reduction using sodium dithionite. In: Sun Z, Wang C, Guillen DP, Neelameggham NR, Zhang L, Howarter JA, et al., editors. *Energy technology 2018*. Arizona: The Minerals, Metals & Materials Society; 2018 [acesso em 4 set. 2019]. p. 429-434. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-72362-4_38
- 23 Botelho AB Jr, Jiménez Correa MM, Espinosa DCR, Tenório JAS. Study of the reduction process of iron in leachate from nickel mining waste. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2018 [acesso em 4 set. 2019];35(4):1241-1248. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/bjce/v35n4/0104-6632-bjce-35-04-1241.pdf>
- 24 Chou YH, Yu JH, Liang YM, Wang PJ, Li CW, Chen SS. Recovery of Cu(II) by chemical reduction using sodium dithionite: effect of pH and ligands. *Water Science and Technology*. 2015;72(11):2089-2094.
- 25 Lundström M, Liipo J, Taskinen P, Aromaa J. Copper precipitation during leaching of various copper sulfide concentrates with cupric chloride in acidic solutions. *Hydrometallurgy*. 2016;166:136-142. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.10.017>.
- 26 Chou Y-H, Yu J-H, Liang Y-M, Wang P-J, Li C-W, Chen S-S. Recovery of Cu(II) by chemical reduction using sodium dithionite. *Chemosphere*. 2015;141:183-188. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.016>.
- 27 Wu W, Lin C, Panchangam SC, Wu C, Hong APK. Recovery of metallic copper by integrated chemical reduction and high gradient magnetic separation. *Environmental Technology*. 2011;32(8):817-824. <http://dx.doi.org/10.1080/0959330.2010.514292>.
- 28 Botelho AB Jr. Recuperação de níquel e cobalto a partir de lixiviado de níquel laterítico utilizando resinas quelantes e processo de pré-redução. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2019 [acesso em 4 set. 2019]. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-25032019-091140>
- 29 Botelho AB Jr, Jiménez Correa MM, Espinosa DCR, Tenório JAS. Chemical reduction of Fe(III) in nickel lateritic wastewater to recover metals by ion exchange. In: Zhang L, Drelich J, Neelameggham NR, Guillen DP, Haque N, Zhu J, et al., editors. *Energy technology 2017*. USA: Springer; 2017 [acesso em 4 set. 2019]. p. 467-472. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-52392-7%0Ahttp://link.springer.com/10.1007/978-3-319-52192-3_45
- 30 Geoffroy N, Demopoulos GP. Reductive precipitation of elemental selenium from selenious acidic solutions using sodium dithionite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009;48(23):10240-10246.
- 31 Anes I, Botelho AB Jr, Espinosa DCR, Tenório JAS. Precipitação de cobre proveniente de um resíduo da mineração. São Paulo: Editora Blucher; 2018 [acesso em 4 set. 2019]. p. 1577-1580. Disponível em: <http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/28800>
- 32 Silva FANG, Garrido FMDS, Medeiros ME, Sampaio JA, Luz AB, Mello L, et al. Alveamento químico de caulins brasileiros: efeito do potencial eletroquímico da polpa e do ajuste do pH. *Quimica Nova*. 2011;34(2):262-267.

Recebido em: 24 Jul. 2018

Aceito em: 24 Abr. 2019