

REDUÇÃO QUÍMICA DE Fe(III) EM RESÍDUO DE MINERAÇÃO DE NÍQUEL PARA RECUPERAÇÃO DE METAIS UTILIZANDO RESINAS DE TROCA IÔNICA

e-mail: amilton.junior@usp.br

tel.: +55 (11) 96585-4397

Autores: Amilton Barbosa Botelho Junior; Mónica M. Jimenez; Denise Croce Romano Espinosa; Jorge Alberto Soares Tenório. Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo (USP).

RESUMO

Para recuperar metais de rejeito de mineração de níquel, o ferro torna-se um problema uma vez de que o mesmo precipita facilmente devido à alta concentração, o que prejudica a eficiência da resina, além de que as resinas utilizadas acabam adsorvendo o ferro em sua forma mais oxidada. O presente trabalho teve por objetivo a redução do Fe^{+3} , encontrado na solução, para Fe^{+2} , solúvel no meio, onde realizou-se um estudo comparativo no processo de redução entre os agentes redutores Ditionito de sódio (DS) e Metabissulfito de sódio (MS) com concentração de 0,5M; a concentração de Fe(III) foi de 18713,5ppm. As variáveis estudadas foram pH (0,5 a 2), potencial do meio (inicial – 700mV – 600, 500, 450 e 400mV) e tempo de reação (0 – 120min). A análise foi feita utilizando Espectrofotômetro UV/vis, sendo que para determinação do Fe^{+3} utilizou-se o ácido 5-sulfosalicílico (SSA) 10% m/v em 500nm, e para Fe_{total} utilizou-se amônia 25% v/v em 425nm.

Palavras-chave: níquel, mineração, processo de educação, hidrometalurgia, resíduo.

INTRODUÇÃO

O níquel é um importante metal no mundo moderno, sendo utilizado em ligas metálicas de aço inoxidável, ligas à base de níquel, galvanoplastia, entre outros. As reservas de níquel podem ser encontradas de forma sulfetada ou laterítica. Apesar de, historicamente, a maior parte da mineração de níquel ser provenientes de reservas sulfetadas, a maior parte das reservas são lateríticas (60% são lateríticas e 40% são sulfetadas); isto se deve pela

complexidade do processo de mineração a partir de reservas lateríticas. Em contrapartida, há um aumento significativo na mineração de níquel de reservas lateríticas, uma vez que as reservas sulfetadas estão ficando escassas ou estão tecnicamente inviáveis de serem utilizadas [1]–[3].

Entre os métodos utilizados para extrair o níquel destas reservas está a lixiviação, onde há grande consumo de ácido sulfúrico para a extração de níquel e, de forma conjunta, cobalto [4]. Este processo gera grande quantidade de rejeitos, este chamado de liquor, que ficam armazenados em barragens, onde há perda de metais que não foram extraídos [5].

Uma das técnicas hidrometalúrgicas possíveis para a extração destes metais a partir do liquor é a troca iônica, que consiste na troca entre íons entre duas fases. Um íon ligado à resina polimérica entra em contato com íons contido em uma solução: o íon M^+ , na solução, faz a troca com o cátion contido na resina A^+B^- , fazendo com que a resina fique com M^+B^- e a solução com A^+ [6].

Entre os metais encontrados neste liquor, o ferro torna-se um grande problema uma vez que o mesmo precipita em pH 2, como apresentado no Diagrama de Pourbaix da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, elaborado utilizando o software HydraMedusa, além do fato de que o ferro nesta oxidação envenena a resina de troca iônica em altas concentrações. Este diagrama apresenta o cátion Fe^{+3} e o ânion SO_4^{-2} , por conta do ácido sulfúrico utilizado para a extração do minério. O liquor apresenta potencial inicial de 700mV.

