

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - MBA em Mineração

**APLICAÇÃO DE RESINA DE TROCA IÔNICA PARA A
RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO
DE MINÉRIOS LATERÍTICOS**

Setembro/2003

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - MBA em Mineração

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS
PECE - PROGRAMA DE EDUCAÇÃO CONTINUADA EM ENGENHARIA
MBA DE MINERAÇÃO
COMPANHIA VALE DO RIO DOCE

Monografia

**APLICAÇÃO DE RESINA DE TROCA IÔNICA PARA A RECUPERAÇÃO DE
NÍQUEL E COBALTO DE MINÉRIOS LATERÍTICOS**

Autor: Renato de Souza Costa

Orientadora: Cláudia Villa Diniz

Setembro/2003

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - MBA em Mineração

Renato de Souza Costa

APLICAÇÃO DE RESINA DE TROCA IÔNICA PARA A RECUPERAÇÃO DE
NÍQUEL E COBALTO DE MINÉRIOS LATERÍTICOS

MONOGRAFIA DO CURSO DE MBA MINERAÇÃO DA ESCOLA POLITÉCNICA
DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Orientadora: Cláudia Villa Diniz

USP - São Paulo

2003

AGRADECIMENTOS

É muito bom lembrar daqueles que estão ao nosso lado nos momentos de grande desafio. São justamente estes que fazem a diferença, tornando a nossa vida bem mais fácil.

Vânia Lúcia Lima Andrade, que sensivelmente percebeu meu grande interesse em participar do MBA de Mineração e não mediu esforços para que este momento se tornasse real.

Paulo Eduardo Antunes Libânio, pela receptividade na indicação do meu nome.

Prof. Arthur Pinto Chaves, sua dedicação foi a chave do sucesso deste curso, além da sua sempre solidariedade com todos.

Flávia Dutra Mendes, pela marcante participação na análise dos resultados desta monografia.

RESUMO

Esse trabalho aborda a extração seletiva de níquel e cobalto contidos na solução e polpa resultante da lixiviação ácida sulfúrica sob pressão do minério laterítico de níquel, através da aplicação de troca iônica com resinas poliméricas. É apresentado o atual cenário mundial das usinas que tratam minérios lateríticos e o potencial de emprego de resinas poliméricas de troca iônica para extração de níquel e cobalto em soluções aquosas de natureza diversificada.

A metodologia proposta consiste basicamente de quatro etapas distintas. Primeiramente, foi desenvolvida uma etapa de purificação da solução visando a determinação das melhores condições para precipitação de impurezas como ferro, alumínio, cromo e cobre. Em seguida, foi avaliado um elenco de resinas poliméricas comerciais, selecionadas a partir de consulta à literatura dedicada ao tema. O objetivo dessa etapa consistiu da seleção de uma resina com maior potencial de extração de níquel e cobalto a partir do licor ácido de lixiviação sulfúrica sob pressão de um minério laterítico de níquel. Alguns parâmetros do processo que exercem influência na extração de níquel e cobalto, tais como: pH inicial da solução aquosa, temperatura de operação, relação volume da solução/massa de resina e intensidade de agitação, também foram estudados. As condições ótimas de operação para a obtenção da capacidade máxima de extração de níquel e cobalto, empregando a resina polimérica selecionada, juntamente com curvas cinéticas e isotermas de extração são igualmente apresentadas e avaliadas sob condições reais nesta etapa do trabalho. A terceira etapa aborda o processo de eluição da resina carregada, utilizando-se diferentes reagentes e concentrações na avaliação da eficiência desta etapa do processo. Finalmente, uma avaliação e análise crítica da rota de processo desenvolvida é proposta e discutida sob o ponto de vista de viabilidade técnica.

RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA

No campo de novos desenvolvimentos tecnológicos para as unidades industriais de lixiviação ácida sob pressão para tratamento de minérios lateríticos, é cada vez maior a busca por aprimoramentos no processo. Para isso, uma série de alternativas tecnológicas está sendo estudada e aperfeiçoada em todo o mundo para aplicações futuras. Uma das opções trata-se do uso da técnica de resina em polpa (RIP) para recuperação seletiva de níquel e cobalto. Acredita-se ser esta alternativa de grande valia, pois se trata de uma solução tecnológica para redução de custos de capital e operacional com a eliminação da etapa onerosa de decantação em contra-corrente (CCD), além de causar um menor impacto ambiental.

A técnica de extração de níquel e cobalto via troca iônica com resinas poliméricas, associada à lixiviação sob pressão desperta hoje o interesse das empresas que pesquisam e processam este tipo de minério e poderá contribuir significativamente para a ampliação do conhecimento nesta área. Diante disso, espera-se que esse estudo seja capaz de contribuir na ampliação do conhecimento da técnica, além de proporcionar a avaliação de seu emprego junto aos diversos depósitos deste tipo de minério presentes no Brasil.

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Estado da arte de tratamento de minérios lateríticos	5
2.1	Modelos de unidades industriais que adotam o processo de lixiviação ácida sob pressão (PAL) para a recuperação de Ni/Co laterítico	5
2.1.1	<i>Cawse Nickel Operations</i>	5
2.1.2	<i>Bulong Nickel Operation</i>	7
2.1.3	<i>Murrin Murrin Nickel Operation</i>	7
2.2	Aplicação de resina em polpa (resin in pulp-RIP)	9
2.3	Troca iônica de níquel e cobalto	12
2.3.1	<i>Resinas Quelantes</i>	13
3	Metodologia	18
3.1	Unidade experimental	18
3.2	Condicionamento da resina para conversão química	18
3.3	Purificação da solução	18
3.4	Seleção das resinas poliméricas de troca iônica	19
3.5	Estudo dos parâmetros de adsorção/eluição	20
3.6	Estudo de resistência mecânica	21
3.7	Eluição da resina carregada	21
4	Resultados	22
4.1	Determinação das melhores condições para precipitação de impurezas	22
4.2	Seletividade de adsorção de Ni e Co	22
4.3	Seletividade Ni/Co versus seletividade impurezas	25
4.4	Determinação da capacidade de carregamento	28
4.5	Resistência à abrasão	32
4.6	Eluição da resina carregada	32
4.7	Resina em polpa (RIP)	34
4.7.1	<i>Resina Clean TeQ R-604</i>	34
4.7.2	<i>Operação da Planta Piloto na Lakefield Orestest – Uma experiência RIP</i>	35
4.8	Análise econômica da rota de processo	44
4.9	Análise crítica da rota de processo	45
5	Conclusão	50
6	Referências	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição da polpa de lixiviação ácida de acordo com o estudo realizado pela CESL (Jones, 2000).....	2
Tabela 2 - Composição do licor rico em g/L, dos ensaios de lixiviação ácida sulfúrica realizados pela Dynatec (Furrer, 1999).	2
Tabela 3 - Resultados obtidos no estudo de variabilidade realizado pela CVRD	3
Tabela 4 - Propriedades de resinas quelantes (Dow Chemical Company, 2000).....	14
Tabela 5 - Propriedades de resinas quelantes em função do pH	14
Tabela 6 - Constantes de adsorção para diversos metais na resina M4195.....	15
Tabela 7 - Características das principais resinas utilizadas por Leinonen <i>et al.</i> (1994).....	16
Tabela 8 - Seletividade da resina IRC 748 em função do pH	16
Tabela 9 - Resinas a serem estudadas nesse trabalho.....	19
Tabela 10 - Concentração de metais na solução para diversos valores de pH após adição de cal.....	22
Tabela 11 - Concentração de Ni e Co nas fases após cada estágio de contactação.....	34
Tabela 12 - Dados sobre a polpa antes e após neutralização	38
Tabela 13 - Concentração de níquel e cobalto na fração sólida (mg/kg).....	38
Tabela 14 - Concentração de níquel (mg/L) na fase líquida.....	39
Tabela 15 - Concentração de níquel (mg/kg) na fase sólida.....	41
Tabela 16 - Capacidade de carregamento de níquel	43
Tabela 17 - Custo de capital e operacional para as etapas de separação e refino de níquel ..	45
Tabela 18 - Vantagens e desvantagens da adsorção em tanques e colunas.....	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma de processo para Cawse Nickel Refinery (Taylor e Jansen, 2000).....	6
Figura 2 - Fluxograma de processo para Bulong Nickel and Cobalt Project.....	8
Figura 3 - Fluxograma de processo para Murrin Murrin Nickel Operation.(Taylor e Jansen, 2000).....	10
Figura 4 - Fluxograma de processo sugerido para Resina em polpa	11
Figura 5 - Propriedades e estrutura da resina DOWEX M4195	15
Figura 6 - Cinética de adsorção de níquel para três diferentes resinas	23
Figura 7 - Cinética de adsorção de cobalto para três diferentes resinas	24
Figura 8 -Desempenho de Dowex M4195 na adsorção de metais para diferentes pHs.....	26
Figura 9 - Adsorção de metais em resina Amberlite IRC 748 em pHs variando de 1 até 4 ..	27
Figura 10 - Adsorção de metais na resina Ionac SR-5 em diferentes valores de pH.....	27
Figura 11 - Variação da adsorção de cobalto em função de alguns parâmetros	28
Figura 12 - Variação da adsorção de níquel em função de alguns parâmetros	29
Figura 13 - Isotermas de equilíbrio para níquel e cobalto.....	30
Figura 14 - Adsorção estagiada de níquel e cobalto nas resinas.....	31
Figura 15 - Geração de finos de resina em função do tempo de contactação	32
Figura 16 - Estudo da eluição das resinas Dowex M4195® e Amberlite IRC748®	33
Figura 17 - Carregamento de níquel e cobalto na resina Clean TeQ R-604	35
Figura 18 - Representação do circuito de adsorção.....	36
Figura 19 - Representação do circuito de dessorção	37
Figura 20 - Adsorção de metais ao longo de 10 estágios	39
Figura 21 - Adsorção de níquel e cobalto ao longo de 10 estágios	40
Figura 22 - Adsorção de níquel da fase líquida ao longo de 10 estágios	40
Figura 23 - Adsorção de metais da fase sólida.....	41
Figura 24 - Curva de eluição e extração de níquel	43
Figura 25 - Várias opções de rotas para minérios lateríticos	44
Figura 26 - Opção 1 de fluxograma de processo adotando operação de troca iônica - Eluição com ácido clorídrico e piro-hidrólise do cloreto de níquel.....	48
Figura 27 - Opção 2 de fluxograma de processo adotando operação de troca iônica - Eluição com ácido sulfúrico e eletrólise para a produção de níquel metálico	49

NOMENCLATURA

CCD: Decantação em contra corrente

CNT: Companhia Níquel Tocantins

CVRD: Companhia Vale do Rio Doce

DSX1: Separação de Ni e Co utilizando ácido versático e remoção de Co e Zn utilizando Cyanex 272

DSX2: Remoção de Mn, Cu, Zn utilizando D2EHPA e separação de Co utilizando Cyanex 272

EW: Eletrólise

HPAL: Lixiviação sulfúrica sob pressão

HR: Redução com hidrogênio

MHP: Precipitado de hidróxido misto

MM/Moa Bay: Usina de Murrin-Murrin (Austrália) e Moa Bay (Cuba)

MSP: Precipitado de sulfeto misto

ND: Não Disponível

RIP: Resina em polpa

1 INTRODUÇÃO

A operação industrial de Moa Bay em Cuba, iniciada no final dos anos 50, representou um marco histórico na utilização de autoclave para lixiviação sulfúrica sob pressão e produção de metais. A segunda geração do uso desta tecnologia aconteceu no final dos anos 90, com a entrada em operação das três usinas Australianas - Bulong, Cawse e Murrin Murrin. Estas três usinas beneficiam minério laterítico de níquel e produzem níquel e cobalto através de lixiviação ácida sob pressão. As duas primeiras etapas – preparação do minério e lixiviação ácida sob pressão – são governadas pelas propriedades do minério. As etapas seguintes envolvem purificação da polpa da autoclave para produção de licor puro e recuperação de metal, onde são adotados procedimentos diferentes para cada tipo de usina. Bulong trata a solução através de extração por solventes, Cawse produz um sólido intermediário de carbonato misto de níquel e cobalto e Murrin Murrin, um sólido intermediário de sulfeto de níquel.

Em todos os processos, adota-se uma etapa de decantação em contra-corrente para lavagem de sólidos e separação sólido-líquido que envolve altos custos de capital e operacional. Além disso, ocupa grandes áreas e consome quantidades significativas de água de lavagem. Visando melhorias e otimização do processo, uma opção neste caso, seria o uso de um sistema de resina polimérica, empregado na recuperação de níquel e cobalto a partir da polpa lixiviada. Essa técnica ocasionaria na eliminação da etapa onerosa de decantação contra-corrente (CCD), sem a necessidade do uso de espessadores.

Essas três usinas Australianas possuem uma capacidade de produção combinada de 63.000 toneladas de níquel por ano. Isso equivale a aproximadamente 6,0% da capacidade mundial. Entretanto, é esperado para os próximos anos um crescimento no consumo mundial de níquel e, para isso, espera-se que a produção de níquel aumente pelo menos 40.000 toneladas a cada ano, para suprir as necessidades do mercado (O'Shea & Associates, 2000). Assim, conclui-se que hoje exista um potencial para a abertura de novos projetos para a produção de níquel a partir de minérios lateríticos. Foi o que aconteceu há três anos quando a Cia. Vale do Rio Doce - CVRD iniciou a avaliação da aplicação da tecnologia de lixiviação ácida sob pressão para o depósito laterítico 'Níquel do Vermelho', localizado na província mineral de Carajás, no estado do Pará.

Amostras desse minério foram estudadas por duas empresas: Dynatec (Canadá) e Cominco Engineering Services Ltd.-CESL (Canadá) (Jones e Moore, 2001). Os bons resultados obtidos mostraram que o minério é susceptível a lixiviações ácidas sob altas temperatura e pressão, favorecendo rápidas extrações de níquel e cobalto. Os ensaios foram realizados sob condições padrão de temperatura, densidade de polpa e tempo de retenção, normalmente associadas às lixiviações ácidas de minérios lateríticos. O consumo de ácido variou de 190kg/t para 40% de sólidos a 240kg/t para 33% de sólidos. Os ensaios efetuados pela CESL e pela Dynatec mostraram que após a etapa de lixiviação ácida sob pressão, a polpa apresenta em média as concentrações de metais dissolvidos mostrados na Tabela 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1 - Composição da polpa de lixiviação ácida de acordo com o estudo realizado pela CESL (Jones, 2000).

<i>Condições ótimas para a lixiviação ácida sob pressão (CESL)</i>					
<i>Densidade de sólidos: 390 g/L</i>			<i>Consumo líquido de ácido: 143,8kg/t</i>		
<i>Ácido livre na alimentação: 105g/L</i>			<i>Consumo total de ácido: 212,1kg/t</i>		
<i>250°C</i>			<i>Extração de níquel: 90,4%</i>		
<i>240 min</i>			<i>Extração de cobalto: 88,6</i>		
<i>600 rpm</i>					
Mg (g/L)	Mn (g/L)	Al (g/L)	Acidez livre (g/L)	Co (g/L)	Ni (g/L)
3,60	0,98	0,90	40,4	0,48	3,9

Tabela 2 - Composição do licor rico em g/L, dos ensaios de lixiviação ácida sulfúrica realizados pela Dynatec (Furrer, 1999).

<i>Ensaio 1</i> <i>250°C</i> <i>33% sólidos</i> <i>235 kg/t H₂SO₄</i>				<i>Ensaio 2</i> <i>250°C</i> <i>40% sólidos</i> <i>190kg/t H₂SO₄</i>				<i>Ensaio 3</i> <i>260°C</i> <i>40% sólidos</i> <i>170 kg/t H₂SO₄</i>			
Ensaio	Ni	Co	Al	Cu	Fe	Fe ²⁺	Mg	Mn	SiO ₂	Zn	H ₂ SO ₄
1	7,4	0,4	3,7	0,1	3,4	1,2	7,9	1,66	0,72	0,14	42
2	8,7	0,5	2,8	0,1	2,5	0,5	9,4	1,99	0,55	0,15	40
3	9,1	0,5	1,9	0,1	2,4	1,0	9,8	2,10	0,66	0,17	33

Em 2001, foi realizado um outro estudo na Gerência Geral de Tecnologia-CDM que visou avaliar a resposta do processo de lixiviação ácida sob pressão para 72 amostras coletadas no depósito do Vermelho. Como esperado, os tipos de minério saprolito ferruginoso e silicoso com baixo teor de magnésio, que representam 80% do total das reservas, apresentaram os melhores resultados de extração de níquel, acima de 90%. A Tabela 3 apresenta os principais resultados obtidos no estudo de variabilidade efetuado pela CVRD. De qualquer forma, sabe-se que os outros tipos de minérios, saprolito e saprolito silicoso com alto teor de magnésio podem ser processados, especialmente quando misturados com os tipos principais de minério (Ribeiro *et al.*, 2001).

Tabela 3 - Resultados obtidos no estudo de variabilidade realizado pela CVRD

Tipo do minério (*)	Alimentação (%)				Extração (%)				H ₂ SO ₄ (*)		
	Ni	Co	Fe	Al	Mg	Si	Ni	Co	Conc. Final (g/l)	Cons. bruto (kg/t)	Cons. líquido (kg/t)
SAPFE	1,06	0,08	44,5	1,32	0,88	11,1	91,0	80,9	38,0	320	246
SAPSI Mg<2%	0,79	0,07	25,7	0,77	0,61	23,9	89,3	84,5	35,9	286	217
SAPSI Mg>2%	1,19	0,06	18,5	0,34	3,97	27,4	83,5	81,3	40,9	377	296
SAP	1,29	0,07	22,8	0,71	6,60	20,0	82,1	82,0	38,3	512	438

(*) Onde conc.= concentração, cons.= consumo, SAPFE = saprolito ferruginoso, SAPSI = saprolito silicoso, SAP = saprolito.

Após os três estudos distintos realizados com o minério Níquel do Vermelho, concluiu-se que a rota de processo que inclui a lixiviação ácida sob pressão pode ser uma alternativa promissora para o processamento desse minério. Os resultados até então, indicaram uma resposta técnica favorável, 89-95% para a recuperação de níquel, 81-90% para a recuperação de cobalto e consumo de ácido de 200-320 kg por tonelada de minério.

Dando continuidade a esse trabalho, a solução gerada na etapa de lixiviação sulfúrica foi encaminhada à etapa subsequente de troca iônica com resinas poliméricas, para a extração seletiva de níquel e cobalto e posterior eluição. O estudo consistiu inicialmente da purificação da solução ácida gerada na lixiviação sulfúrica para precipitação e eliminação de impurezas. Em seguida, foram avaliadas seis resinas poliméricas, das quais aquela com maior grau de eficiência na extração de Ni/Co e seletividade em relação às impurezas, foi posterior e detalhadamente abordada. Para isso, vários parâmetros do processo que exercem influência na recuperação de níquel e cobalto, tais como: pH inicial da solução aquosa, álcali para elevação do pH da solução, temperatura de operação, relação volume solução/massa de resina, agentes de eluição e intensidade de agitação foram estudados e avaliadas as condições de operação ótimas para a obtenção da capacidade máxima de carregamento de níquel e cobalto. Além da adsorção seletiva de níquel e cobalto, a resina deve apresentar elevada resistência mecânica, já que, industrialmente, será submetida ao contato com a polpa do minério. Numa terceira etapa a eluição dos metais carregados também foi estudada através do emprego de diferentes reagentes em diferentes concentrações. Finalmente, foi descrita uma análise crítica da rota de processo desenvolvida.

2 ESTADO DA ARTE DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS LATERÍTICOS

2.1 Modelos de unidades industriais que adotam o processo de lixiviação ácida sob pressão (PAL) para a recuperação de Ni/Co laterítico

Há quarenta anos foi construída a primeira planta de lixiviação ácida sob pressão, denominada *Freeport* em Moa Bay – Cuba, para processamento de níquel laterítico. Atualmente, três novas unidades industriais estão em operação na Austrália: *Bulong*, *Cawse* and *Murrin Murrin*. Embora novos e modernos modelos de autoclaves e sistemas de regeneração de calor tenham sido adotados nos últimos anos, o conceito básico e atual de lixiviação sob pressão mantém-se inalterado ao longo de todos esses anos (Taylor e Jansen, 2000).

As principais diferenças entre as três atuais unidades industriais, bem como em relação a Moa Bay, se encontram na maneira em que o níquel e o cobalto são recuperados e refinados. A unidade de *Murrin Murrin* é a mais similar à de *Moa Bay*. É caracterizada pela opção de precipitação de sulfetos, com a utilização de H_2S . *Bulong*, desenvolvida durante um longo período de tempo, adotou o processo direto de extração por solventes de forma a reduzir os custos de capital. Neste caso, cobalto e níquel são extraídos sequencialmente da solução oriunda da etapa de lixiviação sob pressão. *Cawse*, por outro lado, optou pela precipitação de hidróxidos, seguida de re-lixiviação com amônia, a qual permitiu a aplicação posterior de uma etapa de extração por solventes do níquel. (Taylor e Jansen, 2000; Dickson, 2000).

2.1.1 Cawse Nickel Operations

Grassi et al. (2000) informaram que Cawse Nickel Refinery está localizada a 50 km a noroeste de Kalgoorlie, Austrália. O processo de produção, conforme apresentado na Figura 1, consiste do beneficiamento de uma fração de minério limonítico, com baixo teor de cobalto e manganês, juntamente com um minério de alto teor de cobalto seletivamente lavrado, de forma a fornecer uma alimentação de alto teor para a lixiviação. Após 105 minutos de lixiviação ácida sob pressão à 250°C e 35% de sólidos, a polpa é neutralizada com calcário, onde a maioria dos íons férricos é precipitada, permanecendo ainda impurezas como manganês e íons ferrosos. Estes últimos são oxidados a íons férricos e removidos via precipitação com calcário em pH maior do que 5.0. Em seguida, a polpa é encaminhada à lavagem de sólidos e separação sólido-líquido, através de um circuito CCD de 6 estágios em contra-corrente. A solução produzida encontra-se, então, adequada à precipitação de hidróxidos de Ni e Co através do uso de magnésia (MgO) e cal em duas etapas distintas.

