

CARREADORES DE NÍQUEL NO MINÉRIO LATERÍTICO E SUA  
INFLUÊNCIA NA EXTRAÇÃO DESSE METAL POR ROTA HIDRO-  
PIROMETALÚRGICA

Pedro Paulo Medeiros Ribeiro

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra  
Iranildes Daniel dos Santos

Rio de Janeiro  
Novembro de 2020

CARREADORES DE NÍQUEL NO MINÉRIO LATERÍTICO E SUA  
INFLUÊNCIA NA EXTRAÇÃO DESSE METAL POR ROTA HIDRO-  
PIROMETALÚRGICA

Pedro Paulo Medeiros Ribeiro

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra  
Iranildes Daniel dos Santos

Aprovada por: Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D. Sc.  
Dr<sup>a</sup>. Marisa Bezerra de Mello Monte, D. Sc.  
Dr<sup>a</sup>. Iranildes Daniel dos Santos, D. Sc  
Prof. Marcelo Borges Mansur, D. Sc.  
Prof. Francisco Jose Moura, D. Sc.  
Dr. Reiner Neumann, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL  
NOVEMBRO DE 2020

Ribeiro, Pedro Paulo Medeiros

Carreadores de níquel no minério laterítico e sua influência no mecanismo de extração desse metal por sulfatação seletiva/ Pedro Paulo Medeiros Ribeiro. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

XVI, 154 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Iranildes Daniel dos Santos

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 139-147.

1. Carreadores de níquel e cobalto. 2. Minério laterítico. I. Dutra, Achilles Junqueira Bourdot *et al*  
II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer a todos que me apoiaram durante essa longa caminhada, em especial a minha madrinha Wilma Pestana pelo carinho, ajuda, apoio e conselhos que me levaram a chegar até aqui; a duas pessoas importantíssimas em minha vida que, infelizmente, nos deixaram: meu pai, Jorge Caldas Ribeiro, e meu padrinho, Acrídaló Pestana. Eles partiram, mas continuam dentro dos nossos corações; a minha mãe Debora de Oliveira Medeiros e aos meus irmãos Josimar Medeiros Ribeiro, Marcos Aurélio Medeiros Ribeiro e Jorge L. Medeiros Ribeiro. A minha noiva, Natalia Moreira Ternes, por estar sempre ao meu lado.

Aos meus amigos, Yuri Ferreira Guimarães, Camila Sousa, Thais Sequeira, Carol, Everton Pedroza, que durante todos esses anos de universidade estiveram a meu lado, apoiando-me. Ao Sergio de Almeida, grande professor de física (o maior) e amigo que me fez amar a física. Ao Samuel, Marcelão, Zé, Alexandre Cadilhe que me apoiaram e estiveram comigo durante todo o ensino médio. Aos meus amigos “da vida”, Andrew da Silva Teixeira, Felipe Gonsalves, Priscila Oliveira, Lucivânia Souza, Vitor dos Santos Costa, Luiz Maurício, Emanuel Seixas, Arthur Ribeiro, Werley Farias. Ao kawan Bartras, a Larissa Chiesa, a Aline Fernandes, ao Valter, ao Leandro Martins (PROPMEC), ao Francisco de Assis, a Luiza, ao Fabiano, Josimar, (CETEM), Nininho (CETEM), aos professores Dilson dos Santos, Reiner Neumann, Marcelo Borges Mansur, Giselle de Matos Araújo e Leonardo Sales.

Aos meus novos amigos do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET/RJ): Camila Brito dos Santos, Vanessa M. Schmitt Rafael Machado, Raphael da Silveira, Julien Mauprivez, Diniz Correa, Joanes Dias, Sandro Pimentel, Gilberg Pereira, Nathalia e todos os demais que me receberam de braços abertos nesse lugar fantástico que tem me proporcionado viver a realização de um sonho.

A Rafaella Martins Ribeiro e Gabriela Ribeiro Pereira, meu muito obrigado por tudo o que fizeram por mim, estarão eternamente no meu coração.

Por fim, gostaria de agradecer aos professores e orientadores Achilles Junqueira Bourdot Dutra e Iranildes Daniel dos Santos, por todo apoio, suporte e paciência. A vocês, professores, o meu respeito, admiração e amizade.

Pedro Paulo Medeiros Ribeiro

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

CARREADORES DE NÍQUEL NO MINÉRIO LATERÍTICO E SUA  
INFLUÊNCIA NA EXTRAÇÃO DESSE METAL POR ROTA HIDRO-  
PIROMETALÚRGICA

Pedro Paulo Medeiros Ribeiro

Novembro/2020

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra  
Iranildes Daniel dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

No presente estudo, é investigada a eficiência da rota híbrida hidro-pirometalúrgica na extração de níquel e cobalto de minérios laterítico. Difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e análise química por absorção atômica foram utilizados para caracterizar as amostras dos minérios, dos produtos intermediários e dos resíduos sólidos obtidos. A quantificação das fases foi realizada por meio do uso do método de Rietveld. O melhor resultado foi obtido para a amostra cujo maior carreador de níquel é a goethita (93%Ni e 91,9%Co) e a menor recuperação (76,1%Ni e 81,1%Co) para a amostra na qual o níquel se encontra associado predominantemente a outras fases, tais como serpentinas e fases amorfas.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

NICKEL CARRIES IN LATERITE ORE AND THEIR INFLUENCE ON ITS  
EXTRACTION BY HYDRO-PYROMETALLURGY ROUTE

Pedro Paulo Medeiros Ribeiro

November/2020

Advisors: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Iranildes Daniel dos Santos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The efficiency of a hydro-pyrometallurgy route on nickel and cobalt extraction from nickel laterite ores was investigated. X-ray diffraction, scanning electron microscopy coupled to energy dispersive spectroscopy, and chemical analyses by atomic absorption spectrometry were the techniques employed to characterize ore samples, intermediate products, and solid leaching residues. Phase quantification was carried out by the Rietveld method. The highest nickel and cobalt recoveries (93.0%Ni and 91.9%Co) was achieved with the sample in which goethite was the main nickel carrier and its serpentine content was the lowest. The worst nickel and cobalt recoveries (76.1%Ni and 81.1%Co) were obtained with the sample in which its association was predominantly with silicate minerals and the amorphous phase.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Delimitação do tema e formulação do problema .....	1
1.2 Apresentação do problema.....	3
1.3 Elaboração da hipótese .....	3
1.4 Justificativa .....	3
1.5 Objetivo geral .....	6
1.6 Objetivos específicos .....	6
1.7 Estrutura do trabalho.....	6
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	7
2.1 Lateritas .....	9
2.2 Mineralogia do minério de níquel laterítico .....	10
2.2.1 Hidróxidos .....	11
2.2.2 Silicatos.....	13
2.2.3 Óxidos.....	17
2.3 Rotas de processamento de minérios lateríticos .....	20
2.3.1 Rotas pirometalúrgicas .....	21
2.3.2 Rotas hidrometalúrgicas .....	23
2.3.3 Rotas híbridas: piro-hidrometalúrgicas.....	25
2.4 Raios X .....	32
2.4.1 A produção dos raios X .....	32
2.4.2 A lei de Bragg .....	33
2.4.3 A intensidade do feixe difratado .....	34
2.4.4 Modelo de refinamento de Rietveld.....	39
2.5 Termodinâmica .....	46
2.5.1 Primeira lei da termodinâmica.....	47
2.5.2 Segunda e Terceira leis da termodinâmica .....	47
2.5.3 Termodinâmica na área de não ferrosos .....	51

3	METODOLOGIA .....	52
3.1	Sulfatação seletiva .....	52
3.2	Análise térmica .....	53
3.3	Correlação .....	54
3.4	Procedimento experimental .....	55
3.4.1	As amostras.....	55
3.4.2	Ensaio de sulfatação seletiva e de lixiviação .....	60
4	RESULTADOS .....	62
4.1	Mapeamento de níquel e cobalto nas etapas do tratamento térmico.....	62
4.2	Análise de variáveis de operação, termodinâmica e cinética do processo de sulfatação seletiva de minério de níquel laterítico.....	92
4.2.1	Etapas pirometalúrgicas .....	94
4.2.2	Caracterização química e mineralógica do resíduo de lixiviação....	99
4.2.3	Análise da influência da umidade e do tamanho de partícula para a amostra de minério laterítico depois do tratamento térmico 2 em 680 °C. ....	106
4.2.4	A termodinâmica e a cinética de reações importantes para o processo de sulfatação seletiva .....	118
4.3	Avaliação da rota de sulfatação seletiva para diferentes tipos de minérios lateríticos .....	129
5	CONCLUSÕES .....	138
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	139
7	REFERÊNCIAS .....	140
8	ANEXOS .....	149
8.1	Publicações relacionadas à tese .....	149

## Lista de Figuras

Figura 1. Variação nos preços de níquel e cobalto desde 2010. Valores em US\$/tonelada (LME, 2020). .....	5
Figura 2. Estrutura da goethita. Somente grupos OH são indicados. Ápices octaédricos não indicados representam oxigênios (KLEIN & DUTROW, 2012). .....	13
Figura 3. Esboço diagramático da estrutura da lizardita. Adaptado de KLEIN & DUTROW (2012). .....	15
Figura 4. Representação esquemática da estrutura da clorita. Adaptado de (KLEIN & DUTROW, 2012). .....	16
Figura 5. Seção vertical esquemática através da estrutura da hematita. As regiões em tons mais escuros representam vacâncias. Os oxigênios estão localizados nos vértices. ....	19
Figura 6. Fluxograma típico com as principais etapas de processamento de minério laterítico via rota pirometalúrgica. ....	22
Figura 7. Fluxograma básico das etapas dos processos de lixiviação sobre pressão elevada (HPAL), lixiviação atmosférica (AL) e lixiviação em pilhas. Adaptado de (NORGATE & JAHANSHAH, 2011). .....	24
Figura 8. Fluxograma simplificado do processo Caron. ....	26
Figura 9. Fluxograma simplificado do processo de sulfatação seletiva. ....	27
Figura 10. Número de publicações anuais que citaram o uso do método de Rietveld para quantificação entre os anos de 1981 e 2013 (YOUNG, 1993). .....	39
Figura 11. Fluxograma simplificado dos procedimentos adotados para preparação da amostra em laboratório para caracterização química e mineralógica. ....	57
Figura 12. Fluxograma do processo empregado para a extração de níquel e cobalto de diferentes amostras de minério de níquel laterítico. ....	62
Figura 13. Distribuição do tamanho de partícula da amostra antes e depois da desagregação a úmido. ....	63
Figura 14. Micrografia obtida por MEV com elétrons secundários mostrando um aglomerado de partículas da amostra de minério laterítico aglomerada. 1: Hematita; 2: Quartzo; 3: Clorita; 4: Goethita. ....	64
Figura 15. Espectro de EDS mostrando os elementos químicos presentes em cada fase indicada na Figura 14. ....	65

Figura 16. Análise térmica (TG, DTG e DSC) da amostra de minério laterítico. .....	68
Figura 17. Análise térmica (TG e DTG) de hematita pura estequiometricamente sulfatada com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	70
Figura 18. Difractogramas da amostra de hematita pura (A) e sulfatada com ácido sulfúrico concentrado, em valores estequiométricos, seguida de tratamento térmico por 60 min em 265 °C (B). ....	71
Figura 19. Análise térmica (TG, DTG e DSC) de uma amostra de minério laterítico sulfatada estequiometricamente com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	72
Figura 20. Padrões de difração de raios X para as amostras depois do tratamento térmico 1, do tratamento térmico 2 e do resíduo sólido de lixiviação. ....	73
Figura 21. Micrografia obtida por MEV da amostra de minério laterítico sulfatada e tratada a 265°C por 60 min e 680°C por 20 min, mostrando o aspecto das fases presentes. 1:quartzo; 2: sulfatos; 3: cromita. ....	74
Figura 22. Mapeamento de distribuição dos elementos Si, Fe, Cr, S, Ni, Co e Mg da micrografia da Figura 21. ....	75
Figura 23. Aspecto visual da amostra antes (A) e depois da sulfatação seguida de tratamento térmico 1 e tratamento térmico (B) e do resíduo sólido depois da lixiviação (C). Condições: 50% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (m/m), 10% de H <sub>2</sub> O, tratamento térmico 1: 265 °C por 60 min, tratamento térmico: 780 °C por 20 min e lixiviação: 80 °C, 12,5% de sólidos, 30 min. ....	76
Figura 24. Composição de equilíbrio calculada dos sulfatos e óxidos de níquel, cobalto, ferro e magnésio em função da temperatura, para uma pressão total do sistema de 1 atm (A) e diagrama de predominância das fases presentes para o sistema Ni-Co-SO <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> em função da temperatura e log da pressão de SO <sub>2</sub> (B). ....	77
Figura 25. Micrografia de MEV e espectro de EDS pontual da amostra de minério laterítico depois sulfatação com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e duas etapas de tratamento térmico em 265°C por 60 min e 780°C por 20 min. 1: serpentinas; 2: Sulfatos; 3: hematita/quartzo; 5: 4: hematita; 5: quartzo. ....	78
Figura 26. Teor de sulfatos (A) e outras fases (B) presentes na amostra, no tratamento térmico 1, tratamento térmico e no resíduo sólido obtido após o processamento piro-hidrometalúrgico, calculado pelo método de <i>Rietveld</i> . Tratamento térmico 1: 265°C; tratamento térmico 2: 780°C. ....	80

Figura 27. Padrões de difração de raios X medidos (linha vermelha) e calculados (linha preta) para os produtos sólidos de cada etapa do processo de sulfatação seletiva. Linha cinza é a diferença (espectro medido-calculado). .....	80
Figura 28. Influência do tempo da segunda etapa de tratamento térmico nas quantidades de moorhouseita e sulfatos totais formados. Condições: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 50% (m/m), H <sub>2</sub> O: 10% (m/m); tratamento térmico 1 a 265°C por 60 min; tratamento térmico a 780°C .....	83
Figura 29. Imagem SEM de partículas de goethita associadas a filossilicatos (A) e quartzo/hematita (B). 1, 4, 6 e 7: goethita; 2: serpentina; 3: quartzo; 8: hematita+quartzo. ....	85
Figura 30. Distribuição de níquel, cobalto, magnésio, ferro e silício ao longo das principais fases minerais presentes no resíduo sólido de lixiviação.....	87
Figura 31. Visão esquemática do níquel substituindo o ferro na goethita e na hematita durante a sulfatação, tratamentos térmicos e lixiviação. ....	89
Figura 32. Micrografia e análise química de ponto EDS de uma partícula de clorita no resíduo sólido de lixiviação. ....	90
Figura 33. Vista esquemática das fases ricas em níquel e cobalto após cada etapa do processo de lixiviação por sulfatação seletiva usada e disponibilidade de extração de níquel e cobalto.....	91
Figura 34. Fluxograma mostrando cada etapa do processo piro-hidrometalúrgico empregado para recuperação de níquel e cobalto de minério laterítico. T.T 1 = tratamento térmico 1 e T.T 2 = tratamento térmico 2.....	93
Figura 35. Variação da massa da amostra de minério sulfatada depois do tratamento térmico 2 em relação a massa depois do tratamento térmico 1. Sulfatação com 10% H <sub>2</sub> O.....	94
Figura 36. Difractogramas da amostra de minério de níquel laterítico sulfatadas e submetidas ao tratamento térmico 2 em diferentes temperaturas.....	95
Figura 37. Quantificação dos minerais presentes na amostra em função da temperatura da etapa de tratamento térmico 2. Tempo: Sulfatação com: 10% H <sub>2</sub> O. Valores com base na massa da amostra submetida a 680°C. ....	96
Figura 38. Difractogramas de resíduos da amostra de minério laterítico depois da lixiviação, obtidos em diferentes temperaturas de tratamento térmico 2. ....	100

Figura 39. Micrografia obtida por MEV mostrando os principais minerais existentes no resíduo de lixiviação do minério laterítico. A = quartzo, B = hematita, C = clorita, D = cromita e E = goethita. ....	100
Figura 40. Conciliação entre a composição das amostras calculadas nas diferentes temperaturas de tratamento térmico 2 com os resultados da análise química (% m/m). ....	102
Figura 41. Resultados da quantitativa por Rietveld do resíduo de lixiviação do minério laterítico em diferentes temperaturas de tratamento térmico 2. ....	102
Figura 42. Energia livre de Gibbs para a reação $SO_3 = SO_2 + O_2$ em função da temperatura (A) e composição de equilíbrio de cada espécie em percentagem (B)....	104
Figura 43. Distribuição (% m/m) de níquel e cobalto entre os minerais existentes na amostra dos resíduos de lixiviação do minério laterítico em cada uma das temperaturas do segundo tratamento térmico investigadas. ....	105
Figura 44. Distribuição (% m/m) de Ferro, magnésio e silício entre os minerais existentes na amostra dos resíduos de lixiviação do minério laterítico em cada uma das temperaturas do segundo tratamento térmico investigadas. ....	106
Figura 45. Feição típica de uma clorita parcialmente atacada pelo ácido sulfúrico. ....	107
Figura 46. Difractogramas da amostra depois de tratamentos térmicos em diferentes tempos em 680°C e 10% de H <sub>2</sub> O. ....	108
Figura 47. Teores (%m/m) das fases encontradas depois do tratamento térmico a 680°C para diferentes tempos. Valores calculados com base na massa da amostra submetida a 680 °C por 5 min. ....	109
Figura 48. Difractograma medido (linha azul) e calculado (linha vermelha) do resíduo da amostra de minério laterítico depois da sulfatação seguida dos tratamentos térmico em 265°C por 60 min e 780°C por 20 min. A linha cinza indica a subtração do espectro medido do calculado. ....	110
Figura 49. Energia livre de Gibbs (A) e quantidade em massa (B) para os sulfatos de níquel, cobalto, ferro e magnésio calculados com o auxílio do software HSC 8.0.111	
Figura 50. Recuperação de níquel, cobalto, ferro e magnésio da amostra de minério laterítico como recebida (V) e das amostras cominuídas até 100% passante na peneira de 38 µm (P e A). V e P com a adição de 40% (m/m) de água antes da sulfatação e A com 10% (m/m). Todas realizadas na temperatura de tratamento térmico 2 de 680 °C. ....	113

Figura 51. Composição mineralógica do resíduo de lixiviação das amostras do minério laterítico como recebida (W e V) e cominuídas até 100% passante na peneira de 38 $\mu\text{m}$ (P e A), sendo V e P com adição de 40% de água (m/m) antes da sulfatação) e W e A com adição de 10% de água (m/m) antes da sulfatação.....	114
Figura 52. Conciliação entre a composição das amostras W, V, P e A, calculadas pelo método de Rietveld com os resultados da análise química (% m/m). .....	114
Figura 53. Distribuição (% m/m) de níquel e cobalto entre os minerais existentes nos resíduos de lixiviação das amostras de minério laterítico W, A, V e P. ....	116
Figura 54. Distribuição (% m/m) de ferro, magnésio e silício entre os minerais existentes nos resíduos de lixiviação das amostras de minério laterítico W, A, V e P. ....	117
Figura 55. Variação da quantidade de sulfato básico de ferro e hematita com a temperatura do segundo tratamento térmico (A) e com o tempo para a temperatura de 680°C (B).....	119
Figura 56. Esquema do modelo aplicado, mostrando a interface de reação de um reagente impermeável (sulfato) e a de um produto permeável (óxido). .....	120
Figura 57. Plotagem dos modelos cinéticos em função do tempo de tratamento térmico para a reação de decomposição do sulfato básico de ferro e três diferentes temperaturas: 680 °C, 740 °C e 780 °C. ....	121
Figura 58. Plotagem da equação de Arrhenious, baseada no modelo de resistência ao transporte de massa do $\text{SO}_3$ por meio da camada porosa de hematita, para o sulfato básico de ferro em função da temperatura do segundo tratamento térmico. ....	123
Figura 59. Esquema mostrando a variação da energia livre molar de Gibbs em função da temperatura para diferentes pressões parciais de $\text{SO}_3$ .....	125
Figura 60. Plotagem dos modelos cinéticos em função do tempo de tratamento térmico para a reação de formação da hematita em três diferentes temperaturas: 680 °C, 740 °C e 780 °C. ....	126
Figura 61. Influência do tempo de lixiviação na extração de níquel, cobalto e ferro para a amostra de minério de laterítico depois do processamento hidro-pirometalúrgico: Condições: $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 50%; $\text{H}_2\text{O}$ : 10%; tratamento térmico 1: 265°C, 60 min; tratamento térmico 2: 680°C, 20 min; lixiviação: 80°C, 30 min, 300 rpm, razão sólido/líquido: 1/8. ....	127
Figura 62. Difrátogramas dos resíduos de lixiviação mostrando as semelhanças relativas entre as fases identificadas nas amostras X, Y e Z. ....	131

Figura 63. Difractogramas dos resíduos de lixiviação da amostra Z mostrando as semelhanças relativas entre as fases identificadas com e sem a adição de $\text{CaF}_2$ .....	131
Figura 64. Difractograma medido (esferas azuis) e calculado (linha preta) dos resíduos de processamento das amostras X, Y e Z. A linha cinza indica a subtração do espectro medido menos o calculado. ....	133
Figura 65. Imagens típicas das principais fases minerais encontradas nos resíduos de lixiviação de processamento das amostras X, Y e Z por microscopia eletrônica de varredura. A = goethita, B = quartzo, C = serpentinas, D = serpentinas, E = ilmenita, F = Mg-vermiculita e G = hematita. ....	134
Figura 66. Comparação entre as quantidades de cada mineral nas amostras X, Y e Z nas amostras dos minérios lateríticos e no resíduo de lixiviação do processo de sulfatação seletiva. A = quartzo; B = hematita, C = goethita; D = lizardita (serpentinas). ....	136
Figura 67. Esquema mostrando a sequência de reações do ácido sulfúrico em uma amostra contendo goethita e lizardita, onde 1 significa o caminho preferencial das reações e 2 o alternativo. ....	136
Figura 68. Esquema mostrando as possíveis interações do níquel (e outros metais) nos diferentes carreadores. O: camada octaédrica; T: camada tetraédrica. ....	137

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Algumas propriedades do níquel (JORDAN & SWANGER, 1930). Z = número atômico, M (u) = massa molar, T <sub>f</sub> = temperatura de fusão, r = raio atômico, ρ = massa específica, CFC = cúbica de face centrada. ....	7
Tabela 2. Algumas propriedades do cobalto onde Z = número atômico, M (u) = massa atômica, T <sub>f</sub> = temperatura de fusão, r = raio atômico, ρ = massa específica e HC = hexagonal compacta. ....	9
Tabela 3. Minerais de interesse encontrados em minérios de níquel laterítico (SENANAYAKE <i>et al.</i> , 2011). ....	11
Tabela 4. Dados cristalográficos da goethita. ....	11
Tabela 5. Dados cristalográficos da lizardita (KLEIN & DUTROW, 2012). ...	14
Tabela 6. Dados cristalográficos das cloritas (KLEIN & DUTROW, 2012). ...	15
Tabela 7. Dados cristalográficos da hematita (KLEIN & DUTROW, 2012). ...	17
Tabela 8. Dados cristalográficos da asbolana (KLEIN & DUTROW, 2012). ..	18
Tabela 9. Dados cristalográficos da cromita (KLEIN & DUTROW, 2012). ....	19
Tabela 10. Composição típica de minérios lateríticos de algumas regiões e a rota de processo escolhida para a extração de níquel e cobalto. ....	21
Tabela 11. Valores típicos para o teor de níquel e as razões Fe/Ni, Ni/Co e SiO <sub>2</sub> /MgO necessários para o processamento via rotas pirometalúrgicas (OXLEY <i>et al.</i> , 2016). ....	22
Tabela 12. Algumas das funções de perfil utilizadas no refinamento por Rietveld (YOUNG, 1993). ....	43
Tabela 13. Funções utilizadas para investigar a qualidade do refinamento pelo método de Rietveld. ....	45
Tabela 14. Teores de níquel, cobalto, ferro, magnésio e silício acompanhados das principais fases presentes e da partição do níquel para cada amostra. W = Amostra de Onça e Puma, X = limonita vermelha, Y = limonita rica em calcedônia e Z limonita de água branca. ....	59
Tabela 15. Teores de níquel, cobalto, magnésio e ferro para diferentes faixas granulométricas acompanhadas da partição de cada fração (m/m) para a amostra W. ...	66
Tabela 16. Quantificação das principais fases minerais carreadoras de níquel e cobalto e o respectivo teor desses metais nas respectivas fases presentes na amostra. ...	67

Tabela 17. Parâmetros de rede refinados para o sulfato básico de ferro (ficha n°9000400) em duas temperaturas diferentes: 265°C e 600°C. ....	70
Tabela 18. Recuperação de Ni, Co, Fe e Mg após o processamento pirohidrometalúrgico da amostra. Condições: 50% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (m/m); 10% de H <sub>2</sub> O (m/m); tratamento térmico 1: 265 °C por 60 min; tratamento térmico: 780 °C por 20 min e lixiviação a 80 °C, razão sólido / líquido: 12,5%, durante 30 min. ....	79
Tabela 19. Massas dos minerais presentes na amostra, no tratamento térmico 1, tratamento térmico e no resíduo sólido obtido após o processamento pirohidrometalúrgico, calculado pelo método de <i>Rietveld</i> . ....	82
Tabela 20. Média composicional da cromita, da goethita e da hematita presentes no resíduo sólido de lixiviação, análise de EDS (%m/m) em que n é o número de pontos analisados. ....	86
Tabela 21. Recuperação de Ni, Co, Fe e Mg em função da temperatura do tratamento térmico 2 da amostra de minério laterítico. r é o coeficiente de Pearson e $\sigma$ o desvio padrão das temperaturas investigadas. ....	99
Tabela 22. Recuperação de Ni, Co, Fe e Mg após o processamento de três diferentes amostras de minério laterítico via sulfatação seletiva: X, Y e Z. ....	129
Tabela 23. Teores (%m/m) dos principais elementos (valores convertidos para seus respectivos óxidos), presentes nos resíduos das amostras X, Y e Z. ....	130
Tabela 24. Resultados da quantificação de fases por <i>Rietveld</i> das amostras dos resíduos de lixiviação dos minérios lateríticos X, Y e Z. ....	133

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Delimitação do tema e formulação do problema

O níquel pode ser encontrado em minérios sulfetados (pentlandita) e nos oxidados (lateritas). A maior parte do níquel primário obtido provém dos sulfetos devido à existência de rotas de processo já bem conhecidas e de baixo custo. Contudo, devido ao crescente aumento da demanda por níquel nas últimas décadas, a flutuação do preço desse metal e também ao esgotamento das reservas de níquel na forma de sulfeto, a exploração do níquel a partir de minérios lateríticos tem se tornado atraente do ponto de vista econômico (BASTURKCU *et al.*, 2017).

Minério laterítico é constituído por uma vasta gama de minerais das classes dos óxidos, hidróxidos e silicatos hidratados de magnésio. Seus principais depósitos estão localizados nas regiões equatoriais e foram formados por processos de intemperismo de rochas que são mais prováveis em regiões mais quentes e chuvosas. Nas lateritas, o níquel se encontra incorporado, principalmente, nas estruturas cristalinas dos óxi-hidróxidos de ferro, silicatos e fases amorfas. Devido a sua complexidade mineralógica e por não possuir um mineral de níquel, seu beneficiamento é complicado. O níquel pode ser encontrado de três formas em minério laterítico: em substituição isomórfica com o ferro ou o magnésio na estrutura de minerais, como goethita, lizardita e clorita, adsorvidos na superfície desses minerais ou presente em fases amorfas. Tudo isso torna a exploração do níquel a partir de minério laterítico bastante complicada. O cobalto é outro metal de grande valor econômico que pode ser encontrado no minério laterítico. Em geral, aparece associado às mesmas fases que o níquel, porém, o teor desse metal em minério laterítico é cerca de 10 vezes menor do que o de níquel (BASTURKCU *et al.*, 2017, PEDRO *et al.*, 2019, BASTURKCU & ACARKAN, 2016b).

Existem diversas rotas hidro, pirometalúrgica e híbrida que podem ser aplicadas para a extração de níquel e cobalto de minério laterítico. Dentre elas, a lixiviação atmosférica (AL), lixiviação sob pressão elevada (HPAL), lixiviação em pilhas, os processos Caron e NPI (“nickel pig iron”) (SWAMY *et al.*, 2000a, OXLEY & BARCZA, 2013). Algumas dessas rotas apresentam, como desvantagens, o alto consumo de reagentes e a não aplicabilidade para todos os tipos de minérios lateríticos. É sabido que o processo HPAL possibilita elevada extração de níquel e cobalto com consumo de ácido moderado, desde que a amostra não possua elevada quantidade de magnésio; a quantidade

de ferro residual no licor da solução obtida é normalmente baixa o que torna mais fácil as operações subsequentes. Contudo, essa rota possui alto custo operacional e de investimento inicial. Com a finalidade de superar esses pontos críticos, têm sido feitos esforços no sentido de desenvolver novas rotas de processamento de minérios lateríticos, sobretudo que sejam viáveis do ponto de vista econômico. A rota híbrida hidro-pirometalúrgica tem-se mostrado promissora. Essa rota, também conhecida como rota de sulfatação seletiva, pode resultar em extração seletiva de níquel e cobalto em relação ao ferro, por exemplo, com baixo consumo de ácido, quando comparada com a rota AL. Soma-se a isso o fato de que os resíduos a serem processados possuem características físico-químicas mais apropriadas e podem se tornar subprodutos para a carga ferrífera nas usinas siderúrgicas já que possuem muito ferro (entre 40-50%) que na rota AL, como a ausência de ferro na forma de sulfato e menor quantidade de ácido livre. O resíduo sólido é constituído basicamente de óxidos refratários e/ou insolúveis em meio aquoso. Exemplo: quartzo, alumina, cromita e hematita. A água utilizada na lixiviação pode ser reciclada e reutilizada no processo (BASTURKCU & ACARKAN, 2016b, GUO *et al.*, 2011).

A rota de sulfatação seletiva consiste basicamente em sulfatar a amostra de minério com ácido sulfúrico concentrado em temperatura ambiente. Em seguida, a amostra sulfatada é submetida a etapas de tratamentos térmicos em temperaturas que variam entre 200 – 700°C em um ou mais estágios (BASTURKCU & ACARKAN, 2016b, SWAMY *et al.*, 2000b). Devido a sua instabilidade na faixa de temperatura utilizada, os sulfatos trivalentes (como o sulfato férrico) se decompõem, liberando SO<sub>3</sub>. O trióxido de enxofre liberado é bastante reativo e tenderá a reagir com os demais metais (metais bivalentes) presentes na amostra, formando sulfatos como os de níquel e cobalto. Por último, a amostra é lixiviada em água. Durante a etapa de lixiviação, os sulfatos se dissociam, deixando, em meio aquoso, os metais na forma M<sup>x+</sup>. O ferro, entretanto, tende a ficar na forma Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uma vez que a solubilidade do Fe<sup>3+</sup> é baixa (LOVEDAY, 2008) na faixa de pH da lixivia obtida que fica em torno de 1,5 – 3 (SWAMY *et al.*, 2000b, BASTURKCU & ACARKAN, 2016b, GUO *et al.*, 2011).

A chave para o sucesso da aplicação dessa rota depende, portanto, da decomposição dos sulfatos trivalentes formados durante a etapa de sulfatação que é feita com ácido sulfúrico concentrado. Isto é facilmente obtido quando o níquel se encontra incorporado às folhas octaédricas da goethita. Caso o mesmo se encontre associado aos

silicatos e na vizinhança haja  $Mg^{2+}$  e não  $Fe^{3+}$ , a eficiência da rota pode ser comprometida pois o  $Mg^{2+}$  forma o sulfato de magnésio ( $MgSO_4$ ) que, diferentemente do sulfato férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ ), é estável na faixa de temperatura na qual é possível a formação dos sulfatos de níquel e cobalto por meio da decomposição de outros sulfatos (entre 575 – 800°C) (EMONS *et al.*, 1990).

Diante do exposto nessa seção, surgem os seguintes questionamentos, que esta pesquisa se dispõe a responder: como a extração de níquel e cobalto é dependente da matriz mineral à qual os referidos metais se encontram associados? Quais os mecanismos envolvidos na extração desses metais?

## **1.2 Apresentação do problema**

O problema consiste em encontrar alternativas às rotas de processamento existentes para extração de níquel e cobalto de minérios lateríticos que sejam viáveis tanto do ponto de vista técnico quanto econômico e compreender os mecanismos que influenciam a extração desses metais por meio da rota de sulfatação seletiva. Considera-se a sulfatação seletiva como a rota num todo. Esse processo, embora seja promissor, ainda necessita de estudos que mostrem a sua aplicabilidade a diferentes tipos de minérios. Uma das formas de fazer isso é por meio da aplicação da rota a diferentes minérios acompanhado da caracterização química e mineralógica dos produtos e resíduos.

## **1.3 Elaboração da hipótese**

A hipótese formulada nesta tese é que a extração de níquel e cobalto de minério laterítico independe da fase mineral à qual esses metais se encontram associados, mas depende das fases minerais presentes no minério.

## **1.4 Justificativa**

O níquel é um dos metais mais versáteis da Terra e que faz parte da construção do mundo moderno. Ele é utilizado na fabricação de mais de 300 mil produtos para consumidores dos setores: militar, aeronáutico, industrial, transporte e marinho. Esse metal possui também elevada resistência à corrosão e pode ser reciclado. Dessa forma, é aplicado em setores estratégicos: de construção e infraestrutura, produção química, comunicação, energia, suplemento, proteção ambiental e etc. Quando combinado com outros metais produz ligas com excelente ductilidade e dureza capaz de resistir a

temperaturas elevadas por décadas. Devido a sua estabilidade em altas temperaturas, minimiza o efeito da corrosão. Por essa razão, é utilizado também na fabricação de engrenagens, instalações offshore e ligas para estabelecimentos de geração de energia. O níquel possui, ainda, propriedades ferromagnéticas até temperaturas em torno de 380°C (JORDAN & SWANGER, 1930).

O cobalto, por sua vez, é utilizado na fabricação de diversos produtos, seja na área de construção, médica e até em complexos vitamínicos (vitamina B12). Sua descoberta remete ao ano de 1450 A.C quando foi utilizado na fabricação de corantes para cerâmicas. Ao passar dos séculos, sua importância foi aumentando devido à utilização do mesmo na produção de diversas ligas, como ligas magnéticas, resistentes ao desgaste e superligas e baterias de lítio. O cobalto é ferromagnético até a temperatura em torno de 1075°C (BELL, 2018).

No período de 2006 a 2018, a produção de níquel “nickel produced from mine” aumentou de 1,57 para 2,2 milhões de toneladas por ano (RESEARCH AND MARKET, 2019). Tudo isso foi motivado pelo crescimento do consumo desse metal que, em 2016, atingiu o valor de 2,3 milhões de toneladas (MESHRAM *et al.*, 2019). Já para o cobalto, no ano de 2018, a produção atingiu o valor de 140 mil toneladas contra 120 mil toneladas em 2017, sendo a República Federativa do Congo a maior produtora com quase dois terços do total de cobalto produzido (THE STATISTA PORTAL, 2019a, VALE, 2018). Vale ressaltar que a demanda por níquel e cobalto tende a aumentar devido à produção de baterias para carros elétricos, superligas, entre outras aplicações.

Quanto ao preço da tonelada do níquel primário, tem variado bastante ao longo das últimas décadas, mas sempre com tendência a aumento. No início do século XXI, o preço do níquel era de 10 mil dólares por tonelada, hoje, ultrapassa a marca de 14 mil dólares e a expectativa é de aumento para os próximos anos (THE STATISTA PORTAL, 2019b). Mesmo com a queda no preço da tonelada de níquel nos últimos anos, o mesmo tem sido comercializado sempre acima de 9 mil dólares a tonelada. Já o cobalto tem sido, em geral, comercializado com valores superiores aos do níquel e, a partir de 2016, apresentou significativa elevação do preço motivado, principalmente, pelo aumento da fabricação de baterias para carros elétricos (LME, 2018). No ano de 2018, o preço médio do cobalto ficou sempre acima de 70 mil dólares a tonelada (SINGH, 2018). Em 2019, porém, o preço médio da tonelada decresceu para valores inferiores a 40 mil dólares/tonelada por causa do excesso de oferta do produto, mesmo com o aumento da

demanda. Esse excesso ficou em torno de 60 mil toneladas nesse ano (WOOD, 2019). A Figura 1 mostra a variação nos preços da tonelada de níquel e cobalto metálicos desde 2010 (LME, 2020).