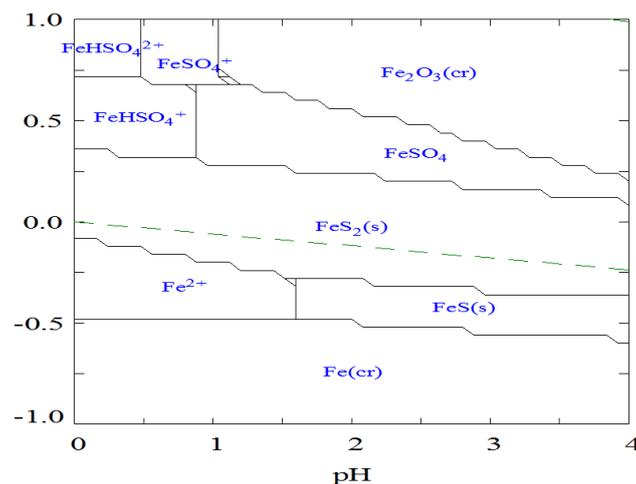


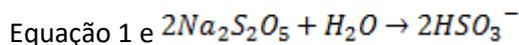
Figura 1. Diagrama de Pourbaix à 25°C elaborado utilizando o software livre HydraMedusa (potencial vs pH) – $[Fe] = 334,2mM$

Uma possível solução para este problema seria a redução química do Fe(III) para Fe(II) utilizando um agente redutor. Como se pode observar na *Figura 1*, como o liquor apresenta potencial por volta de 700Mv, diminuir o pH do meio não resolveria o problema, pois o Fe(III) ainda estaria presente no meio e afetaria o rendimento da resina.

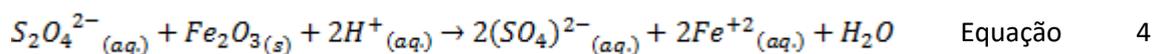
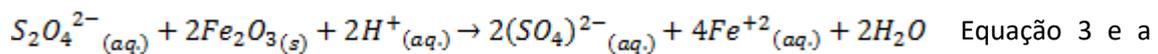
Entre os agentes redutores disponíveis, o Ditionito de Sódio (D.S.), Na₂S₂O₄, e o Metabissulfito de Sódio, Na₂S₂O₅, vêm como opções, uma vez que o DS é utilizado para remoção de Fe(III) das rochas denominadas caulim, (Al₂ Si₂ O₅ (OH)₄), visto que a presença deste metal na sua forma mais oxidada – visto como impureza – afeta o processo de alvura, interferindo na sua principal aplicação que é o mercado de papel e celulose [7], [8]. Já o MS se dissocia em água gerando os mesmos compostos que o DS. Apesar disso, o DS é considerado como uma substância perigosa por ser extremamente inflamável e podendo entrar em combustão instantânea, enquanto o MS não é considerado uma substância perigosa e inflamável [9].

Para o caso estudado, a melhor condição para a redução do ferro seria em pH abaixo de 2, como é possível ver pela **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, por apresentar uma área maior de Fe(II) e acima disso torna-se difícil sua redução por começar a apresentar precipitado. A ação do DS, por exemplo, é maior em meios mais ácidos e maior temperatura; em contrapartida, em meio ácido, como em pH 2, há liberação de SO₂ e até mesmo H₂S [10], diminuindo, assim, a estabilidade do agente redutor podendo haver formação de enxofre elementar [8].

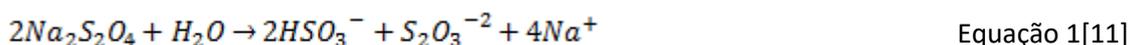
Para que ocorra o processo de redução do Fe(III), primeiro o DS e o MS se dissociam em meio aquoso ($2Na_2S_2O_4 + H_2O \rightarrow 2HSO_3^- + S_2O_3^{2-} + 4Na^+$

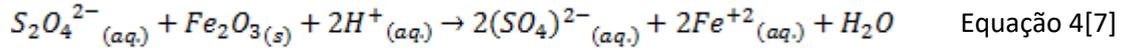
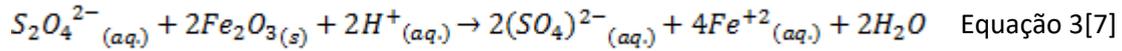


Equação 2), liberando o ânion bissulfito (HSO₃⁻¹) – responsável pelo processo de redução do Fe(III) – e o DS ainda libera ânion tiosulfato (S₂O₃⁻²). O ânion bissulfito reage, então, com o Fe(III) e, através do processo de redução, obtém-se o Fe(II). A



apresentam as possíveis reações de redução do Fe(III) utilizando DS [8], [9], [11].