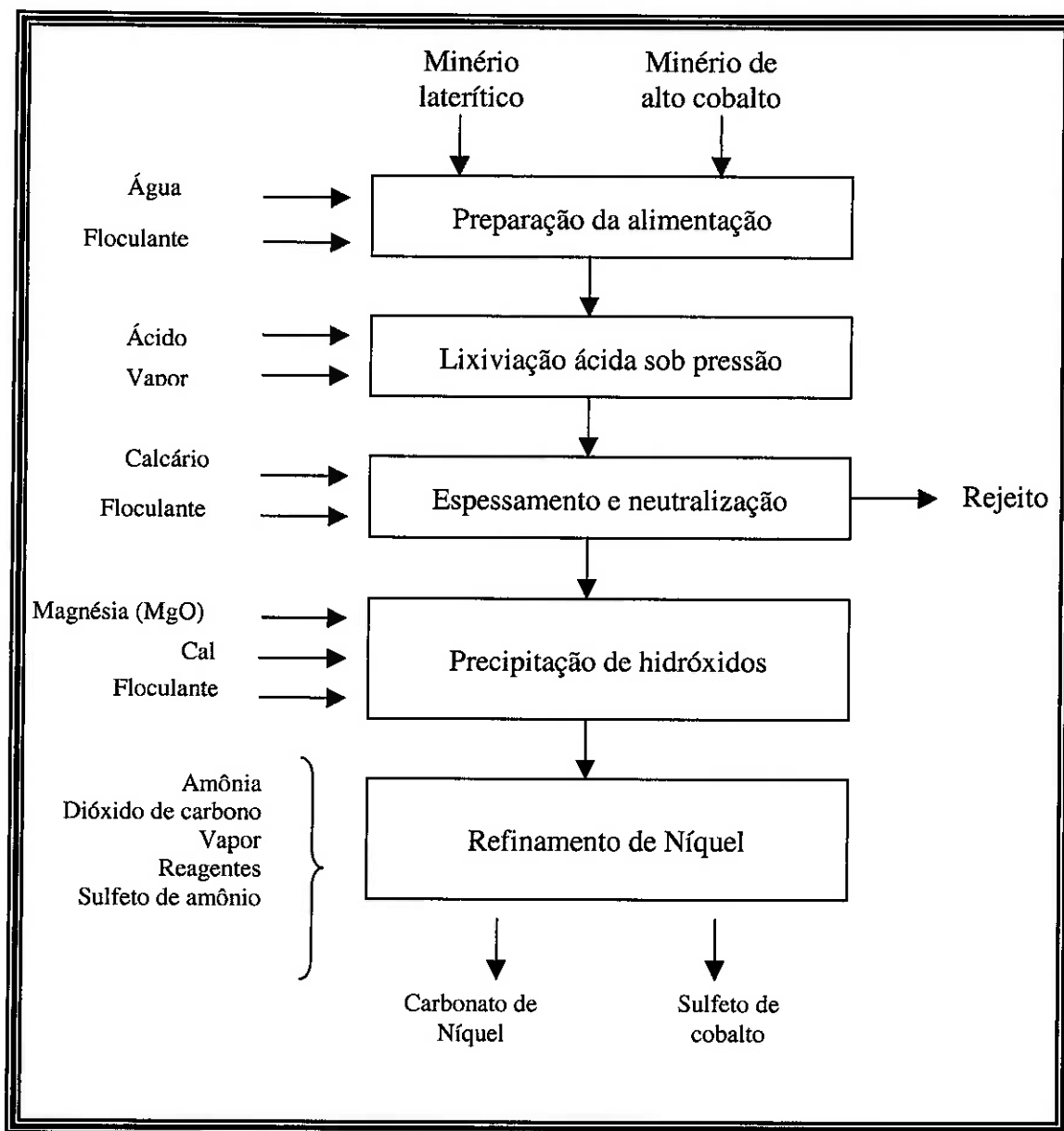


Figura 1 - Fluxograma de processo para Cawse Nickel Refinery (Taylor e Jansen, 2000)

O hidróxido produzido é relixiviado com solução de carbonato de amônio, redissolvendo níquel e cobalto, com solubilização mínima de manganês, magnésio e ferro. A separação níquel-cobalto é alcançada através de extração por solventes, onde o extratante orgânico extrai o níquel e deixa o cobalto em solução. Níquel é produzido na forma de carbonato, enquanto cobalto é recuperado na forma de sulfeto precipitado com o uso de hidrosulfeto de sódio, para posterior refino.

2.1.2 Bulong Nickel Operation

Bulong Nickel and Cobalt Project está situada a 30 km ao leste de Kalgoorlie, na Austrália. *Bulong* foi projetada para processamento de 537 mil toneladas por ano de minério, resultando dessa forma, na produção de 9600 tpa de níquel e 940 tpa de cobalto (Griffin e Becker, 2000).

O processo de preparação consiste de uma lavagem do minério em um classificador (log-washer), peneiramento, e moagem em moinho de bolas e espessamento. A polpa é alimentada na autoclave onde a adição de vapor, juntamente com o calor de reação resultante da injeção de ácido sulfúrico, eleva a temperatura para 250°C (pressão de 4000kPa). Níquel, cobalto e outros metais são dissolvidos sob essas condições. Um circuito contínuo de decantação em contra-corrente separa a solução do resíduo de lixiviação, o qual logo em seguida, deve ser neutralizado com cal e calcário. A solução rica em metais dissolvidos é também parcialmente neutralizada para controle das concentrações de ferro e cromo, e posteriormente, encaminhada à extração por solventes de cobalto. O licor rico em cobalto é primeiramente enviado a refinaria onde ocorre a remoção de manganês, magnésio, zinco, cobre e chumbo, através de precipitação de sulfetos e, finalmente, destinado à etapa de eletrólise onde cobalto puro é recuperado no catodo. Enquanto isso, o refinado da extração por solventes do cobalto, livre de cobalto e rico em níquel, é bombeado ao circuito de extração por solventes de níquel e posteriormente à eletrólise onde o níquel é depositado nos catodos. O refinado da etapa de extração por solventes do níquel é usado como água de lavagem no circuito CCD. A Figura 2 apresenta o fluxograma de processo para *Bulong Nickel and Cobalt Project*.

2.1.3 Murrin Murrin Nickel Operation

Mayze (1999) informou que de acordo com o processo adotado em *Murrin Murrin*, o minério é inicialmente preparado para liberação dos minerais de níquel e para definição de granulometria apropriada para alimentação da autoclave. A polpa é armazenada em quatro tanques, um para cada autoclave, a qual opera a 255°C para máxima dissolução de níquel e cobalto juntamente com extração mínima de ferro. A solução de níquel e cobalto, mais as impurezas (Fe^{2+} , Al, Cu, Zn, Mn, Mg) é separada dos sólidos através do processo de decantação contra-corrente (CCD). O tamanho dos espessadores CCD é função das características de sedimentação e taxa de fluxo de sólidos, enquanto que o número de estágios é determinado pelo teor de sólidos no underflow do espessador. *Murrin Murrin* possui sete espessadores com uma densidade de sólidos de 55%.

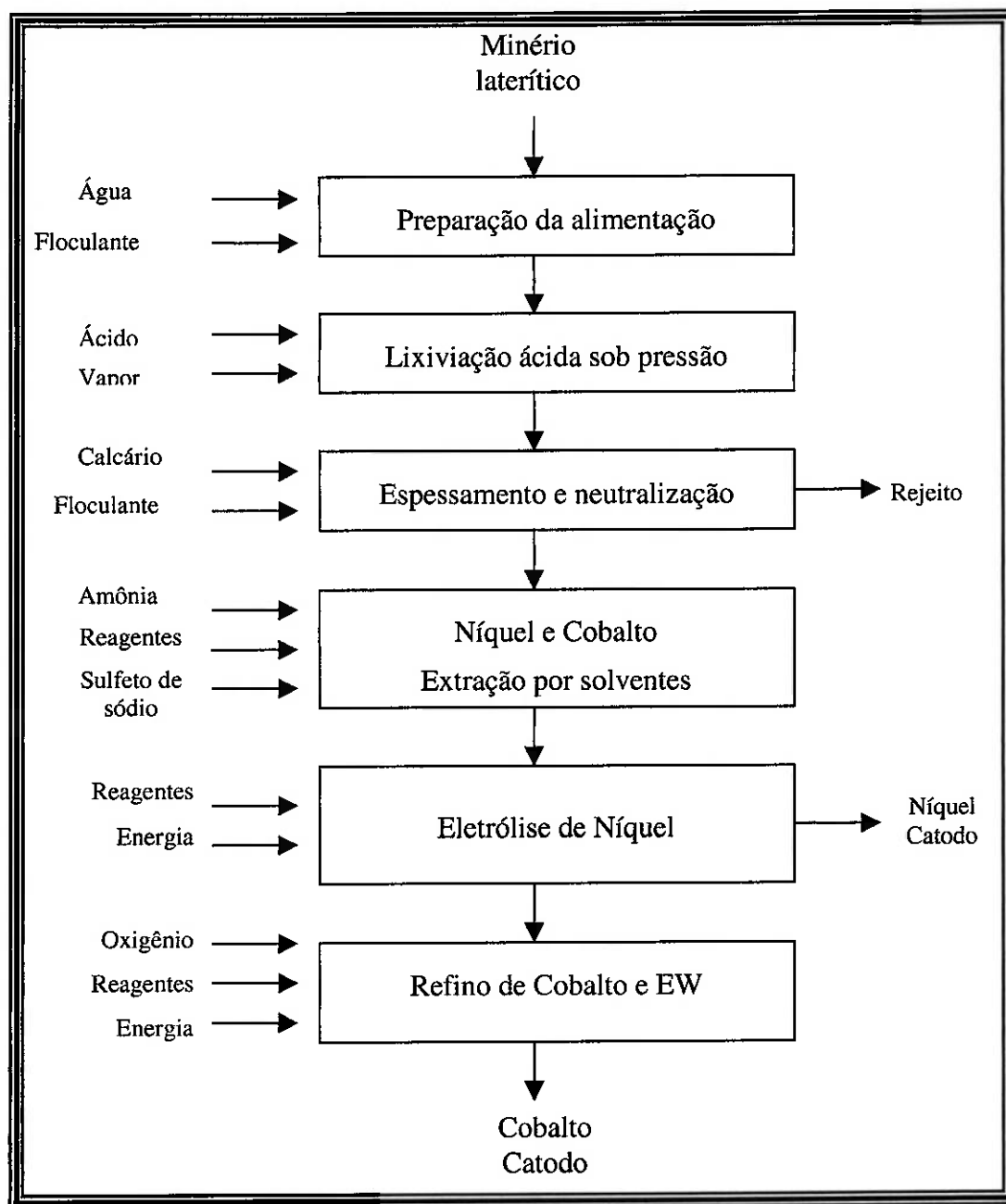


Figura 2 - Fluxograma de processo para Bulong Nickel and Cobalt Project

Na neutralização em pH próximo de 2,5, os íons férricos são precipitados. Em seguida, é produzido um precipitado intermediário sólido de sulfeto de níquel através da reação com sulfeto de hidrogênio sob alta pressão e temperatura de 95°C. O excesso de sulfeto de hidrogênio é recuperado e reciclado. O produto contém aproximadamente 55% de níquel e é recuperado por filtragem.

A etapa de precipitação é responsável pela separação das impurezas extraídas na lixiviação sob pressão. O produto na forma de sulfetos é dissolvido numa etapa de lixiviação ácida sob condições oxidantes, onde oxigênio puro reage com sulfetos em uma autoclave operando a 165°C e 1100 kPa. Finalmente, uma primeira etapa de extração por solventes recupera seletivamente o cobalto em relação ao níquel, enquanto que uma segunda etapa de extração por solventes produz uma solução pura de cobalto para sua recuperação direta na forma de briquete ou cobalto metálico através de redução por hidrogênio. Níquel metálico é igualmente recuperado por redução de hidrogênio. A Figura 3 apresenta o fluxograma de processo da *Murrin Murrin Nickel Operation*.

No campo de novos desenvolvimentos tecnológicos para as unidades industriais de lixiviação ácida sob pressão, há uma constante busca por melhorias de processo a fim de se obter reduções de custos de capital e operacionais, ao mesmo tempo em que se procura recuperações crescentes e minimização de riscos. Taylor e Jansen (2000) propuseram uma série de alternativas tecnológicas que podem ser estudadas e aperfeiçoadas para aplicações futuras, uma delas aborda a aplicação de resinas de troca iônica para produção de níquel e cobalto a partir de minérios lateríticos.

2.2 Aplicação de resina em polpa (resin in pulp-RIP)

As unidades industriais abordadas anteriormente incluem um circuito multi-estagiado de decantadores em contra-corrente (CCD), responsáveis pela separação sólido-líquido e lavagem de sólidos para maximização das recuperações de níquel e cobalto a partir da polpa de lixiviação. Para isso, é empregada uma série de espessadores resistentes à corrosão, que envolvem altos custos de capital e operacional, além de ocuparem grandes áreas e consumirem quantidades significativas de água de lavagem. Uma opção neste caso, em substituição a etapa onerosa de decantação em contra-corrente, seria o uso de um sistema de resina em polpa (RIP), empregado na recuperação de níquel e cobalto a partir da polpa lixiviada, sem a necessidade do uso de espessadores. Em seguida, esses metais seriam individualmente recuperados, separados e purificados, via extração por solventes, por exemplo, a partir da solução eluente concentrada. A solução eluente poderia ser a base de cloreto ou sulfato. A recuperação final poderia ocorrer através de eletrólise ou redução por hidrogênio, entre outras, conforme apresentado na Figura 4. Existe, entretanto, a possibilidade de que esta tecnologia de resinas para recuperação de níquel e cobalto seja aplicada ao underflow da etapa de CCD.

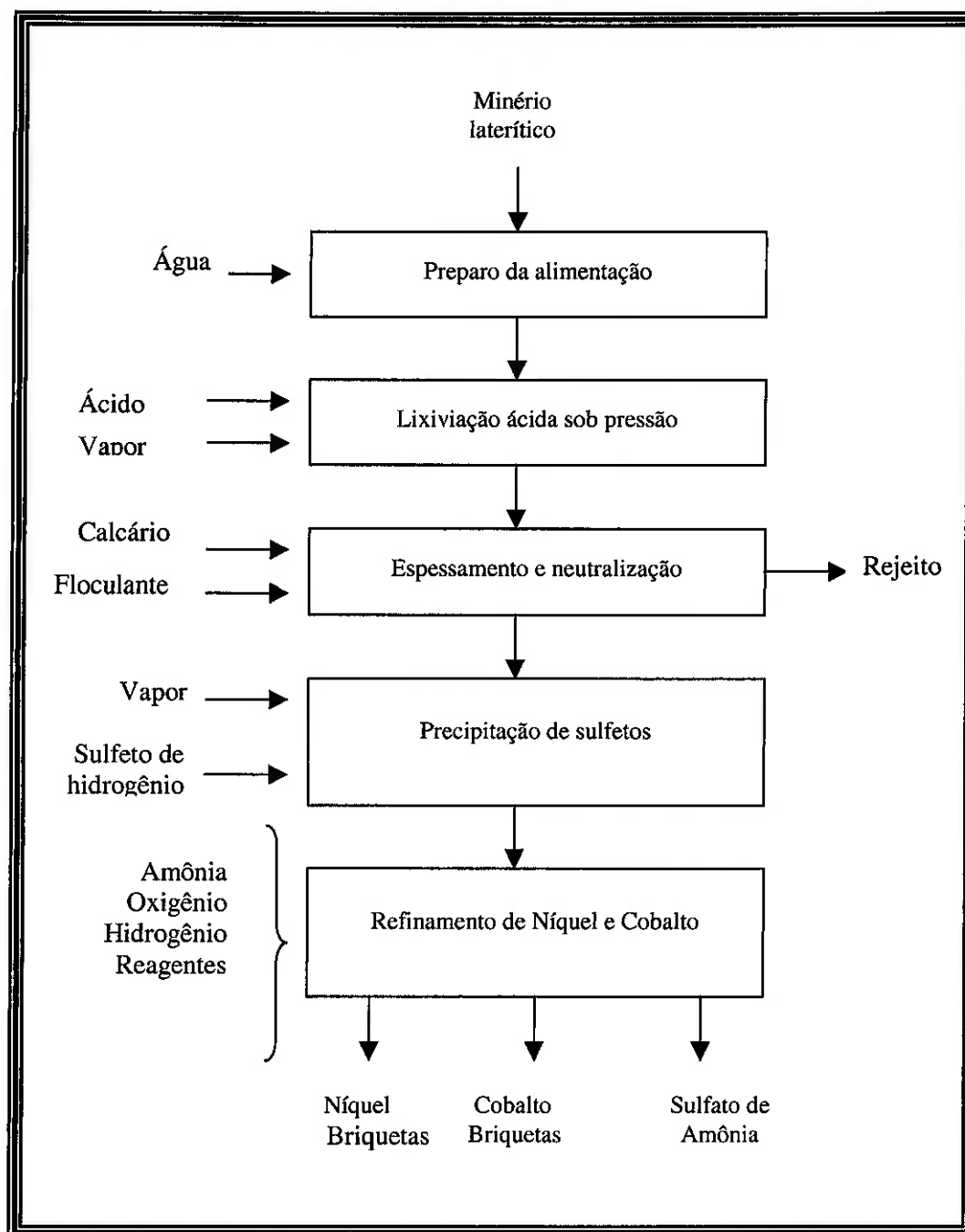


Figura 3 - Fluxograma de processo para Murrin Murrin Nickel Operation. (Taylor e Jansen, 2000)

A tecnologia de resina em polpa pode ser usada para aprimorar sistemas pré-existentes ou substituir tecnologias convencionais. Nos casos em que a engenharia de processo está sob consideração, essa tecnologia pode ser proposta em substituição a tecnologia CCD com redução do impacto ao meio ambiente. Já em plantas em operação onde o processo de CCD é aplicado, a tecnologia de resina em

polpa pode aprimorar a tecnologia pré-existente, aumentar a recuperação dos metais, melhorar a pureza metálica, reduzir o impacto ambiental. Esta alternativa em série com o circuito CCD torna-se particularmente atrativa em casos onde os minérios lateríticos apresentam-se restrições (longo tempo de sedimentação) ao processamento em circuitos CCD, resultando em perdas metálicas nos resíduos (Zontov, 2001).

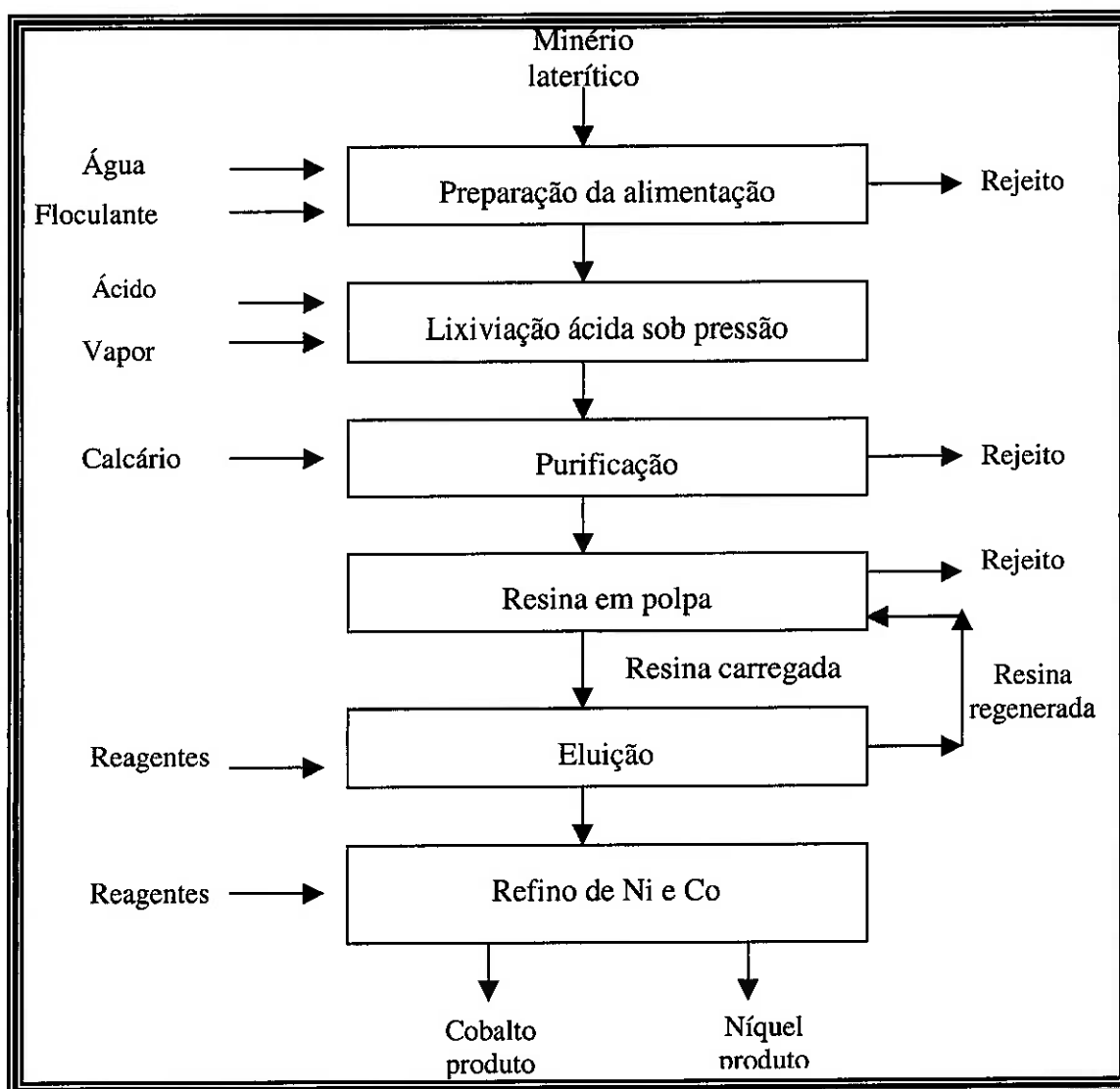


Figura 4 - Fluxograma de processo sugerido para Resina em polpa (Taylor e Jansen, 2000)

O processo de resina em polpa (RIP) envolve a contatação da resina de troca iônica diretamente com a polpa de lixiviação em fluxo contra-corrente. A resina é separada da polpa por peneiramento e os metais carregados na resina são recuperados por eluição (Lukey et al., 2000).