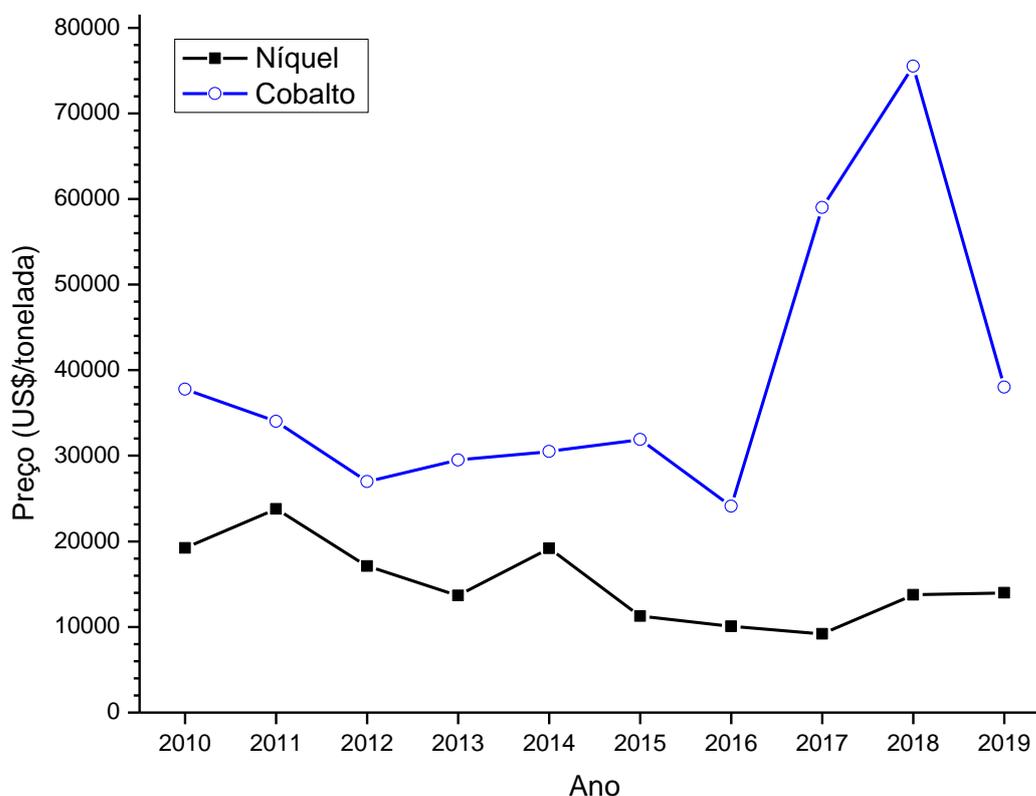


Figura 1. Variação nos preços de níquel e cobalto desde 2010. Valores em US\$/tonelada (LME, 2020).

O processo de sulfatação seletiva de minérios de níquel lateríticos, embora possua grande quantidade de variáveis como temperatura, tempo de tratamento térmico, número de estágios de tratamento térmico, temperatura e tempo de lixiviação, agitação e razão sólido-líquido, pode vir a ser aplicado para todos os tipos de minérios lateríticos e resultar em uma extração seletiva de níquel e cobalto e menor consumo de reagentes (BASTURKCU & ACARKAN, 2016b, SWAMY *et al.*, 2000b).

Um estudo completo, que mostre as relações das fases presentes com os reagentes e as variáveis do processo, pode fornecer informações valiosas a respeito da extensão de aplicação desse processo na extração dos metais de interesse. Tenha-se em vista que o mesmo só é viável se resultar em boa seletividade e baixo consumo de reagentes.

## **1.5 Objetivo geral**

A presente tese tem como objetivo investigar a aplicação do processo híbrido piro-hidrometalúrgico (sulfatação seletiva) na extração de níquel e cobalto de minérios lateríticos com diferentes composições químicas e mineralógicas. Por meio desses resultados, estabelecer os mecanismos que relacionam as fases presentes nas amostras do minério e a influência de cada uma na extração dos metais de interesse.

## **1.6 Objetivos específicos**

- Estabelecer a caracterização química e mineralógica das amostras dos minérios e dos resíduos de lixiviação de todas as amostras processadas.
- Quantificar as fases minerais presentes nas amostras e nos resíduos sólidos após a etapa de lixiviação.
- Estudar as variáveis do processo tais sejam, temperatura e tempo de tratamento térmico, tamanho de partícula do minério, separação magnética e suas influências na extração dos metais nas amostras.
- Estudar a cinética das principais reações de decomposição das amostras dos minérios na etapa de tratamento térmico.

## **1.7 Estrutura do trabalho**

Este trabalho está estruturado conforme se segue:

1. Introdução e seus subitens, quais sejam: Objetivo geral, objetivos específicos, delimitação do tema e formulação do problema, apresentação do problema; justificativa, elaboração da hipótese e estrutura do trabalho.
2. Abrange a revisão de literatura sobre o minério de níquel laterítico, mineralogia do níquel laterítico e rotas de processamento.
3. Metodologia;
4. Resultados;
5. Conclusões;
6. Referências;
7. Anexos

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

O níquel é um metal branco prateado, e por esse motivo, muitas vezes foi confundido com a prata. Os primeiros registros de uso do níquel remetem ao século IV A.C, mas sua descoberta foi em 1751 pelo mineralogista e químico Baron Axel Fredrik Cronstedt (1722 - 1765), na cidade de Estocolmo que fica localizada na Suécia (AZOAM, 2001). Nicolita foi o nome do minério no qual o níquel foi encontrado pela primeira vez. Desde de então, esse metal passou a ganhar cada vez mais uso e a partir do século XIX, passou a ser produzido em escala industrial devido à descoberta de depósitos relevantes no Canadá (ANDRADE & SILVA, 2004). O número atômico (Z), a massa molar (M(u)), a temperatura de fusão ( $T_f$ ), a estrutura cristalina, o raio atômico (r) e a densidade ( $\rho$ ) do níquel podem ser observados na Tabela 1 (JORDAN & SWANGER, 1930).

Tabela 1. Algumas propriedades do níquel (JORDAN & SWANGER, 1930). Z = número atômico, M (u) = massa molar,  $T_f$  = temperatura de fusão, r = raio atômico,  $\rho$  = massa específica, CFC = cúbica de face centrada.

Z	M (u)	$T_f$ (°C)	Estrutura cristalina	r (pm)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
28	58,69	1455 °C	CFC	124	8,90

No que tange à utilização do níquel, podem-se destacar a fabricação de aços inoxidáveis, ligas binárias de níquel (como Ni-Cu e Ni-Mo), ligas ternárias (Ni-Cr-Fe e Ni-Cr-Mo) e baterias. Esses produtos à base de níquel são utilizados em diversos setores conforme descritos na seção anterior. Em virtude dessa variedade enorme de aplicações, a demanda por esse metal tem crescido consideravelmente ao longo dos séculos (ZHU *et al.*, 2012, AZOAM, 2001). Em 2017, por exemplo, a demanda por níquel primário foi superior a 2,0 milhões de toneladas, podendo chegar a quase 2,4 milhões de toneladas em 2020 (STATISTA, 2019). Conseqüentemente, quanto maior a demanda, maior a necessidade de extração desse metal. No ano de 2019, a obtenção do níquel extraído das minas chegou a 2,3 milhões de toneladas (STATISTA, 2019).

As principais fontes para a obtenção do níquel são a partir de sulfetos e lateritas e, mais de 50% de todo o níquel primário produzido, provem dos sulfetos (OXLEY & BARCZA, 2013). Os minerais carreadores do níquel nos sulfetos, como a pentlandita e

a pirrotita niquelífera, possuem entre 2 a 3% de níquel (%m/m) (FAN & R. GERSON, 2011). Tudo isso contribui para a exploração do níquel a partir desses minerais, pois tornam os processos de obtenção do níquel mais simples e mais baratos. Contudo, as reservas de níquel na forma de sulfetos representam apenas  $\frac{1}{4}$  de todas as fontes de níquel existentes. Devido à crescente demanda por esse metal, tornou-se necessária a exploração do mesmo a partir das lateritas, essas que representam  $\frac{3}{4}$  de toda a reserva de níquel do planeta (OXLEY & BARCZA, 2013).

Diferentemente dos minerais de sulfetos, as lateritas não possuem composição simples, nem rota de processo bem estabelecida e economicamente viável para a extração desse metal. Em geral, nos minérios lateríticos, a quantidade de níquel varia entre 0,2 a 3,0 (%m/m) (FAN & R. GERSON, 2011, OXLEY & BARCZA, 2013) e o níquel pode aparecer incorporado na estrutura de diversos minerais: silicatos, hidróxidos e óxidos de ferro (BUTT & CLUZEL, 2013).

No que diz respeito ao ciclo do níquel, cerca de 68% é reciclado, 15% entra na cadeia de produção do aço, mas 17% é perdido em aterros e outros tipos de locais de disposição final dos resíduos (GEISSDORFER *et al.*, 2017). No ano de 2018, o níquel reciclado representou quase 52% de todo o consumo aparente desse metal (U.S. GEOLOGICAL SURVEY (USGS), 2019).

A reciclagem do níquel na forma de ligas de níquel ou como elemento de liga nos aços é feita a partir do reprocessamento de sucatas contendo níquel como sucatas de obsolescência, industrial, de bens de capital e interna; pó e lama de processamento, resíduos de moagem, catalisadores e baterias usados (U.S. GEOLOGICAL SURVEY (USGS), 2019).

Além do níquel, o cobalto também pode ser encontrado em minérios lateríticos. O cobalto apresenta cor cinza, semelhante ao ferro e é utilizado na fabricação de secantes para pintura a óleo, no refino de petróleo, na fabricação de ligas com propriedades magnéticas, ligas resistentes a altas temperaturas e baterias de íon lítio (BELL, 2018). Recentemente, com o avanço da indústria de carros elétricos, a demanda por esse metal aumentou significativamente e a extração do mesmo a partir de minérios lateríticos passou a ser de grande importância para a viabilidade de processamento do minério em questão. Algumas propriedades do cobalto podem ser observadas na Tabela 2. Nota-se que o cobalto apresenta propriedades similares as do níquel.

Tabela 2. Algumas propriedades do cobalto onde Z = número atômico, M (u) = massa atômica, T<sub>f</sub> = temperatura de fusão, r = raio atômico, ρ = massa específica e HC = hexagonal compacta.

Z	M (u)	T <sub>f</sub> (°C)	Estrutura cristalina	r (pm)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )
27	58,93	1495 °C	HC	126	8,92

No que diz respeito às reservas, de níquel, os principais detentores das reservas são: Indonésia (21 Mt), Austrália (19 Mt), Brasil (11Mt), Rússia (7,6 Mt), Cuba (5,5 Mt), Filipinas (4,8 Mt), África do Sul (3,7 Mt), Canadá (2,7 Mt) e Nova Caledônia (2,6 Mt)). Ao todo, as reservas de níquel são estimadas em 89 Mt (U.S. GEOLOGICAL SURVEY (USGS), 2019).

Já em relação ao cobalto as principais reservas estão localizadas em: República Federativa do Congo (3,4 Mt), Austrália (1,2 Mt) e Cuba (0,5Mt). Ao todo, as reservas de cobalto são estimadas em 6,9 Mt (U.S. GEOLOGICAL SURVEY (USGS), 2019).

No Brasil, especificamente, as principais reservas de minérios lateríticos se encontram nos estados de Goiás, São Paulo, Pará, Piauí e Minas Gerais. Juntas essas regiões possuem uma reserva estimada de 11 milhões de toneladas de níquel contido (incluindo os sulfetos), sendo mais de 80% localizadas nas regiões de Goiás e Pará. As regiões com maior produção de minério laterítico de níquel são as de Goiás e Minas Gerais, sendo a primeira responsável por mais de 85% da produção nacional. (U.S. GEOLOGICAL SURVEY (USGS), 2019, GOMES, 2010).

## 2.1 Lateritas

Laterita é um tipo de solo formado ao longo dos séculos devido à ação do intemperismo físico e químico. Os depósitos lateríticos são formados a partir da lixiviação de rochas ultramáficas. Em virtude disso, as lateritas são formadas preferencialmente em regiões quentes e chuvosas, portanto, nas áreas equatoriais, pois dependem da água da chuva para lixiviar diversos metais como Fe, Ni, Co, Mg, Ti e Al (o pH da água se encontra ácido devido à existência de ácidos orgânicos e CO<sub>2</sub> dissolvidos na mesma) (FAN & R. GERSON, 2011). No momento em que a água encontra uma

região plana, passa a se difundir para áreas mais profundas da crosta terrestre e, devido à elevada temperatura, leva à precipitação das espécies menos solúveis em água como Fe, Si e Al na forma de hidróxidos, óxidos e sulfatos, originando a primeira camada do minério laterítico conhecida como camada limonítica. Essa camada tem como principal característica a elevada concentração de óxidos de ferro que, em geral, fica entre 40 e 50% (%m/m). Nessa camada os teores de Ni, Co, Mg e Al ficam entre 0,5 – 1,7%, 0,01 – 0,09%, 0,5 – 6,4% e 1,6 – 5,14%, respectivamente (%m/m) (UMETSU, 1977).

À medida que a profundidade da camada aumenta (valores superiores a 30 m de profundidade), os metais mais solúveis como Ni, Co e Mg precipitam em escala maior devido à elevação do pH da solução aquosa, rica em íons desses metais. Por consequência, a concentração em massa de Ni, Co e Mg aumenta e a de ferro cai (a maior parte do ferro já precipitou na etapa anterior), dando origem a camada conhecida como camada saprolítica. Nessa camada os teores de Ni, Co, Fe, Al e Mg ficam entre 1,8 – 3,0%, 0,02 – 0,2%, 10 – 25%, 0,3 – 3%, 35 – 45%, respectivamente (MA *et al.*, 2017, BASTURKCU & ACARKAN, 2016a, TAN *et al.*, 2012). Entre as camadas saprolíticas e limoníticas há uma camada intermediária, com composição variando entre as duas camadas.

## **2.2 Mineralogia do minério de níquel laterítico**

Lateritas são formadas por uma variedade enorme de óxidos, hidróxidos e silicatos (Tabela 3). Dentre esses, se destacam como carreadores de níquel e cobalto: cromita nos óxidos; serpentinas, cloritas e esmectitas nos silicatos; goethita e asbolana nos hidróxidos. Vale ressaltar que outros espinélios, assim como a hematita, também podem carrear níquel e cobalto, incorporados a sua estrutura ou como fases intercrescidas. Nas seções seguintes, serão abordados os carreadores mais importantes para o presente estudo.

Tabela 3. Minerais de interesse encontrados em minérios de níquel laterítico (SENANAYAKE *et al.*, 2011).

Minerais típicos	<p>Goethita: <math>\alpha</math> - FeOOH  Hematita: <math>\alpha</math> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  Maghemita: <math>\gamma</math> - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  Cromita: FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  Garnierita: (Ni, Mg)SiO<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O  Serpentina: (Mg, Al, Fe, Mn, Ni)<sub>2-3</sub>(Si, Al, Fe)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>  Esmeclita:  Mg<sub>0,2</sub>(Fe<sub>1,2</sub>Mg<sub>0,5</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>0,3</sub>)(Si<sub>3,8</sub>Al<sub>0,2</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2,2</sub>H<sub>2</sub>O  Asbolana: (Co, Ni)<sub>1-y</sub>(MnO<sub>2</sub>)<sub>2-x</sub>(OH)<sub>2-2y+2x</sub>nH<sub>2</sub>O  Lithiophorita: (Al, Li)MnO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>  Nontronita: Na<sub>0,3</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>. 4H<sub>2</sub>O  Phlogopita: KMg<sub>3</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>  Caulinita: Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>  Clorita: (Mg, Fe, Al, Ni)<sub>5-6</sub>(Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub></p>
------------------	---

### 2.2.1 Hidróxidos

São compostos comuns em minérios e formados sob condições oxidantes devido à ação do intemperismo. Podem ser formados, ainda, devido à precipitação do ferro dissolvido na água. Os minerais hidróxidos mais importantes do grupo da goethita são: Diásporo ( $\alpha$ AlO(OH)) e a goethita ( $\alpha$ FeO(OH)). Como carreador de níquel, destaca-se a goethita ( $\alpha$ FeO(OH)). Os minerais desse grupo têm, como característica, a presença do grupo (OH)<sup>-</sup> ou H<sub>2</sub>O.

Dados cristalográficos da goethita são apresentados na Tabela 4. A composição média desse mineral é: 89,86% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e 10,14% de H<sub>2</sub>O, podendo, contudo, conter diversos outros metais incorporados em sua estrutura como Ni, Co, Mn e Al além de água adsorvida ou capilar (KLEIN & DUTROW, 2012).

Tabela 4. Dados cristalográficos da goethita.

Sistema cristalino	Ortorrômico
Dimensões da célula (em Angstroms)/ multiplicidade	a = 4,596; b = 9,957 c = 3,021 / Z = 4
Grupo espacial	Pbnm
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	4,27
Planos de orientação preferencial	{001}

(KNORR & NEUMANN, 2011), por exemplo, analisaram a substituição isomórfica do ferro pelo alumínio na goethita em amostras de bauxita. A quantificação das fases obtidas em um difratograma de raios X foi feita pelo método de Rietveld. Após refinamento dos parâmetros de rede e dos sítios de ocupação, os autores concluíram que cerca de 36% do ferro foi substituído pelo alumínio nos sítios octaédricos da goethita.

O ferro, assim como todos os elementos que podem aparecer como substitutos do mesmo na goethita, está localizado nos sítios de coordenação octaédrica (seis átomos mais próximos) com os grupos (OH)<sup>-</sup> e oxigênio, como mostrado na Figura 2. O octaedro (FeO,OH)<sub>6</sub> produz algo semelhante a uma cadeia que se estende ao longo do eixo c. Os octaedros, em cada cadeia, compartilham arestas e as cadeias são unidas por oxigênios apicais adjacentes. Os cristais de goethita, geralmente, são achatados e paralelos aos planos da família {010} (KLEIN & DUTROW, 2012).

Diversos estudos (GEORGIU & PAPANGELAKIS, 1998, ZHAI *et al.*, 2009, BÜYÜKAKINCI & TOPKAYA, 2009, GEORGIU & PAPANGELAKIS, 2004, ZHU *et al.*, 2012) têm mostrado que a goethita é um mineral carreador de níquel e cobalto em minérios lateríticos. Da mesma forma que o alumínio, níquel e cobalto podem aparecer nos sítios octaédricos em substituição ao ferro. Como esses metais são menores do que o ferro, levam à relaxação da rede da goethita nos planos das direções ac, porém, devido à formação de clusters, nos planos bc, ocorre compressão da rede cristalina (FAN & R. GERSON, 2011).

No trabalho de ZHU *et al.* (2012), a goethita foi o principal mineral carreador de níquel, correspondendo a 80% de todo o níquel presente na amostra de um minério laterítico proveniente da Indonésia. Os autores estudaram detalhadamente as fases presentes por microscopia óptica, eletrônica e difração de raios X. Após as análises, observaram que a goethita apareceu associada a outras fases dentre as quais: silicatos, cromita, quartzo e maghemita. Eles observaram ainda que dois tipos de goethita, uma fina e fibrosa e outra dura e compacta estavam presentes na amostra. Os autores afirmaram que apenas uma cominuição muito fina poderia liberar as diferentes fases presentes na amostra, pois as partículas de goethita se encontravam densamente entrelaçadas com partículas de silicatos, hematita e cromita. O cálculo do grau de liberação das fases, se realizado, poderia ter fornecido informações importantes para a

escolha da rota de processamento. Como adquiriram diversas imagens, poderiam ter calculado o grau de liberação pelo método de contagem dos pontos, por exemplo. Teria sido interessante também a cominuição da amostra e averiguação da mudança no grau de liberação e nas fases presentes na mesma.

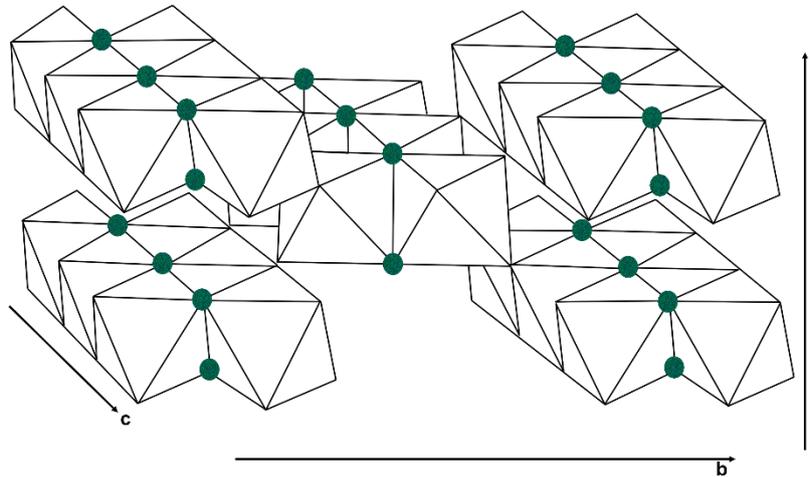


Figura 2. Estrutura da goethita. Somente grupos OH são indicados. Ápicos octaédricos não indicados representam oxigênios (KLEIN & DUTROW, 2012).

## 2.2.2 Silicatos

Os silicatos compõem mais de 90% da crosta terrestre e estão presentes em cerca de 27% (m/m) de todos os minerais conhecidos. Sua unidade básica é constituída por quatro íons  $O^{2-}$  localizados nos vértices de um tetraedro coordenado por um  $Si^{4+}$  localizado no centro desse tetraedro. A maneira como os tetraedros se organizam e compartilham elétrons é o que dá origem à grande variedade de silicatos existentes. Sendo, assim, tem-se os seguintes grupos de silicatos: nesossilicatos, sorossilicatos, ciclossilicatos, inossilicatos, de cadeia simples, inossilicatos de cadeia dupla, filossilicatos e tectossilicatos (KLEIN & DUTROW, 2012). Dentre esses silicatos será dada atenção especial ao grupo dos filossilicatos, pois deles deriva a maior parte dos silicatos carreadores de níquel como as cloritas e as serpentinas.

### 2.2.2.1 Filossilicatos

Os membros desse grupo são formados a partir do compartilhamento de três dos quatro oxigênios existentes no tetraedro com tetraedros adjacentes. Esse compartilhamento dá origem a uma folha de composição:  $(Si_2O_5)^{2-}$  que se estende

infinitamente em uma simetria hexagonal. A maioria de seus membros possui hábito foliado ou lamelar e é hidratada com o grupo (OH) localizado no centro dos anéis hexagonais. Os cátions de Ni, Co, Fe e Mg podem aparecer nos interstícios octaédricos formados pela junção dos oxigênios apicais com o grupo (OH), produzindo camadas alternadas tetraédricas e octaédricas. Dependendo da carga dos cátions, os filossilicatos podem ser classificados como dioctaédricos (metais trivalentes) e trioctaédricos (metais bivalentes) (KLEIN & DUTROW, 2012).

Os diversos minerais desse grupo são formados pela junção das diferentes geometrias das folhas tetraédricas  $\text{Si}_2\text{O}_5$  e das folhas octaédricas ( $\text{MO}_6$ ) onde,  $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e etc. Outros minerais podem ser formados também mediante substituição parcial do  $\text{Si}^{4+}$  pelo  $\text{Al}^{3+}$  nos sítios tetraédricos das folhas  $\text{Si}_2\text{O}_5$  (KLEIN & DUTROW, 2012). Dentre os filossilicatos, os mais importantes carreadores de níquel e cobalto listados na literatura são as serpentinas e as cloritas (TAN *et al.*, 2012, BUNJAKU *et al.*, 2010).

As serpentinas ocorrem como três polimorfos: Antigorita, crisotilo e lizardita, sendo que um dos mais comuns em minérios lateríticos é a lizardita (MCDONALD & WHITTINGTON, 2008b, KLEIN & DUTROW, 2012).

Dados cristalográficos da lizardita podem ser visualizados na Tabela 5. Nesse mineral, os íons se organizam por meio da junção de uma folha tetraédrica de  $\text{Si}_2\text{O}_5$  com uma folha octaédrica contendo em seus vértices quatro grupos (OH) e dois oxigênios, formando, assim, uma camada do tipo tetraédrica-octaédrica (t-o). Essas camadas são unidas entre si mediante forças de Van der Waals. A Figura 3 mostra o esboço diagramático da estrutura da lizardita (KLEIN & DUTROW, 2012). A fórmula geral para a lizardita é do tipo  $\text{M}_3(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  onde M, em coordenação octaédrica, pode ser  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e etc. As partículas de lizardita, em geral, são de pequena granulometria e podem ser encontradas associadas a outros minerais como magnesita, cromita e magnetita (WEBMINERAL, 2018a, KLEIN & DUTROW, 2012).

Tabela 5. Dados cristalográficos da lizardita (KLEIN & DUTROW, 2012).

Sistema cristalino	Triclínico
Dimensões da célula (em Angstroms)/ multiplicidade	a = 5,308; b = 9,2 c = 42,71 / Z = 6

Grupo espacial	$P\bar{1}$
Volume ( $\text{\AA}^3$ )/Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	2085,78/ 2,65
Planos de orientação preferencial	{001}

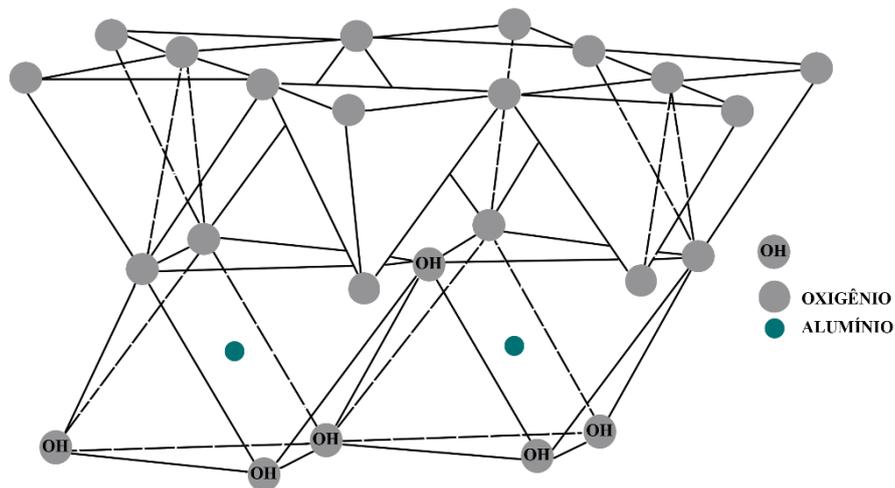


Figura 3. Esboço diagramático da estrutura da lizardita. Adaptado de KLEIN & DUTROW (2012).

As cloritas, por sua vez, são minerais mais complexos formados a partir de uma estrutura do tipo t-o-t, como mostrado na Figura 4. Os diferentes tipos de cloritas surgem da maneira como as camadas tetraédricas e octaédricas são empilhadas e da variação da composição dessa fase.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  podem aparecer na estrutura em coordenação 6, e até mesmo, 12. O  $\text{Al}^{3+}$ , pode aparecer ainda em coordenação 4, substituindo o  $\text{Si}^{4+}$ .

Dados cristalográficos das cloritas podem ser observados na Tabela 6. A fórmula geral para as cloritas é:  $\text{M}_{5-6}\text{Z}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  onde, M pode ser  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  e Z pode ser  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Si}^{4+}$ . As cloritas, em geral, aparecem associadas a outros minerais como moscovita, granada e actinolita.

Tabela 6. Dados cristalográficos das cloritas (KLEIN & DUTROW, 2012).

Sistema cristalino	Triclínico ou monoclinico
Dimensões da célula (em Angstroms)/multiplicidade (clinocloro)	$a = 5,2-5,3$ ; $b = 9,2-9,3$ $c = 28,6$ , $\beta = 96^\circ,5'$ / Z = 4
Grupo espacial	$C\bar{1}$ , C2/m, Cm

Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2,6 – 3,3
Planos de orientação preferencial	{001}

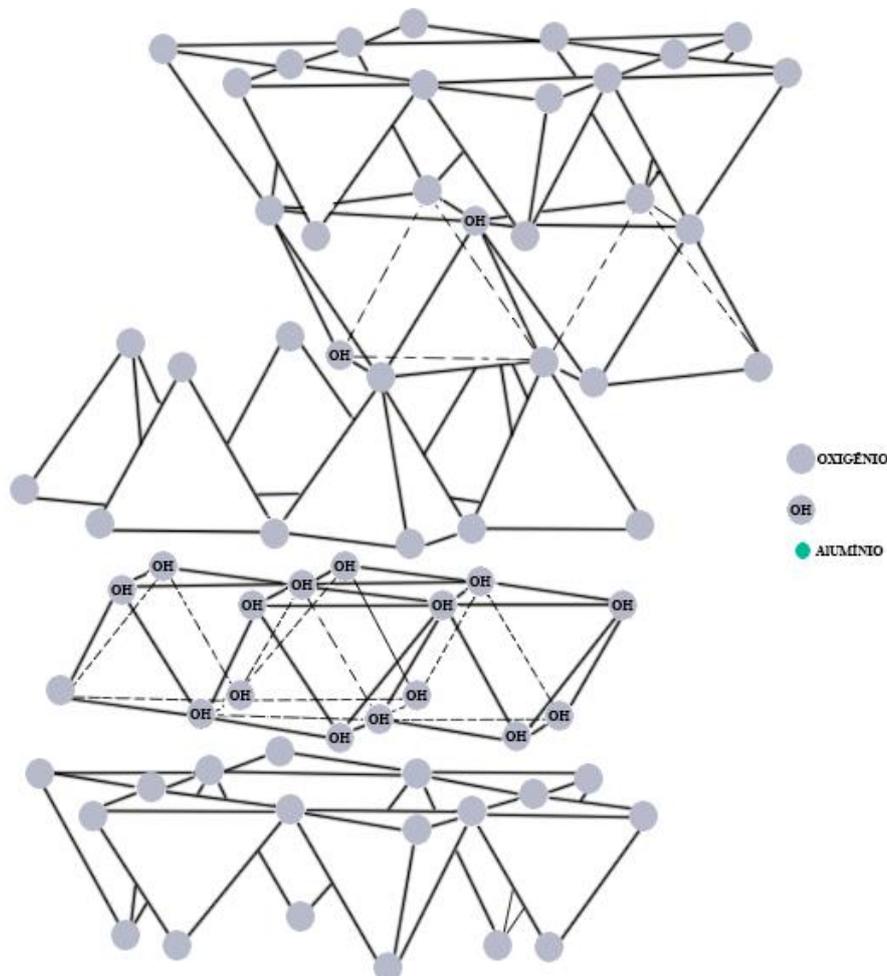


Figura 4. Representação esquemática da estrutura da clorita. Adaptado de (KLEIN & DUTROW, 2012).

Na maioria dos minérios lateríticos, as cloritas e as serpentinas aparecem como importantes carreadores de níquel, como já mencionado. No trabalho de BUNJAKU *et al.* (BUNJAKU *et al.*, 2010) foram determinadas as fases presentes em três diferentes amostras de minério laterítico, em função da temperatura de tratamento térmico. As amostras foram provenientes do depósito de Mirabela no Brasil, Colômbia-1 e Colômbia-2, na Colômbia. Por meio do uso de diferentes técnicas de caracterização (DSC, TG, DRX e MEV), os autores observaram transformações como desidroxilação e recristalização. Os ensaios termogravimétricos foram realizados em atmosfera de ar, com

temperatura variando entre 25°C e 1300°C. Eles observaram que as cloritas e as serpentinas foram os principais minerais carreadores de níquel das amostras e que, durante o aquecimento, ocorreram duas transformações endotérmicas: uma em 250°C e outra em 600°C atribuídas à liberação de água livre e desidroxilação. Foi observado um pico exotérmico em 820°C que os autores atribuíram à transformação de fase. As serpentinas e as cloritas podem decompor-se e formar novas fases como fosterita ou enstatita, ambos silicatos de magnésio. A cristalização dessas fases pode gerar o pico endotérmico observado. Embora tenha sido um trabalho amplo, os autores não quantificaram o níquel presente em cada fase e também não investigaram a presença de cobalto nos minerais analisados.

### 2.2.3 Óxidos

Os minerais de óxidos são formados pela combinação do oxigênio com um ou mais metais. Os óxidos representam grande parte da composição da crosta terrestre e alguns desses óxidos como asbolana e cromita são importantes carreadores de cobalto e níquel em minérios lateríticos. Vale ressaltar que a hematita, embora não seja citada como carreadora de níquel e cobalto na literatura, também pode carrear esses metais.

Os óxidos, do grupo da hematita, são formados por empacotamento hexagonal, sendo os cátions encontrados em coordenação octaédrica com o oxigênio. Nessas estruturas, apenas dois terços dos interstícios octaédricos são preenchidos pelos íons  $M^{3+}$  devido ao balanço de carga, como mostrado na seção vertical esquemática através da estrutura da hematita indicada na Figura 5. A fórmula geral para esses óxidos é  $M_xO_y$  onde M pode ser  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  e etc. Dados cristalográficos da hematita podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7. Dados cristalográficos da hematita (KLEIN & DUTROW, 2012).

Sistema cristalino	Hexagonal
Dimensões da célula (em Angstroms)/ multiplicidade	$a = 5,0317$ ; $c = 13,737$ / $Z = 6$
Grupo espacial	$R\bar{3}m$
Volume ( $\text{\AA}^3$ )/Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	301,20/ 5,28

BEUKES *et al* (2000), realizaram um estudo interessante no qual mostraram a incorporação do níquel na estrutura cristalina da hematita e da goethita durante a lixiviação em meio aquoso. Os autores produziram amostras de goethita e hematita sintéticas e a fonte de níquel utilizada foi o nitrato de níquel. Após os ensaios foi possível identificar, por difração de raios X e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a presença de níquel, tanto na hematita quanto na goethita. A quantidade de níquel presente nessas fases aumentou com o aumento do pH da solução de lixiviação, sendo zero em pH igual a 3 e aumentou progressivamente conforme o pH da solução foi elevado de 3 para 8. Os autores não observaram diferença na incorporação de níquel em ambas as fases.

A asbolana é um outro mineral que pode ser enquadrado como uma mistura de óxido e hidróxido (WEBMINERAL, 2018b). Esse mineral também pode aparecer no minério laterítico. Sua importância se deve ao fato de ser um importante carreador de níquel e cobalto, que podem aparecer nas vacâncias ou entre as camadas, quando a fase for cristalina, ou incorporado à fase amorfa da asbolana. Em geral, é a principal fase carreadora de cobalto em minérios lateríticos (ROQUÉ-ROSELL *et al.*, 2010, ZHU *et al.*, 2012).

A fórmula geral das asbolanas é  $(M)_{(1-y)}(Mn^{4+}O_2)_{(2-x)}(OH)_{(2-2y)+2x} \cdot nH_2O$ , onde M pode ser Ni ou Co (WEBMINERAL, 2018b). Esse mineral, geralmente, aparece associado à goethita em minérios lateríticos. Os dados cristalográficos da asbolana são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Dados cristalográficos da asbolana (KLEIN & DUTROW, 2012).

Sistema cristalino	Hexagonal
Dimensões da célula/ multiplicidade	$a = 2,823$ ; $c = 9,6$ / $Z = 2$
Grupo espacial	Unk
Volume ( $\text{Å}^3$ )/Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	66,26/8,96

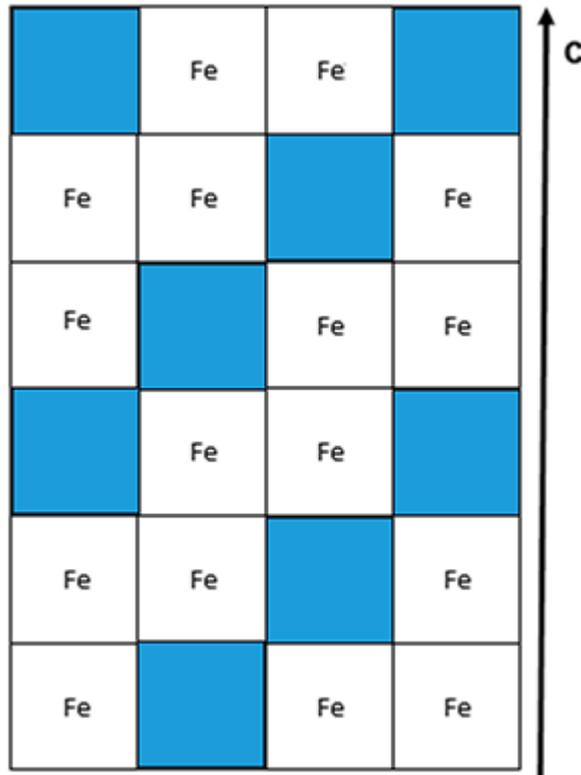


Figura 5. Seção vertical esquemática através da estrutura da hematita. As regiões em tons mais escuros representam vacâncias. Os oxigênios estão localizados nos vértices.

A cromita é o único mineral de cromo e, também, pode aparecer no minério laterítico. Esse mineral pode conter quantidades significativas de cobalto e níquel, substituindo  $\text{Fe}^{2+}$  nos sítios tetraédricos, como encontrado no trabalho de MA *et al.* (MA *et al.*, 2017).