Uma forma de medir a redução do ferro seria, utilizando o DS e o MS como agentes redutores, diminuir o potencial do meio. Apesar disto, deve-se tomar cuidado com a quantidade de agente redutor adicionado para que não entre na área onde pode-se formar precipitado, o sulfeto de ferro (FeS_2), aproximadamente abaixo de 300mV. Além disso, conforme apresenta o Diagrama de Pourbaix do enxofre na *Figura 2*, abaixo deste mesmo potencial há formação de enxofre na forma sólida, e abaixo de potencial zero a formação de H_2S .

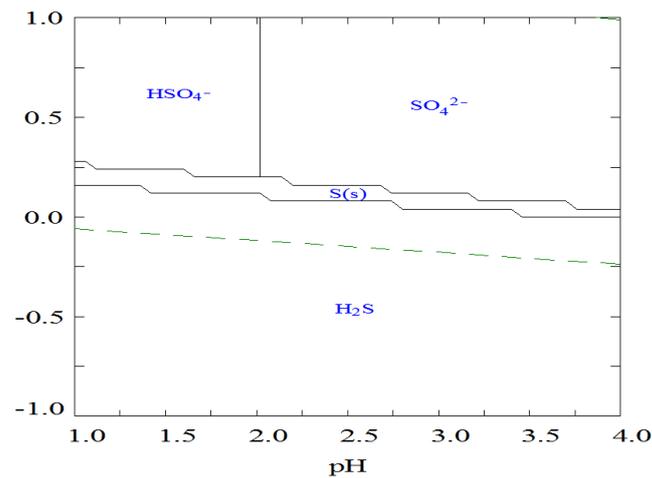


Figura 2. Diagrama de Pourbaix à 25°C elaborado utilizando o software livre HydraMedusa
(potencial vs pH) – $[S] = 10\text{mM}$

Irwin (2011) fez um estudo comparativo entre DS e MS para retirar ferrugem (Fe_2O_3) em papéis como agentes redutores, além do uso do EDTA como agente quelante, tornando o $Fe(II)$ solúvel no meio. Neste estudo, o autor fixou a concentração - massa/volume - do agente redutor e EDTA e comparou os resultados obtidos entre os agentes redutores. A conclusão em que o autor chegou foi que seria necessária uma quantidade maior de MS para que se chegasse ao mesmo resultado apresentado utilizando DS. Apesar de ambos agentes redutores

serem similares (o MS tem um átomo de oxigênio a mais) o MS é mais seguro de manipular e mais barato do que o DS [9].

MATERIAIS E MÉTODOS

A concentração de Fe^{+3} utilizada nos ensaios foi de 18713,5ppm, a partir de uma solução sintética de sulfato férrico octahidratado (solução monoelementar), afim de simular o ferro nas condições apresentadas no liquor. Foi estudado a variação do potencial a partir do inicial (por volta de 700mV), 600, 500, 450 e 400mV. Preparou-se, preliminarmente, uma solução do agente redutor com concentração de 0,5M, onde o mesmo foi sendo adicionado na solução de ferro para chegar no potencial desejado; o pH foi variado entre 0,5 e 2,0 (utilizando ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio 2M); e o tempo de reação estudado foi, a partir do tempo 0, 30, 60, 90 e 120min.