Este tipo de sistema tem sido comumente usado na recuperação comercial de urânio, especialmente aqueles de baixo teor e de difícil sedimentação. O processo carbon-in-pulp (CIP) apresenta uma concepção similar, onde o carvão faz o papel da resina. A principal característica da tecnologia de resina em polpa consiste do fenômeno “sorção-lixiviação”. O processo de troca iônica remove continuamente níquel e cobalto da fase líquida permitindo uma lixiviação subsequente. Dessa forma, uma concentração adicional de níquel e cobalto é recuperada da polpa, a qual não é normalmente recuperada em outros processos (Zontov, 2001).

O desafio, neste caso específico, seria identificar uma resina polimérica de troca iônica comercial e disponível no mercado capaz de extrair o níquel e o cobalto com um razoável grau de seletividade, com a menor presença possível de outros elementos. Para isso, seria interessante a extração de elementos da polpa, como o ferro, antes da etapa de troca iônica (resina em polpa) para aliviar a sobrecarga da resina. Com essas perspectivas para novos desenvolvimentos, espera-se haver um considerável incentivo na incorporação de inovações tecnológicas com potencial de redução de custos. As unidades industriais atuais oferecem oportunidade para ensaios e comprovação de novas tecnologias, as quais constituem fatores imprescindíveis para expansões futuras, assim como novos projetos em escala piloto.

2.3 Troca iônica de níquel e cobalto

De acordo com Villegas (2000), as técnicas hidrometalúrgicas são cada vez mais empregadas na recuperação de metais pesados em função de razões ecológicas, econômicas e estratégicas. Os métodos podem ser de natureza química como oxidação química e precipitação química, ou de natureza físico-química como adsorção em carvão ativado, trocador iônico e extração por solventes, além daqueles de natureza física, eletroquímica e biológica.

Níquel e cobalto apresentam propriedades químicas muito semelhantes, fato este que facilita as operações de recuperação mútua desses metais, seja através de precipitação na forma de sulfetos ou extração por solventes em meio clorídrico, amoniacal e sulfúrico (Zhou and Pesic, 1997). No campo de troca iônica, estudos vêm se intensificando com diversas abordagens e resultados bastante promissores. De acordo com Nagib et al. (1999), o uso da técnica de troca iônica deve oferecer algumas vantagens, como, por exemplo, a ausência de perdas de reagentes por arraste, além de apresentar-se mais adequada para recuperação e remoção de pequenas concentrações de alguns íons metálicos em relação a um excesso de outros metais.

O emprego de resinas poliméricas de troca iônica para recuperação de metais como níquel e cobalto vêm sendo amplamente abordado na literatura. De acordo com Zontov (2001), os avanços recentes na tecnologia de resinas poliméricas de troca iônica têm implicado no aumento de sua aplicação em processos de extração hidrometalúrgicos, principalmente na indústria do ouro e urânio. As vantagens dessa tecnologia para aplicações futuras incluem: 1. alta seletividade para os metais de interesse, 2. alta capacidade de separação, 3. regimes flexíveis de processo, 4. traçado simples de processo, 5. etapa de alta concentração, 6. alto nível de automação. Estas características refletem num menor custo de capital e operacional, além de um menor impacto ambiental (menor consumo de água e oportunidade de reciclo de água). A seguir são apresentadas as principais resinas comerciais mais freqüentemente citadas em textos técnicos que objetivam a recuperação seletiva desses metais.

2.3.1 Resinas Quelantes

Conforme apresentado por Sengupta et al. (1991), trocadores quelantes com átomos doadores de nitrogênio exibem algumas propriedades pouco comuns em relação à recuperação de íons metálicos da fase aquosa. Este fato oferece novas oportunidades de remoção seletiva de metais de transição, como níquel e cobalto, se comparado a outros trocadores.

Os trocadores quelantes são copolímeros com grupos funcionais covalentemente ligados, os quais contêm um ou múltiplos átomos doadores (Base de Lewis) que podem formar ligações coordenadas com a maioria dos íons metálicos (Ácido de Lewis). É verdade que interações coulombicas e hidrofóbicas também estão presentes, entretanto a contribuição na alta seletividade de íons metálicos é relativamente pequena se comparada às interações ácido-base de Lewis. Resinas quelantes podem ser normalmente regeneradas com soluções ácidas (HCl ou H₂SO₄) com alta eficiência de regeneração.

Resinas DOWEX M4195 – XUS 43578.00 – XUS 43084.00

A Dow Chemical Company tem reportado uma série de resinas quelantes que atuam eficientemente na adsorção de cátions de metais de transição, com alta seletividade para cobre, níquel e cobalto na presença de altas concentrações de ferro, se comparada a outros metais como alumínio, cálcio, magnésio e a maioria de outros cátions metálicos em meio muito ácido (Jones and Pyper, 1979). A Tabela 4 apresenta as principais características dessas resinas.

Tabela 4 - Propriedades de resinas quelantes (Dow Chemical Company, 2000)

<i>Produto</i>	<i>Descrição</i>	<i>Matriz</i>	<i>Capacidade total de troca</i>	<i>Formas disponíveis</i>
DOWEX M4195	Altamente efetiva para separações de Co, Ni e Cu	Macroporosa estireno- DVB	0.65 moles Cu/L 0.61 moles Ni/L	H ₂ SO ₄
XUS 43578.00	Tamanho de partículas uniforme, altamente efetivo para separações de Co, Ni e Cu	Macroporosa estireno- DVB	35g Cu/L	H ₂ SO ₄
XUS 43084.00	Altamente efetiva para Cu	Macroporosa estireno- DVB	0.64 moles Cu/L 0.62 moles Ni/L	H ₂ SO ₄

Essas resinas são copolímeros macroporosos do tipo poliestireno / divinilbenzeno, nos quais estão afixados derivados quelantes picolilamina de base fraca: bis-picolilamina (XFS 4195) e N-(2-hidroxipropil) picolilamina (XFS 43084). (Rosato et al., 1984; Grinstead, 1984a; Grinstead, 1984b). As características de seletividade dessas resinas quelantes sugerem a sua aplicação em alguns tipos de separação hidrometalúrgica onde resinas catiônicas e aniônicas nem sempre se apresentam eficientes, como mostrado por Diniz (1999). Embora primeiramente indicadas para o tratamento de licores de cobre, um estudo posterior, envolvendo o cálculo dos seus coeficientes de adsorção, revelou que estas resinas podem ser potencialmente eficazes na recuperação de sulfatos de metais de transição como níquel e cobalto, como mostra a Tabela 5 (Rosato et al., 1984).

Tabela 5 - Propriedades de resinas quelantes em função do pH

<i>Resina</i>	<i>Capacidade de carregamento de metal (mol/L)</i>	<i>Constante de adsorção (L/mol)</i>					
		<i>pH 1,5</i>		<i>pH 2,5</i>		<i>pH 4,5</i>	
		<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Co</i>
DOWEX M4195	0,50	85	11	265	67	323	143
XUS 43084.00	0,63	6	-	51	9	55	24

No caso específico da resina M4195, a estrutura geral é baseada no grupo quelante bispicolilamina, fracamente básico, o qual é covalentemente ligado ao copolímero poliestireno-divinilbenzeno, como mostra a Figura 5.

M4195 – resina quelante

Granulometria (mesh): -20 +50

Capacidade base forte (SBC): 0.05 eq/L

Teor de água (%): 51-52

PKa aparente em 0,10N Na₂SO₄: 3.5

Variação de volume, ácido → base(%): -24

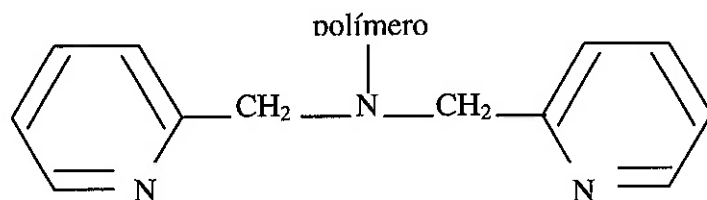


Figura 5 - Propriedades e estrutura da resina DOWEX M4195

A resina Dowex M4195 é hoje a grande promessa de sucesso para o objetivo desse estudo. Trata-se da resina com o maior número de citações em literatura, embora nenhum registro foi encontrado acerca de recuperação de Ni/Co em processos de tratamento de minérios lateríticos de níquel.

O grupamento funcional da resina M4195 forma um agente complexante mais eficiente para níquel, se comparada a outras resinas da série em toda faixa de pH, entretanto a seletividade para cobalto é sensivelmente menor. O cobalto, que é rapidamente adsorvido nos instantes iniciais de carregamento, é logo deslocado pelo níquel ao longo do ensaio. Entretanto, quanto maior o pH, mais fácil é a recuperação de Ni/Co simultaneamente, além de que Cu e Ni são efetivamente adsorvidos mesmo em baixos valores de pH e segue a lista decrescente de adsorção Cu>Ni>Co>Zn>Al. (Nagib et al., 1999). A Tabela 6 apresenta as constantes de adsorção da resina M4195 para diversos metais em valores de pH=2.

Tabela 6 - Constantes de adsorção para diversos metais na resina M4195

<i>Constante de adsorção (L/mol) para a resina DOWEX M4195 (solução de sulfato, pH = 2)</i>										
Metal	Cu	Ni	Fe(III)	Cd	Zn	Co	Fe(II)	Ca	Mg	Al
Constante de adsorção	700	190	80	70	60	30	3	<2	<1	<1

Cátions metálicos são adsorvidos na razão 1:1, coordenados com os três átomos de nitrogênio da molécula de amina. A presença do átomo de nitrogênio no grupo funcional propicia propriedades básicas à resina. O valor de pKa foi estimado através de titulações da resina em 0,5N Na₂SO₄.

Estudos de eluição da resina Dowex M4195 também já foram abordados na literatura, como por exemplo, Jones e Grinstead (1977), que concluiu que a eluição seletiva de metais da resina pode ser feita em duas etapas distintas: com H_2SO_4 para recuperação seletiva de Co e Ni e NH_4OH para remoção de Cu, ou em duas etapas com mesmo reagente em concentrações diferentes

Resina AMBERLITE IRC 748 e DUOLITE ES 467

Leinonen *et al.* (1994) testaram uma grande variedade de resinas orgânicas quelantes e inorgânicas para a remoção de níquel e zinco de efluentes residuais. Duas principais resinas quelantes, do fabricante Rohm & Haas, se destacaram nos ensaios em batelada na recuperação de níquel, fornecendo recuperações superiores a 99%, como mostradas a seguir na Tabela 7:

Tabela 7 - Características das principais resinas utilizadas por Leinonen *et al.* (1994).

Resina	Grupo funcional	Fabricante	pH	Separação
Amberlite IRC 748	Ácido Iminodiacético	Rohm & Haas	6,17	99,88%
Duolite ES 467	Aminofosfonato	Rohm & Haas	7,30	99,86%

A seletividade aparente dessas resinas por um dado metal depende da concentração, da presença de outras espécies e pH. No caso da resina IRC 748 a seletividade segue a seguinte ordem: $Na^+ < Ca^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Cd^{2+} < Zn^{2+} < Ni^{2+} < Pb^{2+} < Cu^{2+} < Hg^{2+} < Fe^{3+}$. A Tabela 8 apresenta a seletividade em vários valores de pH para a resina Amberlite IRC 748.

Tabela 8 - Seletividade da resina IRC 748 em função do pH

pH = 2		pH = 4		pH = 9	
Metal	K = M/Ca	Metal	K = M/Ca	Metal	K = M/Ca
Fe	325000	Hg	2800	Ni	30
Cu	130000	Cu	2300	Cd	14
Hg	>43000	Pb	1200	Cu	10
		Ni	57	Zn	3
		Zn	17	Ca	1,0
		Cd	15		
		Co	6,7		
		Fe	4,0		
		Mn	1,2		
		Ca	1,0		

Resina Clean TeQ R-604

Zontov (2001) apresentou a resina Clean TeQ R-604 de alta resistência mecânica, macroporosa e de base quelante baseando-se na sua alta seletividade para níquel e cobalto na presença de íons competidores. Foi estudada uma polpa proveniente da etapa de lixiviação sob pressão num processo de tratamento de minério laterítico. Em pH 0,3, a concentração de ferro (ferroso e férrico) na solução é bastante alta e por isso poderá interferir na cinética de adsorção e capacidade de carregamento da resina. Na tentativa de eliminar essa interferência, o pH da polpa foi ajustado para pH 4, resultando na precipitação de hidróxido de ferro. Os resultados de adsorção indicaram a habilidade do processo de resina em polpa para extrair Ni e Co solúveis na polpa em mais de 99% e adicionalmente recuperar níquel (40%) e cobalto (60%) da fração sólida da polpa que do contrário seria perdida.

3 METODOLOGIA

3.1 Unidade experimental

Os ensaios foram conduzidos em batelada em escala de laboratório. A contatação da resina com a solução de alimentação foi efetuada em frascos de erlenmeyers de vidro borosilicato em agitadores (controlled environment incubator shaker-New Brunswick Scientific-USA). Foram utilizados vidrarias e equipamentos laboratoriais para medição de volumes, tempo, pH e outros utensílios.

3.2 Condicionamento da resina para conversão química

No caso específico desse estudo, foram testadas resinas poliméricas de troca iônica comerciais de diferentes grupos funcionais orgânicos. Procedimentos apropriados para conversão química das resinas poliméricas foram aqueles normalmente disponibilizados pelos fabricantes e descritos nas suas notas técnicas. O condicionamento consistiu na imersão, por um dado período de tempo, da resina polimérica em diferentes tipos de soluções aquosas com características químicas e composições apropriadas. O condicionamento prévio das resinas favorece a estabilização volumétrica da resina para sua posterior aplicação nos ensaios e favorece a ativação de suas formas iônicas, já que quando resinas comerciais são utilizadas, elas podem conter quantidades indesejáveis de impurezas e a conversão para a forma iônica especificada pode não ter sido completa. (Lehto e Harjula, 1995).

3.3 Purificação da solução

A solução ácida, proveniente de ensaios de lixiviação sulfúrica sob pressão, foi submetida a uma etapa prévia de purificação para precipitação seletiva de alguns metais, tais como ferro, alumínio, cobre e cromo. A presença dessas impurezas pode afetar a eficiência das etapas posteriores do processo, como por exemplo, exercendo o papel de íons competidores na etapa de troca iônica. Esta pode ser considerada uma etapa crítica do processo, pois as precipitações de níquel e cobalto devem ser minimizadas, evitando assim perdas consideráveis desses metais de interesse.

Alguns reagentes foram testados, tais como NaOH e CaO, limitando a precipitação na faixa de pH que variou de 2,0 a 4,0. A maior eficiência de purificação foi obtida adotando o procedimento de neutralização estagiada. Numa primeira etapa, com a adição de CaCO_3 e Na_2SO_3 até pH = 3 para a precipitação de Al, Fe e Cr. A solução resultante foi encaminhada à etapa seguinte de precipitação

de cobre através de NaHS até pH = 3,5. As soluções obtidas após cada etapa foram analisada para os seguintes elementos: Fe, Al, Mn, Ni, Co, Cu, Cr, Ca, Mg, Na e Si.

3.4 Seleção das resinas poliméricas de troca iônica

Através da literatura dedicada ao estado do conhecimento da adsorção seletiva de níquel e cobalto, foi possível selecionar um elenco de resinas poliméricas comerciais de troca iônica de diferentes grupos funcionais orgânicos. Por exemplo, a presença e combinação de dois grupos de ácido carboxílico e um nitrogênio terciário numa resina com grupo iminodiacetato resultam num produto (iminodiacético) altamente específico para ferro, níquel, cobalto e cobre. A Tabela 9 mostra os tipos de resinas testadas no trabalho experimental, entretanto somente os resultados mais promissores serão abordados neste texto.

Tabela 9 - Resinas a serem estudadas nesse trabalho.

Resina	Tipo	Grupamento funcional	Fabricante (País)
Dowex M 4195	Quelante	Bis-picolilamina	Dow Chemical (USA)
Amberlite IRC 478	Quelante	Iminodiacético	Rohm and Haas (USA)
AG 50W – X8	Catiônica	Ácido sulfônico	Bio Rad (USA)
Lewatit TP-260	Quelante	Aminometil + Ácido sulfônico	Bayer (Alemanha)
S 930	Quelante	Iminodiacético	Purolite (Inglaterra)
Ionac SR 5		Iminodiacético	Sybron (USA)
Clean TeQ R-604	Quelante	-	Clean Teq (Austrália)

A seleção da resina polimérica mais apropriada para a extração seletiva de níquel e cobalto presentes na solução resultante da lixiviação foi baseada na capacidade de carregamento de Ni/Co e das demais espécies metálicas presentes na solução, assim como na seletividade da resina. Foram levantadas as curvas cinéticas de extração para Ni/Co e das impurezas mais representativas (Al, Mg, Mn, Fe, Cu, Zn), e construção de isotermas de acordo com as seguintes etapas:

- 1) Avaliação da extração de Ni/Co em solução ácida de níquel e cobalto em diferentes valores de pH, tempos e concentrações de metais.
- 2) Avaliação da extração de Ni/Co comparativamente às extrações das demais espécies em soluções (Al, Cu, Zn, Fe, Mg, Mn) em diferentes valores de pH, tempos e concentrações de metais.

Apesar de todas as resinas da tabela terem sido estudadas apenas os resultados de algumas delas serão apresentados neste trabalho.

3.5 Estudo dos parâmetros de adsorção/eluição

Para a resina polimérica de troca iônica selecionada foi estudada a influência de algumas variáveis de operação na capacidade máxima de carregamento de Ni e Co através da construção de isothermas e cinética de adsorção.

Algumas das variáveis a serem estudadas já foram previamente avaliadas em estudos anteriores realizados por Grinstead (1984a), Grinstead (1984b), Diniz (2000) Nagib *et al.* (1999) e Rosato *et al.* (1984). Os principais parâmetros a serem estudados na adsorção são:

- pH inicial da solução aquosa,
- temperatura de operação,
- intensidade de agitação,
- relação volume solução/massa de resina,
- tempo de contato,

Para o estudo dos parâmetros de adsorção e eluição foi efetuada uma série de ensaios em que as extrações e reextrações metálicas foram avaliadas, comparativamente, em função da variação desses parâmetros em um intervalo pré-definido. Para isso, se fez uso de curvas gráficas para visualização das melhores condições de operação.

3.6 Estudo de resistência mecânica

No caso específico deste trabalho, que compreende a aplicação de resina de troca iônica, onde a resina é, muitas vezes, submetida a esforços mecânicos, o desgaste da estrutura física foi igualmente avaliado. Este estudo de resistência à abrasão baseia-se num estudo granulométrico efetuado antes e após a contactação, como mostram os procedimentos padrões sugeridos pela Anglo American e Gencor, apresentados a seguir. Estes dois procedimentos foram desenvolvidos para a determinação de resistência à abrasão de carvões ativados utilizados em processos de produção de ouro, onde são submetidos à contactação em polpa.

➤ **Análise granulométrica da resina**

Efetuar o peneiramento a úmido da resina em peneira com abertura de 0,59 mm (35 mesh). Quantificar as frações abaixo e acima de 0,59 mm. A fração acima de 0,59 mm (+ 35 mesh) será utilizada nos ensaios de abrasão.

➤ **Ensaio de resistência à abrasão**

Método Anglo American

Pesar 50g da resina e adicionar 100mL de água. Deixar o material agitando por 24h na montagem específica do ensaio. Peneirar o material após as 24h na malha de referência de 35#. E determinar a perda de massa no processo. Fazer os ensaios em duplicata.

Método Gencor

Pesar 20g de resina bitolada e adicionar juntamente com 1L de água em uma célula de flotação de 1,5L de laboratório, agitar a 1000rpm durante 20 minutos. Peneirar o material após o tempo de agitação (20, 40 e 60 minutos) na malha de referência de 35#. Determinar a perda de massa no processo. Repetir o mesmo procedimento para tempos de 40 e 60 minutos.

3.7 Eluição da resina carregada

Após a adsorção de metais na resina polimérica selecionada, a etapa de eluição foi estudada avaliando-se os principais agentes de eluição para remoção seletiva dos metais adsorvidos e posterior regeneração da resina. Os seguintes parâmetros que exercem influência sobre a etapa de eluição foram avaliados: concentração dos agentes de eluição, tempo de contato, relação volume solução/massa de resina, temperatura de operação, intensidade de agitação.

4 RESULTADOS

4.1 Determinação das melhores condições para precipitação de impurezas

A etapa de purificação estagiada permitiu a eliminação de grande parte das impurezas, cerca de 95% do Fe, 93% do Al e precipitações quase completas de Cu e Cr. Entretanto, a purificação, se conduzida até o pH = 3,5, proporciona uma perda de Ni e Co, de cerca de 35% no precipitado dessa etapa. A Tabela 10 apresenta os resultados de precipitação dos principais metais contidos na solução, lembrando que a purificação foi conduzida em duas etapas.