A fórmula geral da cromita é  $\text{MCr}_2\text{O}_4$  onde M, em geral, é o ferro, mas pode ser também, níquel, cobalto, magnésio e entre outros (FAN & R. GERSON, 2011). Alguns dados cristalográficos da cromita podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9. Dados cristalográficos da cromita (KLEIN & DUTROW, 2012).

Sistema cristalino	Isométrico
Dimensões da célula/ multiplicidade	$a = 8,36$ ; $Z = 8$
Grupo espacial	Fd3m
Volume ( $\text{Å}^3$ )/Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	584,28/5,09

### **2.3 Rotas de processamento de minérios lateríticos**

Há diversas rotas para o processamento de minérios lateríticos. Essas rotas podem ser hidrometalúrgicas, pirometalúrgicas ou híbridas. A escolha da mais adequada depende da composição química e mineralógica do minério, CAPEX (“Capital Expenditures” – investimento inicial) e OPEX (“Operational Expenditures” – custo operacional), entre outros fatores. A Tabela 10 exibe a composição típica de minérios lateríticos de algumas regiões e a rota de processo escolhida para a extração de níquel e cobalto.

Tabela 10. Composição típica de minérios lateríticos de algumas regiões e a rota de processo escolhida para a extração de níquel e cobalto.

Local	Sukinda, Índia <sup>1</sup>	Cerro Matoso, Colômbia <sup>2</sup>	Gördes, Turquia <sup>3</sup>
Processamento	Híbrido	Piro	Hidro
Ni	0,88	2,90	1,28
Fe	41,25	14,00	28,70
Co	0,20	0,07	0,08
Mg	2,10	9,00	4,15
Al	5,08	-	2,21
Si	3,98	21,50	20,95
Mn	1,75	-	0,26
Cr	3,74	-	0,68

<sup>1</sup>(SWAMY *et al.*, 2003), <sup>2</sup>(DALVI *et al.*, 2004), <sup>3</sup>(BÜYÜKAKINCI & TOPKAYA, 2009)

### 2.3.1 Rotas pirometalúrgicas

As rotas pirometalúrgicas consistem em processos realizados basicamente nas seguintes etapas: pré-redução, redução e fusão. A pré-redução ocorre entre 850 – 1000°C, em forno rotativo na presença de um agente redutor, em geral, carvão. Nessa etapa, além da secagem do material, parte do Fe<sup>3+</sup> é reduzido para Fe<sup>2+</sup>, assim como o níquel de Ni<sup>2+</sup> para níquel metálico. A redução completa é feita em forno elétrico a arco (FEA) na presença de carbono em temperatura do forno na faixa de 1500-1600°C. O produto fundido será formado pela escória (rica em sílica e magnésia) e liga ferro-níquel ou sulfeto. A liga ferro-níquel é mais apropriada para escórias com alto ponto de fusão, enquanto o mate para escórias com baixo ponto de fusão. A recuperação do níquel fica entre 80 – 95%. O cobalto, praticamente, não é recuperado nas rotas pirometalúrgicas, sendo que o seu teor, nos produtos obtidos após processamento, é, praticamente, o mesmo da alimentação (NORGATE & JAHANSHAHI, 2011, OXLEY & BARCZA, 2013).

Valores típicos para o teor de níquel, e as razões Fe/Ni, Ni/Co e SiO<sub>2</sub>/MgO necessários para o processamento via rotas pirometalúrgicas podem ser observados na

Tabela 11. Essas relações são necessárias para que não haja dano aos refratários dos fornos, devido à necessidade de superaquecimento, pois as ligas ferro-níquel têm temperatura média de fusão de 1500°C, o que requer aquecimento superior e esse valor e, em geral, os refratários são do tipo sílico-aluminoso ou a base de magnésia. Esses refratários têm suas propriedades comprometidas com o aumento da temperatura. Outro problema, bastante comum, é a corrosão das paredes dos refratários. Essas especificações também são importantes para se atingir o teor de níquel no produto final que deve ficar entre 10 e 35% (m/m) (GOMES, 2010). Um fluxograma típico com as principais etapas de processamento de minérios lateríticos via rota pirometalúrgica é apresentado na Figura 6.

Tabela 11. Valores típicos para o teor de níquel e as razões Fe/Ni, Ni/Co e SiO<sub>2</sub>/MgO necessários para o processamento via rotas pirometalúrgicas (OXLEY *et al.*, 2016).

Ni(%)	Fe/Ni	Ni/Co	SiO <sub>2</sub> /MgO
>2	<12	>30	1.9 - 3

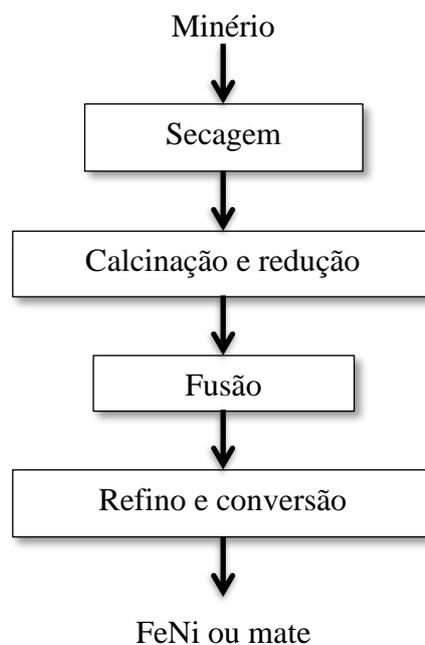


Figura 6. Fluxograma típico com as principais etapas de processamento de minério laterítico via rota pirometalúrgica.

Além da baixa recuperação do cobalto, outras desvantagens dessa rota são: consumo energético excessivo, problemas com a emissão de SO<sub>2</sub> e o consumo excessivo de coque (no caso de uso de fornos de cuba) (THUBAKGALE *et al.*, 2012, GOMES, 2010, OXLEY & BARCZA, 2013).

### 2.3.2 Rotas hidrometalúrgicas

Existem diversas rotas hidrometalúrgicas que têm sido utilizadas ou testadas em laboratório para extrair níquel de minérios lateríticos. As principais são: lixiviação ácida sobre pressão elevada (HPAL – “high pressure acid leaching”), lixiviação ácida sobre pressão atmosférica (AL – “atmospheric leaching”) e lixiviação em pilhas (“heap leaching”) (OXLEY & BARCZA, 2013). Nesse tipo de processo, a dissolução de níquel e, também, do cobalto ocorre através da lixiviação ácida. Embora outros ácidos possam ser utilizados como HCl, o mais empregado é o ácido sulfúrico.

A rota HPAL é a principal rota hidrometalúrgica utilizada industrialmente. O processo ocorre em autoclaves revestidos de titânio. A temperatura empregada varia entre 230 e 270°C e a pressão de 4,1 a 5,4 Mpa. O consumo de ácido fica entre 310 – 420 kg/t, o tempo de lixiviação entre 60 – 90 min., a densidade de polpa varia 25 a 35% de sólidos (m/m). Nessa rota, recuperações entre 87 – 97% e 88 – 96% para níquel e cobalto, respectivamente, podem ser obtidas (GUO *et al.*, 2011, KAYA & TOPKAYA, 2011). Contudo, a rota HPAL só é aplicada para minérios limoníticos devido à necessidade de um baixo teor de magnésio presente no minério para evitar o consumo excessivo de ácido. Há outros problemas como investimento inicial elevado, necessidade de treinamento específico para operação das autoclaves, manutenção constante e dificuldade para atingir a capacidade máxima de produção do projeto.

A rota AL é realizada em tanques abertos, na faixa de temperatura entre 70 – 95°C, tempo de lixiviação variando entre 2 – 24 h, consumo de ácido entre 600 a 1300 kg/t. A recuperação de níquel e cobalto pode chegar a 95 e 90%, respectivamente (BÜYÜKAKINCI & TOPKAYA, 2009, LUO *et al.*, 2010, MCDONALD & WHITTINGTON, 2008a). Esse tipo de rota apresenta como principais desvantagens a baixa seletividade de Ni e Co em relação aos demais metais tais como ferro e alumínio, tempo de lixiviação elevado e emissão de gases de enxofre.

A rota de lixiviação em pilhas consiste basicamente em impermeabilizar uma área, formar uma pilha e adicionar o ácido por meio de aspersão. O licor produzido nesse

processo possui menor teor de níquel e maior teor de ferro, quando comparado com as demais rotas hidrometalúrgicas. O consumo de ácido fica entre 263 – 540 kg/t, a recuperação do níquel pode chegar a 85% (SENANAYAKE *et al.*, 2011). Essa rota apresenta como desvantagem a necessidade de boa permeabilidade da pilha e tempo de lixiviação longo, podendo chegar a vários meses.

A Figura 7 exhibe o fluxograma básico dos processos HPAL, AL e lixiviação em pilhas. Após a lixiviação e filtração o PLS (“Pregnant Leach Solution”) passa por etapas de neutralização para formação preferencial de ferro e extração por solvente para separação de Ni e Co, seguido da precipitação, em geral, na forma de hidróxidos, ou metal via eletrorecuperação, se for o caso.

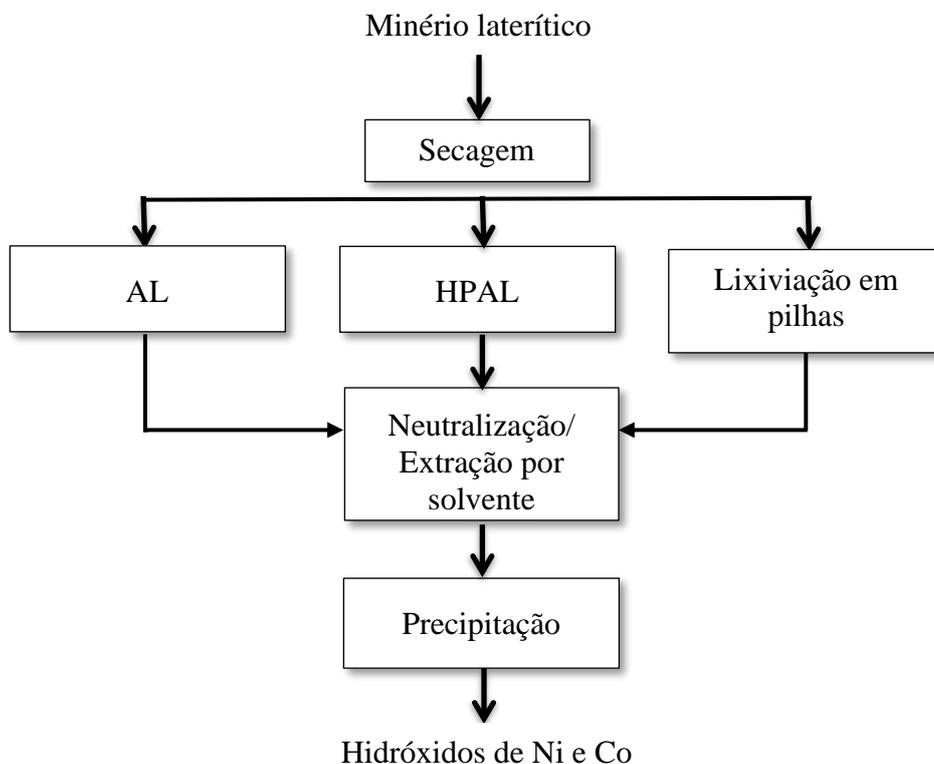


Figura 7. Fluxograma básico das etapas dos processos de lixiviação sobre pressão elevada (HPAL), lixiviação atmosférica (AL) e lixiviação em pilhas. Adaptado de (NORGATE & JAHANSHAH, 2011).

### 2.3.3 Rotas híbridas: piro-hidrometalúrgicas

#### 2.3.3.1 Processo Caron

O processo Caron é o único processo piro-hidrometalúrgico ainda aplicado industrialmente (RODRIQUES *et al.*, 2017). Esse processo, que foi desenvolvido por volta de 1920, consiste na redução do níquel e do cobalto para suas formas metálicas em atmosfera redutora (com gás hidrogênio ou monóxido de carbono), por meio do aquecimento de amostras do minério em torno de 750 °C. Entretanto, vale ressaltar que são poucas as empresas que ainda adotam esse processo devido à baixa recuperação de níquel e cobalto associada ao elevado custo operacional dessa rota, que tem tornado o processo Caron inviável do ponto de vista econômico. A amostra calcinada é resfriada indiretamente até 200°C para evitar a oxidação do níquel e do cobalto. Uma solução amoniacal (carbonato de amônio com amônia livre) é utilizada para a lixiviação seletiva de Ni e Co. O produto obtido são carbonatos básicos de níquel e cobalto cuja calcinação, em torno de 1200°C, produz o óxido de níquel e de cobalto. Esse, por sua vez, é convertido em níquel em fornos de redução em atmosfera de hidrogênio. A recuperação de níquel e cobalto pode chegar a 75 e 50%, respectivamente, mas decresce à medida que a quantidade de minério saprolítico aumenta, pois, os metais (Ni e Co) encontram-se presos nas matrizes de silicatos e são mais difíceis de serem reduzidos. (RODRIQUES *et al.*, 2017). O fluxograma simplificado do processo Caron é apresentado na Figura 8.

Uma das características desse processo que faz com que a principal impureza, o ferro, não esteja presente em grande concentração, é o fato da instabilidade do  $\text{Fe}(\text{NH})_4^{2+}$ , formado durante a etapa de lixiviação. Esse complexo reage com o oxigênio da atmosfera, precipitando o ferro na forma de hidróxido (RHAMDHANI, M AKBAR & CHEN, J & HIDAYAT, TAUFIQ & JAK, EVGUENI & HAYES, 2009).

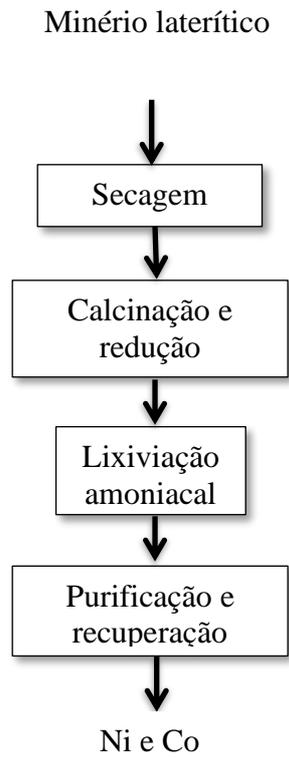


Figura 8. Fluxograma simplificado do processo Caron.

### 3.3.3.2 Sulfatação seletiva

Devido aos problemas associados às rotas já mencionadas até o presente ponto, esforços têm sido envidados ao desenvolvimento de novas rotas. Entende-se por sulfatação seletiva a rota piro-hidrometalúrgica que se divide nas etapas de sulfatação com ácido sulfúrico em temperatura ambiente, tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e lixiviação aquosa. O fluxograma simplificado do processo de sulfatação seletiva pode ser visualizado na Figura 9.

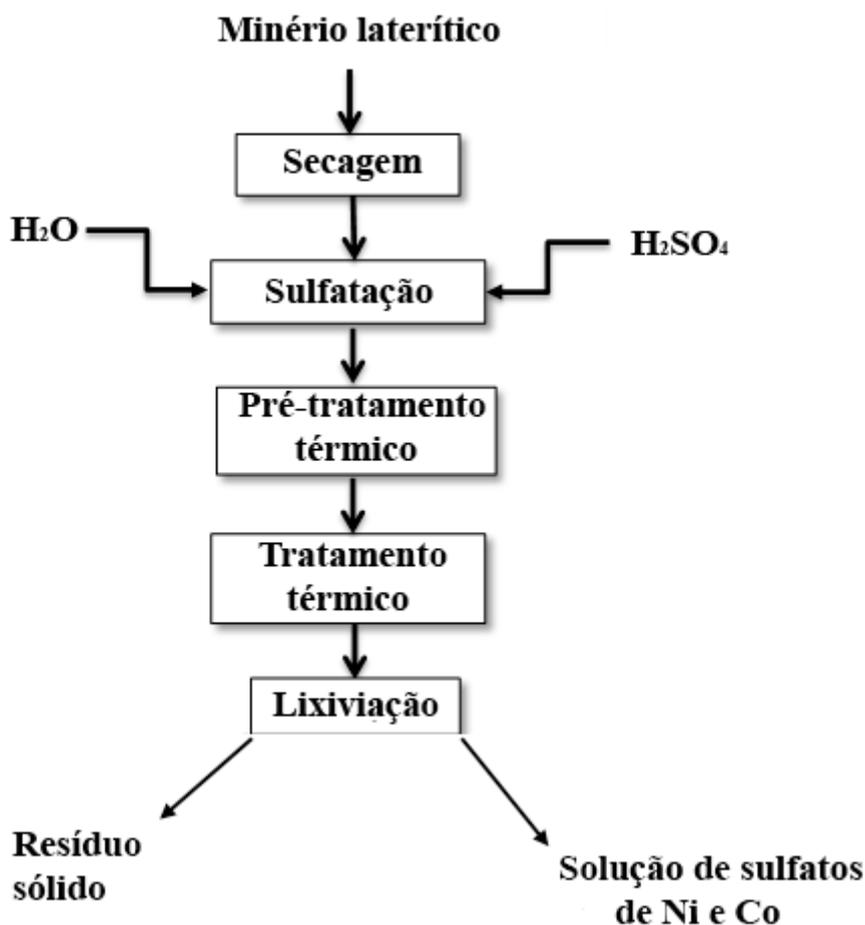


Figura 9. Fluxograma simplificado do processo de sulfatação seletiva.

Embora ainda não aplicada industrialmente, a rota de sulfatação seletiva tem sido foco de estudo de diversos trabalhos.

SWAMY; KAR (SWAMY *et al.*, 2000a) investigaram a aplicação do processo em minério laterítico proveniente da região de Sukinda, na Índia. Após sulfatação da amostra com ácido sulfúrico, a mesma foi submetida a tratamento térmico na faixa de temperatura entre 25 e 700°C em um ou dois estágios. Os autores averiguaram a

influência de diversos parâmetros tais como adição de água durante a sulfatação, tempo, temperatura de tratamento térmico e o efeito da adição de sais. Cerca de 96% de níquel e apenas 3% de ferro foram extraídos, após o ensaio realizado em dois estágios de tratamento térmico em 450°C e 700°C, por 15 minutos cada estágio, 25% de ácido sulfúrico (m/m), 20% de água (m/m) e 15% de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (m/m). Sem a adição de sulfato de sódio, a recuperação de níquel, nas mesmas condições, foi de 85%. O sulfato de sódio, durante o aquecimento, reage com componentes do minério, formando pirossulfetos que molham a superfície do minério o que deixa a partícula mais porosa e aumenta a área superficial e, por consequência, a velocidade da reação de sulfatação (BASTURKCU & ACARKAN, 2016b).

Processo semelhante foi aplicado por BASTURKCU & ACARKAN, 2016b em minério laterítico proveniente da região de Caldag, Turquia, contendo 1,20%-Ni, 24,77%-Fe e 0,062%-Co. Após sulfatação com 40% de ácido sulfúrico (m/m), adição de 50% (m/m) de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tratamentos térmicos nas temperaturas de 200°C por 60 minutos e 700°C por 15 minutos, lixiviação em água por 30 minutos na razão sólido-líquido de 1:5 (m/m) seguido de uma última etapa para precipitar o ferro em pH 3 na temperatura de 60°C, usando o hidróxido de cálcio como agente precipitador. O resultado mais favorável permitiu a recuperação de 86,2% Ni e 94,2% Co, mantendo a concentração final de ferro no licor da lixivia igual a 0,05 g/L.

Embora ambos os trabalhos tenham obtido excelentes recuperações para níquel e baixo teor de ferro no licor, também foi necessária a adição de sais como Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Essas adições resultam em aumento no custo operacional do processo. Se for considerado o preço do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> igual a R\$ 43,48/kg e o do Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> igual a R\$ 8,30/kg (HEXIS, 2018) e, considerando a razão massa de ácido/massa de sal igual a 40/50, ocorre um aumento de 19% no custo com reagentes para o processamento de uma tonelada de minério, o que pode inviabilizar o processo do ponto de vista econômico. Pode-se mencionar, ainda, que no trabalho de SWAMY & KAR (2000), foi realizado um corte granulométrico da fração abaixo de 106 µm. Contudo, nada foi dito a respeito da distribuição do níquel nas demais frações e nem da perda de níquel associada a esse corte.

Sob a óptica da reatividade dos minerais com o ácido sulfúrico, em ambos os trabalhos, embora os autores tenham identificado as fases presentes nos resíduos de lixiviação, não mostraram a influência da presença dessas fases no consumo de ácido. A existência de minerais do grupo das serpentinhas na amostra influencia na quantidade de

ácido necessária para extração de níquel e cobalto, uma vez que esses possuem grande quantidade de magnésio em suas estruturas e os sulfatos de magnésio, formados no processo, são estáveis e não se decompõem na faixa de temperatura investigada pelos autores (SIRIWARDANE *et al.*, 1999). Em outro trabalho BASTURKCU & ACARKAN (2016a) concluíram que o aumento no consumo de ácido da amostra de minério laterítico, processada via lixiviação atmosférica, em relação a outros trabalhos que empregaram a mesma rota, foi devido ao elevado teor de ferro. Isso, realmente, é válido para o processo de lixiviação atmosférica, contudo, quando processado pela rota híbrida, o que influencia mais no consumo de ácido é a existência de magnésio. Dessa forma, uma análise quantitativa dos minerais presentes nos resíduos de lixiviação pode trazer mais informações a respeito de mecanismos de extração de níquel e cobalto e, conseqüentemente, do consumo de ácido do processo.

O efeito da quantidade de ácido sulfúrico utilizado para sulfatar amostras de minério laterítico, via rota híbrida, também foi investigado por GUO *et al.* (GUO *et al.*, 2009). Os autores observaram que a adição de ácido sulfúrico entre 30 e 50% foi o ideal e que, acima desse valor, muito ferro foi extraído e, abaixo desse, a recuperação de níquel foi bastante reduzida.

De acordo com GUO *et al.* (GUO *et al.*, 2009), o teor de magnésia na amostra foi pequeno (0,18% - m/m), mas o teor de alumina foi considerável (4,91% - m/m). Com a análise por DRX, identificou-se que os picos de goethita foram predominantes na amostra, o que leva à conclusão de que o níquel e também o cobalto se encontram associados à goethita. Todavia, os autores não calcularam a quantidade das fases presentes nas amostras e nos resíduos de lixiviação. Isso dificulta a interpretação do mecanismo associado à extração dos metais e, também, do consumo de ácido. Além disso, não se sabe se o alumínio presente na amostra se encontrava como uma fase própria ou incorporado na estrutura da goethita. A segunda alternativa é a mais provável, porque é comum o alumínio aparecer como substituto isomórfico do ferro nos sítios octaédricos da goethita.

O tamanho de partícula é outra variável de grande importância na extração de níquel e cobalto de minério laterítico. Na literatura, é possível encontrar trabalhos que mostram que a redução do tamanho de partícula aumenta a extração de níquel e cobalto (BASTURKCU & ACARKAN, 2016a, BASTURKCU *et al.*, 2017). A maior extração se deve, não somente ao aumento da área superficial e exposição de novas áreas das

partículas, mas, também, à transformações físico-químicas que podem ocorrer na superfície e em toda a partícula do minério, por exemplo: oxidação e transformação de fase.

BASTURKCU *et al.* (BASTURKCU *et al.*, 2017) investigaram o efeito da cominuição na ativação mecânica de uma amostra de minério laterítico cujos principais carreadores de níquel e cobalto foram goethita e os argilominerais. Após 2 h de moagem, em moinho de bolas excêntrico e lixiviação atmosférica, na temperatura de 85°C por 2 h, com a razão sólido-líquido de 40% e 30% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, os autores extraíram cerca de 80,6% Ni, 69,6% Fe e 84,5% Co. Eles mostraram que a cominuição resultou em transformações físico-químicas, particularmente, decomposição, oxidação e redução e que essas transformações aumentaram a reatividade dos minerais, tornando mais fácil a extração de níquel e cobalto. Os minerais do grupo das serpentinhas, por exemplo, sofreram decomposição, transformando-se em estruturas amorfas, facilmente lixiviadas pelo ácido sulfúrico.

QUAST *et al.* (QUAST *et al.*, 2017) fizeram uma abordagem sobre o beneficiamento prévio de minério laterítico antes da lixiviação atmosférica. Eles mostraram que a redução do tamanho de partícula é positiva, quando o principal mineral de ganga é o quartzo, mas quando são minerais argilosos, pode levar ao consumo excessivo de ácido devido à presença de alumínio e magnésio. Fato esse corroborado no trabalho de MACCARTHY *et al.* (MACCARTHY *et al.*, 2015) que investigaram o efeito do tamanho de partícula e da temperatura de lixiviação atmosférica na extração de níquel e cobalto. Os autores concluíram que a diminuição do tamanho de partícula contribuiu para a lixiviação de minerais de ganga como Al e Mg, aumentando assim o consumo de ácido. Contudo, no caso do processo de sulfatação seletiva, o efeito positivo da cominuição pode ser expandido, pois grande parte dos minerais de ganga contêm alumínio que pode formar sulfato. Os sulfatos de alumínio tendem a se decompor em temperaturas mais baixas do que os de níquel e cobalto, e o gás de enxofre liberado ainda pode ser reativo. Assim, deixa de ser um problema relacionado ao consumo de ácido. O magnésio continua sendo um problema, porém, como níquel e cobalto podem aparecer como elementos substitutos desse na estrutura dos silicatos, a extração dos metais de interesse, sem a extração do magnésio, se torna improvável. Nesse caso, o aumento na extração dos metais de interesse sempre estará relacionado à extração do magnésio. O estudo dos mecanismos que relacionem a reatividade das fases presentes nos minérios

com o ácido sulfúrico, certamente, contribuiria para a escolha mais adequada da rota de processamento e, até mesmo, da viabilidade dos projetos.

O tempo, a temperatura e o número de estágios no processo de sulfatação seletiva de níquel laterítico também são de fundamental importância. Em geral, opta-se por dois estágios de tratamento térmico para aumentar a reatividade de níquel e cobalto, como mostrado nas equações de (31) a (33) da seção 3. O tempo de cada um dos dois estágios depende do tipo de forno, vazão do gás de arraste utilizado, da altura do leito, do formato do cadinho, da composição química e mineralógica do minério e etc.

A etapa de lixiviação também é de grande importância para o processo. No trabalho de GUO *et al.* (GUO *et al.*, 2009), foi verificado que a razão sólido-líquido, praticamente, não interfere na extração de níquel e cobalto, mas o aumento dessa leva a uma maior extração de metais de ganga, como o ferro, devido à redução do pH da solução por causa de mais ácido livre. Contudo, no trabalho de BASTURKCU *et al.* (BASTURKCU *et al.*, 2017), foi visto que a extração de todos os metais decresceu com o aumento da razão sólido-líquido. A elevação da razão sólido-líquido pode ter aumentado a força iônica da solução, o que gera alterações nas relações íon-íon e íon-molécula, que alteram as atividades das espécies em solução, podendo resultar em alterações nas extrações dos metais.

Embora não tenha sido encontrado na literatura estudos relacionados à cinética de lixiviação, após processamento piro-hidrometalúrgico, há diversos trabalhos que estudaram a cinética de lixiviação atmosférica.

LUO *et al.* (LUO *et al.*, 2010) calcularam a energia de ativação para níquel e magnésio de amostras de minério laterítico saprolítico, cujo principal mineral carreador de níquel foi a lizardita. Após lixiviação atmosférica com ácido sulfúrico na proporção de 10% (v/v),  $d_{50} = 25 \mu\text{m}$ , agitação de 500 rpm, 25% de sólido em 90°C, a energia de ativação para níquel e magnésio foi 53,9 kJ mol<sup>-1</sup> e 59,4 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente, sendo o processo controlado por reação química. Em outro trabalho, MACCARTHY *et al.* (MACCARTHY *et al.*, 2016) encontraram a energia de ativação para níquel e cobalto em uma amostra de minério saprolítico lixiviada com ácido sulfúrico via rota AL. Os valores encontrados para a energia de ativação de Ni e Co foram 75,5 e 81,2 kJ mol<sup>-1</sup>. As condições foram:  $d_{50} = 53 \mu\text{m}$ , 40% de sólido, 64% (%m/m) de ácido sulfúrico, agitação entre 600 – 1000 rpm. Mais uma vez a etapa limitante do processo foi a de reação

química. Embora seja complicada uma comparação direta entre as energias de ativação para o níquel encontradas nos dois trabalhos, devido às características do minério, a área superficial específica, concentração de ácido etc, o que pode justificar o maior valor encontrado no trabalho de MACCARTHY *et al.* (MACCARTHY *et al.*, 2016) é que o níquel pode estar associado à fases diferentes. Eles não encontraram os principais carreadores de níquel, mas apenas as principais fases presentes, que, além das serpentinas, grupo ao qual a lizardita pertence, encontraram, também, goethita e esmectita. Evidentemente, dependendo da natureza e da força das ligações do níquel com as fases presentes, a energia de ativação pode mudar. Tudo indica que a presença de outras fases às quais o níquel pode estar associado, tenha levado a tal mudança.

Nos trabalhos em que foi empregada a rota de sulfatação seletiva, embora diversas variáveis que afetam a velocidade das reações tenham sido exploradas, em nenhum trabalho se investigou a cinética ligada à reação do gás SO<sub>3</sub> com níquel, cobalto, ferro ou magnésio, durante as etapas de tratamento térmico.

## **2.4 Raios X**

Os Raios X foram descobertos em 1895, pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen e receberam esse nome devido à origem desconhecida até então. Hoje, sabe-se que os Raios X são ondas eletromagnéticas produzidas pela rápida desaceleração dos elétrons, após colidirem com uma barreira, também chamada de alvo (ROCHA *et al.*, 2017, CULLITY, 1978). Assim como a luz, esses raios se propagam em linha reta, mas são invisíveis ao olho humano e possuem um poder de penetração muito maior do que o da luz visível, sendo capazes de passar através do corpo humano, madeira e até mesmo metais (CULLITY, 1978).

### **2.4.1 A produção dos raios X**

Os raios X são produzidos devido à colisão de elétrons com um metal alvo. Esses elétrons são produzidos em um catodo de tungstênio e são acelerados em direção a um anodo (alvo) devido à aplicação de uma grande diferença de potencial entre o catodo e o anodo. Ao atingirem o alvo, os elétrons liberam diversos tipos de radiação, entre elas, os raios X. Todo esse processo é realizado em um tubo de raios X. Nesse tubo existem janelas (passagens) feitas, em geral, de berílio (transparente aos raios X) que permitem a passagem da radiação (CULLITY, 1978).

Os raios X podem ser detectados por telas fluorescentes, filmes fotográficos e detectores. Com o avanço tecnológico, hoje, praticamente, só são usados os detectores. Existem diversos tipos de detectores. Esses podem ser detectores cintiladores, a gás e semicondutores. Podem ser ainda pontuais, 1D, 2D e 3D. Os detectores de raio X têm a função de medir a intensidade do feixe difratado em uma amostra, convertendo os em pulsos de corrente elétrica (mediante a aplicação de uma diferença de potencial, gerando um campo elétrico) no circuito conectado ao detector. O circuito transmite os impulsos gerados por intervalo de tempo, sendo esse valor proporcional à intensidade do feixe de raios X recebida pelo detector. Os detectores são conectados ao longo da circunferência do local onde se encontra a amostra (CULLITY, 1978).

#### **2.4.2 A lei de Bragg**

Difração ocorre devido às relações entre as fases de duas ou mais ondas. Quando uma grande quantidade de raios X atinge a amostra, os átomos dessa amostra espalham a radiação em todas as direções. Em algumas dessas direções, os raios estarão em fase e irão reforçar uns aos outros mutuamente, o que dará origem ao feixe difratado. A difração de raios X ocorre quando o comprimento de onda da radiação incidente é da mesma ordem de grandeza entre os espaçamentos atômicos nas estruturas cristalinas. As estruturas cristalinas funcionam como fendas.

Na maioria dos cristais, a distância entre planos adjacentes é igual ou inferior a 3Å. Dessa forma, um cristal não seria capaz de difratar radiações com comprimento de onda muito grande, como, por exemplo, na faixa ultravioleta. O mesmo vale para comprimentos de onda muito pequenos, como as radiações gama. Nesse caso, o ângulo de difração é muito pequeno para ser medido.

Bragg descobriu uma relação entre as distâncias das camadas atômicas dos cristais ( $d$ ) e o comprimento de onda da radiação incidente no cristal ( $\lambda$ ), conforme mostra a Equação (1). Essa foi desenvolvida baseada nos princípios de difração dos raios X e evidencia a estrutura periódica existente nos cristais, sendo conhecida como Lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (1)$$

Onde  $n = 1, 2, 3...$

A Lei de Bragg pode ser aplicada por meio do uso de raios X de comprimento de onda conhecido e ângulo medido. Também pode ser aplicada quando são conhecidos os espaçamentos atômicos dos cristais e medindo o ângulo  $\theta$  para determinar o comprimento de onda da radiação (espectroscopia de raios X). Nesse trabalho, o foco será dado somente ao primeiro caso.

### **2.4.3 A intensidade do feixe difratado**

A posição atômica dos átomos em uma célula afeta a intensidade do feixe difratado. Pode até mesmo eliminar, completamente, a intensidade do feixe difratado devido a uma interferência destrutiva, como ocorre nos planos da família (001) nos cristais ortorrômbicos de base centrada.

Quando o feixe de raios X atinge a amostra, o mesmo interage com os elétrons da amostra. O campo elétrico do feixe incidente exerce uma força nas partículas carregadas da amostra, como os elétrons. Esses elétrons passam então a oscilar em torno de sua posição média, emitindo ondas eletromagnéticas. Como essas interações são consideradas elásticas, essas ondas têm a mesma frequência e comprimento de onda da radiação incidente e são denominadas de radiação espalhada e coerente com o feixe incidente. Entretanto, quando o feixe de raios X incidente encontra um elétron fracamente ligado ao átomo ou livre, o fenômeno de espalhamento ocorre de maneira diferente. Se for considerado o feixe incidente como sendo constituído por fótons, cada um com energia proporcional a  $h\nu_i$  onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu_i$  a frequência, se um fóton com energia  $h\nu_1$  colidir com um elétron (em repouso), fracamente ligado ao núcleo do átomo, parte da energia do feixe incidente será utilizada para conferir energia cinética ao elétron. A energia  $h\nu_2$  do fóton ejetado será menor do que a do incidente, resultando em um comprimento de onda maior. Esse tipo de comportamento é conhecido como efeito Compton e a radiação emitida não tem nada a ver com a radiação incidente. Por esse motivo, é conhecida como radiação incoerente. Nas análises por difração de raios X, todos os cálculos são baseados nas radiações coerentes (CULLITY, 1978).

O espalhamento coerente ocorre em várias direções e a intensidade do feixe espalhado depende do ângulo de espalhamento e da distância em que o feixe espalhado se encontra do elétron como mostra a Equação (2) (CULLITY, 1978).

$$I = I_0(\mu_0)^2 \left( \frac{e^4}{m^2 r^2} \right) \text{sen}^2 \alpha = I_0 \frac{k}{r^2} \text{sen}^2 \alpha \quad (2)$$

onde: I = intensidade do feixe difratado a uma distância r do elétron;

$I_0$  = intensidade do feixe incidente;

K = constante que leva em consideração a massa e a carga do elétron;

$\alpha$  = ângulo entre a direção de espalhamento e a direção de saída do espalhamento do elétron (não polarizado).

O conceito de espalhamento, quando aplicado a um átomo, pode ser entendido como a razão entre a amplitude de uma onda espalhada por um átomo com a amplitude de espalhamento por um elétron. Como a massa do núcleo do átomo é muito grande, quando comparada a do elétron, a oscilação do mesmo pode ser desprezada. Dessa forma, uma quantidade f, conhecido como fator de estrutura atômica, pode ser calculado de acordo com a seguinte relação (CULLITY, 1978):

$$f = \frac{\text{amplitude da onda espalhada por um átomo}}{\text{amplitude da onda espalhada por um elétron}} \quad (3)$$

O fator atômico depende do número atômico do elemento da amostra e, também, do comprimento de onda da radiação incidente (f decresce à medida que o comprimento de onda da radiação incidente aumenta para um mesmo  $\theta$ ).

Considerando que a Lei de Bragg seja satisfeita, a intensidade do feixe difratado pode ser calculada em função das posições atômicas dos átomos nas células unitárias, já que um cristal é feito a partir da replicação de células unitárias.