A análise da concentração de Fe^{+3} e Fe_{total} foi feita utilizando o Espectrofotômetro UV/vis utilizando eletrodo de Ag/AgCl (3M). Para a análise, retirou-se uma alíquota e foi feito uma diluição 1:5 com H_2O pH 1,0. Isto posto, a partir da amostra diluída, retirou-se alíquota de 0,1mL e acrescentou 3mL de ácido sulfossalicílico (SSA) 10% (w/v) e avolumou para 100mL com água ultra-pura para análise de Fe^{+3} , com curva de 500nm. Para análise de Fe_{total} , acrescentou-se na solução 3mL de amônia 25% (v/v) e analisou-se no equipamento em 420nm [12], [13].

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para os resultados de redução do ferro obtidos em pH 0,5, para o potencial de 400mV (E4) houve redução acima de 95% utilizando o DS após 30min de ensaio (Figura 3) e 92% de redução utilizando MS após 2 horas de ensaio (Figura 4). Para o potencial de 450mV (E3) há uma redução de 60% para DS, enquanto utilizando MS foi possível uma redução do ferro de 50%. Para o potencial de 500mV (E2) teve valores de 20% para DS e 10% para MS, e 600mV (E1) tiveram resultados próximos de 0%. Isto mostra, sobretudo, a influência do potencial do meio no processo de redução do ferro, além da quantidade de agente redutor necessária para atingir este potencial.

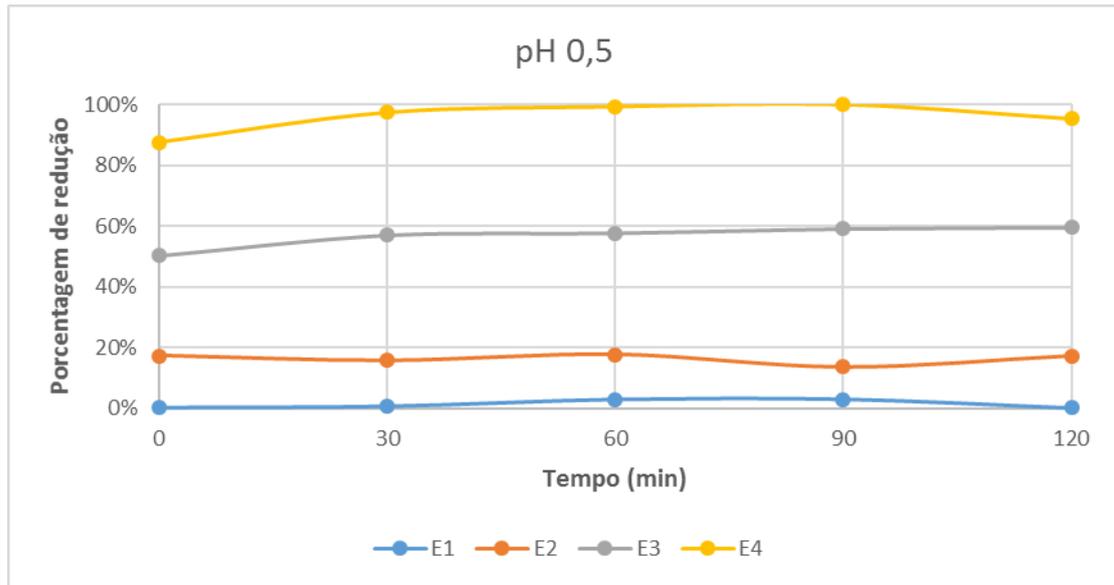


Figura 3. Resultados de redução do ferro em pH 0,5 utilizando DS

Estes valores para 500 e 600mV não sofreram diferença conforme variava-se o pH do meio, tanto para o uso do DS quanto para o MS. Um ponto que pode ser observado na Figura 4 é que a cinética de redução utilizando o MS é mais lenta do que para DS. Para 450mV (E3), houve redução, em $t = 0$, de 10,83%, sendo que após 30min de análise obteve-se 35,64% de redução do ferro e 51,43% após 120min; enquanto isso, para este mesmo potencial utilizando DS como agente redutor obteve-se 50,19% de redução do ferro logo no início, e atingindo 57% de redução após 30min e 59,55% em 120min.