Tabela 10 - Concentração de metais na solução para diversos valores de pH após adição de cal

Concentração de metais (mg/L)									
	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Si
pH = 0,7	3417	242	189,40	401,20	7945	15569	1063	6742	175,60
pH = 3	3302	236	181,00	425,70	6288	14944	1041	6486,50	75,85
Extração (%)	3,37	2,60	4,44	0	20,86	4,01	2,07	3,79	56,81
pH = 3,5	234,45	154,66	6,18	0,09	444	11580,74	826,66	4408,50	9,74
Extração (%)	93,14	36,17	96,74	99,98	94,41	25,62	22,23	34,61	94,45

4.2 Seletividade de adsorção de Ni e Co

O aumento do pH da solução e da concentração inicial de $[Ni]/[Co] = 1/1$ para $[Ni]/[Co] = 10/1$ tem um efeito positivo na cinética de remoção de níquel. O aumento da concentração de níquel na alimentação, mantendo-se a concentração de cobalto constante, resulta em um aumento na seletividade da resina em relação ao níquel (relações de Ni/Co maiores na resina carregada). O efeito da relação $[Ni]/[Co]$ na seletividade da resina está de acordo com os resultados reportados por Rosato et al. (1984), que concluiu que menores relações Co/Ni são carregadas na resina à medida que a concentração de níquel na solução aumenta. Na Figura 6 pode ser observado um comportamento particular para $[Ni]/[Co] = 10/1$, onde a adsorção de níquel na resina Dowex M4195 diminui acentuadamente com o tempo de contato para todos os valores de pH, de forma que os melhores resultados de recuperação de níquel foram obtidos em 1 hora de contactação.

A relação entre tempo de contato e adsorção de Ni e Co em mmoles /g resina seca foi medida com a finalidade de se examinar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio em diferentes valores de pH e relação inicial de concentração $[Ni]/[Co]$. A Figura 6 apresenta a cinética de adsorção de níquel para três diferentes resinas: Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Ionac SR-5. A capacidade de troca estática (quantidade dos íons adsorvidos em mmol / g resina) foi calculada através da análise dos dados. O tempo mínimo para se alcançar o equilíbrio nos experimentos com diferentes concentrações iniciais de níquel foi de 4 horas, embora a reação de troca seja rápida o suficiente para ocorrer em grande extensão antes de uma hora de contacto. A cinética da remoção de íons de níquel foi afetada pelo carregamento total da resina, pois à medida que a resina se torna mais carregada, os íons de níquel devem difundir-se para o interior da mesma antes de encontrar um grupo funcional quelante disponível.

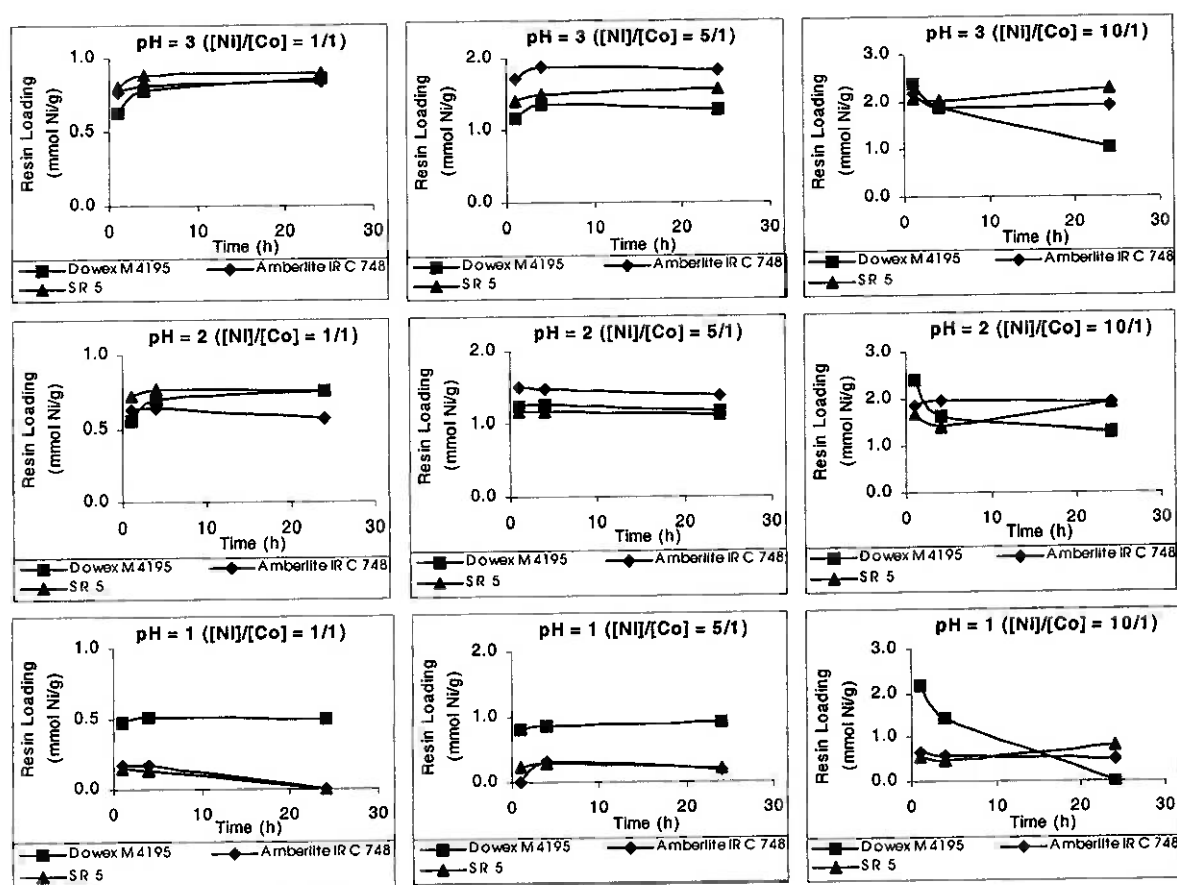


Figura 6 - Cinética de adsorção de níquel para três diferentes resinas

A Figura 7 apresenta a cinética de adsorção de cobalto para três resinas: Dowex M4195, Amberlite IRC748 e Ionac SR-5. O aumento do pH da solução tem um efeito significativo no aumento da adsorção de cobalto pelas resinas estudadas. O mesmo comportamento observado para o níquel, pode ser verificado também para o cobalto. Este fato pode ser explicado pela alta afinidade das resinas pelos íons H^+ , que quando presentes em alta concentração na solução, competem com grande vantagem com os metais de interesse. Por outro lado, a recuperação de cobalto tende a diminuir-se durante o tempo, mostrando que o cobalto inicialmente adsorvido pela resina, é posteriormente deslocado por íons de níquel, devido a sua maior afinidade com a resina. Maiores carregamentos de níquel e menores de cobalto teriam sido obtidos, se soluções mais concentradas de níquel fossem processadas.

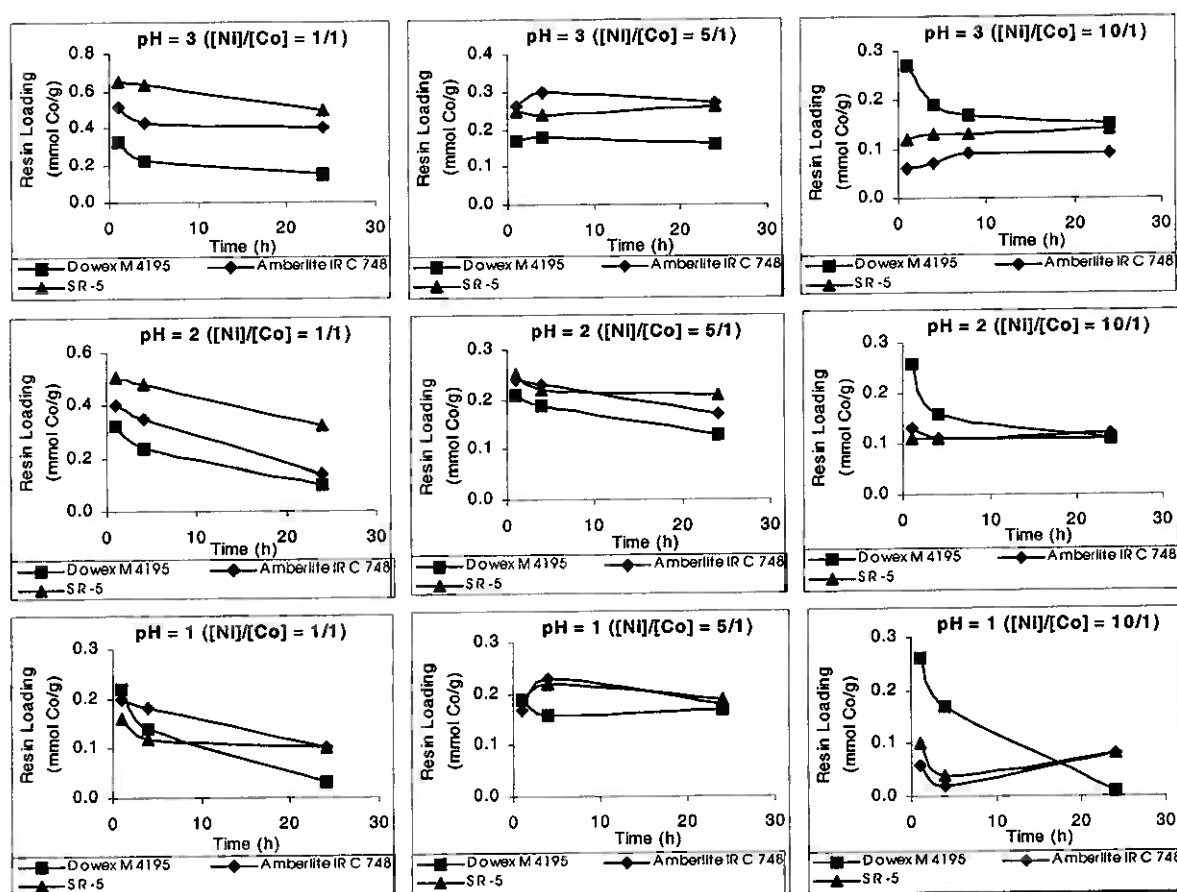


Figura 7 - Cinética de adsorção de cobalto para três diferentes resinas

Os melhores resultados de adsorção de cobalto nas três resinas estudadas foram obtidos em tempos curtos, aproximadamente 1 hora de contactação. Uma outra característica notável observada foi que à medida que a concentração de níquel inicial em solução foi aumentada (relações de Ni/Co maiores), a adsorção de cobalto diminuiu notadamente. Este comportamento foi menos pronunciado para a resina Dowex M4195, que apresentou também, o melhor desempenho para recuperação de cobalto em $[Ni]/[Co] = 10/1$ para toda a faixa de pH estudada. A análise das figuras abaixo permite concluir que a resina Dowex M4195 seguida da resina Amberlite IRC 748 mostram-se com alto potencial de carregamento seletivo para níquel e cobalto.

4.3 Seletividade Ni/Co versus seletividade impurezas

Para a abordagem relativa à seletividade da resina e à recuperação dos metais em diferentes valores de pH, foram empregadas soluções em diferentes valores de pH. Foi utilizada cal para aumento de pH até 4. Pode ser observado que com o aumento do pH, alguns metais tiveram sua concentração diminuída em solução devido à precipitação. A remoção quase que completa de Fe(III) e Fe(II) foi alcançada através da adição de cal até pH 4. Precipitação parcial de níquel e cobalto ocorreu durante a neutralização. As Figuras 8 a 10 apresentam as recuperações de Al, Co, Cu, Fe, Fe(II), Mg, Mn, Ni, Zn em valores de pH variando de 1 a 4 para as quatro resinas estudadas.

A Figura 8 mostra o desempenho da resina Dowex M4195 na adsorção de metais. Em baixo pH, esta resina rejeita ferro melhor que qualquer outra resina testada e exibe os melhores resultados de seletividade cobre/ferro(III). A presença de altas concentrações de Fe, Al, Mg, Mn em baixo pH (pH=1 e pH=2) causa a adsorção destes metais na resina, propiciando a contaminação da mesma. O níquel é aproximadamente 25% adsorvido na faixa de pH 1 até 4 e o pH não parece ter uma influência significativa na recuperação desse metal. A elevação do pH favorece a redução da adsorção dos metais aliviando o carregamento da resina. Os melhores resultados para recuperação de Co foram de 10% de extração obtida em pH = 4 e para a faixa de pH estudada, a seletividade da resina Dowex M4195 é como se segue: $Cu > Ni > Co$.

A Figura 9 mostra a adsorção de metais na resina Amberlite IRC 748 em pH variando de 1 até 4. Em baixo pH, como pH=1 ou pH=2, a resina é altamente seletiva para íons de ferro e cobre. Os outros metais são menos que 10% recuperados. À medida que o pH aumenta para valores como 3 ou principalmente 4, cobre é 100% recuperado e adsorção de níquel e cobalto é aumentada até valores tais como 15% e 9% respectivamente em pH = 3, e 30% e 15%, respectivamente, em pH = 4. Este fato é justificado pela eliminação dos íons férricos da solução que foram precipitados na forma de hidróxidos após a adição de cal.

A Figura 10 apresenta a adsorção de metais na resina Ionac SR-5 em diferentes valores de pH. Em pH = 1 e pH = 2, a resina mostra uma alta seletividade principalmente para ferro seguida do cobre. Os outros metais são menos que 10% recuperados. Quando o pH é aumentado, os íons de cobre tendem a ser 100% recuperados e em pH = 3, ferro é melhor adsorvido pela resina que níquel. Em pH = 4, a resina é seletiva para cobre, níquel e cobalto, sem a influência de ferro, onde Ni e Co são 24% e 15% recuperado, respectivamente.

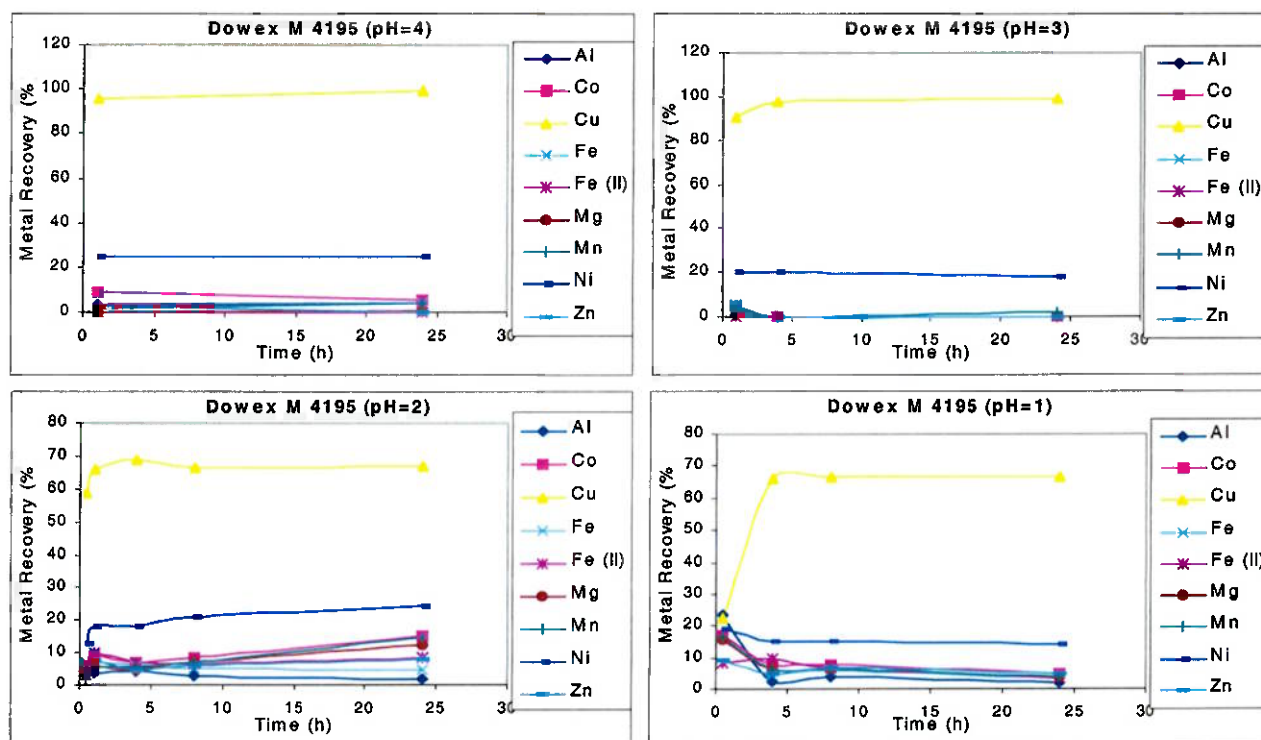


Figura 8 -Desempenho de Dowex M4195 na adsorção de metais para diferentes pHs

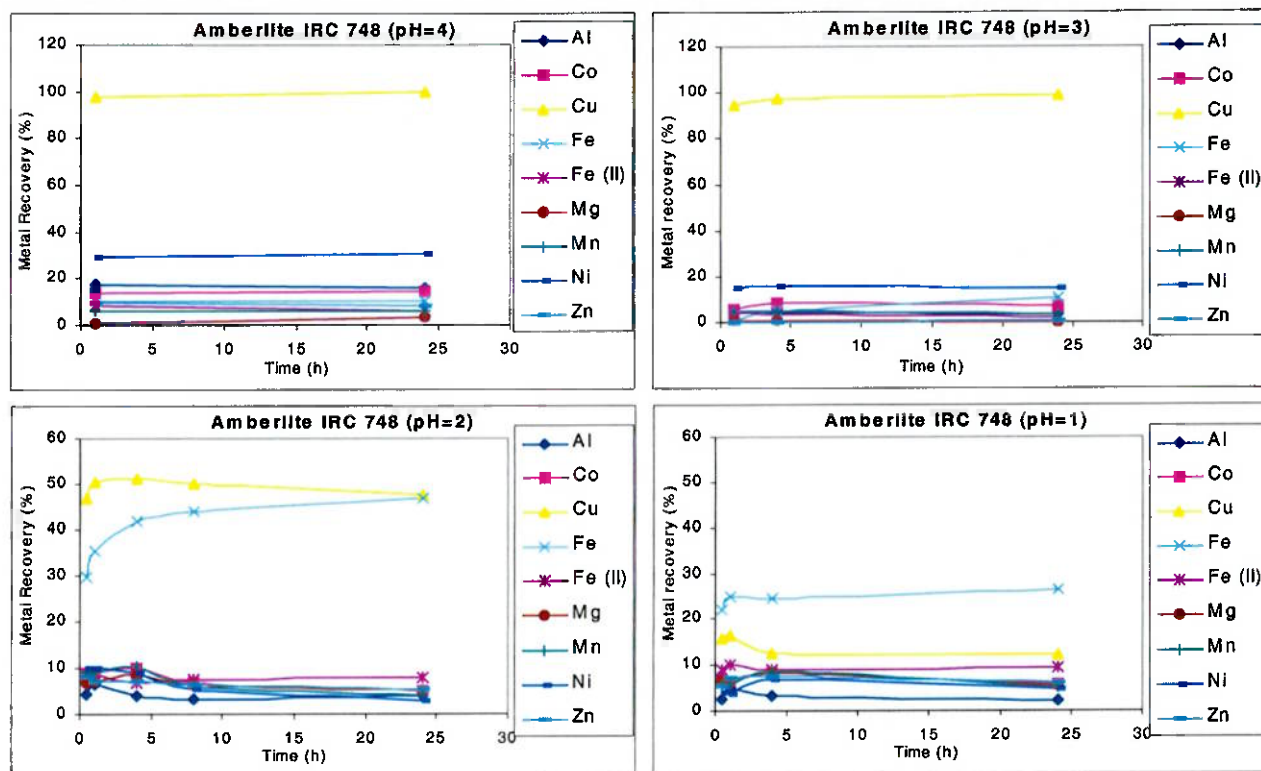


Figura 9 - Adsorção de metais em resina Amberlite IRC 748 em pHs variando de 1 até 4

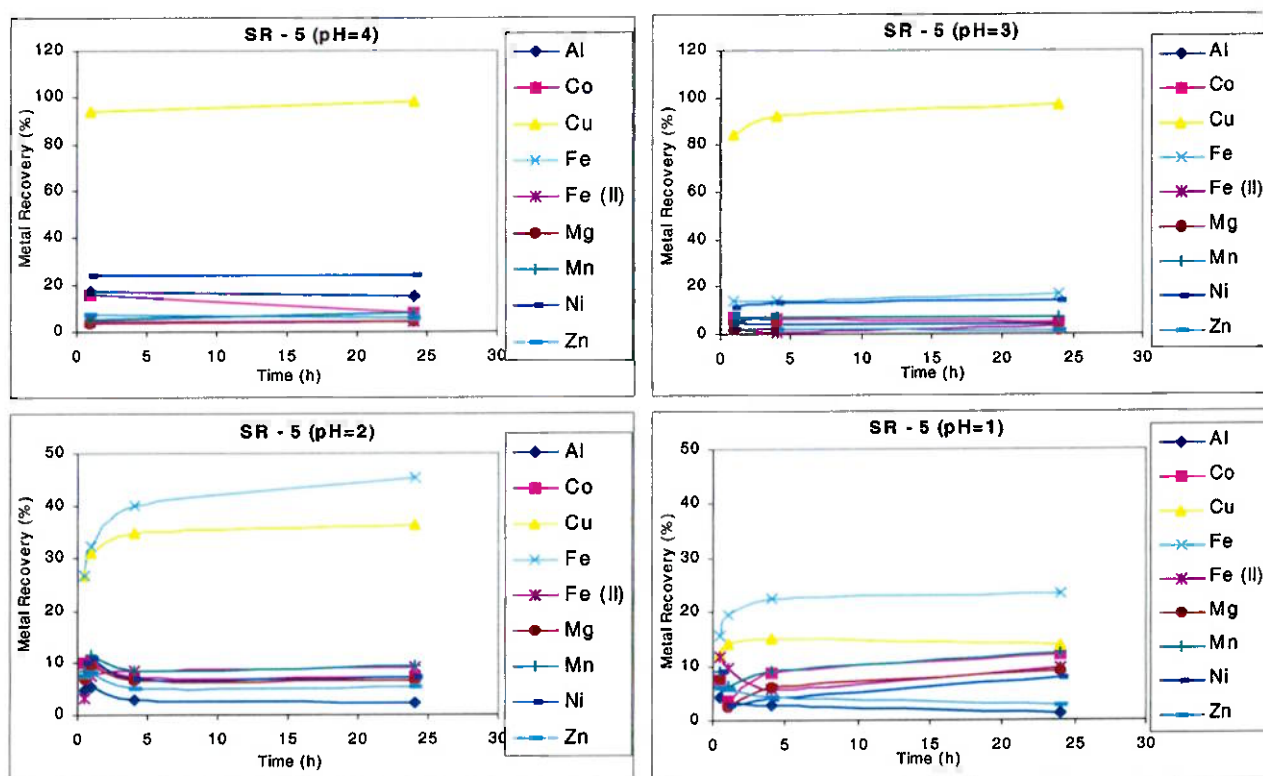


Figura 10 - Adsorção de metais na resina Ionac SR-5 em diferentes valores de pH

4.4 Determinação da capacidade de carregamento

As variáveis relação resina/solução, tempo, temperatura e velocidade de agitação foram avaliadas frente à influência na adsorção de níquel e cobalto. Para o estudo da relação resina/solução, diferentes massas das resinas Amberlite IRC 748® e Dowex M4195® foram contactadas a 50 mL da solução. Como pode ser observado nas Figuras 11 e 12, as extrações de níquel e cobalto foram superiores na relação 3,0 g resina/50 ml de solução com um máximo de 60% de extração de cobalto e 85% de níquel. Enquanto isso, a análise dessas figuras mostra também que a velocidade de agitação pareceu ter pouca influência na adsorção de cobalto, com pouca variação para diferentes valores de agitação. Um ponto interessante observado na Figura 11 foi a queda da adsorção de cobalto com o aumento da temperatura. Os melhores resultados foram obtidos à temperatura ambiente para a resina Amberlite IRC 748®. Especial atenção deve ser dada às curvas cinéticas desenvolvidas para as extrações de níquel e cobalto.