O fator atômico pode ser relacionado às posições atômicas (uvw) e com os planos atômicos (hkl) por meio da seguinte expressão(CULLITY, 1978):

$$Ae^{i\varphi} = f e^{2\pi i(hu+kv+lw)} \quad (4)$$

onde,

A = Amplitude da onda difratada

f = fator de espalhamento atômico

$\varphi$  = ângulo da resultante da amplitude no plano complexo

Se for considerada a amplitude de todos os átomos contidos na célula unitária, a soma global dará origem à amplitude resultante, conhecida como fator de estruturas, F. O fator de estruturas é um número complexo que expressa a amplitude e a fase da onda resultante. Esse fator é obtido por meio da divisão da amplitude da onda espalhada por todos os átomos da célula pela amplitude da onda espalhada por um elétron. A intensidade do feixe difratado será proporcional ao módulo de  $F^2$  (YOUNG, 1993, CULLITY, 1978). A Equação (5) mostra como pode ser calculado o fator de estruturas.

$$F_k = \sum_{j=1}^N n_j f_j T_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (5)$$

onde,

j = número de fases

$n_j$  = fator de ocupação atômica

$f_i$  = Fator de espalhamento atômico

$T_i$  = Fator de Debye-Waller

O fator de Debye-Waller (fator de temperatura) pode ser calculado de acordo com a Equação (6) para materiais isotrópicos.

$$T_j = \exp \left( -B_j \frac{\text{sen}^2 \theta}{\lambda^2} \right) \quad (6)$$

onde  $B_j$  pode ser calculado por:

$$B_j = 8\pi^2 \langle \mu_j^2 \rangle \quad (7)$$

onde  $\langle \mu_j^2 \rangle$  é o desvio padrão da posição do átomo.

Em alguns softwares de análise quantitativa se utiliza U no lugar de B, onde,  $U = \langle \mu^2 \rangle$ . Valores típicos para B e U são  $4,0 \text{ \AA}^2$  e  $0,050 \text{ \AA}^2$ , respectivamente. Já para materiais anisotrópicos, deve-se utilizar a seguinte equação para o cálculo do fator de Debye-Waller (Equação (8)):

$$T_j = \exp \left[ - (B_{11}^j h^2 + B_{22}^j k^2 + B_{33}^j l^2 + 2B_{12}^j hk + 2B_{13}^j hl + 2B_{23}^j kl) \right] \quad (8)$$

onde hkl são os índices de Miller.

O aumento da temperatura faz com que os átomos de um sólido cristalino aumentem suas amplitudes de vibração em torno de suas posições médias na rede cristalina. A intensidade do feixe difratado tende a cair exponencialmente com o aumento da temperatura. Desse modo, surge a necessidade de correção do efeito da temperatura no fator de estruturas.

Como pode ser notado, o cálculo de qualquer intensidade do feixe difratado deve começar pelo fator de estruturas (CULLITY, 1978). A intensidade do feixe difratado depende do método de difração envolvido e de uma série de outras variáveis. Essas variáveis serão mostradas na seção seguinte sobre quantificação de fases pelo método de Rietveld.

### 2.4.3.1 Fatores que afetam a intensidade do feixe difratado

- O fator de Lorentz: mostra que o feixe difratado não é totalmente paralelo e nem monocromático. Esse fator depende da geometria do difratômetro e é calculado de acordo com a Equação (9).

$$L_p = \frac{1}{\text{sen}^2\theta\text{cos}\theta} \quad (9)$$

- Fator de orientação preferencial: surge quando uma espécie apresenta tendência a se orientar mais em uma direção do que em outra. Pode ser calculado pela Equação (10).

$$P_k = (r^2\text{cos}^2\alpha_k + r^{-1}\text{sen}^2\alpha_k)^{-3/2} \quad (10)$$

Onde  $\alpha_k$  é o ângulo entre o vetor de orientação preferencial e o vetor normal aos planos que geram os picos e  $r$  é um parâmetro de refinamento.

- Fator de polarização (P): Embora o feixe de raios X incidente não seja polarizado, o mesmo, após ser difratado por uma superfície, sofre polarização parcial, o que resulta em uma perda de intensidade. O fator de polarização (P) pode ser calculado de acordo com a Equação (11).

$$P = \frac{1}{2}(1 + \text{cos}^2 2\theta) \quad (11)$$

- Fator de temperatura: descrito na seção 2.4.3
- Fator de multiplicidade: planos que pertencem à mesma família possuem o mesmo espaçamento entre planos ( $d$ ), logo contribuem para o mesmo cone de difração, ou seja, para o aumento da intensidade. Por exemplo, os planos da família  $\{111\}$

possuem o mesmo espaçamento entre planos e perfazem um total de 8 planos que contribuem para o aumento da intensidade. O valor do fator de multiplicidade será 8, uma vez que os planos paralelos como (111) e  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  são contados separadamente como sendo diferentes planos (CULLITY, 1978).

- Fator de absorção (A): trata-se do fator de absorção que ocorre na amostra. A absorção reduz a intensidade do feixe difratado como um todo e não depende do ângulo de difração e sim da geometria do método de difração.

## 2.4.4 Modelo de refinamento de Rietveld

### 2.4.4.1 História e modelo matemático do método

Hugo M. Rietveld foi um cristalógrafo holandês, nascido em 1932 e falecido em 2016. O método desenvolvido por ele foi registrado pela primeira vez no sétimo congresso de Moscou, em 1966, mas ganhou força, mesmo, alguns anos depois (RIETVELD, 2013). Esse método foi inicialmente aplicado para o refino de dados obtidos por difração de nêutrons com comprimentos de onda fixos. Já em 1977, os cientistas perceberam que o mesmo método poderia ser aplicado em difração de raios X. De lá até os dias de hoje, o número de trabalhos que citam o método de Rietveld vem crescendo exponencialmente, como mostrado na Figura 10. Só no ano de 2013, por exemplo, o número de citações foi superior a 350 (RIETVELD, 2013).

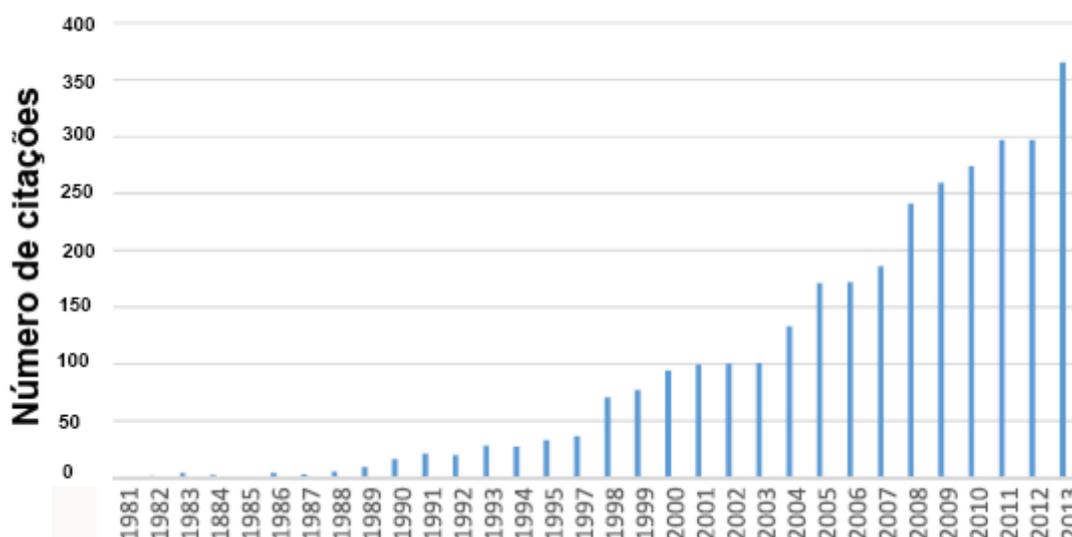


Figura 10. Número de publicações anuais que citaram o uso do método de Rietveld para quantificação entre os anos de 1981 e 2013 (YOUNG, 1993).

O Método de Rietveld se baseia na minimização da diferença entre dados obtidos, experimentalmente, em um difratograma, e um modelo calculado e refinado simultaneamente baseado em estruturas cristalinas hipotéticas, efeitos ópticos, fatores instrumentais e características das espécies, como parâmetros de rede e absorção. A grande vantagem desse método é a análise do espectro do difratograma como um todo. Desse modo, é possível obter informações sobre intensidade e formato dos picos. É possível, ainda, refinar os parâmetros estruturais dos dados do difratograma, quantificar as fases cristalinas e amorfas, refinar os parâmetros de rede, as posições e o fator de ocupação atômica, o grau de vibração das moléculas, entre outros. Vale destacar que esse método não identifica as fases presentes, esses dados precisam ser fornecidos antes de se iniciar o refinamento.

Para que o refinamento seja preciso, é necessário que o difratograma experimental obtido seja de alta qualidade, o modelo estrutural deve fazer sentido físico e químico e as funções de pico e background devem ser adequadas ao modelo. Assim, minimiza-se a diferença entre os valores calculados e os observados ( $S_y$ ) por meio da Equação (12).

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (12)$$

onde,

$$w_i = 1/y_i$$

$y_i$  Intensidade observada a cada ponto do difratograma

$y_{ic}$  Intensidade calculada a cada ponto do difratograma

O cálculo da intensidade observada em um ponto qualquer  $i$  pode ser dado pela Equação (13) (YOUNG, 1993). Nas próximas seções será discutida cada uma das variáveis presentes na Equação (13).

$$y_{ic} = \sum_{\alpha} S_{\alpha} \sum_k P_k L_k |F_k|^2 G(\Delta\theta_{ik}) + y_{ib}(c) \quad (13)$$

onde

$S_\alpha$  é o fator de escala de cada fase  $\alpha$

$k$  representa os índices de Miller

$L_K$  contém os fatores de polarização, de Lorentz e os fatores de multiplicidade

$G(\Delta\theta_{ik})$  é a função de formato de reflexão

$P_K$  função de orientação preferencial

$A$  é o fator de absorção

$F_K$  é o fator de estrutura da  $k$ -ésima reflexão de Bragg

$y_{ib}$  é a função de background do  $i$ -ésimo passo

#### **2.4.4.2 Modelagem do formato dos picos de um difratograma**

Existem diversas variáveis que podem afetar a forma dos picos de um difratograma. Dentre essas, encontram-se as seguintes: fonte de emissão dos raios X, contribuição dos instrumentos e das amostras analisadas.

As fontes de emissão de raios X influenciam diretamente no formato dos picos do difratograma. O conhecimento do formato desses picos é de fundamental importância para a descrição dos dados obtidos experimentalmente em um difratograma. O formato dos picos emitidos pela fonte é bastante complexo e depende de uma série de variáveis. Em geral, os equipamentos de difração de raios X operam com algum tipo de monocromador, por exemplo, filtros para a radiação  $K_\beta$ , cristais monocromadores ou espelhos (KERN, 2008).

As contribuições instrumentais podem ser causadas por anomalias instrumentais geométricas, por erros de posicionamento dos instrumentos ou das amostras no equipamento. As anomalias instrumentais geométricas podem ser causadas pela largura finita dos feixes de raios X, erros de focagem, divergência horizontal/axial, uso de fendas e amostras planas (KERN, 2008, YOUNG, 1993).

As contribuições das espécies ou amostras estão ligadas à transparência aos raios X, aos defeitos microestruturais, ao deslocamento da amostra no porta amostras do equipamento de difração, e ao tamanho do cristalito. As espécies podem afetar, tanto a

intensidade, quanto a largura do perfil do feixe observado (KERN, 2008, YOUNG, 1993). Na Equação (14), por exemplo, é possível observar a influência do tamanho do cristalito ( $\tau$ ) na largura do pico de difração ( $\beta$ ), quando o tamanho de cristalito é inferior a 1  $\mu\text{m}$  (YOUNG, 1993). Nessa equação, K representa a constante de Scherrer, cujos valores podem variar entre 0,87 – 1, dependendo do formato dos cristalitos (para o formato cúbico, por exemplo, vale 0,94) (BRUKER, 2014).

$$\beta = \frac{K\lambda}{\tau \cos\theta} \quad (14)$$

Sendo assim, o espectro de difração observado será o resultado da convolução das funções de perfil das espécies ( $f(x)$ ), das contribuições das anomalias geométricas (G) e da dispersão do comprimento de onda da radiação incidente (C). O resultado dessa convolução, somado ao efeito de background, fornecerá o perfil do difratograma ( $h(x)$ ) como um todo (Equação (15)). Algumas das funções de perfil de reflexão mais utilizadas podem ser visualizadas na Tabela 12. As funções mais aplicadas são as Gaussianas (G(x)), Lorentzianas (L(x)), a Pseudo-Voigt (PV(x)) ou a PearsonVII. Todas as funções de perfil mostradas na Tabela 12 dependem da largura a meia altura dos picos de difração. A largura a meia altura (FWHM – “full width at half maximum” ou  $\beta$ ) pode ser calculada de acordo com a Equação (16) onde U, V e W são parâmetros refináveis.

$$h(x) = (C * G) * f(x) + y_b \quad (15)$$

onde \* representa o símbolo de convolução

$$\beta^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W \quad (16)$$

Tabela 12. Algumas das funções de perfil utilizadas no refinamento por Rietveld (YOUNG, 1993).

Gaussiana	$G = I_0 \exp\left(-\ln 2 \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{\omega}\right)^2\right)$
Lorenziana	$L = I_0 \left(1 + \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{\omega}\right)^2\right)^{-n} \quad n = 1; 1,5; 2$
Pseudo-Voigt	$V = \eta L + (1 - \eta)G \quad (0 \leq \eta \leq 1)$
Pearson VII	$P = I_0 \left(1 + \frac{(2\theta - 2\theta_0)^2}{ma^2}\right)^{-m}$ $a = (2^{\frac{1}{m}} - 1)/(\omega)^2$

$2\theta_0$  = Posição do pico;  $I_0$  = Intensidade do pico,  $\omega = \beta/2$ ;  $m$  = parâmetro de forma

O efeito do espalhamento incoerente do feixe de raios X, do espalhamento do ar e do espalhamento por difusão térmica (efeitos não cristalinos) são acrescentados à Equação (15). O termo que corresponde a esses efeitos é o  $y_{ib}$  que é conhecido como correção de background.  $y_{ib}$  pode ser uma função polinomial de ordem elevada (Equação (17a)) e, também, do tipo exponencial (Equação 1b) (YOUNG, 1993). As equações do tipo exponencial são ideais para descreverem a contribuição do efeito do espalhamento pelo ar em baixo ângulo (BRUKER, 2014).

$$y_{ib}(2\theta_i) = \sum_{n=0}^{N_b} a_n (2\theta_i)^n \quad (17a)$$

$$y_{ib}(2\theta_i) = \frac{1}{(2\theta_i)^n} \quad (17b)$$

1

Equação

Onde  $N$  é o grau do polinômio e  $\mathbf{a}$  representa os coeficientes dos polinômios.

#### **2.4.4.3 Banco de dados**

Para que se possa utilizar o método de Rietveld, é necessária a obtenção de diversos dados referentes às fases identificadas nos difratogramas experimentais: simetria dos grupos espaciais, dimensões das células unitárias, tipos de átomos, coordenadas relativas dos átomos, fator de ocupação e parâmetros térmicos de deslocamento para cada uma das fases presentes na amostra. Esses dados podem ser obtidos em bancos de dados.

Existem diversos bancos de dados onde se podem obter tais informações. Dentre esses, estão: Crystallography Open Database, Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) e American Mineralogist, ICDD PDF4<sup>+</sup>, Linus Pauling File (LPF). De posse desses dados, é possível realizar a simulação do padrão ideal de difração.

#### **2.4.4.4 Critérios de refinamento**

Com o método de refinamento por Rietveld, os parâmetros refinados poderão ser ajustados de forma a se minimizar o resíduo da Equação (12). O objetivo é obter o melhor ajuste entre o padrão de difração calculado e o observado. Contudo, como saber se o refinamento está adequado? Existem vários critérios de ajuste que ajudam a responder a essa pergunta. Os critérios mais aplicados podem ser vistos na Tabela 13. Vale ressaltar, todavia, que esses não são os únicos critérios que podem ser aplicados. Os resultados da quantificação, obtidos por Rietveld, devem estar de acordo com os resultados obtidos na análise química. E, ainda, uma inspeção gráfica é de fundamental importância a fim de se reduzir erros (TOBY, 2006).

Tabela 13. Funções utilizadas para investigar a qualidade do refinamento pelo método de Rietveld.

---


$$WSS = \sum_{i=1}^N [w_i(I_i^{obs} - I_i^{cal})]^2 \quad \text{onde } w_i = \frac{1}{\sqrt{I_i^{obs}}}$$

$$R_F = \frac{\sum \left| \left( (I_i^{obs})^{\frac{1}{2}} - (I_i^{cal})^{\frac{1}{2}} \right) \right|}{\sum \left( (I_i^{obs})^{\frac{1}{2}} \right)}$$

$$R_B = \frac{\sum |I_i^{obs} - I_i^{cal}|}{\sum I_i^{obs}}$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum [w_i(I_i^{obs} - I_i^{cal})^2]}{\sum w_i(I_i^{obs})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad I_i = \text{intensidade no ponto } i$$

$$\chi = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

$$R_{exp} = \left[ (N - P) / \sum w_i(y_i^{obs})^2 \right]^{1/2} \quad \begin{array}{l} N = \text{número de pontos} \\ P = \text{número de parâmetros} \end{array}$$


---

#### 2.4.4.5 Quantificação de fases

Pelo método de Rietveld, é possível quantificar cada uma das fases existentes por meio da Equação (18) (YOUNG, 1993):

$$w_i = s_i(ZMV)_i / \sum_{i=1}^n S_i(ZMV)_i \quad (18)$$

onde

$w_i$  = fração relativa da fase  $i$  na mistura de  $n$  fases

S, Z, M e V são fator de escala de Rietveld, número de fórmulas unitárias por célula, a massa da fórmula unitária (em unidades de massa atômica) e o volume da célula unitária em Å<sup>3</sup>, respectivamente, para cada fase.

Muitos materiais apresentam fase amorfa. Nesse caso, a quantificação torna-se mais difícil. A discriminação das intensidades de background (contribuição do instrumento), da fase cristalina e da fase amorfa, é bastante complexa e só é possível mediante a utilização de informações conhecidas previamente por meio de cálculo ou medição.

Uma das maneiras de quantificar as fases presentes, no caso de haver fase amorfa, é por meio da mistura de uma fase padrão ( $\alpha$ ) com fração em massa conhecida ( $W_\alpha$ ), com a amostra a ser quantificada. Por meio do uso da correção entre os valores calculados e medidos para a fase padrão, Equação (19a), A fração em massa das outras fases pode ser corrigida e a quantidade de fases amorfas ( $w_{amorfo}$ ) pode ser calculada pela Equação (19b), onde  $m_a$  é a massa da fase padrão adicionada e  $m_{cal}$  a massa dessa mesma fase calculada (KERN *et al.*, 2012).

$$Corr(W_\alpha) = W_\alpha m_a / m_{cal} \quad (19a)$$

$$w_{amorfo} = 1 - \sum_{i=1}^n Corr(W_i) \quad (19b)$$

Nesse caso, se a soma das frações em massa for menor que a unidade, indicará a presença de fase amorfa. Essa diferença representa o valor, em fração mássica, da fase amorfa presente.

## 2.5 Termodinâmica

A termodinâmica está ligada ao comportamento da matéria, em que matéria é tudo o que pode ocupar espaço. O objetivo da aplicação da termodinâmica em materiais é a determinação dos efeitos causados devido às alterações no estado de equilíbrio da matéria, causados pelas mudanças no ambiente em que a mesma se encontra. Em geral, essas

mudanças estão associadas à alterações na pressão e na temperatura do sistema (GASKELL, 2003).

### 2.5.1 Primeira lei da termodinâmica

A primeira lei da termodinâmica é formulada por meio da definição de uma variável de estado  $U$ , conhecida como energia interna. A formulação matemática é dada pela Equação (20), onde  $\Delta U$  é a variação da energia interna entre os estados inicial e final,  $\delta q$  o calor que entra no sistema e  $\delta w$  o trabalho realizado pelo sistema (GASKELL, 2003).

$$dU = \delta q - \delta w \quad (20)$$

Nos estudos realizados no presente trabalho, as fases mais comuns são sólidos, líquidos e gases. Nesses casos, é mais fácil manter a pressão constante do que o volume, portanto,  $\delta q = \Delta U + PdV$ . Nesse caso, foi considerado apenas o trabalho de expansão do sistema dado por  $PdV$ .

Definindo a função de estado entalpia ( $H$ ) por:  $H = U + VP$ , tem-se que o calor trocado a pressão constante fornecerá o calor específico a pressão constante ( $C_p$ ). A Equação (21) mostra o calor necessário para a mudança de temperatura de um corpo a pressão constante.

$$C_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p \quad (21)$$

### 2.5.2 Segunda e Terceira leis da termodinâmica

De acordo com a segunda lei da termodinâmica, pode-se definir entropia ( $S$ ) pela Equação (22), onde  $q$  é o calor fornecido ao sistema e  $T$  a temperatura (GASKELL, 2003). A entropia é o grau de degradação que ocorre em um processo.

$$dS = \frac{\partial q}{T} \quad (22)$$

A expressão que relaciona o cálculo da entropia em função da temperatura, que apresenta grande importância para os estudos relacionados à metalurgia é dada por  $\Delta S = \int_1^2 dS$ , usando a Equação (21), obtém-se a Equação (23):

$$\int_1^2 \frac{c_p dT}{T} \quad (23)$$

A combinação das duas leis da termodinâmica vistas até o momento permite obter a seguinte expressão (Equação (24)):

$$dU = dS - PdV + \delta w' \quad (24)$$

Nessa equação, além do trabalho mecânico ( $P\Delta V$ ), foi considerado, ainda outros tipos de trabalho, representados por  $\delta w'$ .

Como as medidas de volume e entropia não são práticas em metalurgia, define-se a terceira lei da termodinâmica que relaciona essas grandezas em função das variáveis pressão (P) e temperatura (T). Essa relação, dada pela Equação (25), é conhecida como energia livre de Gibbs (G).

$$G = H - TS \quad (25)$$

Nesse caso, a energia livre de Gibbs é função de P e T, pois todos os termos são função das mesmas variáveis (P e T). Contudo, durante o processo, reações químicas ocorrem, alterando a composição do sistema. Desse modo, a especificação da temperatura e da pressão somente, não é suficiente para fixar o estado do sistema. Para

que isso ocorra, é necessário fixar todas as variáveis do sistema. Com isso, a energia livre seria da seguinte forma:  $G(T,P,n_i,n_j,\dots)$  onde  $n$  é o número de mols das espécies  $i$  e  $j$ . Se essa expressão for derivada em relação à  $n_i$ , mantendo as demais variáveis constantes, o resultado é a obtenção do potencial químico ( $\mu_i$ ) definido de acordo com a Equação (26)

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (26)$$

Essa grandeza indica a taxa de crescimento da energia livre em função da adição da quantidade da espécie  $i$ , com as demais variáveis constantes. Ela pode ser aplicada tanto para sistemas abertos que trocam matéria assim como calor com o meio externo, quanto para sistemas fechados que apresentam mudanças nas fases presentes devido às reações químicas.

Considerando as relações termodinâmicas obtidas até aqui, é possível estabelecer os critérios para a espontaneidade de reações químicas. Imagine uma reação do tipo  $A + B \rightarrow C + D$ , para cada espécie presente, é possível calcular a energia livre de Gibbs de acordo com a Equação (25), então, a variação de energia livre do sistema ( $\Delta G$ ) será dada por:  $\Delta G = \Delta G_C + \Delta G_D - \Delta G_A - \Delta G_B$ . Assim, podem ser definidos os seguintes critérios:

- $\Delta G = 0$ : sistema se encontra em equilíbrio, ou seja, a velocidade de formação dos produtos (C e D) é a mesma de formação dos reagentes (A e B);
- $\Delta G < 0$ : o sistema não é estável e tende a se deslocar espontaneamente no sentido de formação dos produtos (C e D);
- $\Delta G > 0$ : A reação não ocorre de forma espontânea do sentido indicado, deslocando-se no sentido de formação dos reagentes.

As funções termodinâmicas  $G$ ,  $H$ ,  $S$  e  $C_P$  são interdependentes. Assim, pode-se relacionar a energia livre de Gibbs com a temperatura de acordo com a Equação (27), para sistemas com pressão constante e quantidade molares constantes. Nessa equação,  $\Delta G_T^0$ ,  $H_{298}^0$  e  $\Delta S_{298}^0$  são os valores das variações da energia livre, da entalpia e da entropia no estado padrão, respectivamente.

$$\Delta G_T^0 = H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dT - T\Delta S_{298}^0 - \int_{298}^T \frac{1}{T} C_p dT \quad (27)$$

Como mostrado na Equação (26), o potencial químico é uma derivada da função de energia livre. Essa grandeza apresenta valores numéricos que variam em uma ampla faixa de ordem de grandeza. Para minimizar esse problema, definiu-se, então, a grandeza atividade, que varia apenas entre 0 e 1. Pode-se relacionar a atividade e o potencial químico pela Equação (28), onde  $\Delta\mu = \mu - \mu_0$ , ou seja, a variação do potencial químico em relação a um estado padrão. Nessa equação, T é a temperatura e R a constante dos gases.

$$\Delta\mu_i = RT \ln(a_i) \quad (28)$$

Dessa forma, é possível calcular a variação de energia livre de Gibbs, quando uma reação ocorre fora do estado padrão por (Equação (29)):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left( \frac{a_C \cdot a_D}{a_A \cdot a_B} \right) \quad (29)$$

A relação  $\left( \frac{a_C \cdot a_D}{a_A \cdot a_B} \right)$  é o quociente de atividade e é denominada constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ) quando  $\Delta G$  é zero. A variação da energia livre para substâncias em seu estado padrão, em geral, são tabelados. Para calcular  $\Delta G$  fora do estado padrão, deve-se usar as leis experimentais do comportamento de soluções. Dentre essas leis, destacam-se as leis de Dalton, Raoult e Henry. Detalhes sobre essas leis podem ser encontrados em (SILVA, 2011).

### 2.5.3 Termodinâmica na área de não ferrosos

Diferentemente dos processos para a obtenção de ferro gusa, ferro esponja e os aços, sejam eles obtidos pela rota integrada, semi-integrada ou redução direta, não há muitos dados das atividades dos elementos dissolvidos e das constantes de equilíbrio para as reações de redução e refino, no caso dos processos para a obtenção de metais não ferrosos como o níquel.

Para os não ferrosos, o equilíbrio entre as várias fases presentes no estado sólido, líquido ou gasoso depende não somente da temperatura e do potencial químico do oxigênio, mas ainda, da presença de outros elementos formadores de escória na atividade do NiO como, por exemplo, MgO e SO<sub>3</sub>/SO<sub>2</sub>.

No trabalho de CHEN *et al.* (2015), por exemplo, foram estudadas as condições de equilíbrio na redução seletiva de níquel de uma amostra de minério laterítico, variando a atividade do ferro na liga Fe-Ni. Os testes foram conduzidos em atmosferas de CO/CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. O grande limitante contudo, foi a consideração das atividades dos óxidos FeO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como sendo unitárias. Novos estudos foram sugeridos para uma melhor previsão da relação entre a temperatura de redução, pressão parcial dos gases de redução e quantidade de ferro na liga Fe-Ni.

Outro trabalho interessante foi o realizado por SWINBOURNE (2014). Nesse trabalho, o autor fez uma revisão abrangente dos principais mecanismos nos processos pirometalúrgicos do níquel laterítico e, posteriormente, desenvolveu um modelo termodinâmico do processo de fusão e redução no forno elétrico a arco. O modelo desenvolvido consegue prever o teor e a recuperação de níquel, além do teor de FeO presente na escória em função da recuperação de ferro na liga Fe-Ni. Esse modelo, apesar de simples e conter erros ligados à recuperação do ferro na liga Fe-Ni, fornece informações importantes das relações entre as variáveis do processo e o produto (Ni-Fe) e subproduto (escória) que podem ser obtidos. Com o modelo, é possível observar que pode haver uma redução seletiva de níquel e ferro em relação ao dióxido de silício e ao magnésio. A princípio, a redução do níquel seria seletiva até mesmo ao ferro, porém, isso seria verdade se a atividade dele na escória fosse unitária. Na verdade, a atividade do níquel (na forma de NiO) na escória, varia entre 0,01 e 0,001 em escórias básicas, ricas em óxido de cálcio (CaO), enquanto a atividade do níquel na liga Fe-Ni fundida, se aproxima da unidade. Dessa forma, não há seletividade entre níquel e ferro durante a

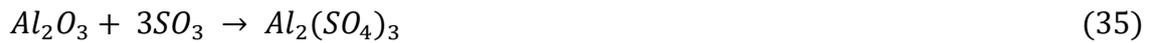
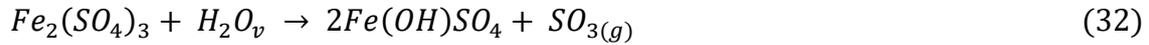
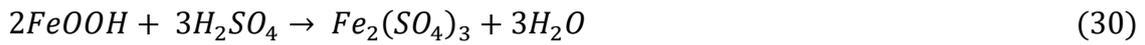
operação de redução já que o decréscimo da atividade do NiO faz com que a energia livre de formação do NiO se aproxime da de formação do FeO.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Sulfatação seletiva

A rota híbrida de sulfatação seletiva pode ser dividida nas seguintes etapas (SWAMY *et al.*, 2000b, 2003, BASTURKCU & ACARKAN, 2016b, GUO *et al.*, 2009):

1. Sulfatação: a amostra do minério, previamente seca e beneficiada, quando necessário, é sulfatada com ácido sulfúrico na proporção em massa entre 20 a 60%. Nessa etapa, as principais reações são mostradas nas equações (30) e (31).
2. Tratamento térmico: essa etapa, geralmente, é dividida em duas:  
Tratamento térmico na temperatura entre 100 – 450°C: esse estágio tem como objetivo aumentar a extração de níquel. Durante o tratamento térmico, ocorre a decomposição parcial do sulfato férrico formado, o que promove a formação de um sulfato básico de ferro e a liberação de SO<sub>3</sub> que tenderá a reagir com outros metais presentes tais como o níquel. Nessa etapa, as principais reações são mostradas nas equações de (32) a (36)
3. Tratamento térmico na faixa de temperatura entre 600 – 800°C: nesse estágio, o foco é a redução da quantidade de ferro na forma de sulfatos, convertendo-os a hematita. A liberação de mais SO<sub>3</sub> contribui para o aumento da quantidade de sulfatos de metais bivalentes. Nessa etapa, as principais reações são mostradas nas equações de (32) a (37).
4. Lixiviação: Ocorre em meio aquoso. Devido à elevada solubilidade dos sulfatos bivalentes hidratados, os mesmos permanecem dissolvidos na forma M<sup>2+</sup>. A temperatura de lixiviação varia entre 25 a 90°C em pressão atmosférica. A razão sólido-líquido fica entre 1:5-1:30 e o tempo de lixiviação pode variar entre 30 a 300 minutos.



### 3.2 Análise térmica

A comercialização de equipamentos termogravimétricos começou nos anos 60. Atualmente, há diversos fabricantes no mercado. Inúmeras são as áreas de aplicação da termogravimetria, dentre elas, se destacam: desidratação, decomposição, química, analítica, controle de qualidade de processos industriais, reações de oxirredução, queima de materiais, entre outros (DWECK & SANTOS, 1989, 1991).

A análise térmica depende do tipo de controlador de temperatura e pode ser do tipo isotérmica, dinâmica ou modulada. As análises térmicas mais usuais são (DWECK & SANTOS, 1991):

- Análise termogravimétrica (TG): mede e registra a perda ou ganho de massa, em função da temperatura submetida ou do tempo de análise.
- Análise termogravimétrica diferencial (DTG): mede a taxa de perda ou ganho de massa, tomando, como base, os dados da análise termogravimétrica.
- Calorimetria diferencial de varredura (DSC): mede a energia liberada ou consumida por unidade de tempo pela amostra durante as transformações físicas, químicas ou físico-químicas, que ocorrem com a mesma durante o processo térmica a que está submetida. Geralmente, o efeito térmico associado à amostra é calculado por comparação dos resultados obtidos para o cadinho vazio com o cadinho com a amostra. Os gráficos, em geral, são traçados como  $J.s^{-1}g^{-1}$  vs temperatura ou tempo.

Existem, ainda, análise termomecânica (TMA) e a análise mecânica dinâmica (DMA). Essas técnicas utilizam como parâmetros medidos a variação do comprimento ou mudanças periódicas na tensão aplicada à amostra, permitindo, assim, a obtenção de informações referentes à viscosidade, temperatura de transição vítrea, transição sólido-sólido entre outros (MOTHÉ & AZEVEDO, 2009).

### 3.3 Correlação

A equivalência que existe entre duas variáveis é chamada de correlação. Assim é possível, por meio da construção de um gráfico de dispersão, estimar a intensidade de relação entre as variáveis. Utilizando o gráfico é possível, ainda, calcular o coeficiente de correlação linear de Pearson ( $r$ ) para relacionar as diferentes variáveis investigadas. Esse coeficiente é adimensional, sinal positivo indica correlação diretamente proporcional, negativo indica correlação inversamente proporcional (CARR & BOSSU, 2014). Para o caso específico do presente trabalho,  $x_i$  é igual a temperatura de tratamento térmico 2 do teste  $i$ ,  $\bar{x}$  a médias de todas as temperaturas de tratamento térmico 2 empregadas nos testes,  $y_i$  a recuperação de cada metal na etapa  $i$  ou a quantidade da fase mineral  $i$  e  $\bar{y}$  a média das recuperações de todas as etapas ou a média da quantidade de uma dada fase mineral em diferentes temperaturas de tratamento térmico 2. Para  $0.00 <$

$r^* < 0.30$  a correlação entre as variáveis foi considerada fraca, para  $0.30 < r^* < 0.60$  a correlação foi considerada moderada, para  $0.60 < r^* < 0.80$  a correlação foi considerada forte e  $r^* > 0.80$  a correlação foi considerada muito forte.  $r^*$  representa o módulo de  $r$  e  $-1 \leq r \leq 1$ . Valores negativos de  $r$  indicam correlação inversa e valores positivos indicam correlação direta entre as variáveis. Este coeficiente foi utilizado meramente para explicar o quanto a variável recuperação pode ser explicada pela variação da temperatura de tratamento térmico 2.

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (39)$$

### 3.4 Procedimento experimental

#### 3.4.1 As amostras

Ao todo, foram 4 amostras estudadas na presente tese. A primeira delas, aqui denominada de W, foi coletada pela área de planejamento de mina e geologia, da pilha de minério laterítico de níquel localizada no pátio de estocagem de minério fora das especificações para alimentação do processo pirometalúrgico na usina de Onça Puma localizada em Ourilândia do Norte/PA.

Alíquota de 505 kg de minério laterítico foi enviada para a empresa SERGEO (Serviços geológicos). A empresa realizou a preparação da amostra, no período de dois dias, e enviou alíquotas de 5 kg para a UFRJ.

Devido à presença de partículas excessivamente grosseiras foi necessário fazer ajuste granulométrico da amostra para não comprometer a representatividade durante a preparação das alíquotas de 5 kg.

A amostra foi peneirada em malha de 6,35 mm e o material retido, 94 kg dos 505 kg, seguiu para o britador de mandíbulas, onde foi cominuído até 100% passante na malha de 6,35 mm.

O método da pilha alongada foi utilizado para homogeneização da amostra. A formação da pilha foi realizada distribuindo o minério com o auxílio de um balde ao longo da extensão da pilha em um dado sentido e, no sentido oposto, sucessivamente. Os incrementos foram tomados sempre no mesmo volume, garantindo desta forma, que a distribuição ao longo da pilha seja sempre a mesma. Após a construção da pilha, as extremidades foram retomadas e distribuídas novamente sobre a mesma.

Alíquotas contendo 5,324 kg de amostra foi seca a 60°C por 24 h resultando na perda de massa relativa à umidade da ordem de 13,3% (massa final = 4,617 kg). O material foi classificado em peneira de 1 mm, desagregando-se manualmente o material retido, e separado em alíquotas de 1 kg por quarteamento em pilha alongada de seção triangular. Uma alíquota representativa de 1 kg do material foi moída abaixo de 300 µm em moinho planetário com esferas de 30 mm, para evitar a formação de finos. Foi retirada uma amostra cabeça, e o restante classificado nas peneiras de 212, 150, 106, 75, 53, 38 e 20 µm, a úmido seguido de peneiramento a seco (após secagem em estufa a 60°C) em equipamento RoTap. Todas as frações, incluindo cabeça e finos, foram quarteadas (quarteador rotativo Quantachrome) para gerar amostras para análise química, processamento e difração de raios X (DRX). Das frações entre 20 e 300 µm, alíquotas foram embutidas em resina para análises ao microscópio eletrônico de varredura com espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de onda acoplado (MEV/EDS), a Figura 11 resume as etapas. O mesmo procedimento foi adotado para as amostras processadas e para os resíduos sólidos obtidos ao final do processo.