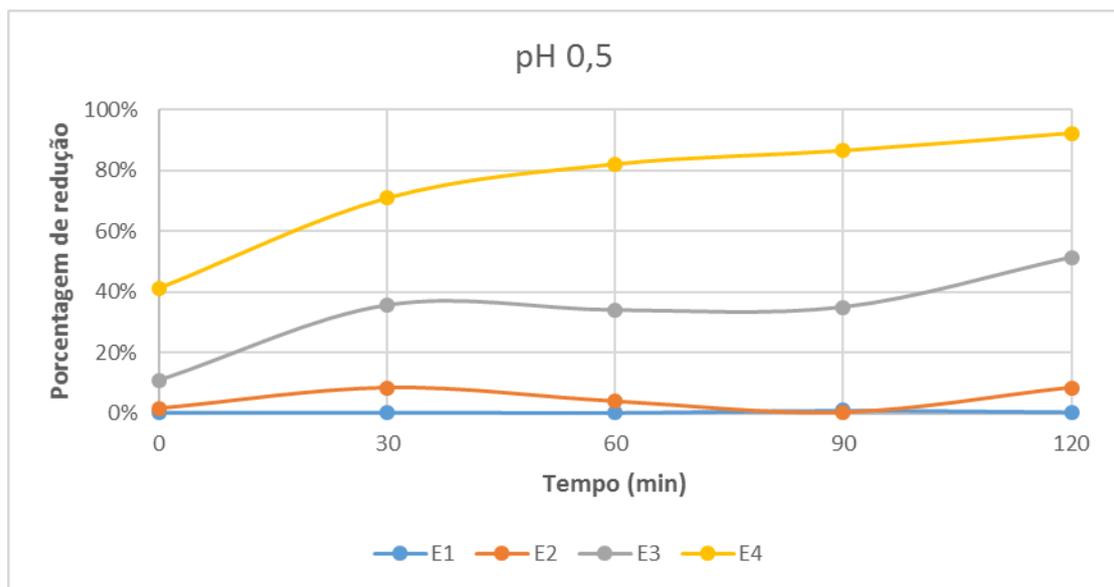


Figura 4. Resultados de redução do ferro em pH 0,5 utilizando MS

Para pH 1 (Figura 5), os valores de redução do ferro utilizando DS acompanharam os valores em pH 0,5 em todos os potenciais estudados. Além disso, os valores obtidos nos potenciais de 450mV (E3) e 400mV (E4) utilizando MS acompanharam os valores obtidos com DS, mas com cinética mais lenta, assim como em pH 0,5.