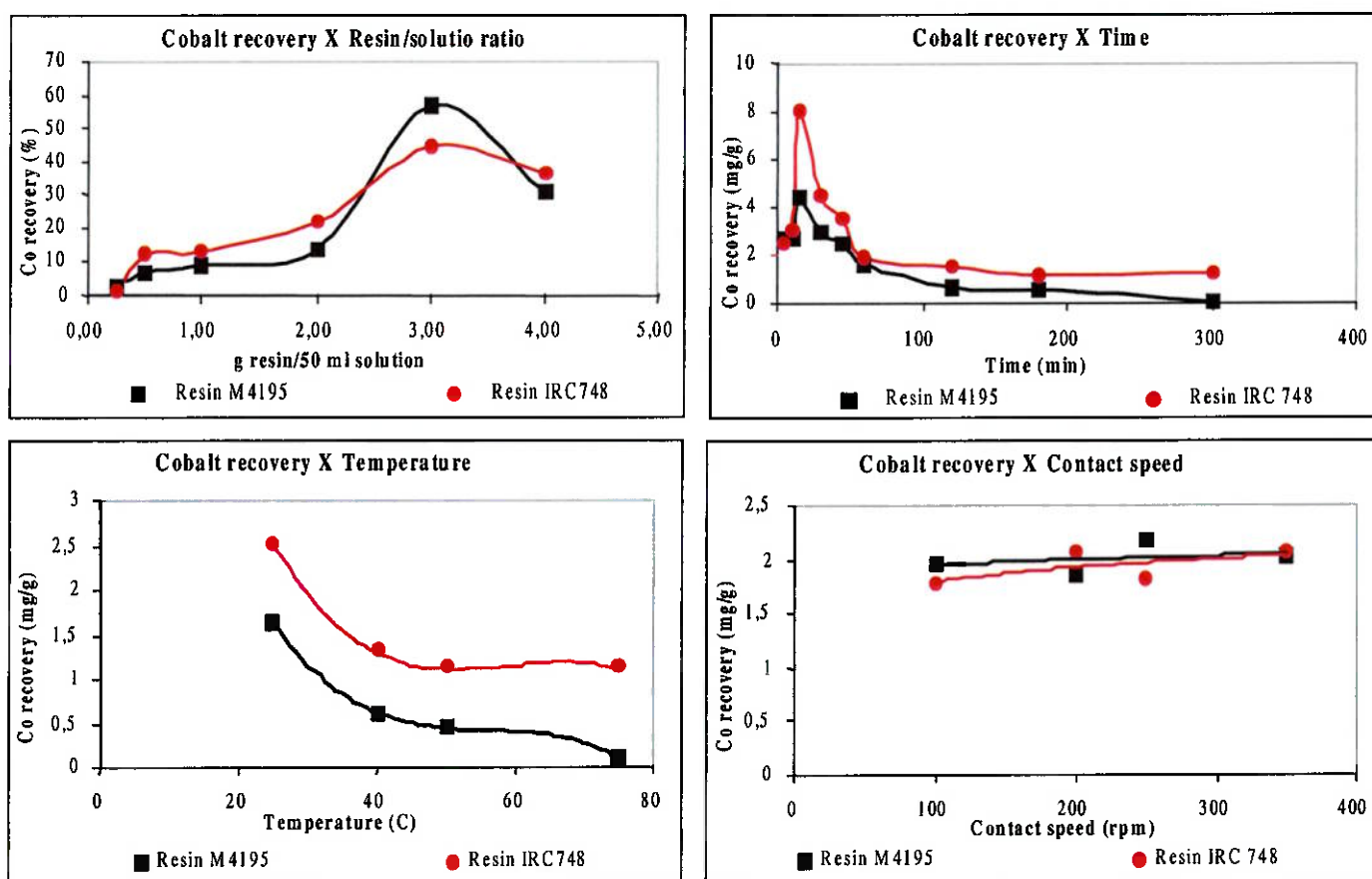


Figura 11 - Variação da adsorção de cobalto em função de alguns parâmetros

O que se observou na Figura 11 é que após uma evolução ascendente da curva de extração de cobalto nos primeiros minutos de contactação, um valor máximo foi atingido no tempo de 15 minutos, quando a partir desse ponto iniciou-se um decréscimo na quantidade de cobalto adsorvida. Este fato mostrou que a adsorção de cobalto tende a diminuir após os 15 minutos iniciais, indicando que o cobalto inicialmente adsorvido pela resina foi desorvido e deslocado pelos íons níquel em função da maior afinidade destes últimos na resina.

A Figura 12 mostra um comportamento diferenciado da extração de níquel em função do tempo. A curva de adsorção mostrou-se ascendente ao longo dos minutos iniciais de contactação, atingindo um máximo de 100 mg Ni/g resina aos 45 minutos. A partir daí, com a estabilização dos valores de recuperação de níquel, o tempo pareceu não mais exercer influência significativa. Os resultados da variação de extração de níquel em função da temperatura e velocidade de agitação mostraram-se diferentes para as duas resinas estudadas, embora sem grandes variações.

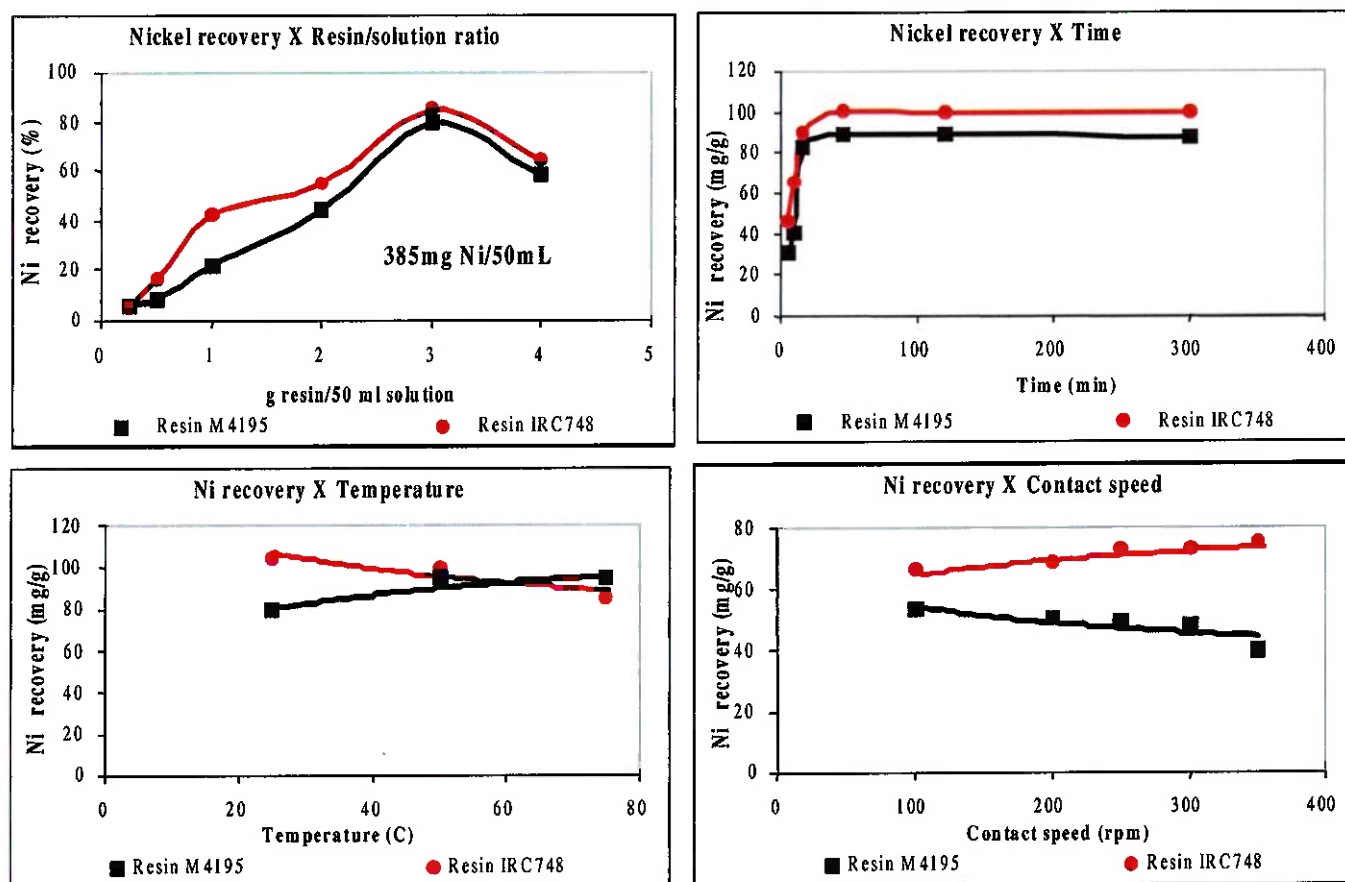


Figura 12 - Variação da adsorção de níquel em função de alguns parâmetros

O aumento da agitação favoreceu a aquisição de melhores resultados para a resina Amberlite IRC 748®, ao mesmo tempo em que foi verificada uma redução na adsorção de níquel para a resina Dowex M4195®. Outra característica observada, comparativamente, é que enquanto temperaturas mais elevadas beneficiam a extração de níquel pela resina Dowex M4195®, este efeito é inverso para a resina Amberlite IRC748®.

Essas duas resinas apresentaram um comportamento semelhante, de forma geral, na adsorção de níquel e cobalto como pode ser constatado pela análise das Figuras 11 e 12. Os grupos funcionais constituintes de cada uma delas apresentam alta seletividade para níquel e cobalto em relação aos outros metais, tais como manganês, magnésio, alumínio e cálcio, desde que sejam satisfeitas algumas condições operacionais, como controle do pH em valores acima de 3 e eliminação de algumas impurezas da solução.

As isotermas da Figura 13 mostram as concentrações de equilíbrio entre níquel na solução e níquel e cobalto adsorvido na resina.

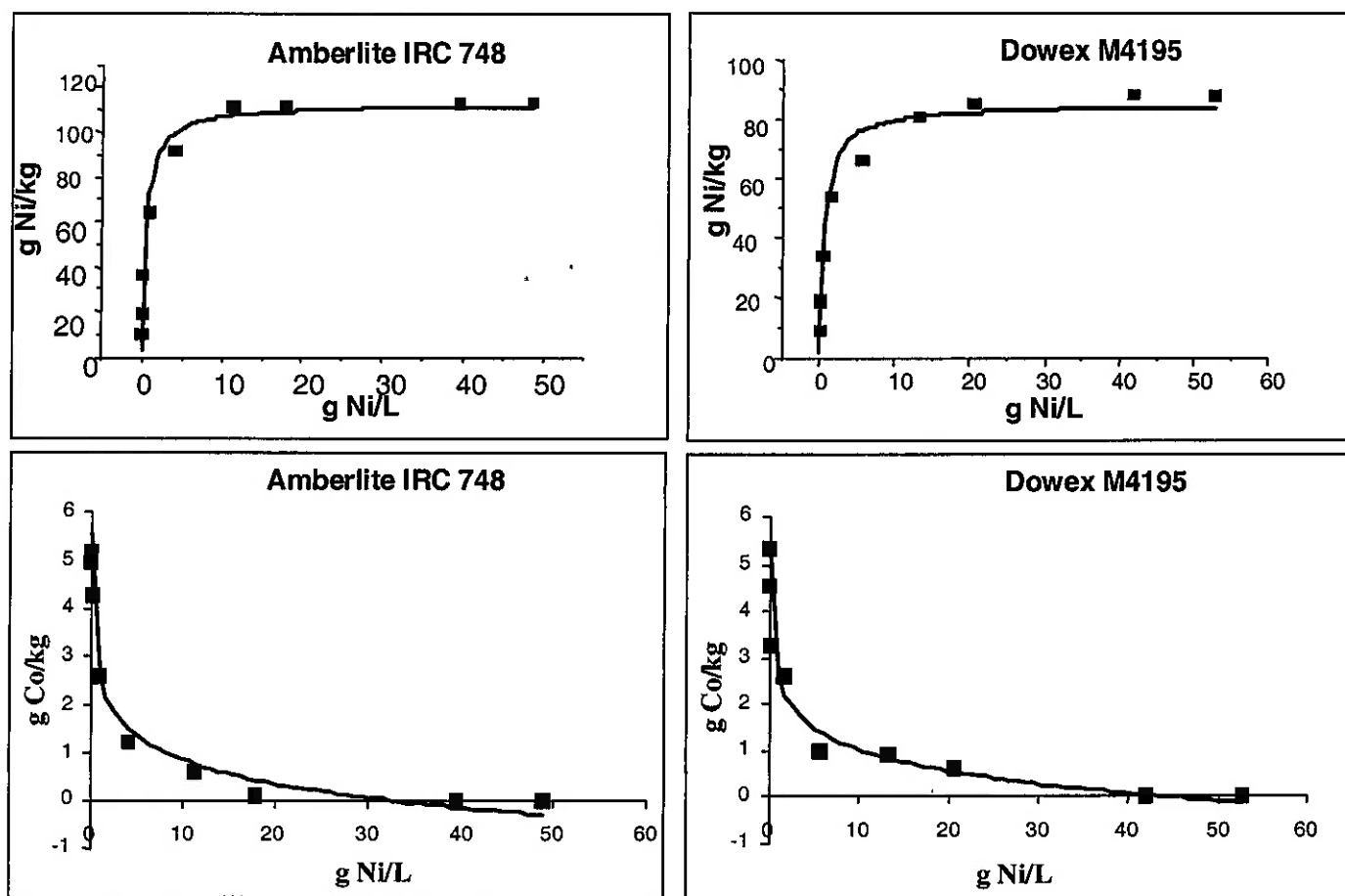


Figura 13 - Isotermas de equilíbrio para níquel e cobalto

Observa-se que para as duas resinas, a concentração de níquel adsorvido aumenta à medida que também se eleva a concentração de equilíbrio de níquel em solução. Diante das condições adotadas no procedimento desses ensaios, para a resina Dowex M4195® foi alcançado o resultado de capacidade de carregamento máximo de 85 g Ni/kg resina, enquanto que para a resina Amberlite IRC748®, este valor foi sensivelmente superior, da ordem de 112 g Ni/kg.

Um comportamento inverso pode ser analisado para a adsorção de cobalto na resina. À medida que a concentração de níquel na solução foi aumentada, ocorreu uma diminuição da capacidade de carregamento em relação ao cobalto. Esse fato pode ser justificado pela maior seletividade da resina, preferencialmente, pelo níquel, que faz com que na presença de excesso de concentração desse metal, a recuperação de cobalto seja minimizada. Um carregamento máximo de 5,3 gCo/kg de resina foi alcançado em condições de baixa concentração de níquel, da ordem de 16 mg/L Ni.

A partir dos resultados obtidos com as isotermas, foram efetuados ensaios de adsorção estagiada de níquel e cobalto. Observa-se na Figura 14, que os melhores resultados de recuperação de níquel e cobalto foram alcançados entre cinco e seis estágios de contactação. Após essas etapas é possível verificar a ausência quase completa dos metais níquel e cobalto em solução, já que foram acima de 99% adsorvidos pela resina Amberlite IRC 748. O carregamento máximo de níquel alcançado no primeiro estágio de contactação foi de 128 mg Ni/g. Este valor tende a um decréscimo à medida que novos estágios de contactação são efetuados conforme apresentado na Figura 14. O segundo estágio, por exemplo, apresentou um carregamento inferior de 82mg Ni/g. O mesmo comportamento descrito para o níquel, também foi verificado para o cobalto. O carregamento máximo de cobalto foi de 3mg Co/g e foi obtido no primeiro estágio de contactação, ao passo que menores extrações são alcançadas em etapas posteriores.

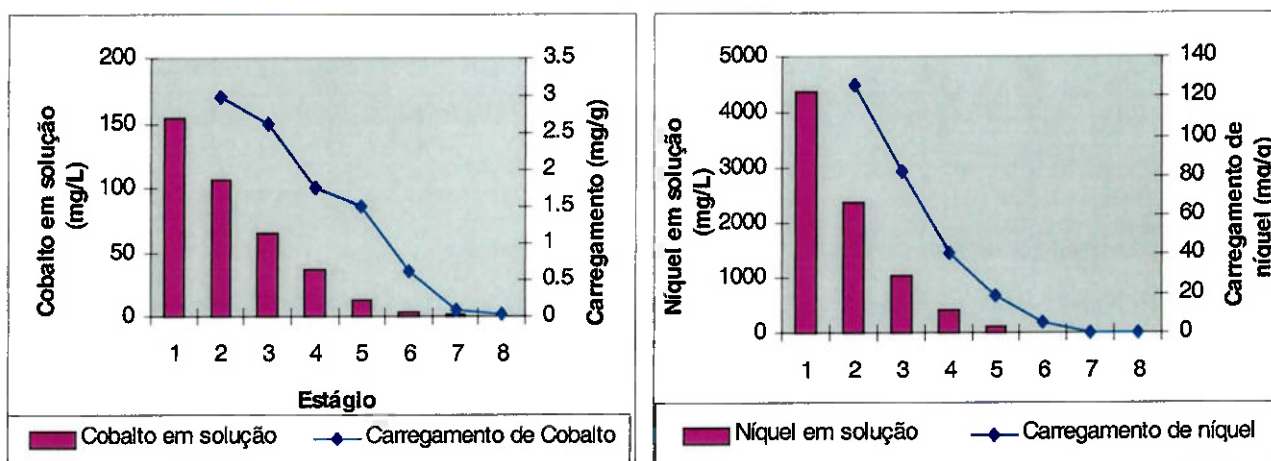


Figura 14 - Adsorção estagiada de níquel e cobalto nas resinas

4.5 Resistência à abrasão

Os ensaios de resistência à abrasão mostraram que para a resina Dowex M4195® ocorreu um maior desgaste da sua superfície física em função da maior geração de finos, conforme mostra a Figura 15. A influência do tempo de contactação, neste caso, pareceu não ter uma influência significativa. Já para a resina Amberlite IRC 748® este efeito foi comparativamente bem menos pronunciado, com uma pequena degradação da superfície da resina à medida que o tempo de contactação aumentava. A formação de finos foi quantificada pela fração passante obtida em peneira de 35# após cada ensaio em diferentes tempos.

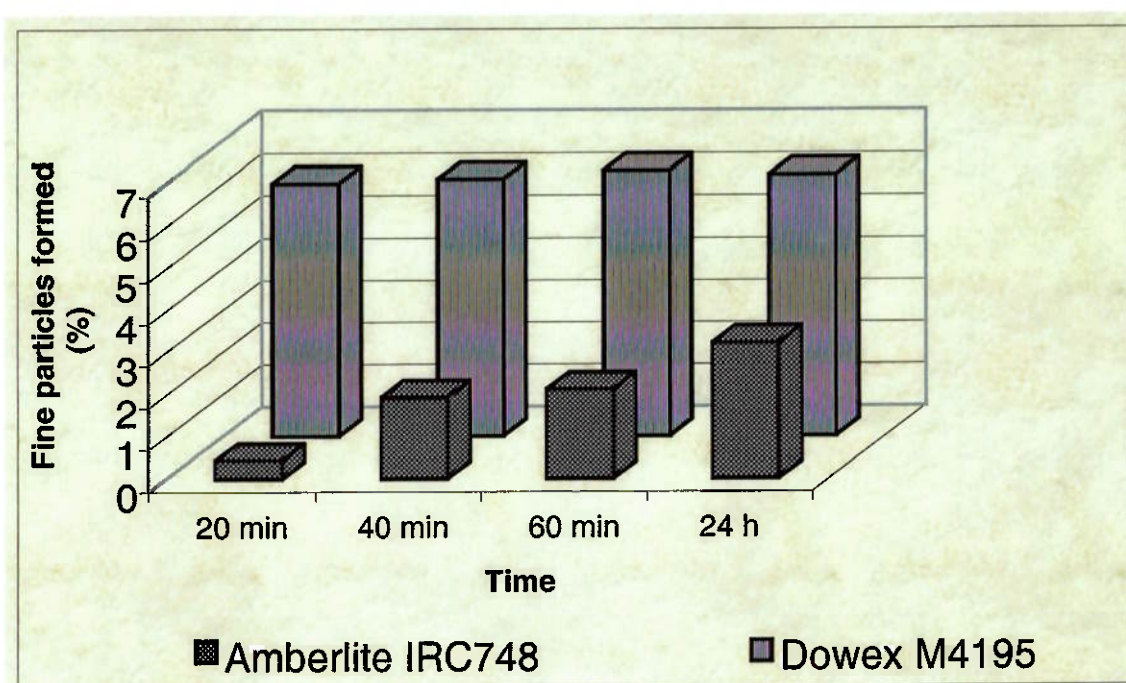


Figura 15 - Geração de finos de resina em função do tempo de contactação

4.6 Eluição da resina carregada

A última etapa deste trabalho abordou o estudo de eluição das resinas carregadas. Foram utilizadas soluções de ácido sulfúrico e ácido clorídrico em três diferentes concentrações. A Figura 16 mostra que o ácido sulfúrico foi o melhor eluente para a dessorção de níquel e cobalto em ambas as resinas. Os resultados, entretanto, foram ligeiramente superiores para a resina Amberlite IRC748® eluída com H_2SO_4 . Efeito oposto foi observado com o ácido clorídrico como eluente, já que níquel e cobalto foram mais facilmente dessorvidos da resina Dowex M4195® com o uso desse reagente. O que também pode ser observado é que quanto menor a concentração dos reagentes, maior a

quantidade de metal eluído da resina para 1,0 hora de contactação, além de uma queda significativa na percentagem de metal eluído ser verificada com a aplicação de soluções muito concentradas.