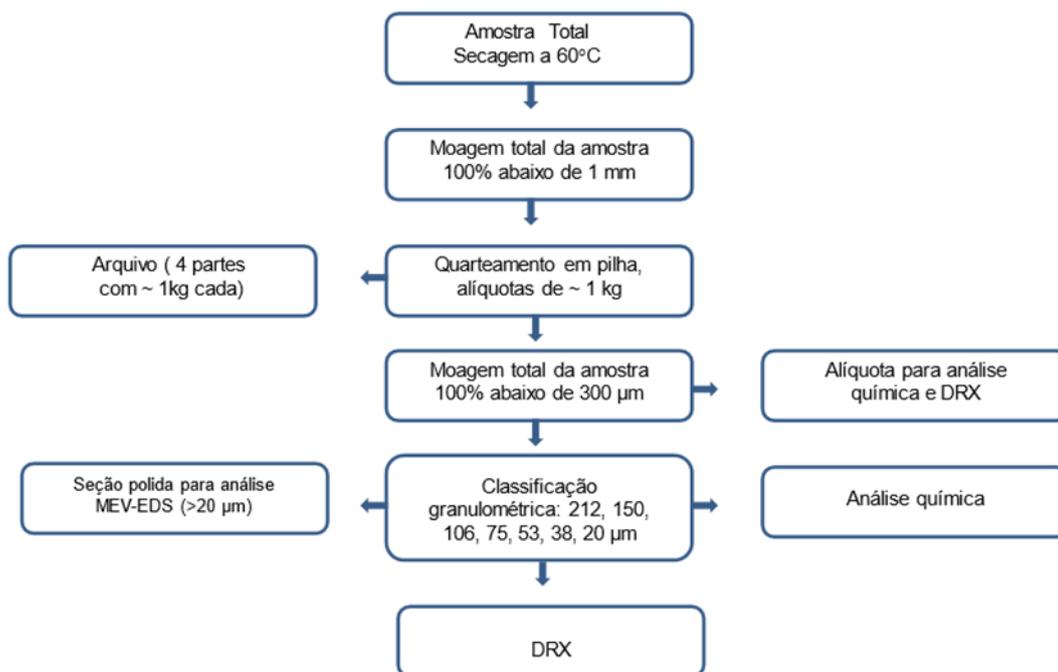


Figura 11. Fluxograma simplificado dos procedimentos adotados para preparação da amostra em laboratório para caracterização química e mineralógica.

As análises químicas das amostras foram efetuadas em pastilhas fundidas (Fluxana VULCAN a 1050°C, com mistura de metaborato/tetraborato/iodeto de Li) e leitura em espectrômetro de raios X Panalytical Axios Max. A análise de perda por calcinação foi determinada em equipamento Leco TGA-701, com primeira rampa de aquecimento de 10°C/min de 25 a 107°C, e segunda rampa de 40°C/min de 107 a 1000°C, e atmosfera de ar purificado super seco, com estabilização até massa constante em 107 e 1000°C.

Difratogramas de raios X foram obtidos em equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.179021$  nm ou radiação Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.154056$  nm, gerador operado a 40 kV e 40 mA, velocidade do goniômetro de 0,02° 2 $\theta$  por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 4 a 105° 2 $\theta$ , com detector sensível à posição LynxEye. A interpretação dos difratogramas foi realizada com o software Diffrac.Eva (banco de dados PDF4+ - ICDD, 2014), e a quantificação dos minerais por refinamento pelo método de Rietveld com software Diffrac.Topas (v. 3 ou 5), ambos da Bruker-AXS. Para quantificação de magnetita, foi utilizado o refinamento da solução sólida de magnetita-maghemita isoestruturais de NEUMANN & MEDEIROS (2015), que determina a fração molar de ferro bivalente.

Para determinação das fases amorfas a fração mais fina (-20  $\mu\text{m}$ ) foi misturada a  $\text{CaF}_2$  (fluorita sintética) com elevada cristalinidade, atestada por seu uso anterior. Essa amostra foi analisada por DRX e refinada como descrito para a quantificação de fases. Como DRX só detecta as fases cristalinas, se a fluorita quantificada for superior ao adicionado é pela presença de componentes amorfos.

Alíquotas representativas de cada fração foram embutidas a frio em resina epóxi Struers Epofix, desbastadas e polidas em politriz automática (Struers Tegra) com discos diamantados de matriz metálica (70 a 6  $\mu\text{m}$ ) e suspensão diamantada sobre panos duros (3 e 1  $\mu\text{m}$ ). As seções polidas de alta qualidade foram recobertas com carbono.

As análises foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 400 com sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS) Bruker Quantax 800 e detector Bruker XFlash 5010 (resolução espectral de 129 eV para Mn  $\text{K}\alpha$ ), com calibração espectral prévia. O MEV foi operado em alto vácuo, tensão de aceleração de elétrons de 20 kV e spot size 5, e as análises sem padrão foram deconvoluídas usando parâmetros fundamentais e rotina de correção de ZAF por  $\Phi(\rho z)$ .

Os valores de distância interplanar basal (d001) de alguns argilominerais, susceptível à forte orientação preferencial, são semelhantes para minerais importantes no presente estudo, como clorita, vermiculita e esmectita. Para melhor definição, realizou-se a separação da fração de menor granulometria em processo de decantação por 2 h, recolhendo-se os 20 cm superiores da suspensão. Esse líquido foi centrifugado (centrífuga CT-6000), seco (estufa a 60°C) e analisado por DRX diretamente (natural), com saturação de etileno glicol e após aquecimento a 550°C por uma hora.

As outras três amostras, denominadas de X, Y e Z, também, foram fornecidas pelo Instituto Tecnológico Vale – ITV. A amostragem dos materiais e as caracterizações química e mineralógica foram efetuadas pela equipe técnica do ITV. Os procedimentos adotados para a caracterização foram os seguintes:

- Cominuição em britador de rolos de todo o material encaminhado até 100% na peneira de 0,300 mm;
- Homogeneização e retirada de alíquotas representativas para as análises;
- Análise granulométrica por peneiramento a úmido nas seguintes aberturas de peneira: 0,15 mm, 0,074 mm, 0,020 mm;

- Análise mineralógica detalhada do produto deslamado por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectrômetro por dispersão de energia (EDS) e de busca automatizada com o software “Mineral Liberation Analyser” (MLA-FEI).
- As análises químicas foram efetuadas por espectroscopia por emissão atômica (ICP-OES) e análise sem padrão por fluorescência de Raios X (FRX), em pastilhas fundidas com determinação dos elementos químicos presentes, compreendidos entre o flúor e o urânio e a dosagem de perda ao fogo por gravimetria a 1020°C por 2 h.

Os teores de níquel, cobalto, ferro, magnésio e silício acompanhados das principais fases presentes e da partição do níquel para cada amostra é mostrado na Tabela 14.

Tabela 14. Teores de níquel, cobalto, ferro, magnésio e silício acompanhados das principais fases presentes e da partição do níquel para cada amostra. W = Amostra de Onça e Puma, X = limonita vermelha, Y = limonita rica em calcedônia e Z limonita de água branca.

Teor	W	X	Y	Z
Ni (%m/m)	1,72	0,73	0,54	0,8
Co (ppm)	900	880	842	347
Fe (%m/m)	29,3	19,44	17,91	18,39
Mg (%m/m)	3,1	7,60	1,87	8,14
Si (%m/m)	18,4	18,37	28,47	20,19
Ni deslamado	100	74,5	70,9	41,9
Fase				
Serpentina	3,4	34	10	32
Quartzo	26,4	24	59	23
Goethita	27,0	15	13	9,6
Cr-espinélio	8,0	5,4	3,1	4,4
Hematita	10	7,2	9,1	2,1
Clorita	18,5			
Argilominerais		8,9	2,4	5,8
SiO(Mg,Fe)		3,6	3,2	20
Outros	6,7	1,4	0,6	0,7
Partição Ni (%m/m)				
Goethita + óxidos de ferro	19,6	38	62	20
Serpentinas	5,4	49	28	39
Clorita	73,6			
Outros	1,4	13	10	41

### 3.4.2 Ensaios de sulfatação seletiva e de lixiviação

A sulfatação foi realizada em escala laboratorial (1-50 g) com a adição de água bidestilada de 10%-40% (%m/m), e ácido sulfúrico, adicionado lentamente, até a proporção de 50% (%m/m), e então, a amostra foi misturada para homogeneização. Na sequência, foi levada para realização do tratamento térmico 1 durante 1 hora a temperatura de 265°C. Após resfriamento e pesagem, as amostras foram submetidas ao segundo estágio do processo na faixa de temperatura entre 680°C a 830°C por tempo

variando entre 5 a 60 minutos (tratamento térmico 2). Todas as etapas de tratamento térmico foram realizadas em forno de mufla modelo RWF 1200 (Carbolite). Na sequência, as amostras passaram por lixiviação aquosa, realizada com água bidestilada na razão S/L de 12,5% (%m/m), durante 30 min, na faixa de temperatura de  $80 \pm 1^\circ\text{C}$  e velocidade de agitação de 300 rpm. Posteriormente, as amostras foram filtradas em filtro a vácuo para separação licor/resíduo. O teor dos metais nos licores e nos resíduos foram calculados por meio de análise química por espectrometria de absorção atômica (Shimadzu 6800). A única exceção foi o silício, cuja quantidade foi estimada a partir do rejeito de abertura dos resíduos de lixiviação com água régia e confirmação por DRX. A recuperação de cada metal foi calculada pela Equação (40), onde C representa a massa do metal no licor e T a massa do metal no resíduo de lixiviação da amostra do minério. O fluxograma da Figura 12 resume as etapas do processo empregado.

$$\text{Recuperação} = \frac{C}{(T + C)} \times 100 \quad (40)$$

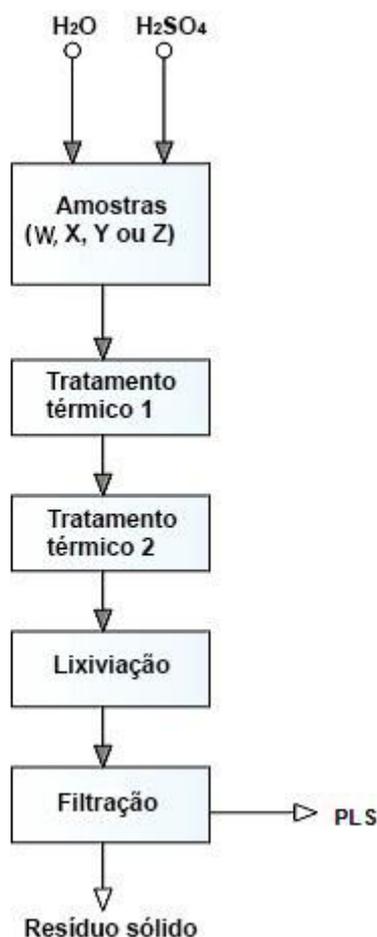


Figura 12. Fluxograma do processo empregado para a extração de níquel e cobalto de diferentes amostras de minério de níquel laterítico.

Para as amostras X, Y e Z, as condições de processamento foram as seguintes:

- Massa das amostras: 10 g;
- Água bidestilada: 1 g (10%);
- Ácido sulfúrico: 5 g (50%);
- Tratamento térmico 1: 265°C, 60 min;
- Tratamento térmico 2: 780°C, 20 min;
- Lixiviação: Razão sólido/líquido (%): 12,5%; 80°C; 30 min; 300 rpm.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Mapeamento de níquel e cobalto nas etapas do tratamento térmico

A distribuição de tamanho cumulativa da amostra W antes e depois da desaglomeração a úmido é mostrada na Figura 13. O  $d_{50}$  mudou significativamente

depois da desaglomeração a úmido, tendo sido reduzido de cerca de 800 para 135  $\mu\text{m}$ . Os poros existentes nos aglomerados de partículas do minério são de formatos irregulares e com tamanho médio de 0,56  $\mu\text{m}$ . Esse valor, considerado elevado, indica que a área superficial existente é pequena e que a desaglomeração é importante para aumentar a reatividade, pois leva ao aumento da área superficial das partículas. A micrografia obtida, mostrando um emaranhado de partículas aglomeradas de uma amostra de minério laterítico antes da desaglomeração, é apresentada na Figura 14. Pode ser observado que a goethita é formada por partículas finas e aciculares e que se encontra associada aos filossilicatos, como as serpentinas. Conforme mostra a Figura 15, é possível observar o espectro de EDS das fases presentes na micrografia da Figura 14.

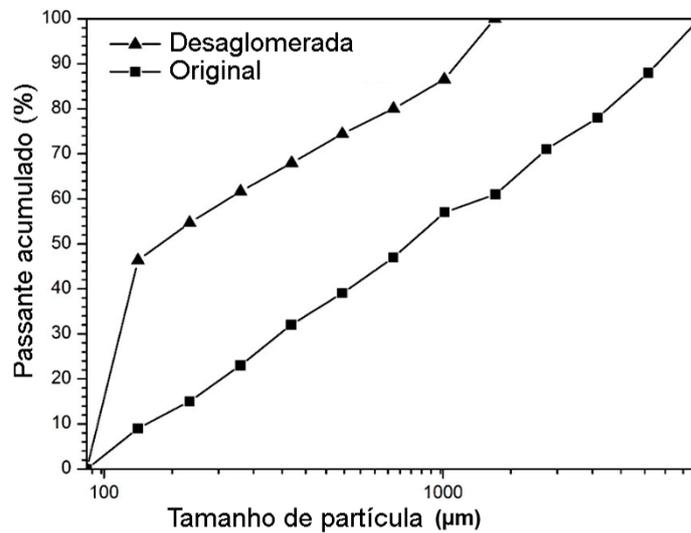


Figura 13. Distribuição do tamanho de partícula da amostra antes e depois da desagregação a úmido.

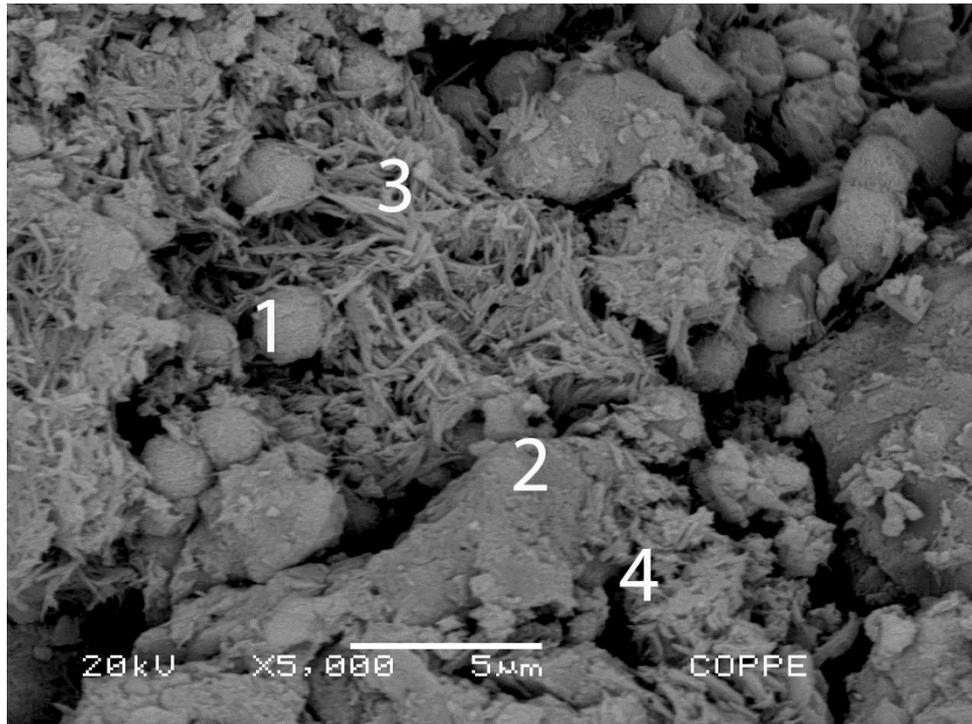


Figura 14. Micrografia obtida por MEV com elétrons secundários mostrando um aglomerado de partículas da amostra de minério laterítico aglomerada. 1: Hematita; 2: Quartzo; 3: Clorita; 4: Goethita.

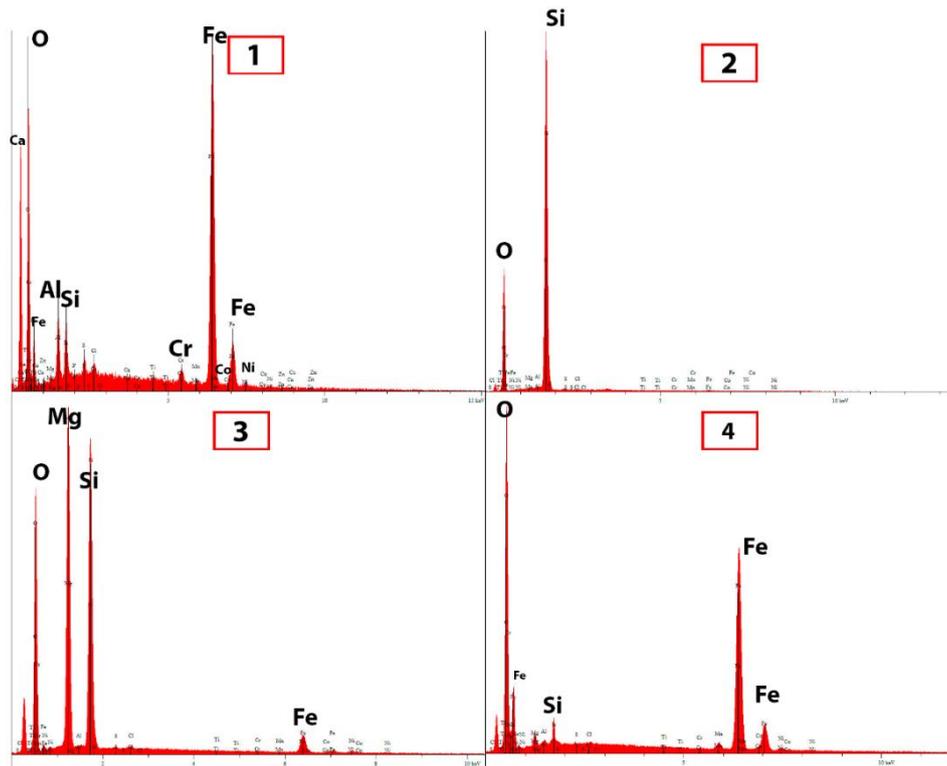


Figura 15. Espectro de EDS mostrando os elementos químicos presentes em cada fase indicada na Figura 14.

Os teores de níquel, cobalto, magnésio e ferro por faixa de tamanho de partícula, bem como a partição de níquel e cobalto, são apresentados na Tabela 15. Os teores de Ni e Co variaram de 1,20 a 2,09% e de 0,09 a 0,23%, respectivamente; enquanto o teor de Fe variou de 15,37 a 37,5% e o de Mg entre 3,07 e 4,67%, para a amostra desaglomerada. 53,39% do níquel está nos finos (<106  $\mu\text{m}$ ), enquanto o cobalto é parcialmente concentrado nos finos e no produto mais grosso (> 850  $\mu\text{m}$ ), e distribuído uniformemente pelas frações intermediárias de tamanho de partícula. Como resultado, um corte de tamanho de partícula pode resultar em perdas expressivas de níquel ou cobalto. Por esse motivo, decidiu-se processar toda a amostra.

Tabela 15. Teores de níquel, cobalto, magnésio e ferro para diferentes faixas granulométricas acompanhadas da partição de cada fração (m/m) para a amostra W.

Faixa granulométrica	Mg (%)	Ni (%)	Fe (%)	Co (%)	Ni	Co
					Partição	Partição
<b>d &lt; 106µm</b>	3,07	2,09	37,49	0,09	53,39	36,00
<b>106 &lt; d &lt; 150µm</b>	3,13	1,74	28,48	0,09	7,97	6,46
<b>150 &lt; d &lt; 213µm</b>	3,1	1,6	26,18	0,1	6,18	6,04
<b>213 &lt; d &lt; 301µm</b>	3,53	1,65	26,45	0,11	5,73	5,98
<b>301 &lt; d &lt; 425µm</b>	4	1,72	26,83	0,11	6,11	6,12
<b>425 &lt; d &lt; 601µm</b>	4,33	1,77	26,41	0,11	5,50	5,36
<b>601 &lt; d &lt; 850µm</b>	4,67	1,74	24,69	0,13	6,18	7,24
<b>d &gt; 850µm</b>	4,6	1,2	15,37	0,23	8,93	26,80
<b>Cabeça</b>	3,1	1,72	29,3	0,09	100,00	100,00

Os principais minerais carreadores de níquel e cobalto presentes na amostra e seus teores nos respectivos minerais são apresentados na Tabela 16. A amostra é constituída basicamente por quartzo, goethita, hematita e silicatos (clorita, actinolita, lizardita, crisotila e talco). Quartzo, goethita e clorita correspondem a 73% dos minerais da amostra. Os principais carreadores de níquel e cobalto são clorita, goethita e lizardita. A asbolana também é um importante carreador de níquel e cobalto; no entanto, devido à sua baixa cristalinidade, não pôde ser identificada por difração de raios X, apesar disso, foi identificada na amostra por MEV/EDS, embora não tenha sido possível estimar o seu teor na amostra do minério. Níquel e cobalto aparecem como substitutos do ferro ou do magnésio, na coordenação octaédrica, na estrutura dos silicatos e hidróxidos (ZHOU *et al.*, 2017).

Tabela 16. Quantificação das principais fases minerais carreadoras de níquel e cobalto e o respectivo teor desses metais nas respectivas fases presentes na amostra.

Mineral (m/m)	Fórmula química	Mineral(%m/m)	Ni (%m/m)	Co (%m/m)
Actinolita	$(Ca,Na)_2(Mg,Fe)_5(Si,Al)_8O_{22}(OH)_2$	1.7	0.1	0.0
Quartzo	$SiO_2$	27.6	0.0	0.0
Goethita	$FeO(OH)$	26.2	1.4	0.3
Cromita	$FeCr_2O_4$	7.4	0.1	0.3
Lizardita	$(Mg,Fe)_3(Si_2O_5)(OH)_4$	3.2	3.3	0.0
Hematita	$Fe_2O_3$	8.7	0.0	0.5
Chlorita	$(Mg, Fe)_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$	19.5	7.3	0.1
Asbolana	$(Co,Ni)_{(1-y)}(Mn_{4+}O_2)_{(2-x)}(OH)_{(2-2y)}+2x \cdot nH_2O$	*	7.3	7.7

\* não detectado

As análises térmicas (TG, DTG e DSC) da amostra de minério laterítico, Figura 16, apresenta cinco inflexões, correspondentes aos picos da curva DTG na mesma figura. A remoção de água livre da amostra começa em torno de 38 °C, atingindo a maior taxa de remoção a 49 °C. A partir dessa temperatura, a taxa de retirada de água é reduzida e a 167 °C a água livre é completamente removida da amostra. A perda de massa na faixa de 167 a 430 °C corresponde à desidroxilação da goethita e da asbolana ((FOLDVARI, 2011, GUALTIERI, ALESSANDRO & VENTURELLI, 1999, XU *et al.*, 2002), conforme mostram as Equações (41) e (42) (onde M pode ser Ni, Co ou Fe), respectivamente. O pico de DTG a 594 °C, refere-se à desidroxilação da clorita (Equação (43)) e decomposição da lizardita (KIM & CHUNG, 2002), que se decompõe de acordo com a Equação (44), produzindo sílica amorfa, óxidos de ferro, óxidos de magnésio, níquel e cobalto e vapor de água (Kim e Chung, 2002). O pico de DTG no intervalo de 711 a 920 °C pode estar associado à segunda etapa de desidroxilação da clorita, decomposição da camada de mica como mostrado na Equação (45). O pico a partir de 920 °C, possivelmente, está associado à desidroxilação de outros tipos de clorita, como o Al-clorita. A curva DSC da Figura 16 corrobora com os resultados das análises TG e DTG, mostrando picos endotérmicos entre 38 e 83°C, que podem ser atribuídos à remoção de água livre; enquanto que o pico entre 200 e 300 °C pode estar associado à decomposição de goethita em hematita e o pico endotérmico entre 572 e 618 °C pode ser devido à decomposição da lizardita e da clorita. Da mesma forma, é possível notar a existência de um pico exotérmico entre 805 e 828 °C que representa a clorita recristalizada em novos minerais como espinélio, forsterita e enstatita. ( $Mg_2SiO_4$ ) (FOLDVARI, 2011, LUO *et al.*, 2010).

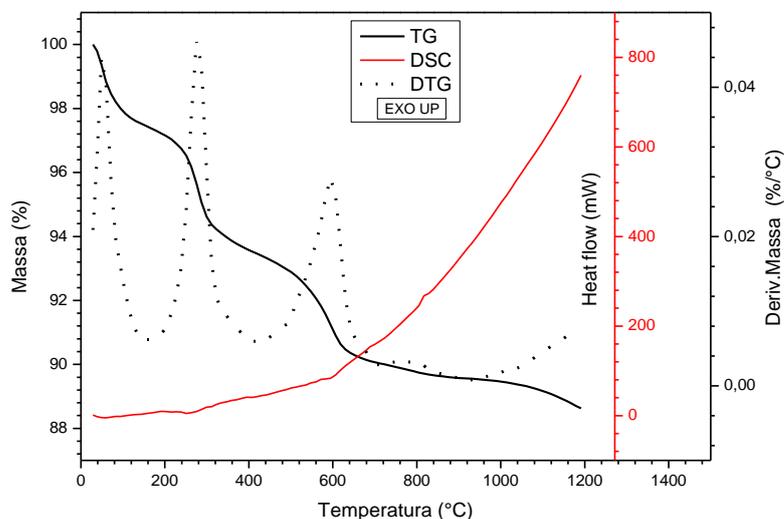
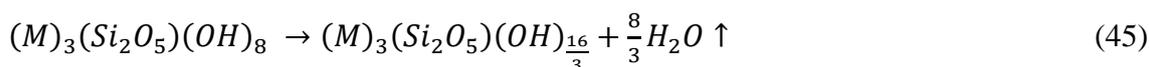
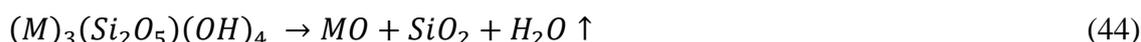
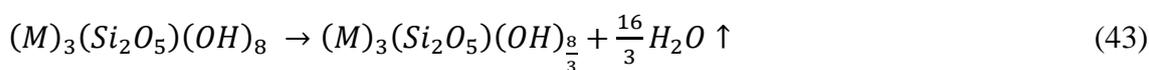


Figura 16. Análise térmica (TG, DTG e DSC) da amostra de minério laterítico.



Para verificar o comportamento do óxido de ferro durante o processo de sulfatação da amostra de minério laterítico, uma amostra de hematita pura ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) foi sulfatada estequiometricamente com ácido sulfúrico e submetida a uma análise de TG como mostrado na Figura 17. Inicialmente, ocorreu perda de água, próximo a  $50^\circ\text{C}$ . Na faixa de temperatura entre  $50$  e  $92^\circ\text{C}$ , a maior parte da reação de sulfatação da hematita ocorreu, levando à formação de sulfato férrico e água, que evapora parcialmente, produzindo uma perda de massa, de acordo com a Equação (46). De  $92$  a  $140^\circ\text{C}$  parte do vapor de água reage com o sulfato férrico para produzir sulfato básico de ferro (sulfato básico de ferro), e óxidos de enxofre, de acordo com a reação da Equação (47), o que leva a uma perda de massa de  $12,1\%$ . A perda de massa para a mesma reação dá  $17,6\%$ . Esse

resultado indica que a quantidade de hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) em  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$  é menor que um, enquanto que a quantidade de  $\text{SO}_4^{2-}$  é maior do que um. Com essa combinação, a quantidade de  $\text{SO}_3$  decresce, reduzindo a perda de massa. Na faixa de temperatura entre 140 e 219 °C, ocorre a desidratação do sulfato básico de ferro em dois estágios principais. A massa calculada para a reação  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3$  foi de 9,6%, esse resultado difere da perda real (8,9%), provavelmente, por causa da quantidade de água cujo número de mols incorporados na no sulfato deve ser menor do que os dois estimados. Os parâmetros de rede de uma das fases do sulfato triclinico formado, o sulfato básico de ferro, diminuíram ligeiramente à medida que a temperatura aumentou, como verificado por difração de raios X nas temperaturas de 265 °C e 600 °C depois do refinamento dos parâmetros de rede (Tabela 17). Esse resultado mostra que a pequena diferença encontrada entre a perda real de massa, mostrada na Figura 17, e a calculada pode ser devido a algumas moléculas de água que podem estar aprisionadas na estrutura cristalina dos sulfatos. Mais de 36% da perda de massa total da amostra pode ser atribuída à decomposição parcial do sulfato férrico com liberação de  $\text{SO}_3$  e à produção de sulfato básico de ferro de acordo com a Equação (47), o que explica a importância da etapa do tratamento térmico 1 para o processo. O gás, óxido sulfúrico, liberado reage com outros óxidos de metais presentes no minério, como óxidos de níquel e cobalto. O pico observado, Figura 17, a 575 °C pode ser atribuído à decomposição de sulfatos de ferro em hematita, enquanto que o observado na faixa de temperatura entre 960°C a 1005°C, pode estar associado à transformação da hematita em magnetita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Os difratogramas da amostra de hematita pura (A) e sulfatada com ácido sulfúrico concentrado, em valores estequiométricos, e tratamento térmico por 60 min em 265 °C (B) podem ser analisadas na Figura 18. Nota-se, claramente, a transformação da hematita (hematita pura) em sulfatos de ferro como o sulfato férrico e sulfatos básicos de ferro, como especificado anteriormente.

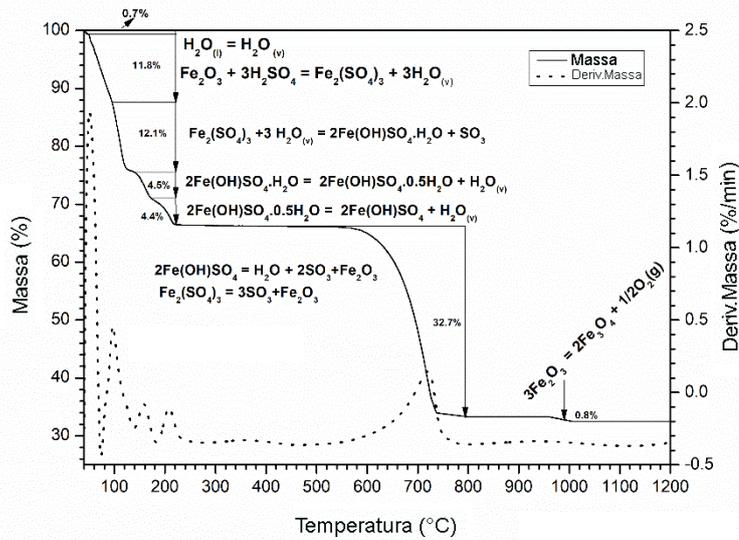


Figura 17. Análise térmica (TG e DTG) de hematita pura estequiometricamente sulfatada com  $H_2SO_4$ .

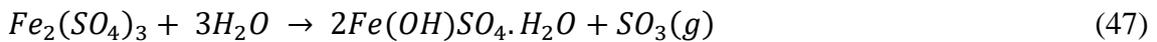


Tabela 17. Parâmetros de rede refinados para o sulfato básico de ferro (ficha n°9000400) em duas temperaturas diferentes: 265°C e 600°C.

Parâmetro	265°C	600°C
s de rede (Å)		
a	6,180	6,169
b	23,610	23,600
c	6,540	6,533
$\alpha, \beta, \gamma$ fixos		

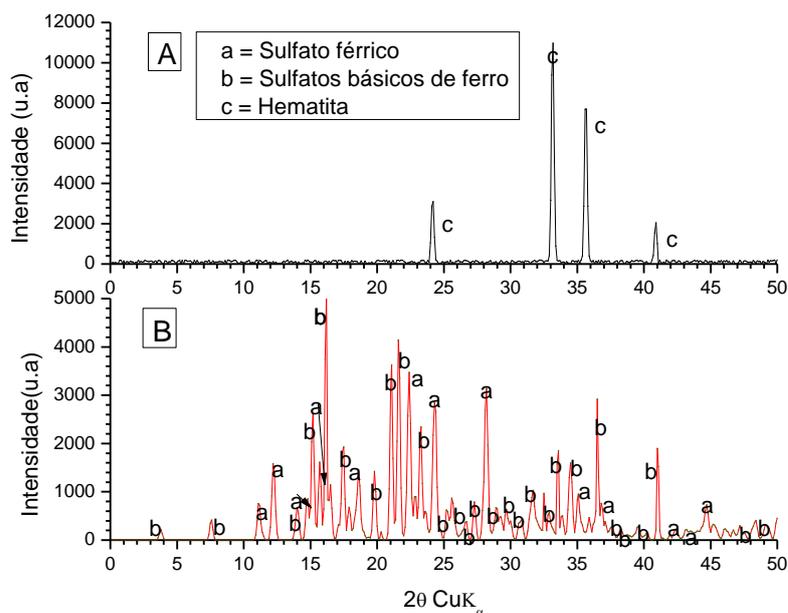


Figura 18. Difratogramas da amostra de hematita pura (A) e sulfatada com ácido sulfúrico concentrado, em valores estequiométricos, seguida de tratamento térmico por 60 min em 265 °C (B).

A análise térmica (TG, DTG e DSC) da amostra de minério laterítico após sulfatação estequiométrica com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é apresentada na Figura 19. Pode ser observado que o comportamento das curvas dessa figura até, 600°C, é praticamente o mesmo observado na Figura 17, indicando que os produtos obtidos são os mesmos. Já a, aproximadamente 711°C, praticamente todos os sulfatos de ferro formados foram decompostos em hematita e  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ . Pode-se observar também que, em relação aos picos observados para a amostra de minério sem tratamento prévio (Figura 16), dois novos picos surgiram: o primeiro a partir de 758 °C, atingindo um máximo a 828 °C, o qual está associado com a decomposição de sulfatos de níquel e cobalto tais como moorhouseita ((Co, Ni, Mn)  $\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); e o outro, a partir de 944 °C, com um máximo a 1025 °C, pode ser associado à decomposição do sulfato de magnésio, que é mais estável em relação aos outros sulfatos sob investigação (SCHEIDEMA & TASKINEN, 2011). Para a curva DSC, picos endotérmicos entre 38 e 90 °C e entre 107 e 167 °C podem ser observados. Eles, provavelmente, estão associados à remoção de água livre ligada aos sulfatos, uma vez que esses absorvem muita umidade. Além disso, o pico endotérmico entre 640 e 723 °C deve ser devido à decomposição dos sulfatos de ferro e/ou à desidratação do sulfato de magnésio. Embora a temperatura de decomposição dos sulfatos de níquel e cobalto esteja abaixo de 800 °C, a existência de outras espécies, como

sulfato férrico, que se decompõe a baixas temperaturas, pode levar a um aumento da pressão parcial dos gases sulfurosos, deslocando a temperatura de decomposição de outros sulfatos presentes na amostra para valores mais elevados. O pico observado a 839 °C, provavelmente, está associado à decomposição da moorhouseita (detalhes no parágrafo seguinte), fase rica em níquel e cobalto. Assim, pode-se concluir que a temperatura de decomposição do moorhouseita foi em torno de 758 °C. O fato desses sulfatos estarem hidratados, provavelmente, está relacionado ao manuseio da amostra após os tratamentos térmicos. Sendo bastante higroscópicos, os sulfatos absorvem umidade rapidamente, podendo ser observado visualmente após alguns minutos fora da dessecadora.

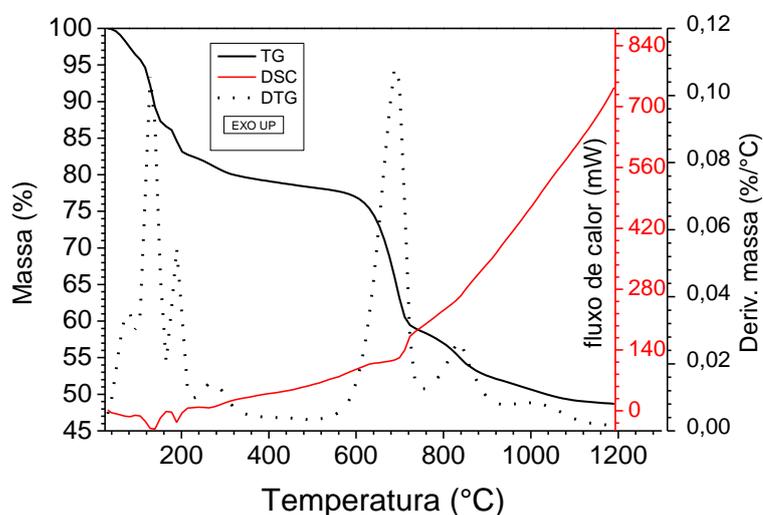


Figura 19. Análise térmica (TG, DTG e DSC) de uma amostra de minério laterítico sulfatada estequiometricamente com  $H_2SO_4$ .