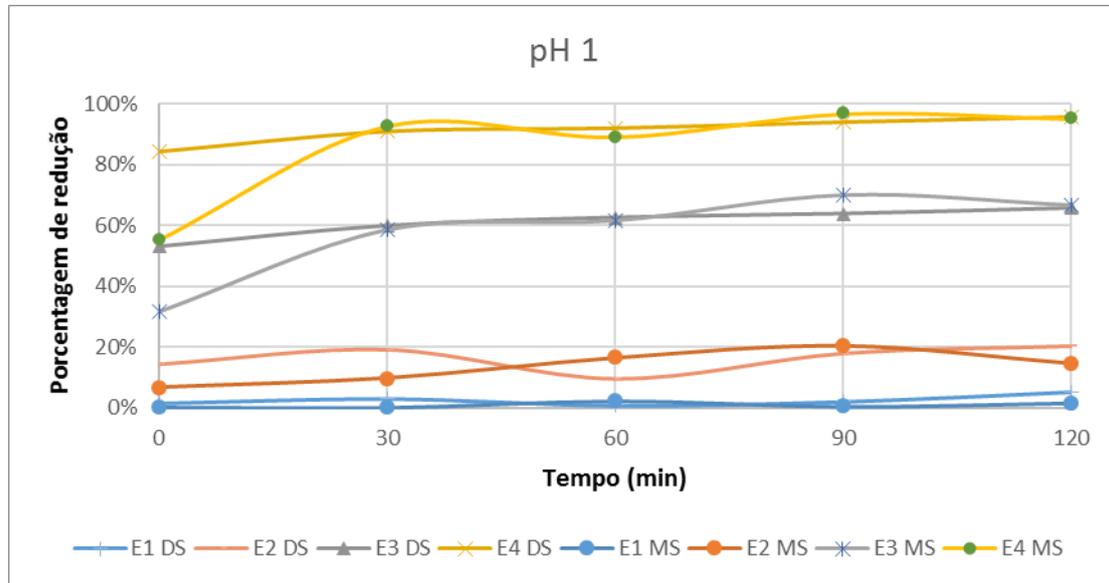


Figura 5. Resultados de redução do ferro em pH 1 utilizando DS e MS

A Figura 6 apresenta os resultados obtidos de redução do ferro para pH 1,5, onde é possível observar que a porcentagem de redução do ferro é semelhante utilizando ambos agentes redutores. Além disso, observa-se que a cinética de redução utilizando o MS como agente redutor, e isto é observado em outros valores de pH.

É importante notar que, em 450mV (E3), tanto para DS quanto para MS, a porcentagem de redução do Fe(III) em pH 1,5 ficou por volta de 60%, enquanto em pH 1 ficou próximo de 65%, o que mostra a influência do pH no meio, a partir de pH 1, no processo de redução do ferro.

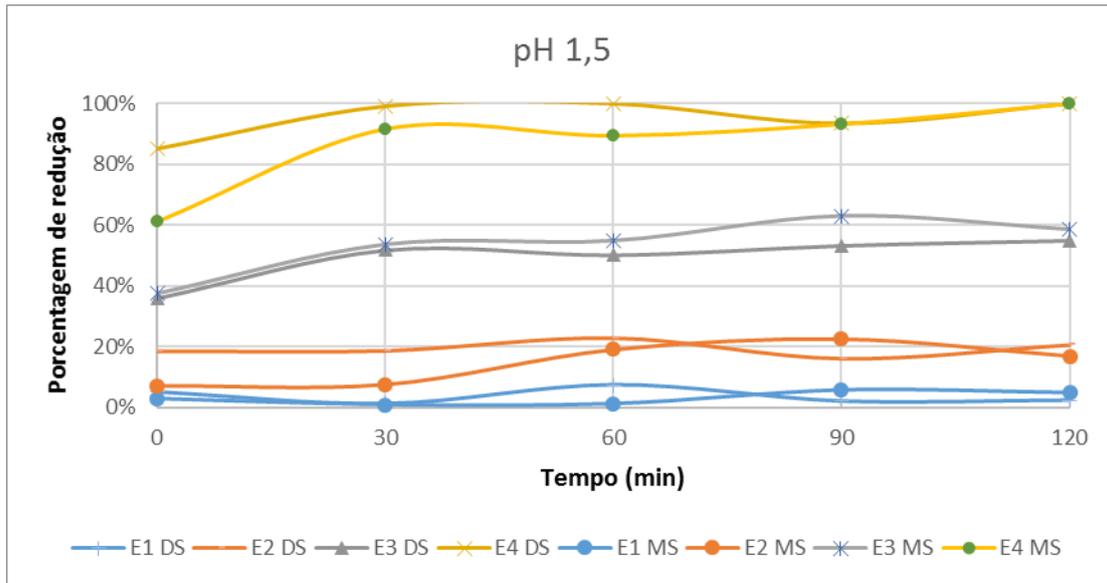


Figura 6. Resultados de redução do ferro em pH 1,5 utilizando DS e MS

A influência do pH no processo de redução do Fe(III) para Fe(II) é salientada conforme apresentado na Figura 7, onde é apresentado os resultados obtidos em pH 2. Em 450mV (E3), a porcentagem de redução do ferro utilizando DS ficou por volta de 40% em pH 2, frente aos 60% em pH 1,5 e aos 65% de redução em pH 1 e 0,5, enquanto para MS para o mesmo potencial ficou por volta de 60% entre pH 1 e 2.