De posse da melhor condição para eluição das resinas Dowex M4195® e Amberlite IRC748®, que se trata da utilização de ácido sulfúrico na concentração de 0,5 N, foram construídas curvas cinéticas de dessorção de níquel e cobalto para as duas resinas. A Figura 6 mostra que para a resina Amberlite IRC748®, o processo de dessorção de níquel e cobalto da resina é bastante rápido com remoção da quase totalidade dos metais nos primeiros minutos de contactação. Já o comportamento da resina Dowex M4195® foi mais lento, com uma curva nitidamente ascendente nos minutos iniciais, mostrando ser essencial um tempo mínimo para o equilíbrio da dessorção.

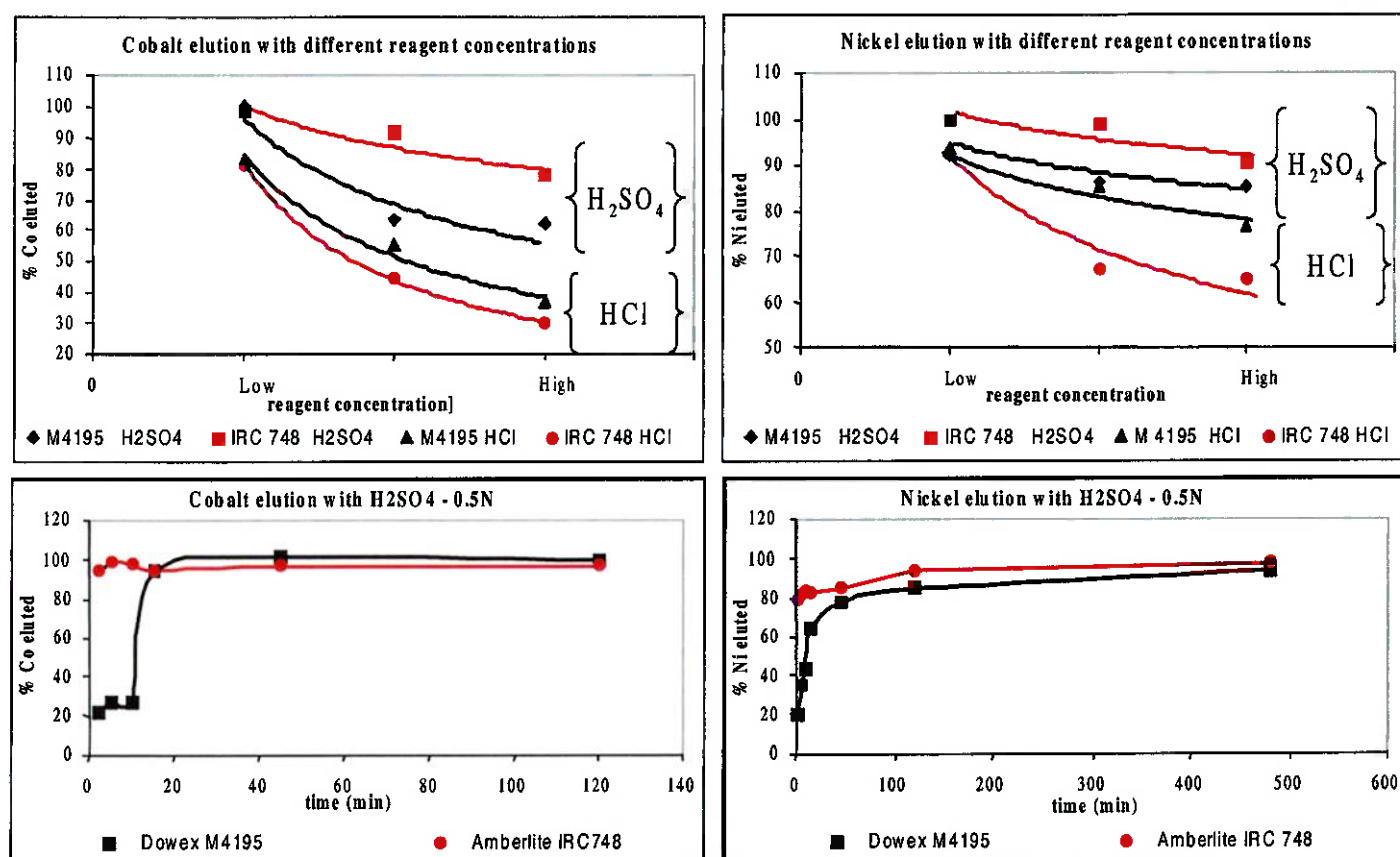


Figura 16 - Estudo da eluição das resinas Dowex M4195® e Amberlite IRC748®

4.7 Resina em polpa (RIP)

Este é um estudo em andamento na Gerência de Tecnologia da CVRD. Os resultados apresentados anteriormente referem-se a resinas comerciais que foram estudadas em escala de bancada. Trata-se, porém de um estudo dinâmico, que envolve vários estágios, empresas e pessoas e por isso algumas etapas são efetuadas simultaneamente. Sendo assim, será apresentado a seguir os resultados de um ensaio piloto de resina em polpa, utilizando a resina não comercial Clean Teq R-604.

4.7.1 Resina Clean TeQ R-604

Um estudo de resina em polpa foi efetuado com a resina Clean TeQ R-604, a qual apresentou alta seletividade para níquel e cobalto e boa capacidade de carregamento desses metais. Inicialmente foi efetuada uma etapa de neutralização em pH=4,5 e em seguida, cinco estágios de carregamento foram suficientes para a obtenção de recuperações de níquel e cobalto superiores a 99%. A Tabela 11 apresenta os resultados de recuperação de níquel e cobalto da fase líquida e da fase sólida. Pode-se observar que ao longo dos estágios de contactação, o níquel e o cobalto inicialmente precipitados na fase sólida na etapa de neutralização, foram redissolvidos, retornados à solução e adsorvidos pela resina, conforme mostra a Figura 17.

Tabela 11 - Concentração de Ni e Co nas fases após cada estágio de contactação

Estágio	Ni fase líquida (ppm)	Ni fase sólida (ppm)	Co fase líquida (ppm)	Co fase sólida (ppm)
Polpa neutralizada	335	4740	49,3	491
1	37,7	3960	9,7	476
2	161	2660	34,1	304
3	81,8	1980	19,4	206
4	36,9	1400	7,3	118
5	14,3	1240	1,5	93

Os resultados indicaram um potencial de carregamento de 27g Ni/L resina e quase 2 g Co/L resina. Ensaio preliminares de eluição informaram que a solução gerada ao final do processo tende a apresentar 50g/L Ni e 3g/L Co.

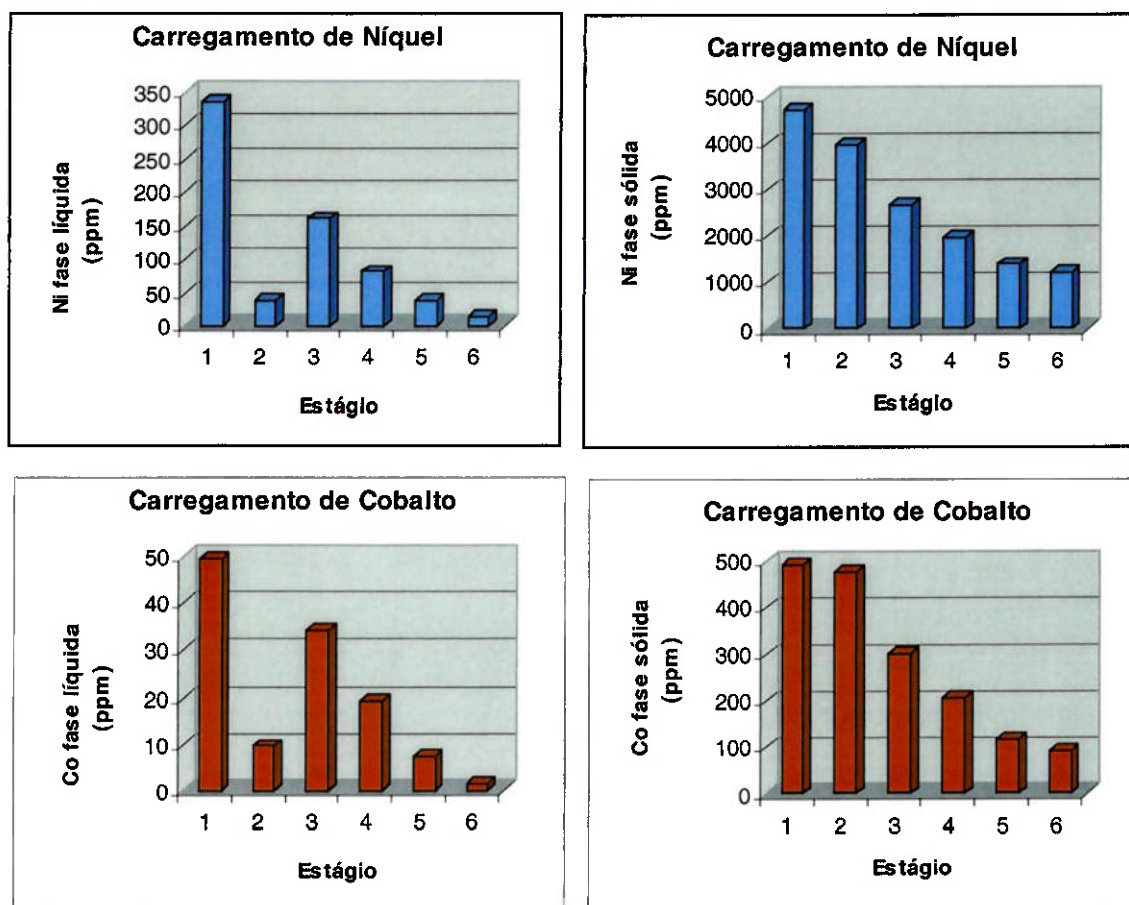


Figura 17 - Carregamento de níquel e cobalto na resina Clean TeQ R-604

4.7.2 Operação da Planta Piloto na Lakefield Oretest – Uma experiência RIP

Em novembro de 2002 iniciou-se a avaliação do minério laterítico Níquel do Vermelho em escala de planta piloto. Desde então, vem sendo abordadas duas rotas hidrometalúrgicas para extração de níquel e cobalto via HPAL, seguida de neutralização, separação sólido-líquido e recuperação de níquel e cobalto na forma metálica ou produto intermediário. Aproveitando a infra-estrutura implantada na concepção das rotas MHP e MSP no mês de janeiro de 2003, teve-se a decisão de avaliar a recuperação dos metais através de método de natureza físico química através de materiais trocadores iônicos como resinas.

A Clean Teq, uma empresa australiana com sede na cidade de Melbourne, esta desenvolvendo uma resina quelante de troca iônica, utilizando tecnologia russa, para adsorção de níquel e cobalto de polpa de lixiviação em meio sulfúrico. Diante dos resultados positivos obtidos utilizando-se essa resina para outros minérios lateríticos, três campanhas de 50 horas foram realizadas para se avaliar a viabilidade de aplicação do processo de resina em polpa na recuperação de níquel e cobalto da polpa do minério laterítico do Vermelho. Essa avaliação em escala piloto foi realizada nas instalações da Lakefield Orestest, Perth – Austrália.

O equipamento de adsorção consistiu de uma serie de dez reatores de vidro borosilicato. Cada reator continha uma cesta de aço inox onde foi colocado 100 mL de resina, como mostrado na figura 18. A vazão de polpa de alimentação foi mantida em 0,8L/h e através de um fluxo contra-corrente, a polpa foi contada à resina pela injeção de ar comprimido pelo fundo do reator.

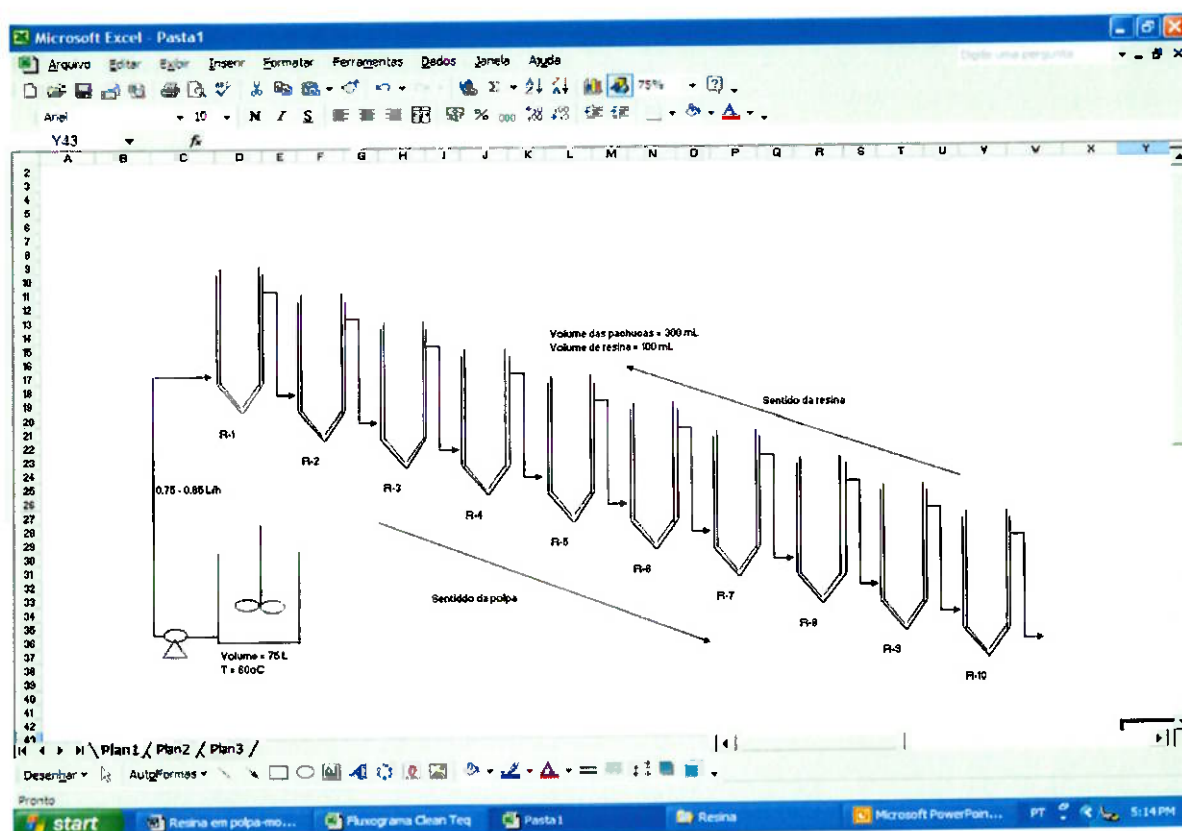


Figura 18 – Representação do circuito de adsorção

Uma amostra de 270 kg de polpa lixiviada foi destinada às campanhas RIP. Parâmetros tais como pH, Eh, granulometria máxima, viscosidade e temperatura foram controlados ao longo dos ensaios. O pH foi ajustado para 4,5, enquanto o Eh manteve-se na faixa de 250-300mV. A temperatura da polpa foi fixada em 60°C.

O equipamento de dessorção consistiu de uma coluna de vidro de 40 mm de diâmetro e 750 mm de altura. A figura 19 apresenta o esquema da montagem instrumental dos ensaios de dessorção. A resina foi dessorvida num regime de fluxo descendente de 1 volume/volume resina/ hora. O volume de resina para cada dessorção foi entre 650 e 750 mL. Este estudo objetivou, principalmente, obter uma indicação da capacidade de carregamento da resina para níquel e impurezas, obter uma estimativa da concentração da solução após eluição, avaliar a eficiência do ácido sulfúrico e clorídrico na eluição dos metais.

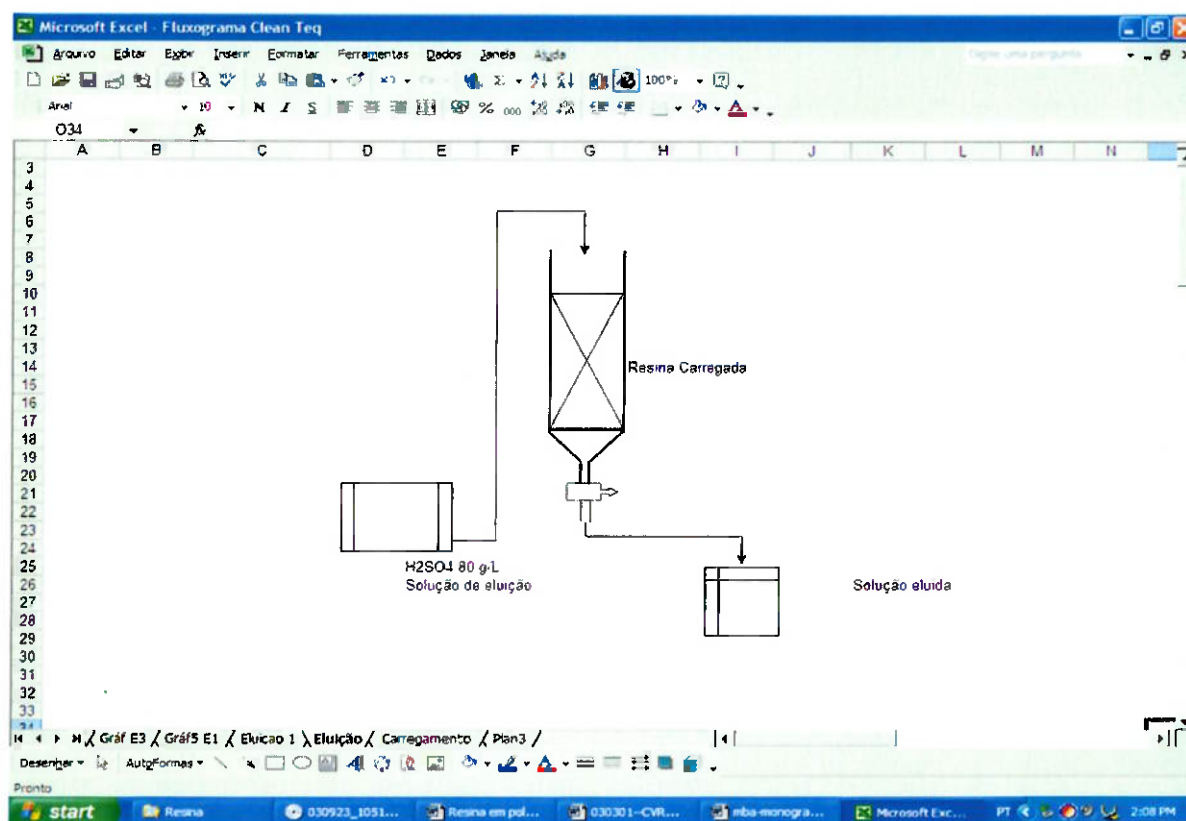


Figura 19 – Representação do circuito de dessorção

Resultados

A precipitação através do ajuste de pH é uma etapa prévia à adsorção. Esta etapa torna-se necessária para a precipitação de ferro da solução e conseqüentemente, para a redução da adsorção de ferro na resina. Nesta etapa foi utilizado carbonato de cálcio para precipitação de impurezas, visando à obtenção de uma solução mais pura com a seguinte concentração de metais: $< 5\text{ ppm Fe}^{3+}$, $< 20\text{ ppm Fe}^{2+}$, $< 10\text{ ppm Al}^{3+}$. O pH foi elevado até o valor de 4,8, ocorrendo assim um aumento da percentagem de sólidos, como ilustrado na tabela 12. Entretanto, juntamente com a precipitação de impurezas, foi verificada também a conversão de cerca de 15-20% do níquel da solução para fase sólida, como mostra as tabelas 12 e 13.

Tabela 12 – Dados sobre a polpa antes e após neutralização

Descarga da autoclave	pH	Eh	SG	Sólidos % (w/w)
Antes do ajuste de pH	3.00	272	1.479	29.4
Depois do ajuste de pH	4.78	220	1.469	36.0

Tabela 13 – Concentração de níquel e cobalto na fração sólida (mg/kg)

Amostra	Campanha #1		Campanha #2		Campanha #3	
	Níquel	Cobalto	Níquel	Cobalto	Níquel	Cobalto
Polpa antes neutralização	560	29	560	29	NA	NA
Polpa após neutralização	1,750	71	1,750	71	3,920	56
Polpa alim. circuito RIP						
Média	2,348	81	3,534	109	4,570	55
Maximo	2,960	99	4,460	133	6,800	99
Mínimo	1,840	71	2,640	82	1,740	21

Adsorção

Os dados da tabela 14 abaixo mostram que praticamente todo o níquel da fase líquida é adsorvido na resina. Para cada campanha, foi construído um perfil da remoção de cada metal da fase líquida em cada um dos reatores, como apresentado nas figuras 20 e 21. Estes resultados são bastante promissores e levam a crer que o processo RIP é capaz de recuperar praticamente todo o níquel da fase líquida.