Os padrões de difração de raios X para as amostras depois do tratamento térmico 1, do tratamento térmico e do resíduo sólido de lixiviação é mostrado na Figura 20. As principais fases encontradas depois das duas etapas de tratamento térmico foram: moorhouseita  $((Co,Ni,Mn)SO_4 \cdot 6H_2O)$ , sulfato de magnésio hexa hidratado  $(MgSO_4 \cdot 6H_2O)$ , sulfato de cromo  $(Cr_2(SO_4)_3)$ , sulfato básico de ferro  $(Fe(OH)SO_4)$ , rostita  $(AlSO_4(OH) \cdot 5H_2O)$ , clorita, goethita, quartzo, hematita, lizardita, talco e romerita.

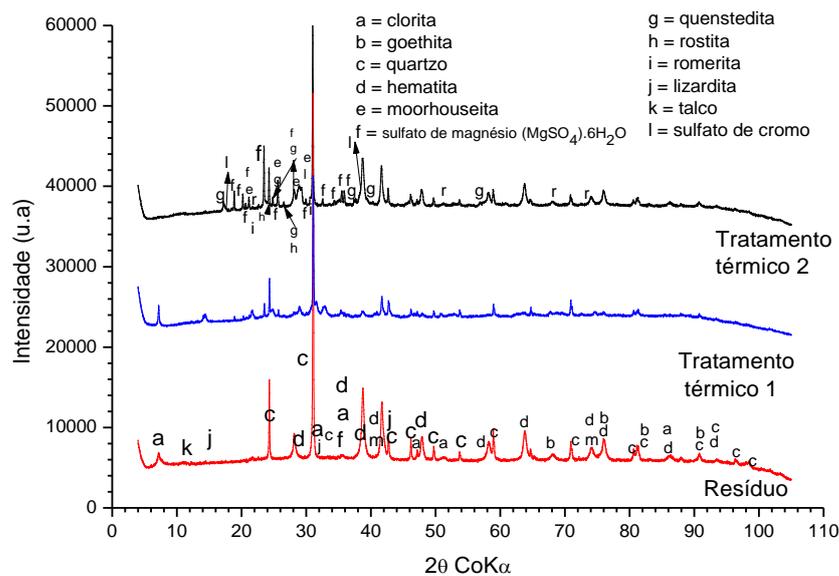


Figura 20. Padrões de difração de raios X para as amostras depois do tratamento térmico 1, do tratamento térmico 2 e do resíduo sólido de lixiviação.

A micrografia obtida por MEV da amostra de minério laterítico sulfatada e tratada a 265°C por 60 min e 680°C por 20 min pode ser observada na Figura 21. Como esperado, quartzo, cromita, sulfatos de ferro e hematita foram identificados na amostra. Após a transformação da imagem da Figura 21 (A) para tons de cinza (8 bits), o destaque da região vermelha, Figura 21 (B), a binarização dessa região e a subtração dessa mesma região da figura original em tons de cinza, foi possível a obtenção da imagem da Figura 21 (C), que após ampliação, mostra os aspectos das fases ricas em sulfatos e hematita. Observa-se duas regiões distintas: uma rica em sulfatos e outra rica em hematita. A região porosa é rica em sulfatos, especialmente, os de ferro. Pode ser observado, ainda, o crescimento da hematita a partir dos sulfatos, como será detalhado mais adiante, ainda neste capítulo. Nos sulfatos, é possível observar a existência de poros cujo diâmetro médio é de 1,5 µm. Esses poros surgem por dois motivos: liberação de gases e formação de pirossulfetos. Os dois fenômenos ocorrem durante as etapas de tratamentos térmicos.

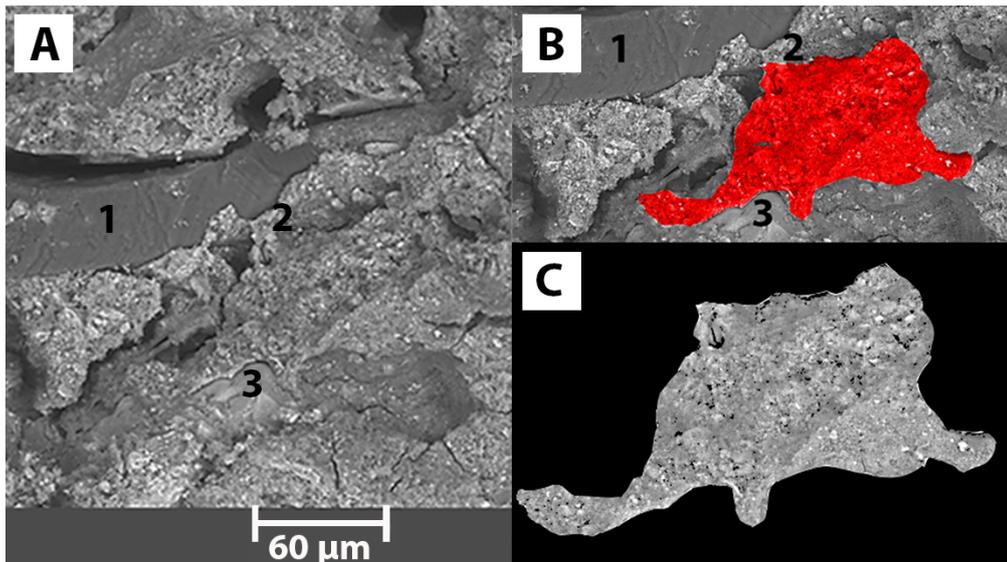


Figura 21. Micrografia obtida por MEV da amostra de minério laterítico sulfatada e tratada a 265°C por 60 min e 680°C por 20 min, mostrando o aspecto das fases presentes. 1:quartzo; 2: sulfatos; 3: cromita.

O mapeamento de distribuição dos elementos Si, Fe, Cr, S, Ni, Co e Mg da micrografia da Figura 21 pode ser visto na Figura 22. Em conformidade com o discutido no parágrafo anterior, há regiões nítidas de concentração dos elementos Fe, Si, Cr, Mg e enxofre. Note, ainda, que a área mais densa em enxofre também possui grande quantidade dos elementos que formam sulfatos: Mg, Cr e Fe. Níquel e cobalto se concentram, preferencialmente, nas regiões ricas em sulfatos.

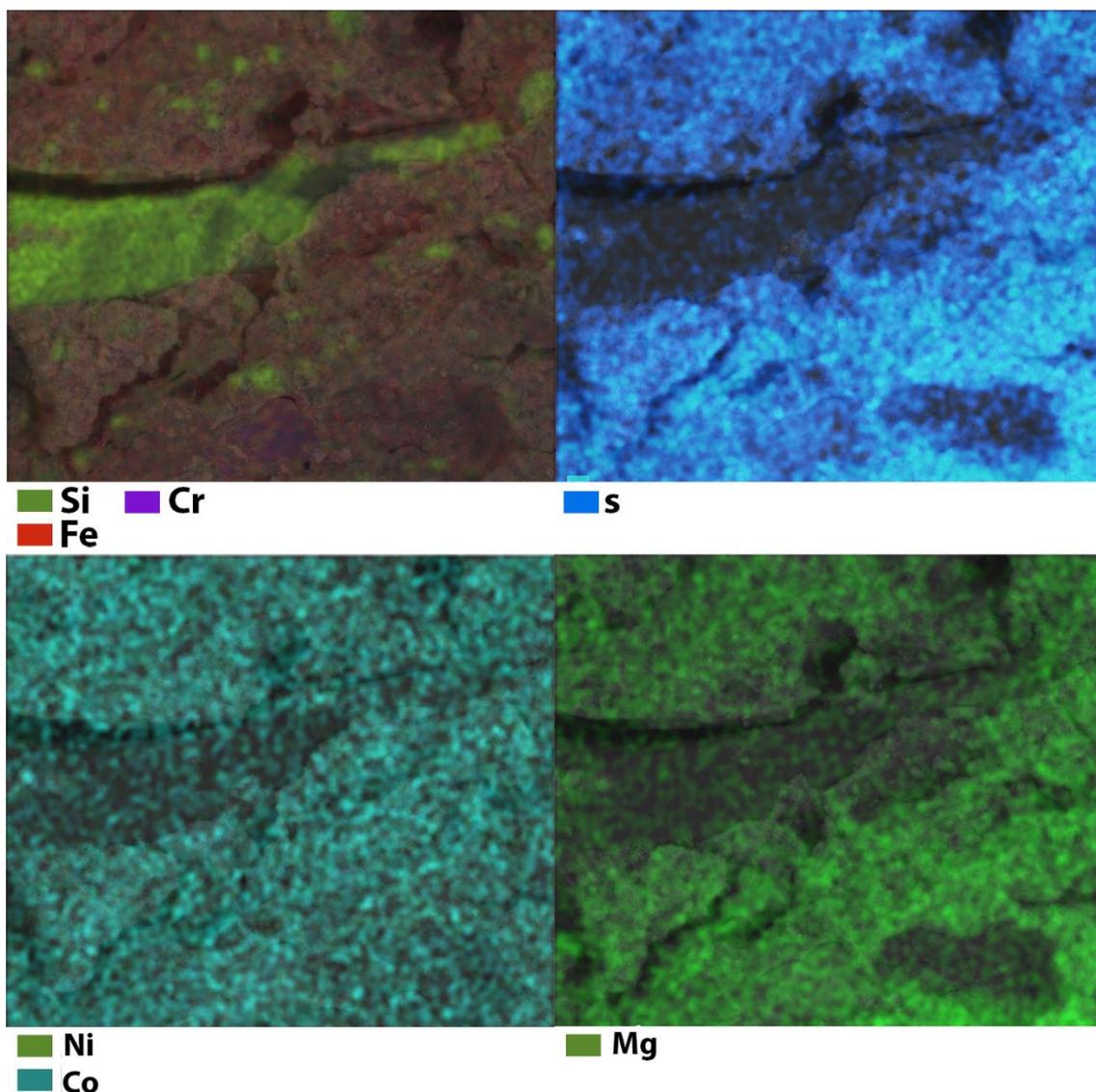


Figura 22. Mapeamento de distribuição dos elementos Si, Fe, Cr, S, Ni, Co e Mg da micrografia da Figura 21.

O aspecto visual da amostra antes (A) e depois da sulfatação seguida de tratamento térmico 1, e tratamento térmico (B) e do resíduo sólido depois da lixiviação (C) é apresentado na Figura 23. Pode ser observado que a aparência da amostra foi significativamente alterada ao longo do tratamento. Inicialmente, vermelho (A), devido à grande quantidade de hidróxidos e de óxido de ferro presentes na amostra, adquirindo uma coloração mais cinza após a sulfatação e tratamentos térmicos (cor típica dos sulfatos férricos); enquanto a coloração vermelha do resíduo sólido (C) foi devido ao aumento na quantidade de hematita produzida durante o processo, como mostrado pelas Equações (48) e (49).



Figura 23. Aspecto visual da amostra antes (A) e depois da sulfatação seguida de tratamento térmico 1 e tratamento térmico (B) e do resíduo sólido depois da lixiviação (C). Condições: 50% de  $H_2SO_4$  (m/m), 10% de  $H_2O$ , tratamento térmico 1: 265 °C por 60 min, tratamento térmico: 780 °C por 20 min e lixiviação: 80 °C, 12,5% de sólidos, 30 min.



A composição de equilíbrio calculada dos sulfatos e óxidos de níquel e cobalto em função da temperatura, para pressão total do sistema de 1 atm, é mostrada na Figura 24 (A). Pode ser observado que o início da decomposição térmica do sulfato de cobalto ocorre em 790 °C, enquanto que o sulfato de níquel ocorre em 700 °C. Ao se fazer um panorama, comparando com os resultados encontrados por meio do uso de amostra de minério laterítico, a conversão de níquel e cobalto em seus sulfatos foi alta, mesmo para uma temperatura de tratamento térmico acima de 700 °C. Esse comportamento pode ser atribuído ao maior grau de decomposição do sulfato férrico com o aumento da temperatura, permitindo a liberação de mais gases sulfurosos ( $SO_3$  e  $SO_2$ ) que potencializam o contato de cobalto com os gases, convertendo-o a sulfato. Além disso, também pode ter sido causada pelas condições de processamento, uma vez que a mufla utilizada foi estática, exigindo um tempo maior para a difusão do calor através do leito da amostra, devido à espessura do leito. Isso pode explicar a formação de sulfatos de cobalto e níquel, mesmo em temperaturas acima de 700 °C. Outra possível contribuição para esse fenômeno é o aumento da pressão parcial dos gases ( $SO_2 / SO_3$ ) a partir da decomposição dos sulfatos trivalentes (BASTURKCU & ACARKAN, 2016a). Esse aumento na pressão

parcial desloca a temperatura de transformação dos sulfatos para valores mais altos, tornando mais difícil a conversão dos sulfatos em óxidos de níquel e cobalto durante a etapa de tratamento térmico, como mostra a Figura 24 (B). Esses mecanismos ajudam a explicar a elevada estabilidade dos sulfatos de níquel e cobalto, exibido previamente na Figura 19.

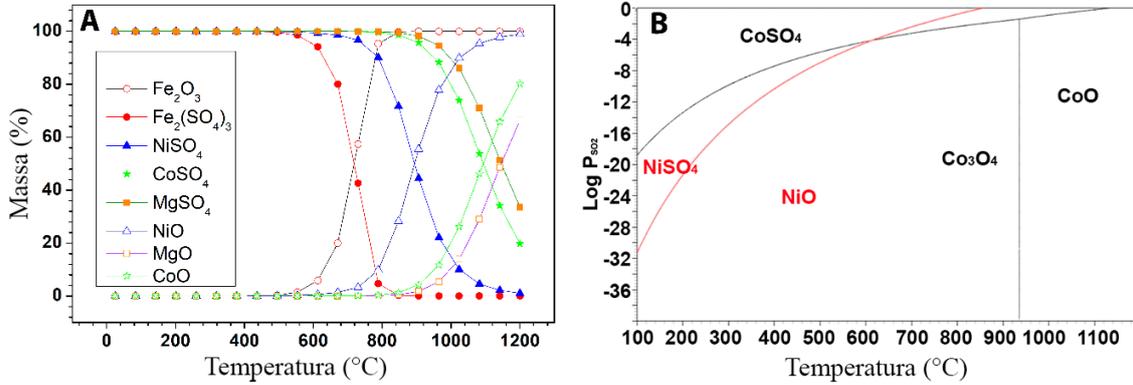


Figura 24. Composição de equilíbrio calculada dos sulfatos e óxidos de níquel, cobalto, ferro e magnésio em função da temperatura, para uma pressão total do sistema de 1 atm (A) e diagrama de predominância das fases presentes para o sistema Ni-Co-SO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub> em função da temperatura e log da pressão de SO<sub>2</sub> (B).

A micrografia obtida por MEV da amostra de minério laterítico sulfatada e submetida a duas etapas de tratamento térmico, sendo a primeira a 265°C por 60 min e a segunda a 780°C por 20 min, pode ser vista na Figura 25. É evidente que há sulfatos carreadores de níquel na amostra. As fases ricas em sulfatos encontram-se entre as partículas de fases não reagidas como as serpentinas (lizardita), também carreadora de níquel, e fases que surgiram após a conversão dos sulfatos de ferro, como hematita e quartzo.

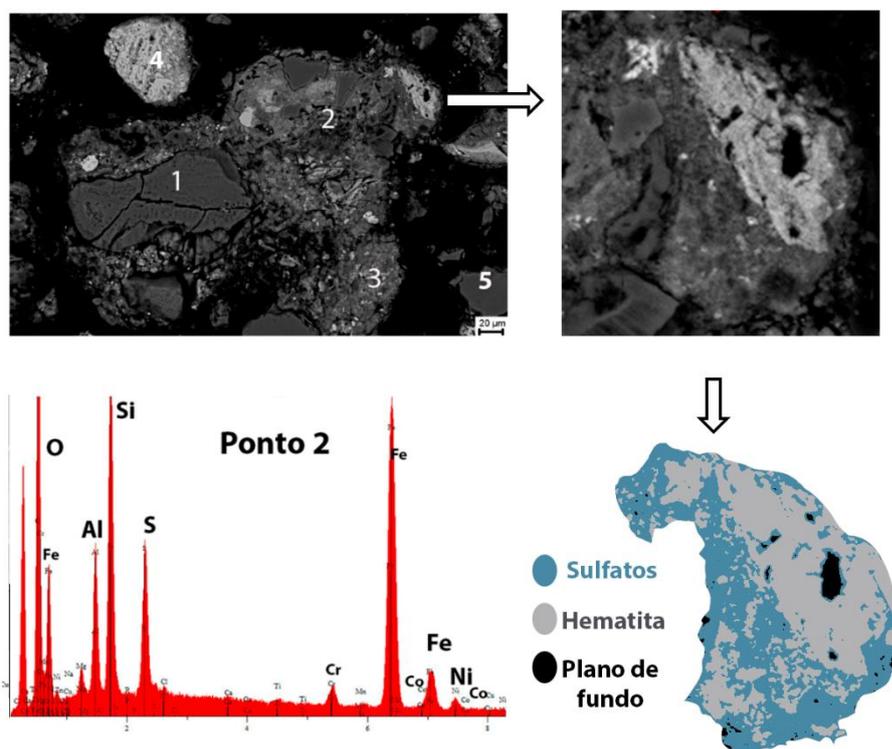


Figura 25. Micrografia de MEV e espectro de EDS pontual da amostra de minério laterítico depois sulfatação com  $H_2SO_4$  e duas etapas de tratamento térmico em  $265^\circ C$  por 60 min e  $780^\circ C$  por 20 min. 1: serpentinas; 2: Sulfatos; 3: hematita/quartzo; 5: 4: hematita; 5: quartzo.

Ainda na Figura 25, pode-se observar com mais detalhe uma região da imagem rica em sulfatos e hematita. Depois da binarização, do recorte da imagem, da exclusão dos pixels referentes ao plano de fundo (tons bem escuros), a imagem foi seguida de acordo com as atribuições dos pixels para os sulfatos e para a hematita. Posteriormente, as imagens foram unidas e atribuídas cores a elas. A região azul representa os sulfatos e a cinza a hematita. Vê-se, nessa imagem, que a região rica em hematita se encontra na parte mais externa da partícula e que a mesma se está associada aos sulfatos. Como pode ser visto, a conversão dos sulfatos ferrosos em hematita depende da difusão, não somente dos gases da partícula para a atmosfera, mas igualmente da difusão do calor do meio externo por meio da camada de óxido formado até atingir a região da fronteira entre as camadas de óxido e de sulfatos.

A recuperação de Ni, Co, Fe e Mg após o processamento hidro-pirometalúrgico da amostra é apresentada na Tabela 18. As recuperações de níquel e cobalto foram superiores a 80%. A recuperação de cobalto foi maior que a do níquel devido à maior estabilidade do seu sulfato na temperatura de tratamento térmico utilizada no processo.

A recuperação do ferro foi pequena, mas a do magnésio foi de 74,4%. A recuperação desse metal pode estar associada à maior estabilidade do sulfato de magnésio cuja temperatura de decomposição é superior a 900 °C (SCHEIDEMA & TASKINEN, 2011). A baixa recuperação do ferro é benéfica às etapas posteriores de separação níquel e cobalto do PLS (pregnant leach solution), contudo pode arrastar consigo parte do níquel e do cobalto não recuperado.

Tabela 18. Recuperação de Ni, Co, Fe e Mg após o processamento piro-hidrometalúrgico da amostra. Condições: 50% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (m/m); 10% de H<sub>2</sub>O (m/m); tratamento térmico 1: 265 °C por 60 min; tratamento térmico: 780 °C por 20 min e lixiviação a 80 °C, razão sólido / líquido: 12,5%, durante 30 min.

Elemento	Recuperação (%)
Ni	80,6
Co	93,3
Fe	5,5
Mg	74,4

O teor de sulfatos (A) e outras fases (B) presentes na amostra depois das duas etapas de tratamento térmico, e no resíduo sólido depois da lixiviação, calculados pelo método de *Rietveld*, são apresentados na Figura 26. Os parâmetros matemáticos  $R_{wp}$  e  $\chi$ , que indicam a qualidade do refinamento, variaram de 2,35 a 2,80 e de 1,69 a 1,88, respectivamente. Esses valores são indicativos de um bom refinamento (MCCUSKER *et al.*, 1999, AVELAR *et al.*, 2014). A inspeção visual do espectro do difratograma obtido e do calculado, bem como a diferença residual dos difratogramas medidos e calculados para as amostras após cada etapa (Figura 27), também apresentaram um bom ajuste.

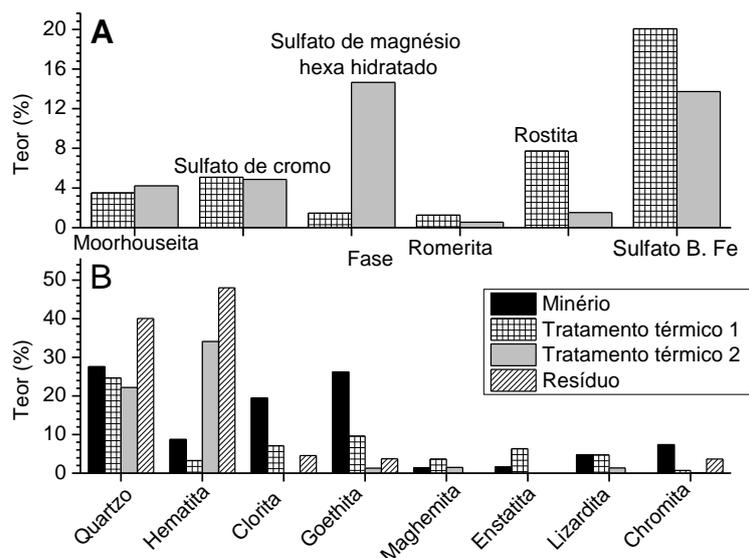


Figura 26. Teor de sulfatos (A) e outras fases (B) presentes na amostra, no tratamento térmico 1, tratamento térmico e no resíduo sólido obtido após o processamento piro-hidrometalúrgico, calculado pelo método de *Rietveld*. Tratamento térmico 1: 265°C; tratamento térmico 2: 780°C.

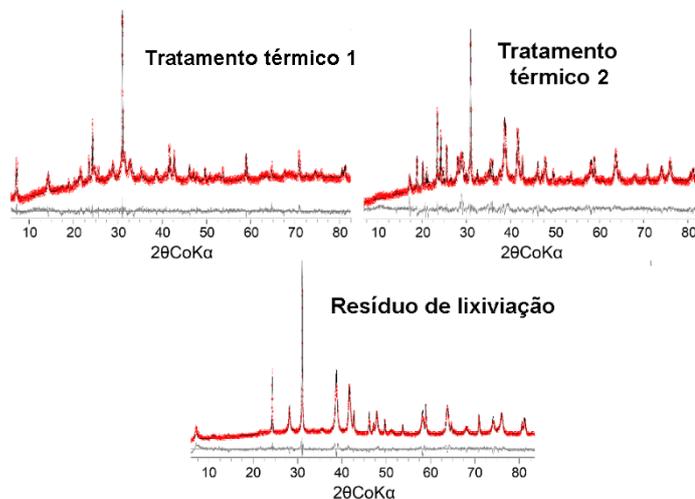


Figura 27. Padrões de difração de raios X medidos (linha vermelha) e calculados (linha preta) para os produtos sólidos de cada etapa do processo de sulfatação seletiva. Linha cinza é a diferença (espectro medido-calculado).

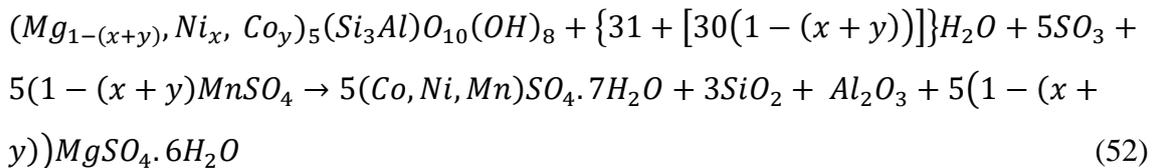
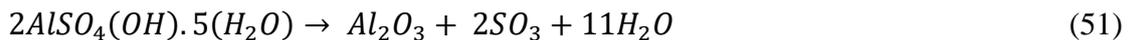
A observação dos dados da Figura 26 permitem concluir que as quantidades de sulfato básico de ferro e rostita diminuíram, consideravelmente, depois da etapa de tratamento térmico, de acordo com as Equações (50) e (51). Já a quantidade de sulfato de magnésio hexa hidratado e da moorhouseita aumentaram.

As quantidades em massa de cada mineral presente na amostra depois do tratamento térmico 1, tratamento térmico e no resíduo sólido de lixiviação (material obtido depois da lixiviação aquosa), calculados a partir da massa das amostras medidas depois de cada etapa e com os dados da Figura 26, são mostradas na Tabela 19. Em termos de massa, o sulfato de magnésio apresentou um aumento da ordem de 6,5 vezes em relação à primeira etapa de tratamento térmico, todavia, para a moorhouseita, foi averiguado queda em massa no valor 9,3% em relação à massa do tratamento térmico 1. Como mostrado na Figura 19, a temperatura de início da decomposição da morhouseita fica em torno de 758°C e isso ajuda a explicar a queda observada. De fato, a liberação de SO<sub>3</sub>, proveniente das decomposições de sulfato básico de ferro e rostita, na medida em que a temperatura aumenta, pode levar a reações como a mostrada na Equação (52) em que a clorita dá origem aos sulfatos. A moorhouseita, um dos produtos dessa reação, é a principal fase carreadora de níquel e cobalto entre os sulfatos. Apesar de haver a formação de outros sulfatos incorporando níquel e cobalto, esses não foram identificados por difração de raios X e muito menos quantificados devido a baixa quantidade e cristalinidade. Para o sulfato de cromo, ainda que não tenha diminuído em porcentagem, esse diminuiu em massa uma vez que a massa do produto de tratamento térmico 1 foi 26% menor do que a massa de tratamento térmico.

Tabela 19. Massas dos minerais presentes na amostra, no tratamento térmico 1, tratamento térmico e no resíduo sólido obtido após o processamento pirometalúrgico, calculado pelo método de *Rietveld*.

Condição	Minério	TT. 265°C	TT. 780°C	RSL
Quartzo	2,76	3,48	2,38	2,91
Hematita	0,87	0,46	3,66	3,49
Clorita	1,95	1,00	0,00	0,33
Goethita	2,62	1,36	0,14	0,27
Maghemita	0,14	0,51	0,16	0,00
Enstatita	0,16	0,90	0,00	0,00
Lizardita 1T	0,48	0,67	0,14	0,00
Cromita	0,74	0,10	0,01	0,26
Moorhouseita		0,50	0,45	
Sulfato de cromo		0,72	0,52	
Sulfato de magnésio hexa hidratado		0,21	1,57	
Romerita		0,18	0,06	
Rostita		1,09	0,16	
Sulfato básico de ferro		2,83	1,47	
<b>Total de sulfatos-Ms (g)</b>	0,00	5,53	4,24	0,00
<b>Total outros minerais-Mns (g)</b>	9,72	8,49	6,49	7,27
<b>Razão Ms/Mns</b>	0,00	0,65	0,65	0,00

TT = Tratamento Térmico; RSL = Resíduo Sólido Lixiviação



A influência do tempo do segundo tratamento térmico nas quantidades de moorhouseita e sulfatos totais pode ser observada na Figura 28. É nítido o aumento na taxa de decomposição dos sulfatos à medida que o tempo de tratamento térmico é deslocado para valores maiores, contudo, a moorhouseita não apresentou nenhuma tendência na medida em que o tempo de tratamento térmico aumentou. Isso se deve, provavelmente, a estabilidade dessa fase na temperatura investigada.

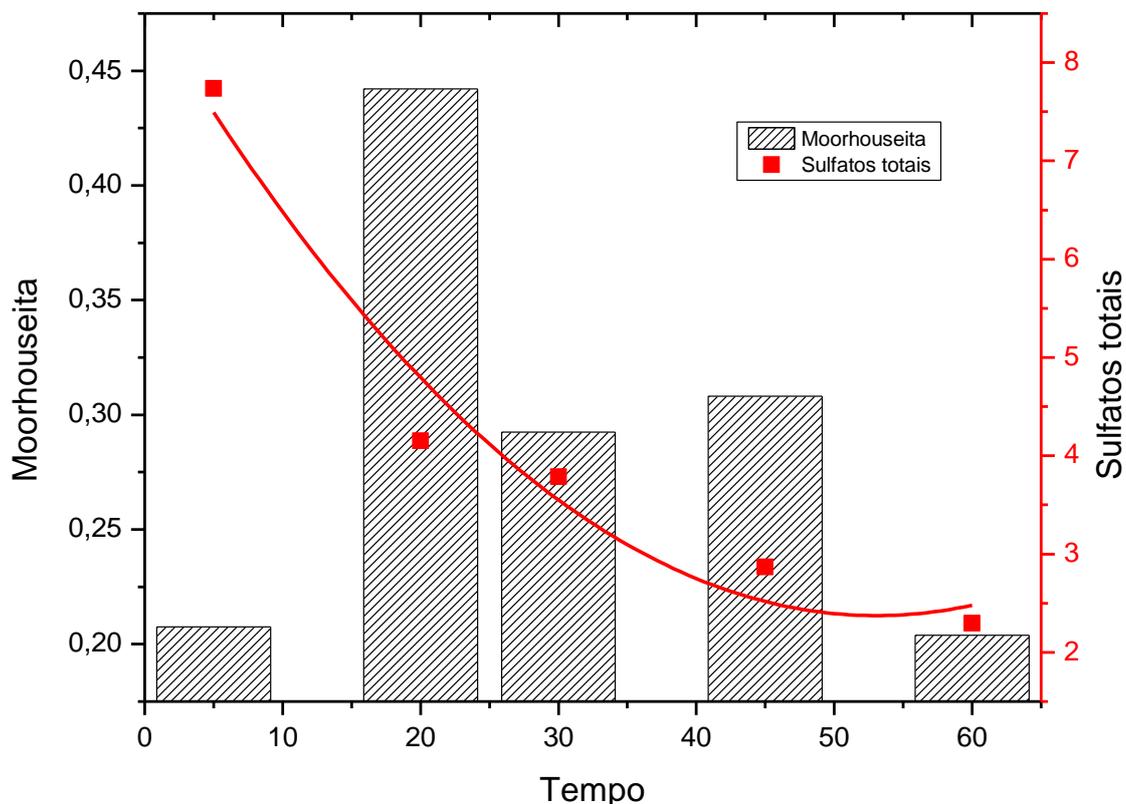


Figura 28. Influência do tempo da segunda etapa de tratamento térmico nas quantidades de moorhouseita e sulfatos totais formados. Condições:  $H_2SO_4$ : 50% (m/m),  $H_2O$ : 10% (m/m); tratamento térmico 1 a  $265^\circ C$  por 60 min; tratamento térmico a  $780^\circ C$ .

Houve um aumento substancial na quantidade de hematita no resíduo, quando comparado ao quantificado na amostra inicial, superior a 400%, como mostrado na Tabela 19. Esse comportamento se deve, principalmente, à transformação da goethita em sulfatos ferrosos e sua posterior decomposição em hematita e à decomposição da goethita durante as etapas de tratamento térmico. A queda de 4,6% de massa da hematita depois da lixiviação em relação ao tratamento térmico a  $780^\circ C$ , se deve à lixiviação da hematita por causa da redução do pH durante a lixiviação, passando de 7 (pH inicial) para valores entre 1,9 e 3.

No caso dos silicatos, o ácido ataca a estrutura dos filossilicatos, quebrando as ligações das camadas octaédrica e tetraédrica, levando à dissolução dos elementos associados a essas fases e à formação de sílica amorfa, que pode ser lixiviada. Aparentemente, o teor de quartzo aumentou no resíduo sólido de lixiviação (Figura 26),

contudo, ao se calcular a massa dessa fase (Tabela 19), percebe-se que a mesma não variou significativamente em nenhuma das etapas. A única etapa a apresentar um valor elevado para a massa de quartzo, foi a de tratamento térmico 1. Provavelmente, esse valor foi superestimado na quantificação. Além disso, houve uma redução nas quantidades de clorita, indicando que esse mineral reagiu com o ácido sulfúrico ou sofreu decomposição durante o processamento térmico.

Os picos de clorita não foram observados após a etapa de tratamento térmico, mas foram encontrados no resíduo de lixiviação e no tratamento térmico 1, conforme mostrado na Figura 20 e na Figura 27, gerando dúvidas quanto a presença da fase nos resíduos. Devido à similaridade interplanar basal dos minerais ( $d_{001}$ ) como clorita, esmectita e vermiculita, ensaios específicos (vide seção 3) foram realizados e os resultados mostraram não haver deslocamento dos picos após a saturação com etileno glicol nem com o aquecimento, confirmando que o pico a 14 Å pertence exclusivamente à clorita. Sendo assim, a difração de raios X não detectou a fase após a etapa de tratamento térmico devido ao limite de detecção dessa técnica. A maior parte da goethita foi destruída pela sulfatação seguida das etapas de tratamento térmico. No entanto, picos de goethita foram identificados após todas as etapas do processo. A transformação de goethita em hematita ocorre na faixa de temperatura de 250 a 300 °C (GUALTIERI, ALESSANDRO & VENTURELLI, 1999). A goethita aparece associada a filossilicatos como pode ser visto na imagem da Figura 29 (A). Após o ataque ácido seguido das etapas de tratamento térmico, as partículas de goethita que se encontram livres são destruídas, convertendo-se em sulfatos ou óxidos. Contudo, as partículas que se encontram associadas a outros minerais como quartzo e filossilicatos, podem vir a não serem atacadas devido ao encapsulamento, como mostra a imagem da Figura 29 (B). Esse encapsulamento dificulta a difusão do calor do meio externo até a interface goethita-hematita (ou sulfatos) e, assim como, a difusão dos produtos da reação de decomposição da goethita por meio das camadas de óxidos e silicatos, justificando a presença de goethita residual após o processo. Fora isso tudo, ainda ocorre a precipitação de goethita durante a etapa de lixiviação, pois a quantidade dessa fase, encontrada no resíduo sólido de lixiviação, foi maior do que a encontrada nas etapas de tratamentos térmicos (Tabela 19). Como visto na Figura 29, há partículas de goethita livres (ponto 7) e associadas (pontos 4 e 6) na amostra. Essas partículas, possivelmente, foram precipitadas durante a lixiviação das

amostras. As análises por EDS revelaram que as principais impurezas presentes são alumínio e silício, contendo, ainda, níquel e cobalto.

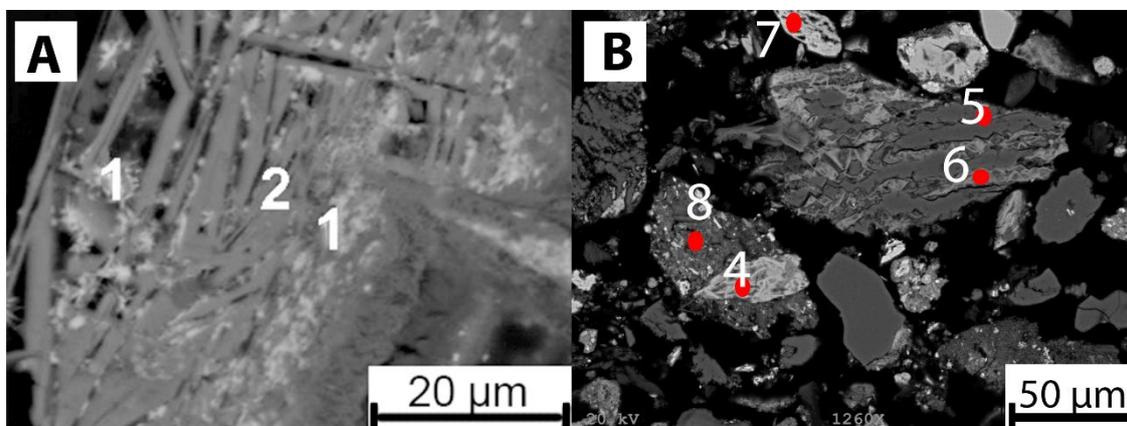


Figura 29. Imagem SEM de partículas de goethita associadas a filossilicatos (A) e quartzo/hematita (B). 1, 4, 6 e 7: goethita; 2: serpentina; 3: quartzo; 8: hematita+quartzo.