Para 400mV (E4), a porcentagem de redução do ferro utilizando MS atingiu os mesmos valores que DS somente após 60min de reação, mostrando que a cinética de reação de redução utilizando MS vai ficando mais lenta conforme aumenta-se o valor do pH do meio.

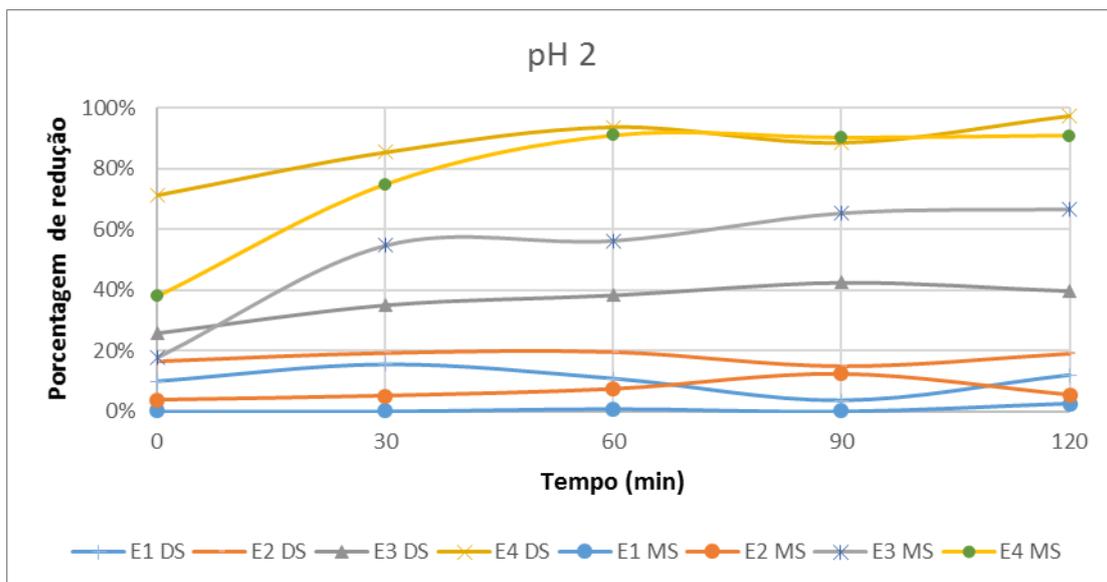


Figura 7. Resultados de redução do ferro em pH 2 utilizando DS e MS

CONCLUSÃO

Como se pôde verificar nos resultados apresentados, a cinética de reação de redução do ferro utilizando MS é mais lenta do que utilizando DS, sendo necessário cerca de 30min nos casos estudados para que se chegasse à porcentagem de redução utilizando DS. Os potenciais de 600mV (E1) e 500mV (E2) tiveram redução do Fe(III) abaixo de 10% e 20%, respectivamente, e isto pode ter sido causado pela pouca quantidade de agente redutor necessária para se chegar a este potencial. Para o potencial de 450mV (E3), para ambos agentes redutores, obteve-se uma redução entre 50% e 60% após, aproximadamente, 30min, e se mantendo próximo a este valor. Isto deve ser causado pela quantidade necessária também de agente redutor disponível no meio. O mesmo aconteceu para 400mV (E4), onde atingiu-se redução acima de 90% em todos os valores de pH estudados, sendo que foi possível obter valores de redução acima de 95% nos valores de pH compreendidos entre 0,5 e 1,5 em ambos agentes redutores. A alta concentração de ferro é um fator importante, o que dificulta elevar-se o pH do meio para valores acima de 2. Outro fator que deve ser levado em conta é a quantidade de agente redutor utilizado, sendo que, como pode ser observado nos Diagramas de Pourbaix, em potencial abaixo de 300mV pode haver formação de sulfeto de ferro na forma de precipitado, além de enxofre elementar ou sulfeto de hidrogênio, um risco para quem manipulá-los.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP - nº 2012/51871-9 e nº 2016/05527-5) e à CAPES pelo suporte financeiro.