Tabela 14 – Concentração de níquel (mg/L) na fase líquida

Amostragem		Campanha#1			Campanha #2			Campanha #3		
Alim.	Saída	Alim.	Saída	%	Alim.	Saída	%	Alim.	Saída	%
0 hrs		7,620			7,545			4,855		
4 hrs	8 hrs	7,765	3.3	>99.9	5,840	1.8	>99.9	4,840	1.7	>99.9
8 hrs	12 hrs	7,435	2.5	>99.9	6,135	2.0	>99.9	4,640	1.2	>99.9
12 hrs	16 hrs	7,605	8.7	99.9	5,795	2.8	>99.9	4,655	5.4	99.9
16 hrs	20 hrs	7,715	0.4	>99.9	5,285	1.9	>99.9	4,410	5.7	99.9
20 hrs	24 hrs	7,955	0.2	>99.9	5,465	5.7	>99.9	4,440	5.9	99.9
24 hrs	28 hrs	8,535	<0.1	>99.9	6,195	5.8	>99.9	4,470	4.6	>99.9
28 hrs	32 hrs	7,780	1.3	>99.9	6,965	5.6	>99.9	4,280	4.0	>99.9
32 hrs	36 hrs	7,975	0.9	>99.9	7,180	5.9	>99.9	4,430	3.3	>99.9
36 hrs	40 hrs	7,885	3.5	>99.9	6,810	4.4	>99.9	4,400	2.2	>99.9
40 hrs	44 hrs	7,735	2.6	>99.9	6,905	3.6	>99.9	4,715	7.0	99.9
44 hrs	48 hrs	7,540	3.0	>99.9	7,165	29.9	99.6	4,765	2.6	>99.9
48 hrs		7,485			6,775			4,895		
Média		7,772	2.4	>99.9	6,466	6.3	99.9	4,895	4.0	>99.9

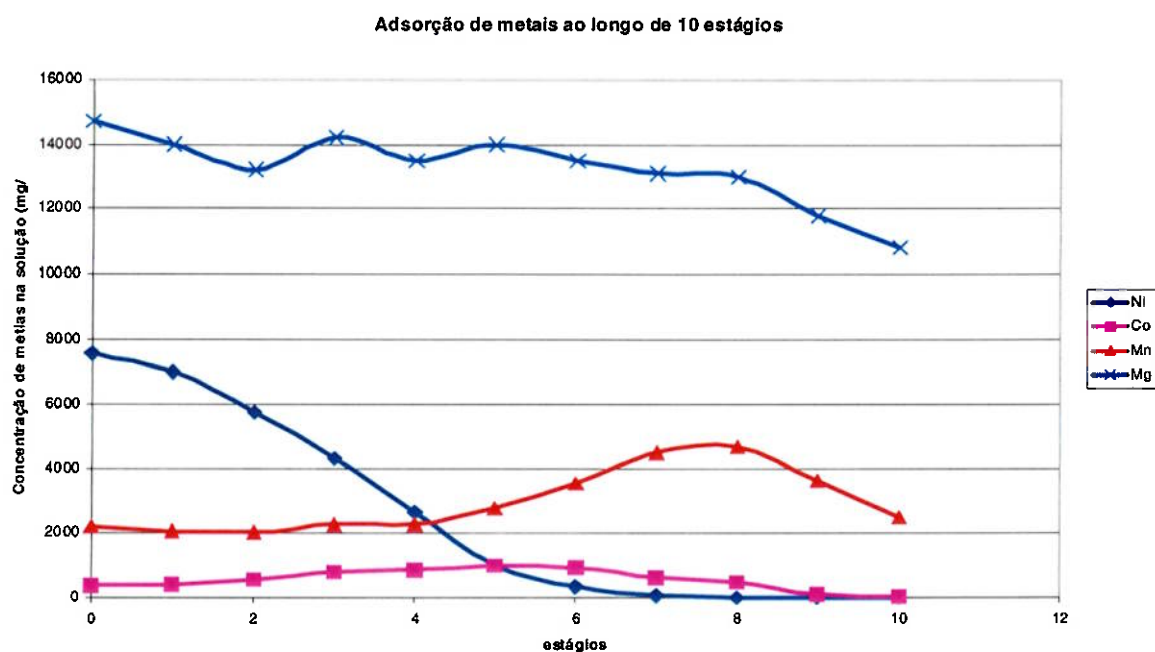


Figura 20 – Adsorção de metais ao longo de 10 estágios

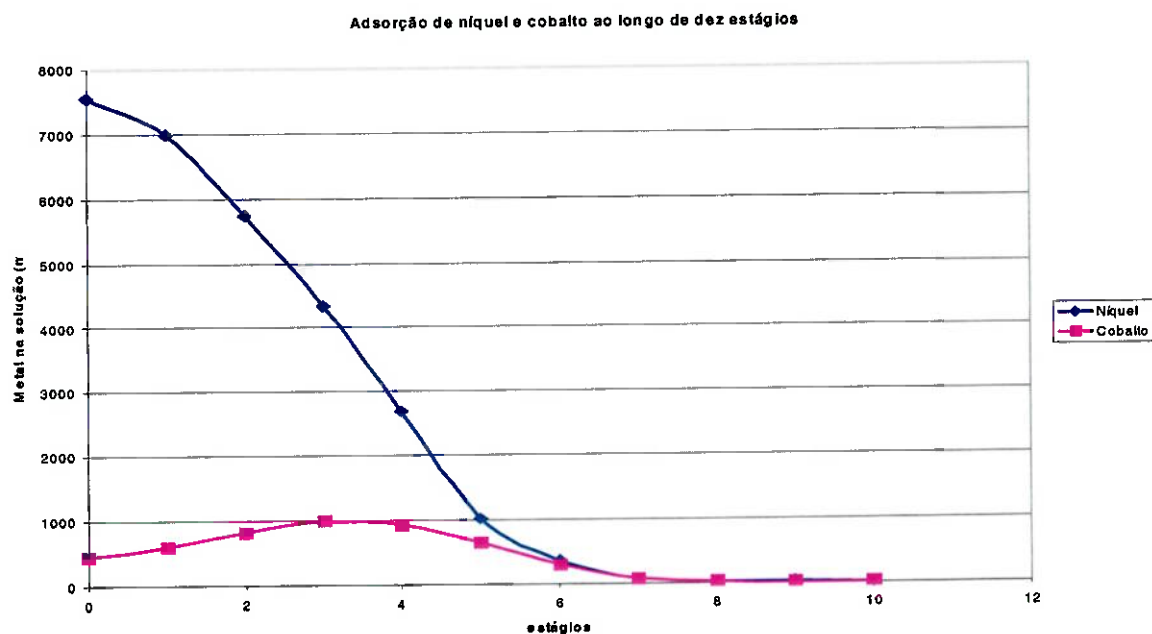


Figura 21 – Adsorção de níquel e cobalto ao longo de 10 estágios

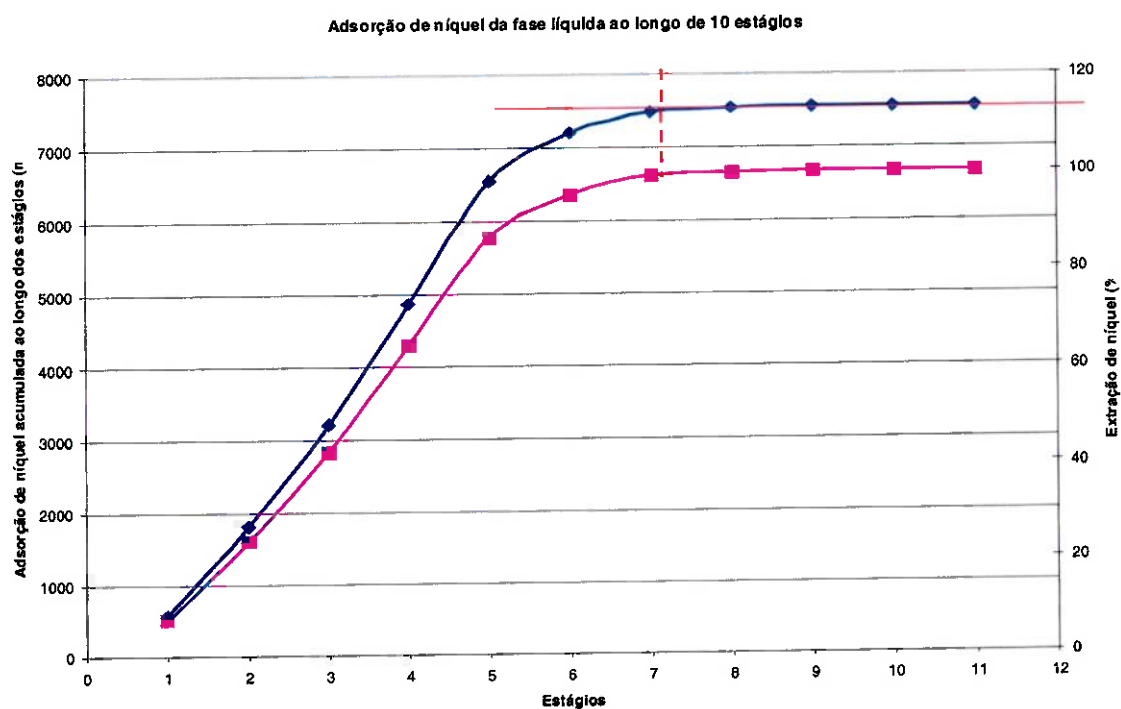


Figura 22 – Adsorção de níquel da fase líquida ao longo de 10 estágios

A adsorção de níquel da fase sólido ocorreu em menores proporções. Para que isso possa ocorrer o níquel precipitado durante o ajuste de pH deve ser redissolvido e recuperado pela resina. Uma proporção de 35-50% do níquel na fase sólida é redissolvido para ser então completamente adsorvido pela resina. A tabela 15 abaixo ilustra essas informações.

Tabela 15 – Concentração de níquel (mg/kg) na fase sólida

Amostragem		Campanha#1			Campanha #2			Campanha #3		
Alim.	Saída	Alim	Saída	%	Alim	Saída	%	Alim	Saída	%
0 hrs		1,840			2,640			3,340		
4 hrs	8 hrs	2,120	1,700	19.8	3,320	2,320	30.1	1,740	3,180	ND
8 hrs	12 hrs	2,240	1,870	16.5	3,640	2,520	30.8	4,360	3,600	17.4
12 hrs	16 hrs	2,320	1,770	23.7	3,880	2,900	25.2	5,150	4,480	13.0
16 hrs	20 hrs	2,320	1,950	16.0	4,420	2,940	33.5	5,400	4,300	20.4
20 hrs	24 hrs	2,300	2,040	11.3	4,460	3,400	23.8	6,100	4,200	31.1
24 hrs	28 hrs	2,380	1,700	28.6	3,860	3,320	14.0	5,550	5,000	9.9
28 hrs	32 hrs	2,300	1,960	14.8	3,420	3,080	9.9	6,800	4,880	28.2
32 hrs	36 hrs	2,220	2,060	7.2	3,260	2,760	15.3	5,150	3,780	26.6
36 hrs	40 hrs	2,260	2,080	8.0	3,080	2,820	8.4	4,380	3,080	29.7
40 hrs	44 hrs	2,540	1,940	23.6	3,140	2,720	13.4	3,740	2,800	25.1
44 hrs	48 hrs	2,720	2,060	24.3	2,880	2,620	9.0	3,860	3,060	20.7
48 hrs		2,960			3,940			3,840		
Média		2,348	1,921	17.6	3,534	2,855	19.2	4,570	3,851	15.7

Para cada campanha, foi construído um perfil da remoção de cada metal da fase sólida em cada um dos reatores, como apresentado na figura 23.

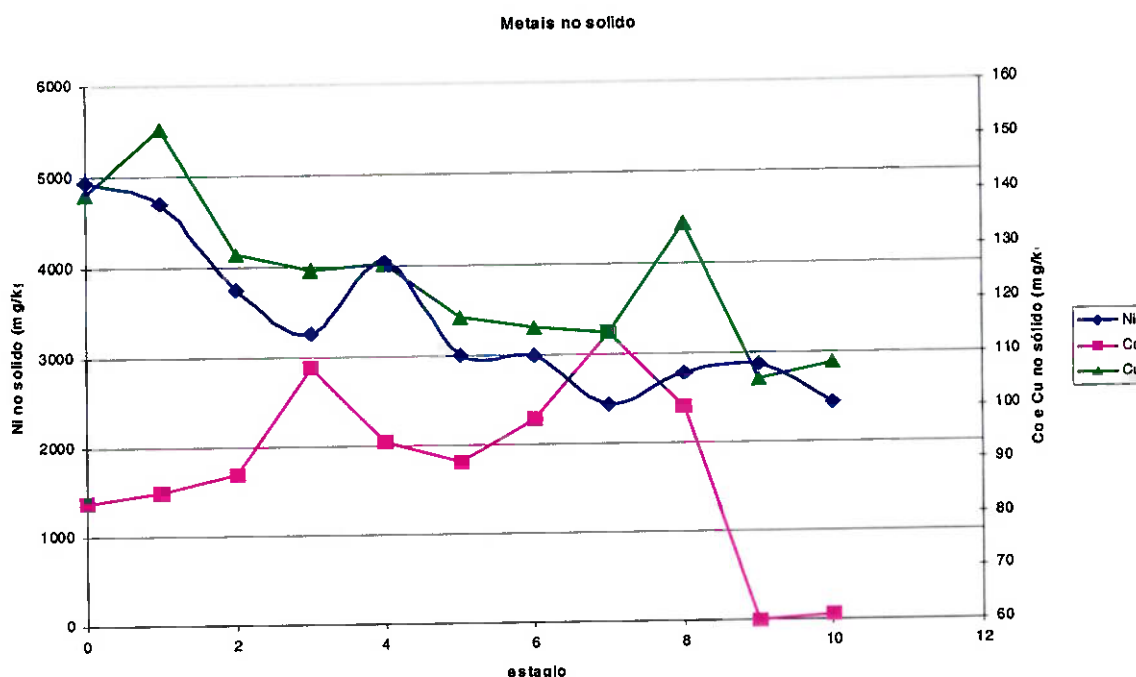


Figura 23 – Adsorção de metais da fase sólida

Os dados dão uma forte indicação de que pelo menos uma parte do níquel precipitado durante o ajuste de pH foi redissolvido. Desde que a concentração de níquel na solução de saída é praticamente nula, conclui-se que o níquel redissolvido foi adsorvido pela resina.

A recuperação global de níquel tanto da fase líquida, quanto da fase sólida foi de cerca de 87%-92%. Em outras palavras, a co-precipitação de níquel e cobalto não poderá ser excessivamente alta, para isso alguns procedimentos devem ser adotados para prevenir essas perdas.

Dessorção

A dessorção em batelada forneceu dados que permitiram calcular a capacidade de carregamento da resina para os metais de interesse e para as impurezas.

Quanto maior a capacidade de carregamento da resina, maior a chance de se produzir uma solução com alta concentração de níquel.

O cálculo da capacidade de carregamento da resina foi realizado de duas formas:

- Ao final de cada campanha de adsorção, uma pequena amostra de resina foi coletada de cada reator e analisada para determinação da concentração dos metais carregados. Os dados obtidos pela análise da resina do primeiro reator fornecem uma idéia preliminar do carregamento que pode ser alcançado. Estes valores variaram na faixa de 32,5 a 38,2 g de Ni por L de resina.
- A massa total de níquel e cobalto eluída da resina foi dividida pelo volume de resina em cada batelada de ensaios de eluição.

A tabela 16 apresenta as informações citadas acima. Os resultados indicam que a capacidade de carregamento otimizada de níquel pode exceder o valor de 40g Ni/L resina, produzindo uma solução com concentração acima de 60g/L.

Tabela 16 – Capacidade de carregamento de níquel

Amostra dessorvida	Volume resina (mL)	Volume dessorvido (mL)	Massa de níquel (g)	Capacidade de carregamento de Ni (g/L)
1.1	690	2,590	30.8	44.7
1.2	750	2,378	29.3	39.1
2.1	750	1,980	34.1	45.5
2.2	750	1,780	28.7	38.3
2.3	750	1,550	30.7	41.0
2.4	750	1,660	31.5	42.1
2.5	750	1,290	32.7	43.6
3.1	730	1,450	24.9	34.1
3.2	750	1,550	27.4	36.5
3.3	770	1,850	28.3	36.8

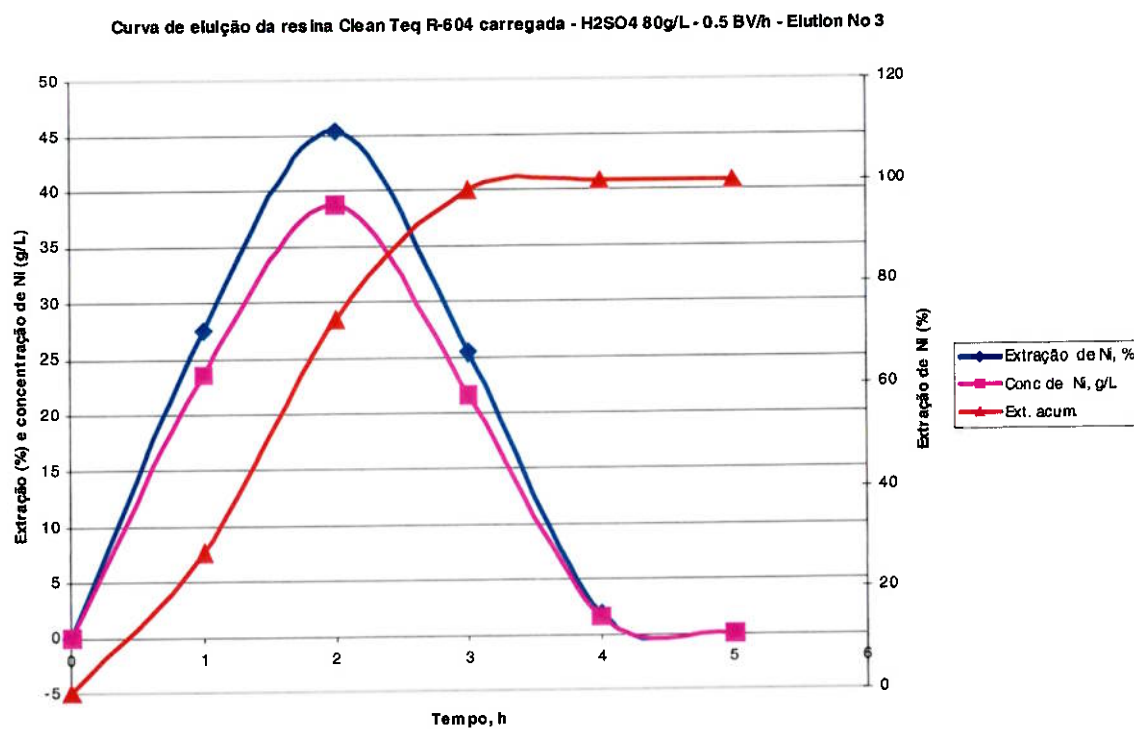


Figura 24 – Curva de eluição e extração de níquel

4.8 Análise econômica da rota de processo

A figura 25 apresenta a proposta de fluxograma de processo adotando a opção de resina em polpa para recuperação de níquel. Dada a simplificação da rota de processo com a adoção dessa alternativa, podem-se definir algumas vantagens:

- ✓ A não utilização de amônia, oxigênio e gás sulfídrico
- ✓ Menor consumo de agente neutralizante
- ✓ Eliminação da etapa onerosa de decantação em contra corrente.