A composição mineralógica do resíduo de lixiviação sólida permite especular sobre o comportamento do níquel não lixiviado. Uma vez que esse pode ser incorporado na estrutura das fases do minério que resistiram ao processo, ou mesmo ter sido incorporado, adsorvido nas novas fases formadas durante o processamento das amostras do minério ou ter coprecipitado durante a lixiviação. Para o cálculo da distribuição dos metais presentes nos resíduos sólidos de lixiviação, a composição química de três fases foi recalculada: a da hematita, a da cromita e a da goethita. A média composicional da hematita, da goethita e da cromita presentes no resíduo sólido de lixiviação, análise de EDS, encontra-se na Tabela 20. Como pode ser observado, as partículas de hematita no resíduo sólido de lixiviação apresentaram diferentes impurezas das encontradas na amostra do minério, rotulando-as como formadas durante as etapas de processamento. O níquel não foi identificado no quartzo do resíduo de lixiviação (como esperado), entretanto, foi identificado na hematita, na goethita e na cromita com teores, na forma de óxido, de 0,3%, 0,8% e 0,4%, respectivamente. O cobalto também se encontra presente nessas fases e em maior concentração na cromita. Todavia, devido à baixa quantidade presente no resíduo sólido, provocada pela alta extração (Tabela 18), os valores encontrados estão dentro da margem de erro da técnica utilizada, podendo haver um desvio considerável nos valores encontrados, pois o cobalto detectado por EDS na hematita e na goethita se encontram na forma de traços. Mesmo assim, esses resultados

forneem informações importantes acerca do cobalto na amostra. Dessa forma, pode-se inferir que níquel e, similarmente, cobalto no resíduo sólido de lixiviação podem estar presentes nas seguintes fases: hematita, goethita, clorita, cromita e asbolana. A asbolana, provavelmente, foi destruída durante as etapas do processo por ser uma fase menos estável. Diante do exposto, é possível estimar as distribuições de níquel e cobalto existentes no resíduo sólido de lixiviação.

Tabela 20. Média composicional da cromita, da goethita e da hematita presentes no resíduo sólido de lixiviação, análise de EDS (%m/m) em que n é o número de pontos analisados.

Fase	NaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Hematita	0,0	0,2	1,2	2,7	0,0	0,0	0,1	0,4
Goethita	0,0	0,4	2,3	6,9	0,0	0,1	0,4	2,2
Cromita	0,1	3,3	13,8	0,1	0,1	0,1	1,1	41,8
	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	ZnO	H <sub>2</sub> O	n
Hematita	0,0	94,4	0,1	0,3	0,1	0,1	0,0	14
Goethita	0,2	76,3	0,1	0,8	0,1	0,1	10,1	5
Cromita	0,9	37,6	0,3	0,4	0,1	0,3	0,0	9

A distribuição de níquel, cobalto, magnésio, ferro e silício ao longo das principais fases minerais presentes no resíduo sólido de lixiviação é mostrada na Figura 30. Como pode ser constatado, o carreador mais importante do cobalto nos resíduos é a hematita (mais de 60%) que, além disso, carrega em torno de 30% de todo o níquel presente nos resíduos sólidos de lixiviação. Pode ser observado que 58,8% do níquel não recuperado está associado à estrutura cristalina da clorita. O níquel aparece como elemento substitucional do ferro na goethita e do magnésio na clorita. Em ambos os minerais, esse metal aparece em coordenação octaédrica com íons de oxigênio e grupos OH<sup>-</sup>, como comentado anteriormente.

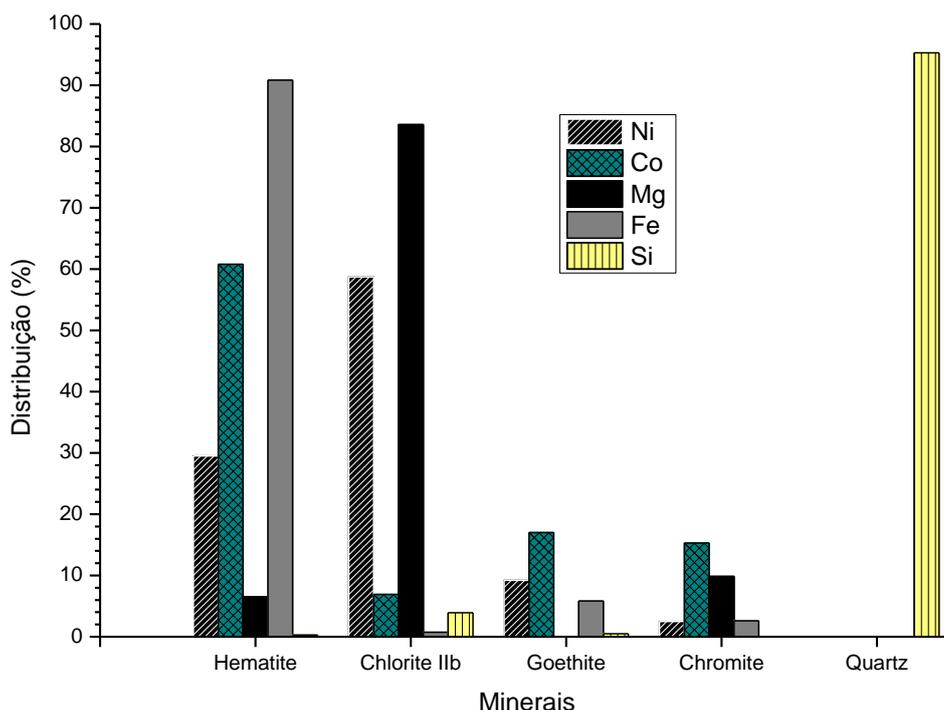


Figura 30. Distribuição de níquel, cobalto, magnésio, ferro e silício ao longo das principais fases minerais presentes no resíduo sólido de lixiviação.

Como mostrado na Figura 30, a hematita é a principal carreadora de cobalto no resíduo sólido da amostra de minério laterítico depois do processamento híbrido empregado. Como será visto mais adiante e também descrito em RIBEIRO *et al* (2019), o ácido sulfúrico utilizado para a sulfatação da amostra reage, primariamente, com os silicatos, então, a goethita se decompõe durante as etapas de tratamentos térmicos. O cobalto associado à goethita não pode ser extraído e permanece na estrutura cristalina da hematita. O mesmo vale para o níquel. No caso de ferro e silício, como esperado, as principais fases carreadoras presentes nos resíduos sólidos de lixiviação são a hematita (90,9%) e o quartzo (95,3%), respectivamente. Já o magnésio teve como principal carreador a clorita (83,6%), ademais, sendo encontrado na hematita e na cromita.

A visão esquemática do níquel, substituindo o ferro na goethita e na hematita durante a sulfatação, tratamentos térmicos e lixiviação, é ilustrada na visão esquemática da Figura 31. Nesse esquema, foi suposto que o níquel se encontra na estrutura cristalina da goethita em substituição ao ferro nos sítios octaédricos. Quando o níquel entra na estrutura da goethita, ocupando os sítios octaédricos, a valência eletrostática (Equação (53) muda de  $\frac{1}{2}$  para  $\frac{1}{3}$ , pois a carga do níquel é  $2+$  e a do ferro  $3+$ . Com isso, todas as posições dos cátions, nos octaedros, estão preenchidas. No caso do  $Fe^{3+}$ ,  $\frac{1}{3}$  dos sítios

octaédricos encontram-se vazios por causa das condições de carga. No primeiro caso mencionado, diz-se que a estrutura é trioctaédrica, pois cada grupo OH<sup>-</sup> encontra-se circundado por três cátions em posições octaédricas. Já para o caso do ferro, diz-se que a estrutura é dioctaédrica, pois apenas duas das três posições octaédricas encontram-se ocupadas. Se a goethita reagir com o ácido sulfúrico, o ácido irá destruir a estrutura dessa fase mineral e sulfatos serão formados. Dentre esses sulfatos, é possível que haja a formação de sulfatos que contenham em sua estrutura cátions de carga 3<sup>+</sup> e 2<sup>+</sup> como, por exemplo, a romerita. Tais fases podem conter o Ni<sup>2+</sup> ou mesmo o Co<sup>2+</sup> em substituição ao Fe<sup>2+</sup> e que, durante o aquecimento, perdem a estabilidade, convertendo-se em óxidos. Dentre os óxidos formados, a hematita tem grande destaque. Essa fase é capaz de arrastar para a sua estrutura Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup>, substituindo o Fe<sup>3+</sup>. A hematita é uma fase na qual os átomos se organizam em um empacotamento hexagonal e compacto em que os átomos de ferro encontram-se em coordenações octaédricas. Dos sítios octaédricos existentes, 1/3 dos octaedros de oxigênio se encontram vazios por causa da valência eletrostática. Essa característica torna possível a substituição de um Fe<sup>3+</sup> por um Ni<sup>2+</sup> ou Co<sup>2+</sup>, alterando a força da ligação metal-oxigênio e, conseqüentemente, o número de sítios octaédricos vazios na estrutura da fase. À vista disso, há uma perda significativa de níquel na hematita, pois como mencionado anteriormente, a hematita permanece na fase sólida após a etapa de lixiviação devido à baixa solubilidade dessa fase na faixa de pH do licor de lixiviação.

$$v.e = \frac{z}{N.C} (2)$$

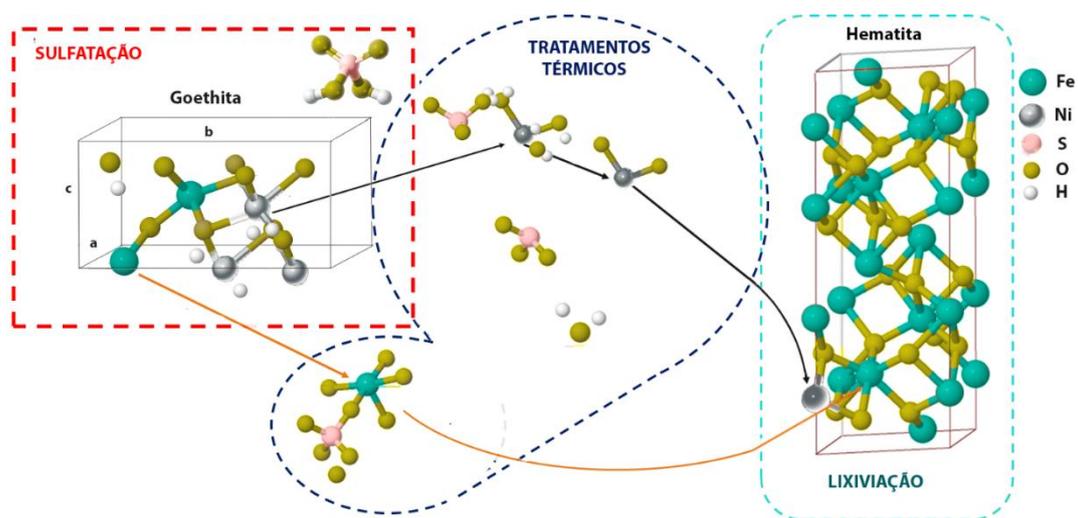


Figura 31. Visão esquemática do níquel substituindo o ferro na goethita e na hematita durante a sulfatação, tratamentos térmicos e lixiviação.

A micrografia do MEV e a análise pontual de EDS de uma partícula de clorita parcialmente atacada por ácido sulfúrico ou  $\text{SO}_3$ , como encontrado no resíduo sólido de lixiviação, é mostrada na Figura 32. A análise por EDS do resíduo mostrou que ambos os pontos, o cinza claro (ponto 1), e o cinza mais escuro (ponto 2) contêm uma quantidade razoavelmente alta de níquel, mas a quantidade de magnésio no ponto 2 é muito menor que no ponto 1. A energia livre de Gibbs a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  e sob condições de estado padrão, para as reações de óxidos de níquel e magnésio com ácido sulfúrico (Equações (54) e (55)), calculadas com o software HSC, foram  $-17\text{ kcal/mol}$  e  $-27\text{ kcal/mol}$ , respectivamente. Isso justifica o menor teor de magnésio na região parcialmente atacada pelo ácido, uma vez que o ácido tende a reagir preferencialmente com o magnésio. Problemas relacionados com a agitação da amostra durante a etapa de sulfatação, quantidade de ácido, temperatura e tempo de residência nas etapas de tratamento térmico podem ter contribuído para a alta quantidade de níquel ainda presente no resíduo.

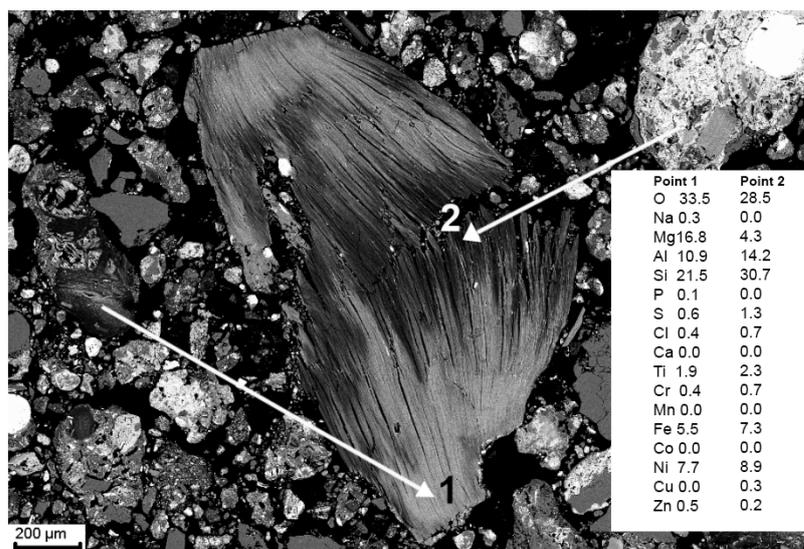


Figura 32. Micrografia e análise química de ponto EDS de uma partícula de clorita no resíduo sólido de lixiviação.



A visão esquemática das fases ricas em níquel e cobalto após cada etapa do processo de sulfatação seletiva e a possibilidade de extração de níquel e cobalto podem ser observadas na Figura 33. Esse esquema resume as possíveis fases carreadoras de níquel e cobalto durante cada estágio de processamento: após a sulfatação com ácido sulfúrico ou após o pré-tratamento e tratamento térmico (reação dos minerais com  $SO_3$ ). Se esses dois metais, ao final do processo, estiverem incorporados na estrutura cristalina dos sulfatos, como a moorhouseita, podem ser facilmente extraídos através da lixiviação aquosa, pois os sulfatos são solúveis em meio aquoso. Todavia, se o níquel e o cobalto permanecerem na sua fase carreadora original ou se estiverem ligados a estrutura da hematita formada pela desidroxilação da goethita ou decomposição dos sulfatos de ferro, a extração de níquel e cobalto será comprometida, pois essas fases, diferentemente dos sulfatos, não se dissolvem em meio aquoso, arrastando consigo níquel e cobalto para o resíduo sólido de lixiviação.

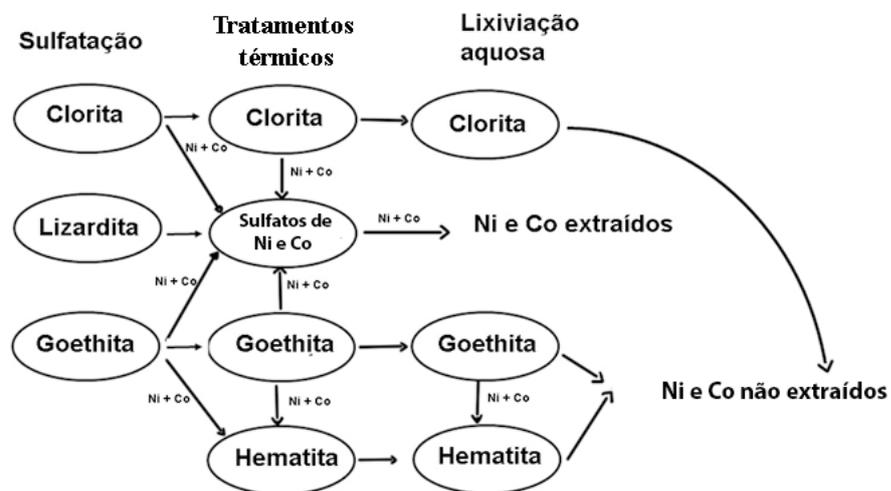


Figura 33. Vista esquemática das fases ricas em níquel e cobalto após cada etapa do processo de lixiviação por sulfatação seletiva usada e disponibilidade de extração de níquel e cobalto.

## **4.2 Análise de variáveis de operação, termodinâmica e cinética do processo de sulfatação seletiva de minério de níquel laterítico**

O fluxograma mostrando cada etapa do processo piro-hidrometalúrgico empregado para a amostra de minério laterítico W pode ser visualizado na Figura 34.

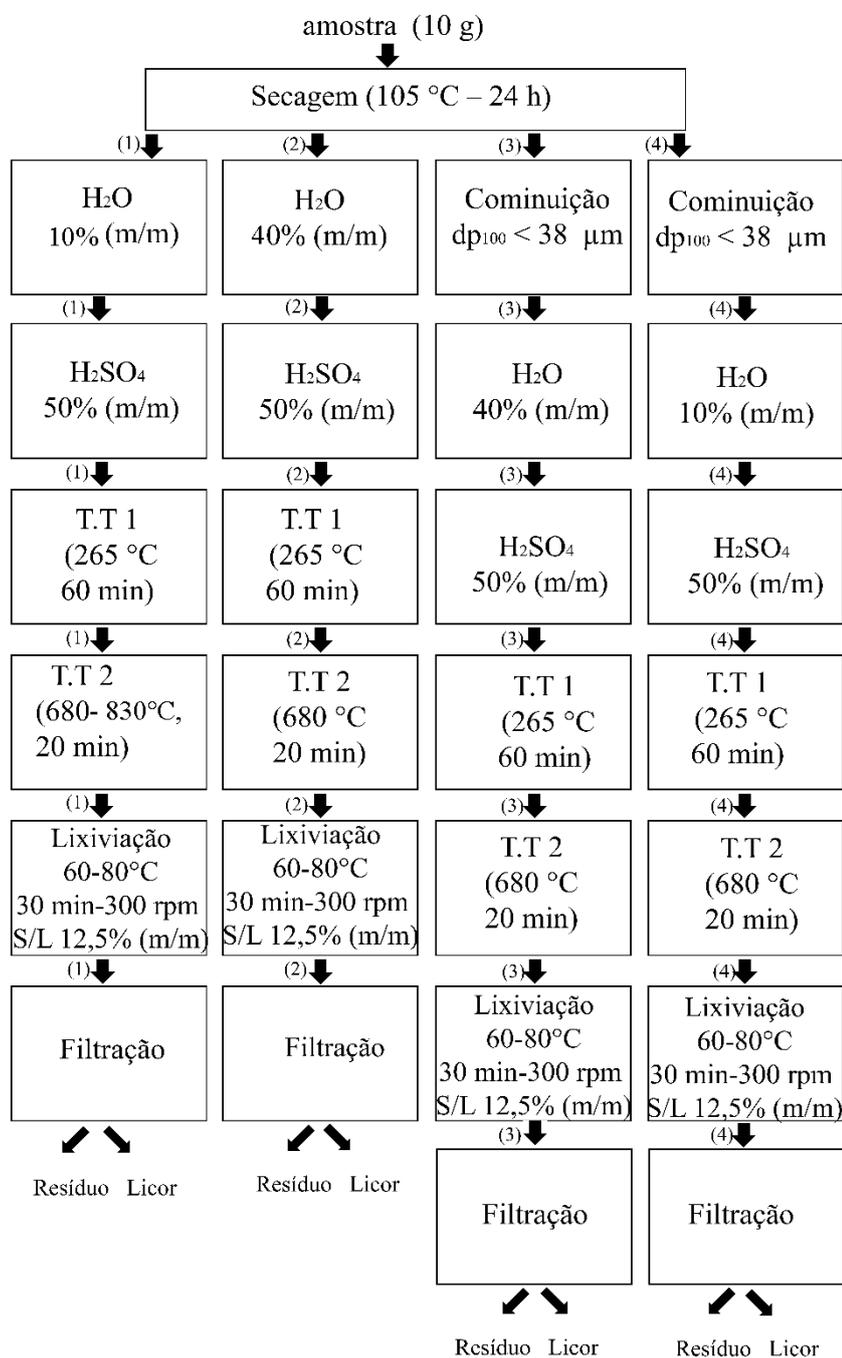


Figura 34. Fluxograma mostrando cada etapa do processo piro-hidrometalúrgico empregado para recuperação de níquel e cobalto de minério laterítico. T.T 1 = tratamento térmico 1 e T.T 2 = tratamento térmico 2.

#### 4.2.1 Etapas pirometalúrgicas

Inicialmente, foi investigada a variação de massa nas etapas do processo de sulfatação seletiva. 10 g de minério foram misturados a 1 g de água e 5 g de ácido sulfúrico, perfazendo um total de 16 g. Em seguida, cada amostra foi submetida a um tratamento térmico (tratamento térmico 1). A massa média das amostras após essa etapa foi de 14,1 g com desvio padrão associado à amostra de 0,16%. A perda de massa após o tratamento térmico 1 foi de 12,0 % (m/m) em relação às 16,0 g iniciais. A massa média da amostra depois do tratamento térmico 1 foi utilizada como base para o cálculo da perda de massa no tratamento térmico 2 (Figura 35). Nota-se, na Figura 35, o aumento da perda de massa com o aumento da temperatura do tratamento térmico 2. Esse comportamento é justificado pela redução da estabilidade dos sulfatos com o aumento da temperatura, especialmente dos sulfatos de ferro, eles se decompõem de acordo com a Equação (56). Pode, ainda, estar associada à decomposição da goethita ou dos filossilicatos não reagidos durante as etapas de sulfatação e tratamento térmico (GUALTIERI & VENTURELLI, 1999).

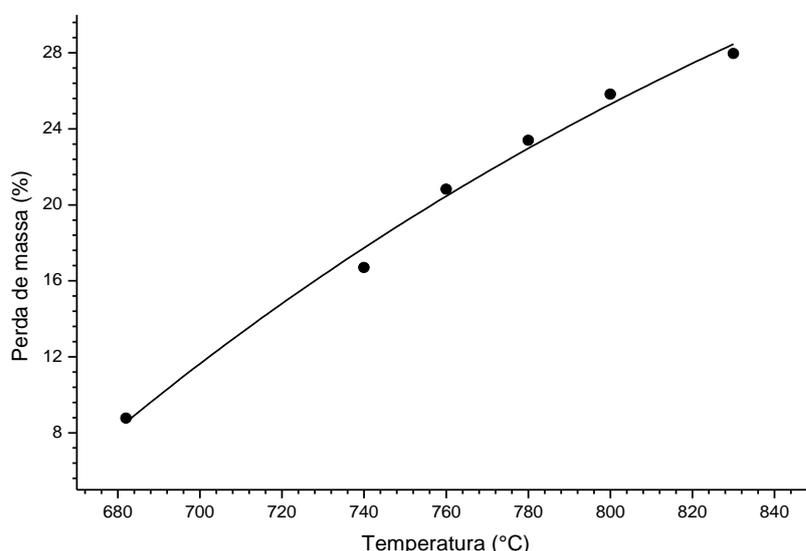


Figura 35. Variação da massa da amostra de minério sulfatada depois do tratamento térmico 2 em relação a massa depois do tratamento térmico 1. Sulfatação com 10% H<sub>2</sub>O.



(56)

Os difratogramas da amostra de minério laterítico depois da sulfatação e dos tratamentos térmicos em diferentes temperaturas podem ser observados na Figura 36. As principais fases encontradas, independente da temperatura, foram: quartzo, hematita, maghemita, clorita, goethita, cromita, lizardita, Romerita, sulfato básico de ferro, moorhouseita, sulfato de magnésio, rostita e sulfato de cromo.

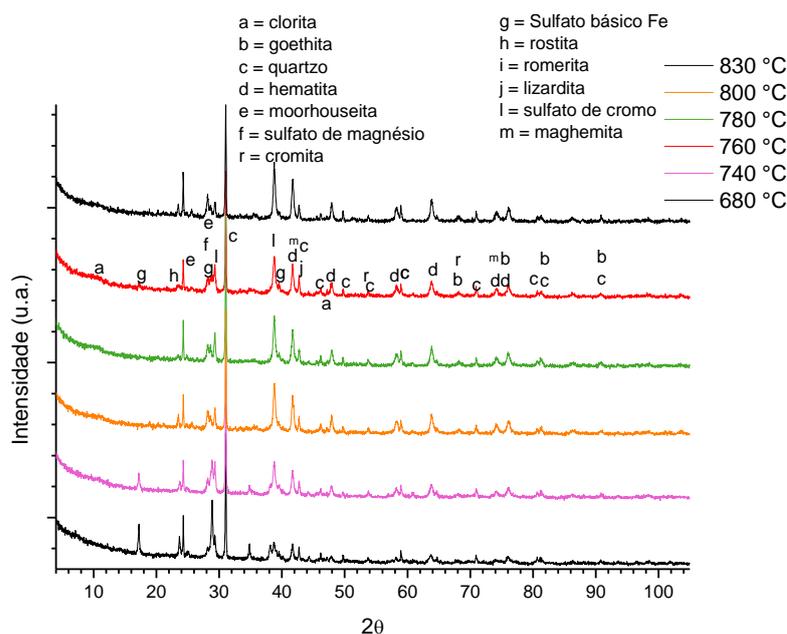


Figura 36. Difratogramas da amostra de minério de níquel laterítico sulfatadas e submetidas ao tratamento térmico 2 em diferentes temperaturas.

A quantificação dos minerais presentes na amostra depois de tratamento térmico 2 em diferentes temperaturas por 20 min é apresentada na Figura 37. Pode ser observado que as fases minerais presente em maior quantidade, em todas as temperaturas investigadas, foram sulfato básico de ferro, hematita, quartzo e sulfato de magnésio. A quantidade de sulfato básico de ferro foi reduzida à medida em que a temperatura de tratamento térmico foi aumentada, passando de 19,3% em 680°C, chegando a zero para temperaturas maiores que 800°C. Já a hematita apresentou comportamento inverso, tendo sua maior quantidade determinada em 830 °C (41,49%). A percentagem de quartzo oscilou entre 22,4 e 21,6% e a de sulfato de magnésio entre 14 e 9,3%, quando a

temperatura aumentou de 680 para 830°C, respectivamente. A moorhouseita foi identificada apenas nas temperaturas abaixo de 800 °C, tendo seu teor variado de 2,9% a 3,7% em 680 °C e 740 °C, respectivamente. As demais fases identificadas tiveram comportamento semelhante ao da moorhouseita.

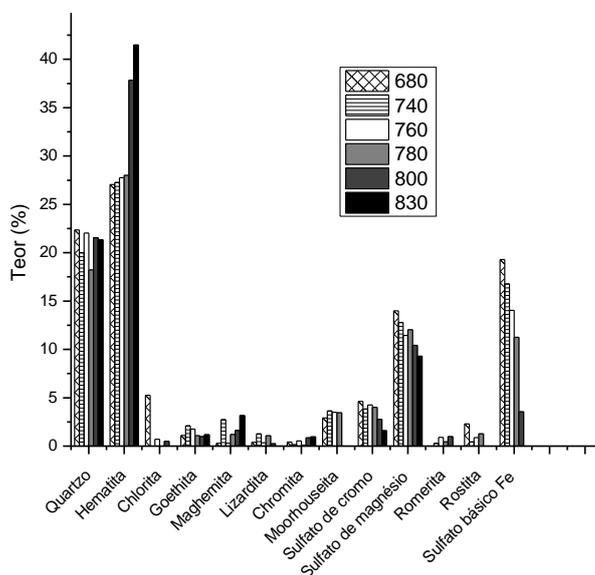


Figura 37. Quantificação dos minerais presentes na amostra em função da temperatura da etapa de tratamento térmico 2. Tempo: Sulfatação com: 10% H<sub>2</sub>O. Valores com base na massa da amostra submetida a 680°C.

Como mostrado na Figura 37, a quantidade de sulfatos apresentou queda com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A explicação para isso mais uma vez leva a questão da estabilidade dos sulfatos que diminui com o aumento da temperatura. Sendo os sulfatos formados por metais trivalentes (Fe e Al) os menos estáveis, esses se decompõem em maior taxa. O comportamento da moorhouseita foi diferente. Essa fase mineral só mostrou correlação direta com a temperatura para temperaturas maiores do que 740 °C. A partir desse ponto, o coeficiente de correlação entre a moorhouseita e a temperatura foi de -0,8, indicando correlação inversa. O sulfato de magnésio também teve comportamento diferente. O aumento da temperatura levou ao aumento da quantidade de sulfato de magnésio formado a partir da decomposição de outros sulfatos como o sulfato básico de ferro e a rostita até a temperatura de 680°C (Figura 26 da seção 4.1). Para temperaturas iguais ou superiores a 800 °C, ocorreu leve tendência de queda na quantidade do sulfato de magnésio presente na amostra depois do tratamento térmico

2. Isso ocorreu, não pela decomposição do sulfato e sim pela redução da reatividade do gás  $\text{SO}_3$  liberado, o que leva a formação de menos sulfato de magnésio.

A Tabela 21 mostra a recuperação de níquel, cobalto, ferro e magnésio em função da temperatura do segundo tratamento térmico. Nota-se que a recuperação de níquel variou de forma moderada com a elevação da temperatura. A maior recuperação de níquel, 85,7%, foi obtida a 740°C. Para temperaturas superiores, a recuperação apresentou tendência de queda. Essa queda se deve à perda de estabilidade do sulfato de níquel com o aumento da temperatura. Em geral, em atmosfera de ar, a decomposição térmica do sulfato de níquel inicia em 675 °C (KOLTA & ASKAR, 1975). O coeficiente de Pearson calculado para a relação entre a recuperação do níquel em função da temperatura de tratamento térmico foi de -0,32. Isso indica que 32% da queda observada na recuperação desse metal em função do aumento da temperatura de tratamento acima de 740°C está relacionada com a temperatura, porém outras variáveis podem estar envolvidas nessa queda, tais como tamanho de partícula do minério, quantidade de ácido adicionado, gradiente de temperatura do forno de mufla e etc. O ferro apresentou coeficiente de Pearson muito forte (-0,98) e sua recuperação decresceu com o aumento da temperatura, de 27,1% a 680 °C para 1,3% a 830 °C. Isso se deve à instabilidade dos sulfatos de ferro existentes. Quanto maior a temperatura, maior o grau de conversão do sulfato para óxido para o mesmo tempo de tratamento. Dados de análise termogravimétrica reportam que a temperatura de início de decomposição do sulfato férrico (em ar) é em torno de 575 °C (KOLTA & ASKAR, 1975), resultado também provado pela curva TGA da Figura 19.

Cerca de 68% do aumento da recuperação do cobalto ( $r = 0,68$ ) é influenciada pela mudança de temperatura de tratamento. O sulfato de cobalto é mais estável que o de níquel. Dados da literatura registram que a temperatura de início da decomposição térmica do sulfato de cobalto em ar é em torno de 720 °C (KOLTA & ASKAR, 1975). O fato da recuperação do cobalto ter aumentado para temperaturas maiores que 720 °C, visto que 780 °C foi a temperatura na qual se obteve a maior recuperação (93,3%) do cobalto, pode estar associado à outras variáveis, tais como o maior grau de decomposição do sulfato férrico com o aumento da temperatura que permite a liberação de mais gases de enxofre que aumentam a probabilidade do contato do cobalto com o gás, convertendo-o a sulfato. Vale ressaltar, ainda, que forno de mufla utilizado é estático o que requer tempo para a difusão do calor através do leito da amostra devido à espessura considerável

formada. Isso pode explicar a existência e formação de sulfatos de cobalto e, também, de níquel mesmo em temperaturas acima de 700 °C. Outra contribuição para esse fenômeno pode estar ligada ao aumento da pressão parcial dos gases ( $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ ) provenientes da decomposição dos sulfatos trivalentes (BASTURKCU & ACARKAN, 2016b). O aumento da pressão parcial dificulta a conversão mostrada na Equação (56). No que diz respeito à recuperação do magnésio, essa ficou entre 71,4 e 88,3% a 680 e 830°C, respectivamente. O coeficiente de correlação entre a recuperação de magnésio e a temperatura foi de 0,52. O sulfato de magnésio formado é estável e não se decompõe na faixa de temperatura analisada. Dados da literatura reportam que a temperatura de início de decomposição do sulfato de magnésio fica em torno de 900 °C (TAGAWA, 1984). Ademais, o aumento na recuperação desse metal pode ter sido provocado pelos mesmos motivos citados para o cobalto.

Tabela 21. Recuperação de Ni, Co, Fe e Mg em função da temperatura do tratamento térmico 2 da amostra de minério laterítico.  $r$  é o coeficiente de Pearson e  $\sigma$  o desvio padrão das temperaturas investigadas.

Temperatura (°C)	Ni	Co	Fe	Mg
682	73,49	73,72	27,06	71,37
740	85,68	74,83	16,58	84,88
760	79,45	74,65	12,64	79,52
780	80,59	93,27	5,49	74,40
800	72,45	84,63	2,13	75,04
830	70,05	85,51	1,28	88,33
Média	77,64	82,58	7,62	80,43
$\sigma$	5,93	7,94	9,95	6,59
$r$	-0,32	0,68	-0,98	0,52

#### 4.2.2. Caracterização química e mineralógica do resíduo de lixiviação

A caracterização do resíduo da amostra, depois da lixiviação, foi realizada para determinar os teores de níquel e de cobalto residual e em quais minerais se encontram associados. Na Figura 38 são apresentadas as principais fases cristalinas presentes nos resíduos de lixiviação da amostra para diferentes temperaturas. Essas fases foram: hematita, quartzo, clorita, goethita e cromita em todas as amostras. Percebe-se, nitidamente, que o aumento da temperatura da segunda etapa de tratamento térmico tende a levar ao decréscimo da intensidade dos picos de algumas fases, tais como da clorita e da goethita e ao aumento dos picos de outras fases, como da hematita e do quartzo. A Figura 39 mostra as micrografias obtidas por MEV, evidenciando a presença de cada uma das fases indicadas na Figura 38. A identificação das imagens relativas a cada fase foi baseada no aspecto por EDS.

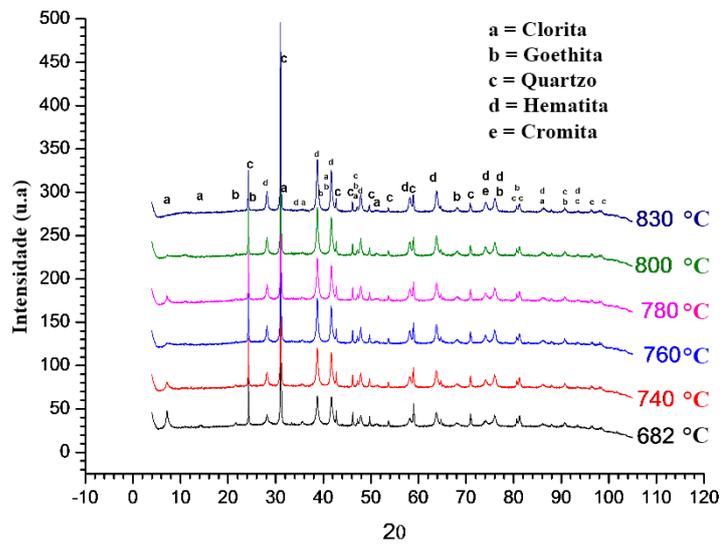


Figura 38. Difratoogramas de resíduos da amostra de minério laterítico depois da lixiviação, obtidos em diferentes temperaturas de tratamento térmico 2.

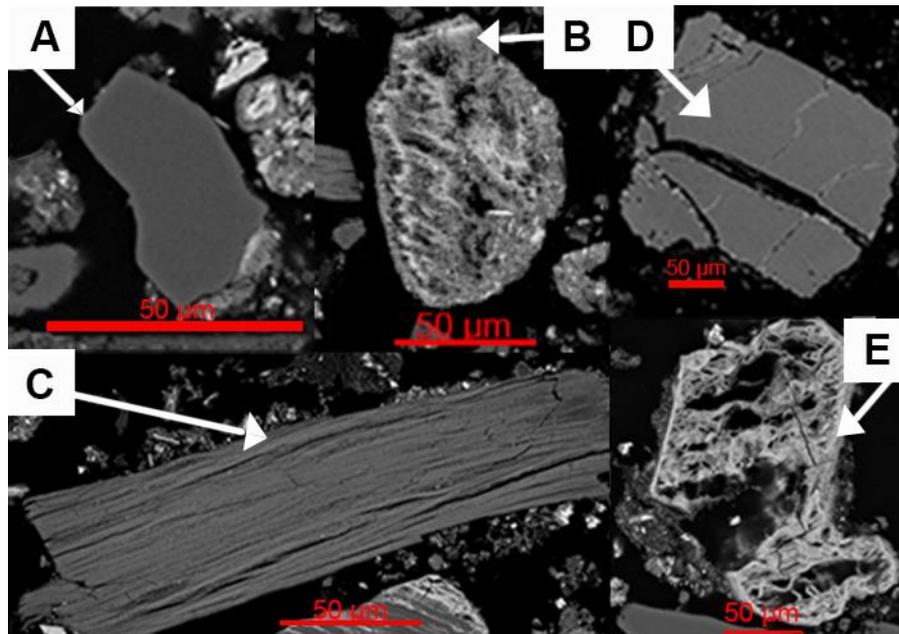


Figura 39. Micrografia obtida por MEV mostrando os principais minerais existentes no resíduo de lixiviação do minério laterítico. A = quartzo, B = hematita, C = clorita, D = cromita e E = goethita.