REFERENCES

- [1] P. C. F. Crowson, "Mineral reserves and future minerals availability," *Miner. Econ.*, vol. 24, no. 1, pp. 1–6, 2011.
- [2] A. D. Dalvi, W. G. Bacon, and R. C. Osborne, "The Past and the Future of Nickel Laterites," *PDAC 2004 Int. Conv.*, no. Figure 2, pp. 1–27, 2004.

- [3] G. M. Mudd, "Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites," *Ore Geol. Rev.*, vol. 38, no. 1–2, pp. 9–26, 2010.
- [4] C. K. Gupta, *Chemical Metallurgy. Principles and Practice*. 1981.
- [5] A. B. da Luz, J. A. Sampaio, and S. C. A. França, *Tratamento de minérios*, vol. 1. Rio de Janeiro, 2010.
- [6] S. D. Alexandratos, "Ion-Exchange Resins: A Retrospective from Industrial and Engineering Chemistry Research," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, pp. 388–398, 2009.
- [7] F. Arruda, N. Gomes, F. Manoel, and M. Eloísa, "Alvejamento Químico de caulins brasileiros: Efeito do potencial eletroquímico da polpa e do ajuste de pH," *Quim. Nova*, vol. 34, no. 2, pp. 262–267, 2011.
- [8] F. A. N. G. Silva, L. S. Mello, J. A. Sampaio, F. M. S. Garrido, M. E. Medeiros, F. S. Teixeira, and A. B. Luz, "Alvejamento químico de caulins brasileiros: Efeito do potencial eletroquímico da polpa e do ajuste do ph," *Quim. Nova*, vol. 34, no. 2, pp. 262–267, 2011.
- [9] S. Irwin, "A Comparison of the Use of Sodium Metabisulfite and Sodium Dithionite for Removing Rust Stains from Paper," *B. Pap. Gr. Annu.*, vol. 30, pp. 37–46, 2011.
- [10] M. Wayman and W. J. Lem, "Decomposition of aqueous dithionite. Part II. A reaction mechanism for the decomposition of aqueous sodium dithionite," *Can. J. Chem.*, vol. 48, no. 5, p. 782-, 1970.
- [11] V. Cermak and M. Smutek, "Mechanism of decomposition of dithionite in aqueous solutions," *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, vol. 40, no. 11, pp. 3241–3264, 1975.
- [12] C. Paipa, M. Mateo, I. Godoy, E. Pobleto, M. I. Toral, and T. Vargas, "Comparative study of alternative methods for the simultaneous determination of Fe⁺³ and Fe⁺² in leaching solutions and in acid mine drainages," *Miner. Eng.*, vol. 18, no. 11, pp. 1116–1119, 2005.
- [13] D. G. Karamanev, L. N. Nikolov, and V. Mamatarkova, "Rapid simultaneous quantitative determination of ferric and ferrous ions in drainage waters and similar solutions," *Miner. Eng.*, vol. 15, no. 5, pp. 341–346, 2002.

TITLE: Chemical reduction of Fe(III) in nickel lateritic wastewater to recover metals by ion exchange

ABSTRACT:

Recovering nickel mining waste metals, iron becomes a problem because of the same precipitates easily due to the high concentration, which impairs the resin efficiency, and the resins used just adsorbing the iron in your an ignited basis. This work aimed at the reduction of Fe^{+3} , found in the solution to Fe^{+2} , soluble in the medium, which carried out a comparative study on the reduction process of reducing agents sodium dithionite (DS) and sodium metabisulfite (MS) with concentration of 0.5M; the concentration of Fe (III) was 18713,5ppm. The variables studied were pH (0.5 to 2), the potential of the medium (initial - 700mV - 600, 500, 450 and 400mV) and reaction time (0 - 120 minutes). The analysis was made using Spectrophotometer UV / VIS, and for determination of Fe^{+3} was used 5-sulfosalicíclico acid (SSA) 10% w / v 500nm, and Fe_{total} was used ammonia 25% v / v 425nm.

Key-words: nickel, reducing process, hydrometallurgy, wastewater.