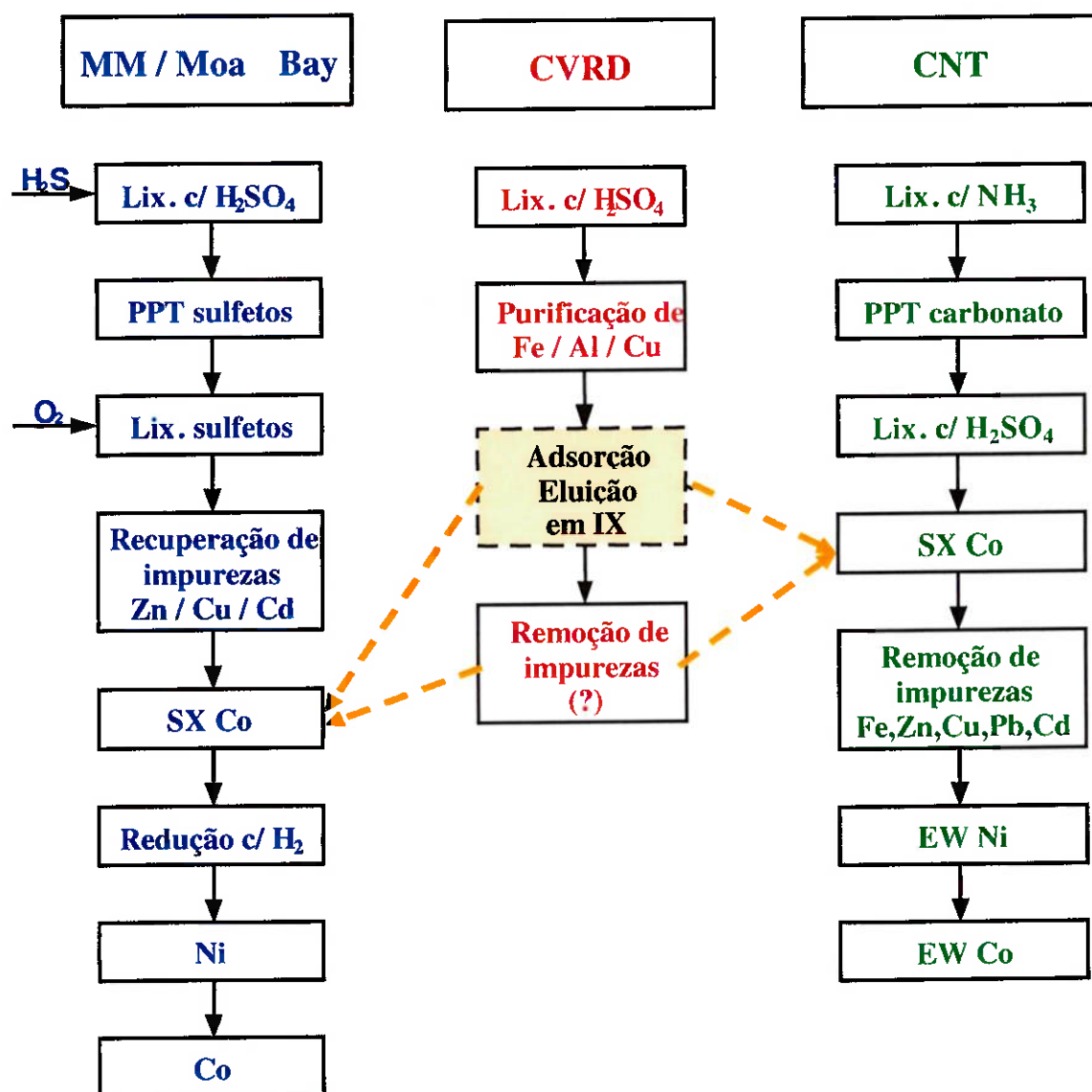


Figura 25 - Várias opções de rotas para minérios lateríticos

A eliminação de uma série de operações unitárias, conciliada a substituição de outras pelo processo RIP, sugere a possibilidade de redução de 5 – 10% do custo de capital e de 5 – 7 % do custo de operação - Base: Projeto em fase de estudo de pré-viabilidade localizado em Cuba. A tabela 17 apresenta informações comparativas entre as diversas rotas possíveis, definidas a partir de dados piloto. A análise da tabela confirma a queda de ambos os custos, caso seja agregada a etapa RIP.

Tabela 17 – Custo de capital e operacional para as etapas de separação e refino de níquel

Rota	Capital (US\$ x 10 ⁶)	Operacional (US\$/a x 10 ⁶)
MHP – DSX2 – EW	887	154,1
MHP – DSX2 – HR	951	148,6
RIP – DSX2 - EW	828	118,5
RIP – DSX2 - HR	893	112,4
CCD – DSX1 – EW	902	154,0
CCD – DSX1 – HR	967	156,1
RIP – DSX1 - EW	853	136,0
RIP – DSX1 - HR	913	137,9

4.9 Análise crítica da rota de processo

O estudo de resina de troca iônica abordado acima tem como objetivo selecionar uma rota de processo para purificar e concentrar um licor de sulfato de níquel e cobalto obtido da lixiviação sulfúrica sob pressão, e oferecer menores custos operacionais do que as etapas de precipitação iônica via hidróxido ou sulfetos.

Para que os metais de interesse, Ni e Co, sejam adsorvidos na resina torna-se necessário o contacto resina/licor que pode ser feito de duas formas:

- Resina em polpa → contactação da polpa lixiviada e neutralizada em tanques de agitação;
- Resina em coluna → contactação do licor rico purificado.

As vantagens e desvantagens das duas alternativas estão mostradas na Tabela 18 a seguir.

Tabela 18 - Vantagens e desvantagens da adsorção em tanques e colunas

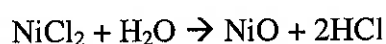
	Resina em polpa	Resina em coluna
Vantagens	<ul style="list-style-type: none">- Menor investimento;- Não precisa de separação sólido/líquido;- Maior recuperação de metais solúveis;- Não existe recirculação de precipitados da etapa de purificação;- Menor consumo de água;- Etapa de purificação é menos crítica.	<ul style="list-style-type: none">- Menor consumo específico de resina;- Menor custo operacional.
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none">- Maior consumo de resina, por abrasão;- Maior custo operacional.	<ul style="list-style-type: none">- Maior investimento em espessadores de decantação em contra-corrente;- Menor recuperação de metais solúveis;- Exige recirculação de precipitados;- Maior consumo de água;- Etapa de purificação é crítica.

Como pode ser observado na comparação das duas alternativas mostradas na Tabela 18, a aplicação de resina em polpa oferece vantagens de menor investimento e maior recuperação dos metais em solução, entretanto apresenta uma estimativa de maior custo operacional. A adoção da técnica de resina em coluna tem maior investimento em equipamentos de separação sólido/líquido, mas apresenta menor consumo específico de resina de troca iônica. O item de maior impacto na aplicação da resina de troca iônica, sem dúvida, será o seu consumo devido ao desgaste do reagente por abrasão. Este produto apresenta custo da ordem de US\$ 10,00/L e a definição de uma rota de processo que contemple a redução do seu consumo é importante para viabilizar esta tecnologia.

A eluição da resina poderá ser feita utilizando ácido sulfúrico ou clorídrico dependendo do fluxograma a ser adotado na obtenção dos produtos que se desejam produzir. As duas opções de eluição da resina carregada estão apresentadas nas Figuras 26 e 27 a seguir.

A opção de eluição com ácido clorídrico apresenta-se neste momento como mais interessante pela possibilidade de regeneração do reagente, com forte impacto no custo operacional. É estimada uma regeneração de 92 – 98% do ácido clorídrico utilizado na eluição da resina carregada. O processo de regeneração de ácido clorídrico conhecido como piro-hidrólise é convencional e utilizado na siderurgia recuperando ácido a partir de licor de decapagem . No Brasil é utilizado na Usiminas, Cosipa e Companhia Siderúrgica Nacional – CSN. A etapa pode ser feita segundo duas rotas de processo: ustulação por spray e ustulação por leito fluidizado. Estas tecnologias são comercializadas pela Keramchemie e Andritz/Ruthner.

O licor eluído da resina carregada tem concentração de 50 - 60 g/L de Ni, na forma de cloreto, e poderá ser alimentado em um sistema de piro-hidrólise para regeneração de ácido clorídrico e produção de óxido de níquel, segundo a reação química a seguir.



O óxido de níquel pode ser diretamente comercializado como matéria-prima para a produção de aço inoxidável. O valor de venda é da ordem de 85 - 90 % do preço LME em Ni contido. Se a opção for efetuar a eluição da resina carregada com ácido sulfúrico, o mais indicado é produzir níquel metálico eletrolítico, como mostra na Figura 27.

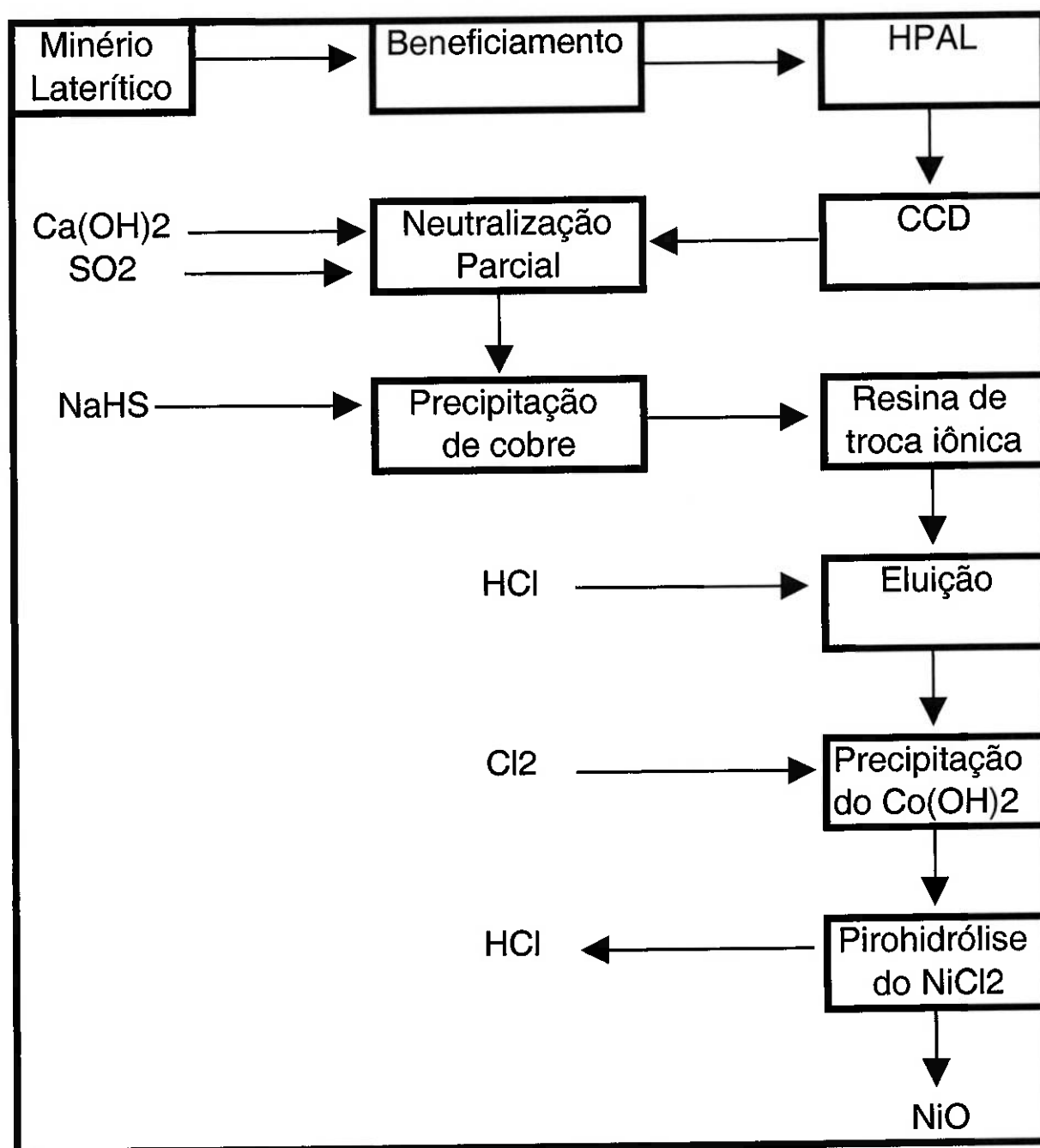


Figura 26 - Opção 1 de fluxograma de processo adotando operação de troca iônica - Eluição com ácido clorídrico e piro-hidrólise do cloreto de níquel

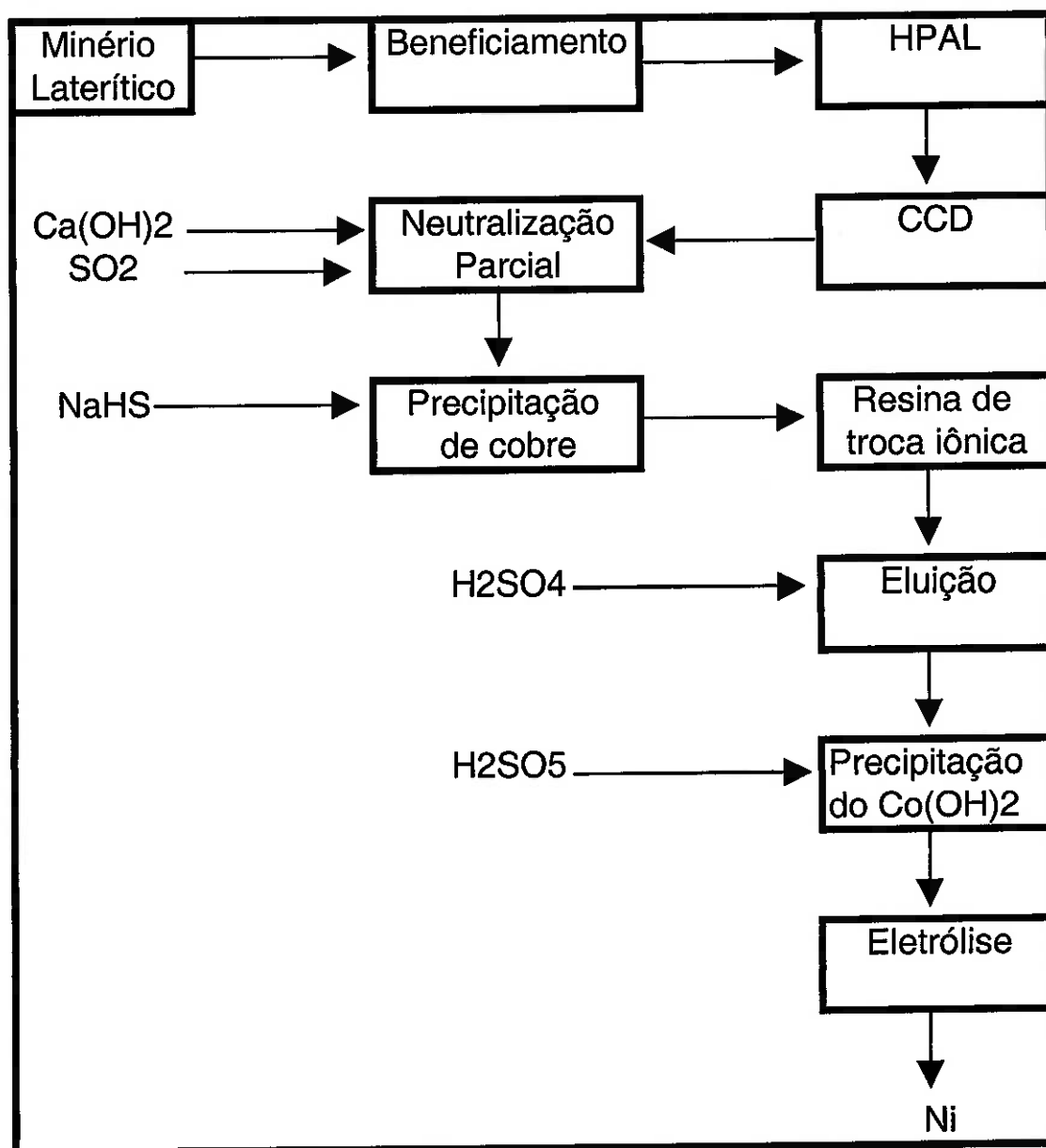


Figura 27 Opção 2 de fluxograma de processo adotando operação de troca iônica - Eluição com ácido sulfúrico e eletrólise para a produção de níquel metálico

5 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos até o momento, pode-se concluir que a utilização do processo de adsorção em resina de troca iônica, pode oferecer:

- Remoção altamente efetiva do níquel e cobalto da fase líquida da polpa de alimentação com concentração residual abaixo de 10 e 5 mg/L, respectivamente;
- Excelente carregamento da resina – parâmetro crítico na aquisição de licor puro de alta concentração e qualidade;
- Rápida e completa dessorção de níquel e cobalto usando H_2SO_4 e HCl ;
- Solução após eluição com alta concentração de níquel;
- Baixa concentração de impurezas, tanto na resina como na solução eluída;

Esses resultados confirmam o potencial da tecnologia RIP na recuperação de níquel e cobalto de minérios lateríticos. Essa nova concepção envolve a substituição do circuito CCD pelo processo RIP. Nesta nova opção, a polpa resultante da lixiviação ácida deve ser convertida em solução de alto teor e pureza de níquel, de forma que:

- As etapas subsequentes do processo deverão ser bastante simplificadas;
- A necessidade de complicados circuitos de recirculação para ajuste da concentração de ferro no overflow do CCD deverão ser eliminadas;
- A recuperação global do processo deve se igualar ou até mesmo exceder as recuperações alcançadas em processos convencionais otimizados baseados em circuito CCD;
- Custo de capital deve ser significativamente reduzido;
- Custo operacional também deve ser menor.
- Processo mais simples com menor número de operações unitárias

Estes resultados nos incentivam a operar em futuro próximo uma planta piloto para demonstração da viabilidade técnica do processo.

6 REFERÊNCIAS

1. Coetzee, J.W., Rejaldien, M.Z., 2001. Technical note – The recovery of base metals by ion exchange resin. *Minerals Engineering*, 14 (4): 433-437, 2001
2. Dickson, P., 2000. The discovery of nickel from PAL discharge liquors. ALTA 2000 Nickel/Cobalt – 6. Technical Proceedings. Perth, Australia, May 15-18, 2000.
3. Diniz, C.V., 2000. Remoção de metais pesados de solução de cloreto de manganês através de resina de troca iônica, Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2000. 140p. (D.Sc Thesis, Department of Metallurgical and Material Engineering)
4. Griffin, A., Becker, G. 2000. Bulong nickel operations post commissioning. ALTA 2000 Nickel/Cobalt – 6. Technical Proceedings. Perth, Australia, May 15-18, 2000.
5. Grinstead, R. R., 1984a. Selective absorption of copper, nickel, cobalt and other transition metal ions from sulfuric acid solutions with the chelating ion exchange resin XFS 4195. *Hydrometallurgy*, 12 : 387-400.
6. Grinstead, R.R., 1984b. New Developments in the chemistry of XRF 4195 and XFS 43084 chelating ion exchange resins. *Ion Exchange Technology*. D. Naden and M. Streat, eds., Ellis Horwood Limited, London, pp. 509-518.
7. Grinstead, R.R., Copper-selective ion-exchange resin with improved iron rejection. *Journal of Metals*, March, 13-16, 1979
8. Izatt, S.R., Bruening, R.L., Izatt, N.E., Dale, J.B., Cilliers, P.J., Winning, D., Moore, J., Watts, M., 2000. Extraction and Recovery of cobalt and copper from various hydrometallurgical feed streams using molecular recognition technology (MRT) and bismuth control at the Port Kembla Refinery using MRT. In: *Alta Copper 2000*, Glenelg, Adelaide, South Australia, October 2-3, 2000.
9. Jansen, M., Taylor, A., 2001. Jervois Mining: young Ni/Co Laterite prefeasibility study testwork review. *Proceedings ALTA 2001. Nickel/Cobalt- 7*. Perth, Australia, 2001
10. Jeffers, T. H., 1985. Separation and recovery of cobalt from copper leach solutions. *Journal of Metals*, January, 1985.
11. Jones, D., 2000. Vermelho Nickel Laterite Ore – 20L Bench Test Program – Final Report, Cominco Engineering Services Ltd. October, 2000

12. Jones, D., Moore, R., 2001. The application of the CESL nickel process to laterites. Proceedings ALTA 2001. Nickel/Cobalt- 7. Perth, Australia, 2001
13. Lehto, J., Harjula, R., 1995. Experimentation in ion exchange studies – the problem of getting reliable and comparable results. *Reactive and Functional Polymers*. 27: 121-146
14. Lehto, J., Harjula, R., Leinonen, H., Paajanen, A., Laurila, T., Mononen, K., Saarinen L., 1996. Advanced separation of harmful metals from industrial waste effluents by ion exchange. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 208, n 2, 435-443, 1996
15. Lukey, G.C., Van Deventer, J.S.J, Chowdhury, R.L, Shallcross, D.C., Huntington, S.T., Morton, C.J., 2000. The speciation of gold and copper cyanide complexes on ion-exchange resins containing different functional groups. *Reactive & Functional Polymers*. 44: 121-143, 2000.
16. Mayze, R. 1999. An engineering comparison of the three treatment flowsheets in WA nickel laterite projects. Proceedings ALTA 1999 – Nickel/Cobalt Pressure Leaching & Hydrometallurgy Forum. Perth, Australia, 1999.
17. Nagib, S., Inoue, K., Yamaguchi, T., Tamaru, T., 1999. Recovery of Ni from a large excess of Al generated from spent hydrodesulfurization catalyst using picolylamine type chelating resin and complexane types of chemically modified chitosan. *Hydrometallurgy*, 51: 73-85
18. O'Shea J. & Associates, 2000. Nickel Australasia – Information and analysis on Nickel and Cobalt in Asia, Australia and the Western Pacific. Issue 54, 6 september 2000.
19. O'Shea J. & Associates, 2000. Nickel Australasia – Information and analysis on Nickel and Cobalt in Asia, Australia and the Western Pacific. Issue 67, 21 march 2001.
20. Ribeiro, E., Albuquerque, M.A.C., Costa, R.S., Cordeiro, R.A.C., Torres, V.M., 2001. CVRD's nickel laterite project – PAL Process Investigation. Companhia Vale do Rio Doce - Mineral Development Center – Brazil, 2001
21. Rosato, L., Harris, G. B., Stanley, R.W., 1984. Separation of nickel from cobalt in sulphate medium by ion exchange. *Hydrometallurgy*, 13: 33-44.
22. Sengupta, A. K., Zhu, Y., Hauze, D., 1991. Metal(II) ion binding onto chelating exchange with nitrogen donor atoms: some new observations and related implications. *Environmental Science Technology*, 25 (3) : 481-488, 1991

23. Taylor, A., Jansen, M. L., 2000. Future Trends in PAL plant design for Ni/Co Laterites. ALTA 2000 Nickel/Cobalt – 6. Technical Proceedings. Perth, Australia, May 15-18, 2000.
24. Torres, V.M., 2000. Projeto Níquel do vermelho – Acompanhamento dos ensaios de lixiviação na CESL. Relatório executivo – GADEK – Gerência de Desenvolvimento Tecnológico CVRD.
25. Villegas, E. A., 2000. La aplicación de técnicas hidrometalúrgicas para el tratamiento de efluentes industriales que contienen metales pesados.
26. Zhou, T., Pesic, B., 1997. A pyridine-based chelating solvent extraction system for selective extraction of nickel and cobalt. Hydrometallurgy. 46: 37-53, 1997
27. Zontov, N., 2001. Potencial benefits of resin-in-pulp for PAL plants. Proceedings ALTA 2001. Nickel/Cobalt- 7. Perth, Australia, 2001