A quantificação de cada um desses minerais, para cada temperatura analisada, foi feita pelo método de Rietveld. Os parâmetros matemáticos  $R_{wp}$  e GOF, ficaram entre 2,5 e 1,39 e 1,96 e 1,95, respectivamente. Esses valores são indicativos de boa qualidade do refinamento. Soma-se a isso a boa conciliação entre os resultados obtidos pelo cálculo da composição das amostras depois do segundo tratamento térmico baseado na análise de fases e da composição mineralógica de cada fase, com os resultados da análise química representados na Figura 40. Nessa figura a diferença percentual média entre a quantidade de ferro (na forma de óxido –  $Fe_2O_3$ ) calculada por Rietveld e a obtida por meio da análise química foi de 2% (O ferro é o metal presente em maior quantidade no resíduo e foi utilizado como base de comparação entre os resultados da análise química e o obtido pelo refinamento pelo método de Rietveld). O dióxido de silício não aparece no gráfico da Figura 40 porque não foi quantificado por análise química e sim por difração de raio X e fluorescência de raio X apenas. Na Figura 41 são apresentados os resultados do refinamento para cada amostra de resíduo sólido. Nessa figura, é possível notar que a quantidade de cromita, presente nos resíduos sólidos de lixiviação, se manteve praticamente constante em todas as temperaturas investigadas, quartzo e hematita são os minerais predominantes e a quantidade percentual de hematita nos resíduos aumentou significativamente em comparação com as quantidades dela na amostra do minério. O aumento do teor de hematita no resíduo se deve, principalmente, às reações das Equações (57) e (58). Os sulfatos de ferro III formados a partir da reação do ferro da hematita ou da goethita do minério, sofrem decomposição térmica com o aumento da temperatura, convertendo-se à  $Fe_2O_3$ . Isso justifica o aumento percentual do teor de hematita nos resíduos de lixiviação. Quanto maior a temperatura de tratamento térmico, maior a taxa de conversão. Por esse motivo, a quantidade de hematita no rejeito, claramente, aumentou com o aumento da temperatura dos ensaios. A quantidade de hematita nos resíduos passou de 32% (m/m) para 56% (m/m) com o aumento da temperatura de 680 °C para 830 °C. Já a quantidade em massa do quartzo no rejeito não apresentou tendência de aumento. Embora as reações da clorita e da lizardita com o ácido sulfúrico; Equações (59), (60) e (61), levem à formação de  $SiO_2$ , esse é amorfo e, portanto, arrastado para o licor de lixiviação. A quantidade de clorita presente no resíduo variou de 13,9% (m/m) a 4,6% (m/m) para as temperaturas extremas de 680 °C e 830 °C, respectivamente. O coeficiente de Pearson entre a quantidade de clorita no resíduo em função da temperatura foi de -0.81. O aumento da temperatura afeta a estabilidade da clorita.

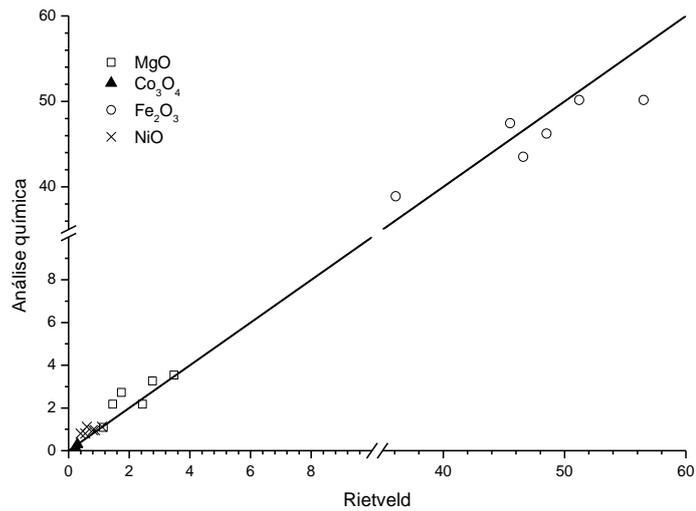


Figura 40. Conciliação entre a composição das amostras calculadas nas diferentes temperaturas de tratamento térmico 2 com os resultados da análise química (% m/m).

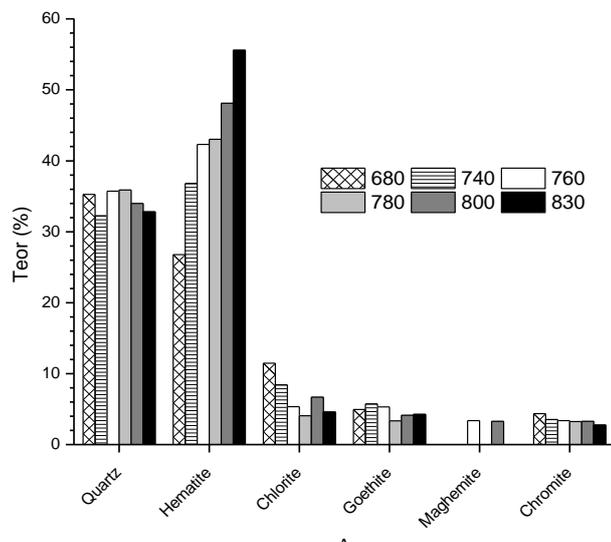
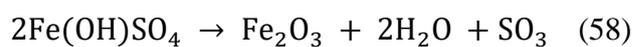
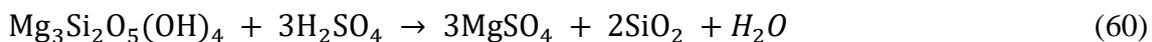


Figura 41. Resultados da quantitativa por Rietveld do resíduo de lixiviação do minério laterítico em diferentes temperaturas de tratamento térmico 2.





Para investigar a reatividade do gás  $\text{SO}_3$  com os demais metais, foram traçadas as curvas de energia livre de Gibbs e da correspondente fração de  $\text{SO}_3$  em equilíbrio no sistema  $\text{SO}_3\text{-SO}_2\text{-O}_2$  como ilustra a Figura 42 (A) e (B), respectivamente. A energia livre de Gibbs decresce com o aumento da temperatura como mostrado na Figura 42 (A). A 800 °C, o valor da constante de equilíbrio entre produtos e reagentes,  $K$ , atinge o valor de  $1,8 \times 10^{-4}$  e a 1000 °C atinge o valor de  $2,6 \times 10^{-2}$ , o que indica que mais de 70% do  $\text{SO}_3$  já se converteu em  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$ , não sendo, portanto, mais reativo com os metais níquel e cobalto.

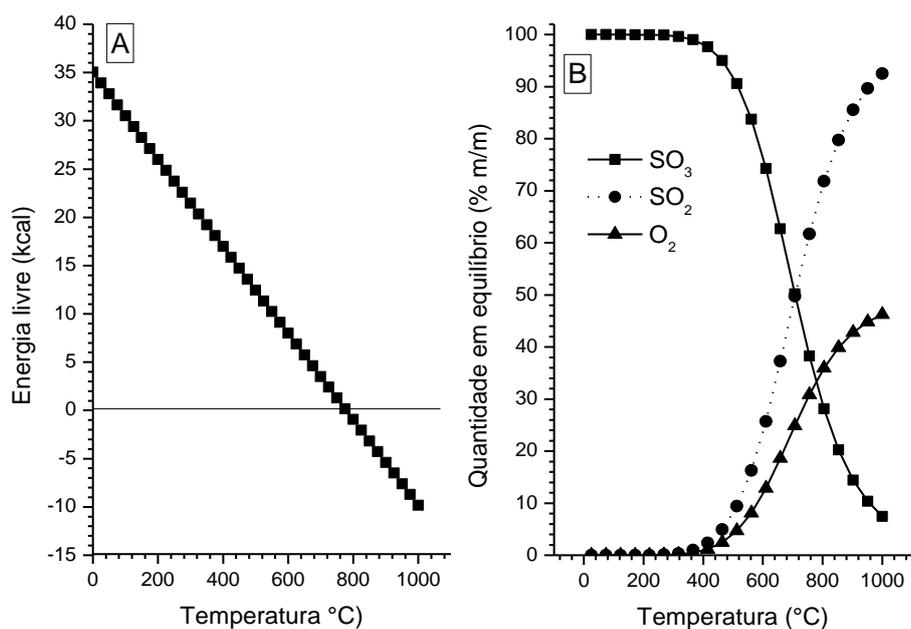


Figura 42. Energia livre de Gibbs para a reação  $\text{SO}_3 = \text{SO}_2 + \text{O}_2$  em função da temperatura (A) e composição de equilíbrio de cada espécie em percentagem (B).

A Figura 43 mostra a distribuição do níquel e do cobalto remanescente nos resíduos de lixiviação. A maior parte do níquel remanescente se encontra na clorita (82,4% em 680 °C), porém, a hematita ganha importância como carreadora de níquel na medida em que a temperatura de tratamento térmico aumenta, atingindo o valor de 32,3% na temperatura de 830°C. Para o cobalto, o carreador mais importante em todas as temperaturas investigadas foi a hematita, tendo a fração percentual de cobalto variado entre 64,9% a 36,7% em 830 °C e 680°C, respectivamente.

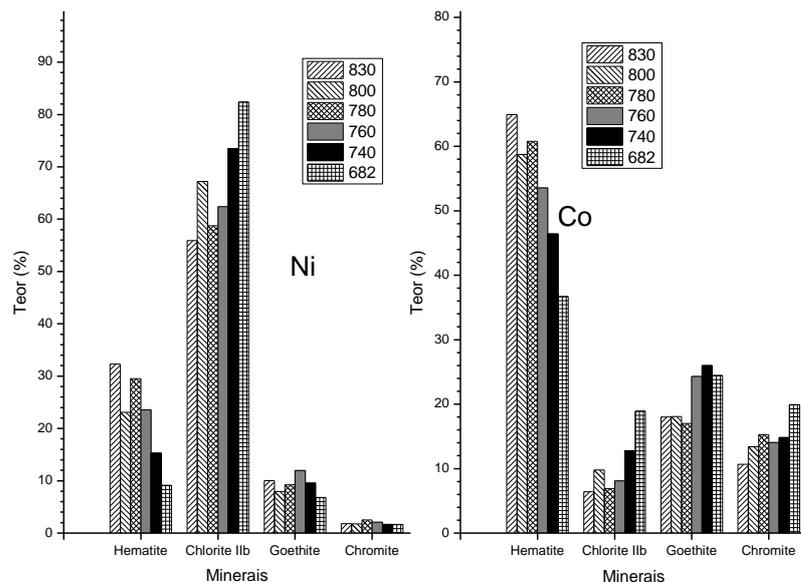


Figura 43. Distribuição (% m/m) de níquel e cobalto entre os minerais existentes na amostra dos resíduos de lixiviação do minério laterítico em cada uma das temperaturas do segundo tratamento térmico investigadas.

A hematita, também, é o principal mineral carreador de ferro nas amostras, com valores variando entre 91,7% a 79,9% (Figura 35). Para o magnésio, o principal mineral carreador é a clorita com frações percentuais variando entre 85,2% e 93,5%. Para o silício, como esperado, o principal carreador é o quartzo com mais de 87% em todas as amostras investigadas.

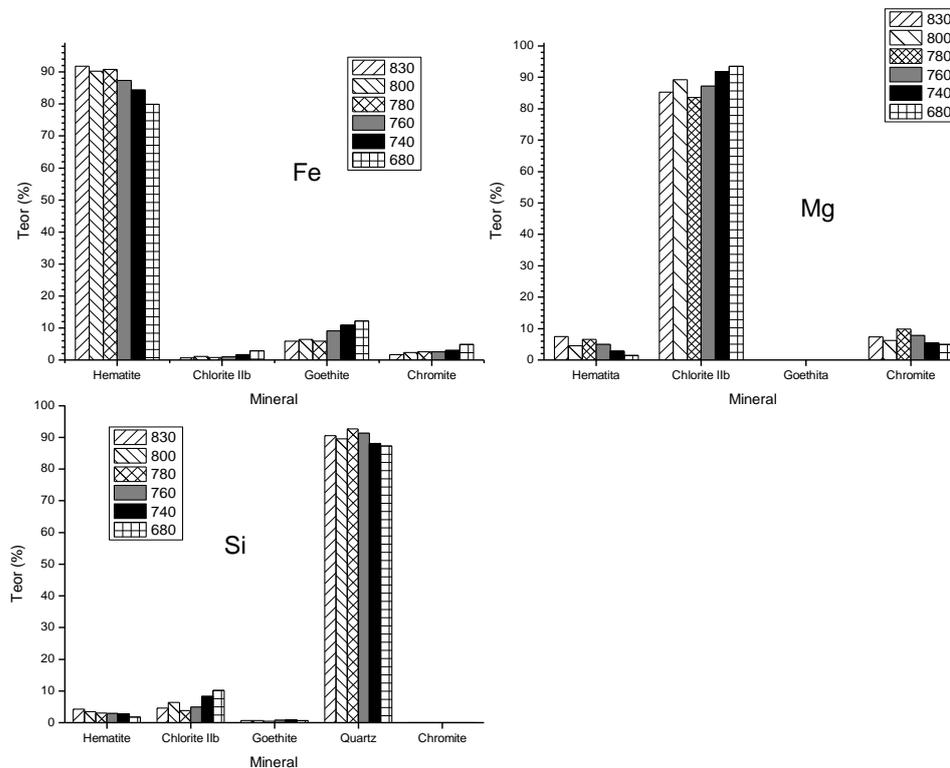


Figura 44. Distribuição (% m/m) de Ferro, magnésio e silício entre os minerais existentes na amostra dos resíduos de lixiviação do minério laterítico em cada uma das temperaturas do segundo tratamento térmico investigadas.

#### 4.2.3 Análise da influência da umidade e do tamanho de partícula para a amostra de minério laterítico depois do tratamento térmico 2 em 680 °C.

A feição típica de uma clorita parcialmente atacada pelo ácido sulfúrico (Figura 45) mostra grãos de clorita presentes nos resíduos sólidos e parcialmente atacados pelo ácido sulfúrico e pelo gás SO<sub>3</sub>. A temperatura do tratamento térmico 2, nesse caso, foi de 680°C. As análises por EDS identificaram níquel nas regiões em tons claros (ponto 1), enquanto nas regiões de tons de cinza escuro (ponto 2), não foi identificada a presença de níquel. O aspecto da partícula mudou de uma aparência do tipo lamelar para tabular após o ataque pelo ácido. Pode ser notada a ocorrência de uma transformação de fase na qual a reação da clorita com o ácido sulfúrico leva ao aparecimento de quartzo e sulfatos

(Equação (59)). Os sulfatos bivalentes de níquel e magnésio são altamente solúveis em água e são arrastados para o seio da solução. Contudo, os sulfatos trivalentes como os de alumínio e ferro, possuem baixa solubilidade em meio aquoso, precipitando na forma de óxidos e hidróxidos nas vizinhanças onde ocorrem as reações. A partícula de clorita mostrada, cujo, tamanho médio é de 226  $\mu\text{m}$ , encontra-se praticamente intacta na região central e completamente transformada na região periférica. Em termos de área superficial é possível destacar que cerca de um terço de toda a partícula encontra-se preservada, sem ataque ácido. A redução do tamanho de partícula pode minimizar esse problema, já que aumenta a área superficial das partículas, facilitando a ação do ácido durante a sulfatação.

A presença de clorita, como evidenciado na Figura 45, mostra que a quantidade de ácido adicionado não foi suficiente para abrir toda a clorita e que o gás  $\text{SO}_3$ , proveniente da decomposição dos sulfatos trivalentes, não reagiu com a clorita. Isso evidencia que o gás  $\text{SO}_3$  só reage com os metais de transição quando estão a uma distância muito curta, ou seja, dentro da mesma estrutura cristalina. Como na estrutura da clorita há menos ferro e mais magnésio do que na goethita, por exemplo, o aumento da extração do níquel só pode ser alcançado, mantendo a temperatura constante, mediante alterações como a redução do tamanho de partícula e aumento da quantidade de ácido ou água adicionados ao processo.

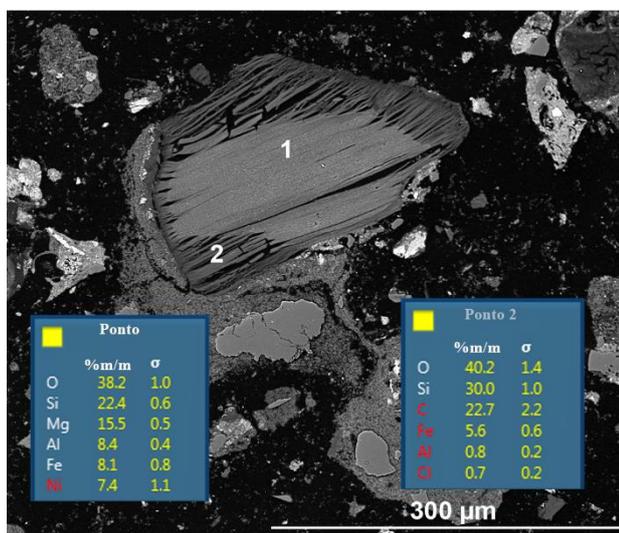


Figura 45. Feição típica de uma clorita parcialmente atacada pelo ácido sulfúrico.

Os difratogramas da amostra de minério de níquel laterítico depois de tratamentos térmicos por diferentes tempos na temperatura de 680°C são apresentados na Figura 46.

As fases encontradas são as mesmas identificadas na Figura 36. Porém, com o aumento do tempo de tratamento térmico da amostra, em 680 °C , a intensidade dos picos das fases oxidadas aumentou; enquanto que das de sulfatos diminuíram, dando indícios de que os sulfatos sofrem decomposição com o aumento do tempo de tratamento.

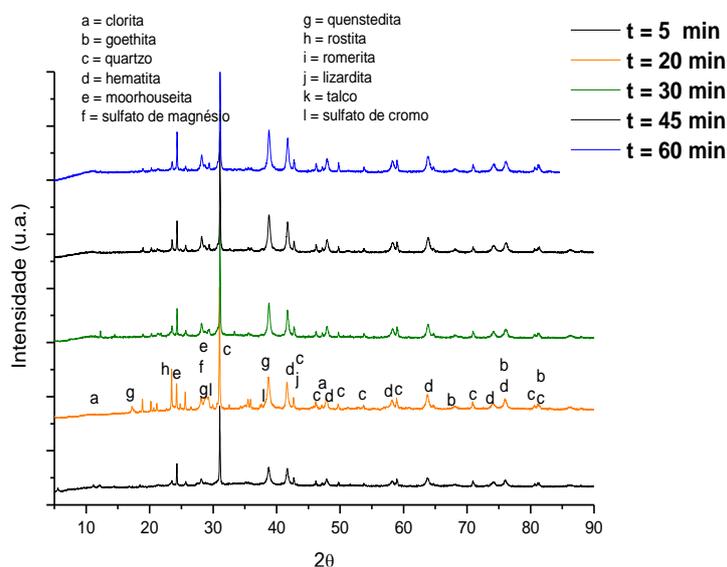


Figura 46. Difratogramas da amostra depois de tratamentos térmicos em diferentes tempos em 680°C e 10% de H<sub>2</sub>O.

A quantificação dos minerais presentes na amostra para cada tempo de tratamento térmico a 680°C pode ser visualizado na Figura 47. Novamente, pode ser observado que as principais fases encontradas foram sulfato básico de ferro, hematita, quartzo e sulfato de magnésio. A quantidade de sulfato básico de ferro caiu de 50,7 para 2,9% à medida que o tempo de tratamento térmico aumentou de 5 min para 60 min, respectivamente. Já a quantidade de hematita aumentou de 18,0 para 38,7%, quando o tempo aumentou de 5 para 60 min, respectivamente. A percentagem de quartzo oscilou entre 15,0 e 24,8% para todos os tempos investigados. O sulfato de magnésio apresentou baixa quantidade (2,9%) para o tempo de 5 min; contudo, a partir de 20 min de tratamento, sua quantidade não mostrou mais relação com o tempo de tratamento, oscilando entre 13,6 (30 min) e 11,3% (60 min). A moorhouseita apresentou leve tendência de queda, especialmente para tempos superiores a 45 min. A quantidade de sulfato de cromo também diminuiu com o aumento do tempo de tratamento térmico.

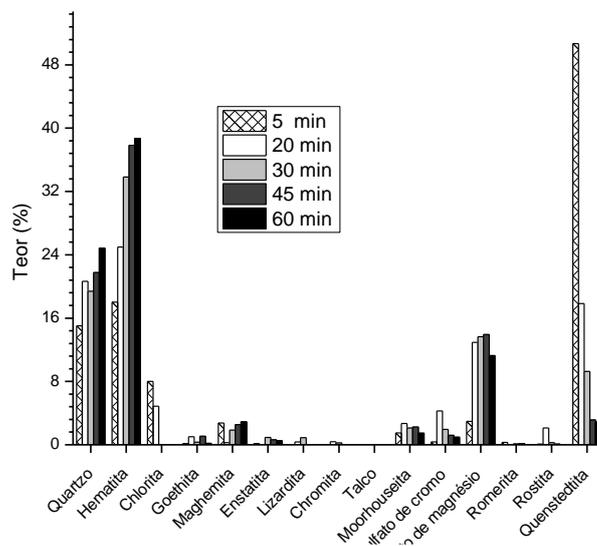


Figura 47. Teores (%m/m) das fases encontradas depois do tratamento térmico a 680°C para diferentes tempos. Valores calculados com base na massa da amostra submetida a 680 °C por 5 min.

Os parâmetros matemáticos  $R_{wp}$  e GOF, variaram bastante para os testes de tempo e de temperatura. Os valores para os parâmetros  $R_{wp}$  e GOF variaram entre 8,3 e 2,55 e de 1,6 a 1,8, respectivamente. Essa variação se deve, principalmente a: sobreposição de picos devido à grande quantidade de fases encontradas, em especial para as distâncias interplanares mais elevadas; assim como ao preparo da amostra causada pela existência de sulfatos que impedem a realização de forma tradicional devido ao fator higroscópico e uso de diferentes equipamentos para a obtenção dos padrões de raios X, embora tenha sido tomado todo o cuidado com os arquivos de parametrização e as condições pré-estabelecidas.

Os difratogramas medido (linha azul) e calculado (linha vermelha) do resíduo da amostra de minério laterítico depois da sulfatação seguida dos tratamentos térmico em 265°C por 60 min e 780°C por 20 min; e a subtração do espectro medido do calculado (linha cinza) pode ser observado na Figura 48. Nota-se que há grande quantidade de ruídos o que necessitaria de mais ajustes no background, contudo, isso poderia levar a erros ainda mais elevados nas medidas. A solução mais adequada mesmo foi a realização

do balanço de massa em cada etapa e a comparação com os resultados da análise química a fim de provar a consistência dos resultados, como mostrado na Figura 40 e, também, nos resultados que serão mostrados nas próximas páginas.

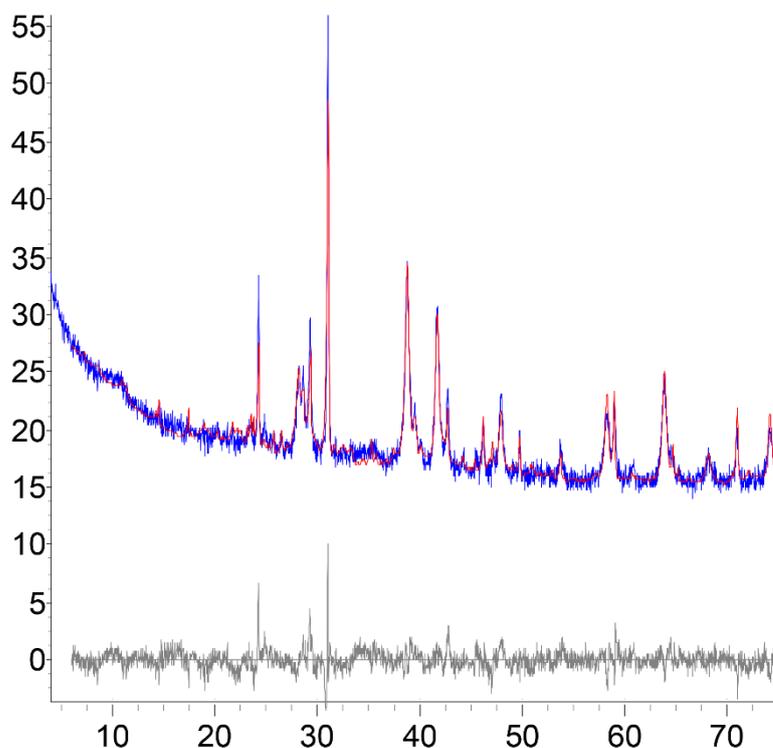


Figura 48. Difratograma medido (linha azul) e calculado (linha vermelha) do resíduo da amostra de minério laterítico depois da sulfatação seguida dos tratamentos térmico em 265°C por 60 min e 780°C por 20 min. A linha cinza indica a subtração do espectro medido do calculado.

Como mostrado anteriormente, a maior parte do níquel remanescente nos resíduos se encontra na clorita. Novos testes foram realizados com o objetivo de aprimorar o processo. Nesses testes a temperatura do tratamento térmico 2 foi fixada em 680 °C. A escolha da temperatura de 680 °C, para o segundo tratamento térmico, foi tomada com o intuito investigar as transformações de fases e, além disso, reduzir o consumo energético durante a citada etapa. A estabilidade do sulfato férrico decresce mais rapidamente com o aumento da temperatura do que as dos demais sulfatos considerados (sulfatos de níquel, cobalto e magnésio). Para temperaturas maiores ou iguais a 680 °C o sulfato férrico é o

menos estável como mostra a Figura 49. Nessa figura é possível observar a energia livre de Gibbs para a decomposição dos sulfatos de ferro, de níquel, cobalto e magnésio (Figura 49 (A)) e, também, a quantidade em equilíbrio de cada Figura 49 (B)). Note que a temperatura de início da decomposição dos sulfatos de níquel, cobalto, ferro e magnésio Figura 49 (B) e as Equações (62), (63) e (64) diminuiram na mesma ordem em que a energia livre de Gibbs, ou seja, quanto menor a energia livre, menor a temperatura de início de decomposição.

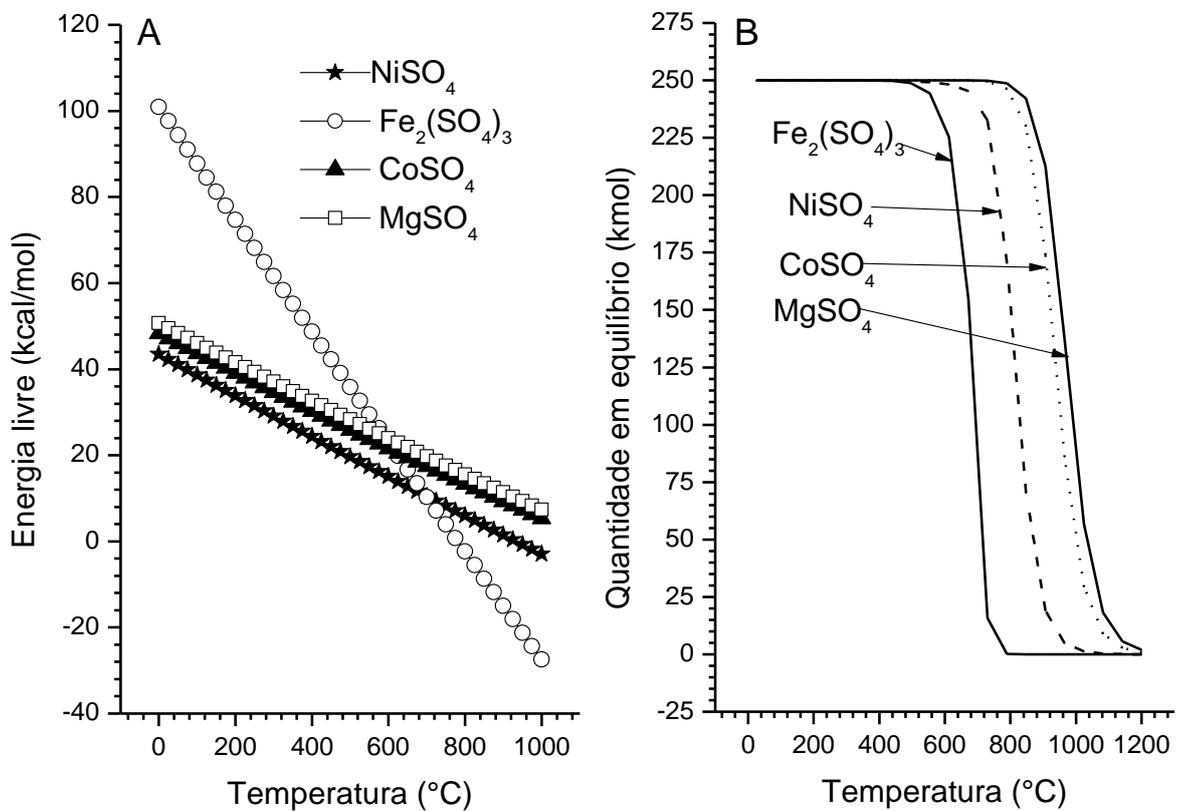
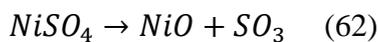


Figura 49. Energia livre de Gibbs (A) e quantidade em massa (B) para os sulfatos de níquel, cobalto, ferro e magnésio calculados com o auxílio do software HSC 8.0.





O foco nessas mudanças foi investigar se recuperações semelhantes ou ainda maiores, para níquel e cobalto, podem ser obtidas em temperaturas mais baixas com alterações em outras variáveis. A primeira mudança foi o aumento da quantidade de água adicionada antes da sulfatação de 10% para 40% (amostra V). A segunda mudança (amostra P) incorporou a cominuição até 100% passante na peneira de 38  $\mu$ m e adição de 40% de umidade e a terceira mudança consistiu na cominuição da amostra do minério até 100% passante na peneira de 38  $\mu$ m, mantendo 10% de umidade (amostra A). Os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 50. O aumento da quantidade de água adicionada levou ao aumento da recuperação de níquel e cobalto de 73,49 e 73,72% (amostra W na Tabela 21) para 81,2 e 89,1% (amostra V), respectivamente. Ferro e magnésio também sofreram alterações em suas recuperações. Ambas aumentaram de 27,1% para 38,3 e 71,4% para 88,5%, respectivamente. O aumento da quantidade de água antes da lixiviação torna mais fácil a mistura ácido-minério o que resulta em maior formação dos produtos.

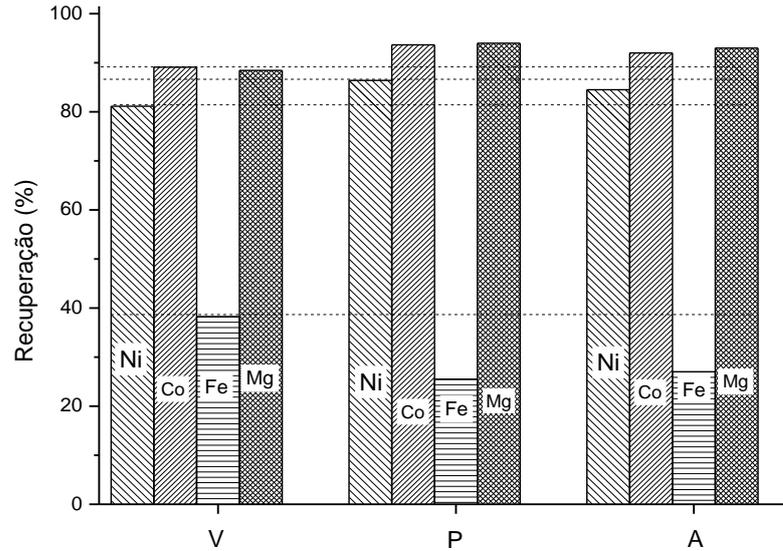


Figura 50. Recuperação de níquel, cobalto, ferro e magnésio da amostra de minério laterítico como recebida (V) e das amostras cominuídas até 100% passante na peneira de 38  $\mu\text{m}$  (P e A). V e P com a adição de 40% (m/m) de água antes da sulfatação e A com 10% (m/m). Todas realizadas na temperatura de tratamento térmico 2 de 680  $^{\circ}\text{C}$ .

A redução do tamanho de partícula da amostra do minério para 100% passante na peneira de 38  $\mu\text{m}$  resultou em um aumento ainda maior da extração de níquel, cobalto e magnésio, aumentando ligeiramente quando o teor de umidade passou de 10% para 40%. As recuperações de níquel, cobalto e magnésio subiram para 86,0%, 93,7% e 94,0%, respectivamente. A redução do tamanho de partícula leva ao aumento da desordem estrutural do sólido o que pode provocar mudanças físico-químicas tais como oxidação e decomposição. Essas mudanças são consequências da ativação mecânica da amostra devido à moagem. Além disso, leva ao aumento da área superficial da amostra (superfícies novas e não atacadas pelo reagente) que torna maior a probabilidade de contato reagente-sólido. Esses resultados corroboram com os encontrados por (BASTURKCU *et al.*, 2017).

As composições mineralógicas dos resíduos de lixiviação das amostras do minério laterítico como recebidas (W e V) e cominuídas até 100% passante na peneira de 38  $\mu\text{m}$  (P e A), são apresentadas na Figura 51. A conciliação entre os resultados da análise química e das composições das amostras calculadas por Rietveld, pode ser observado na Figura 52. Os parâmetros matemáticos  $R_{wp}$  e GOF, que indicam a boa qualidade do

refinamento, foram de 3,13 - 3,2 (amostra W), e 2,41 - 2,45 (amostra V), 3,4 - 3,1 (amostra P) e 4,2 - 2,8 (amostra A), respectivamente.

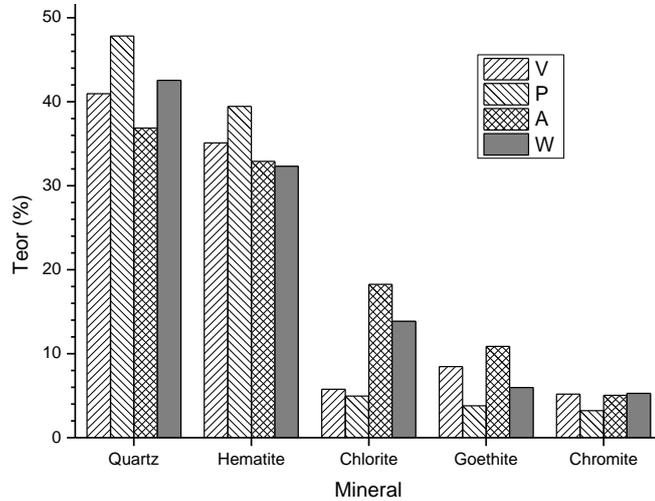


Figura 51. Composição mineralógica do resíduo de lixiviação das amostras do minério laterítico como recebida (W e V) e cominuídas até 100% passante na peneira de 38  $\mu\text{m}$  (P e A), sendo V e P com adição de 40% de água (m/m) antes da sulfatação) e W e A com adição de 10% de água (m/m) antes da sulfatação.

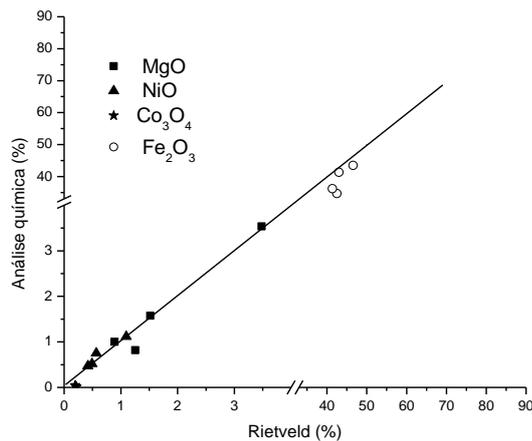


Figura 52. Conciliação entre a composição das amostras W, V, P e A, calculadas pelo método de Rietveld com os resultados da análise química (% m/m).

É possível observar na Figura 51 que, em todas as modificações, em relação aos resultados da Figura 41, a quantidade de clorita nos resíduos decresceu significativamente, caindo de 13,86% (m/m) para 5,8% (m/m) na amostra A, 5,0% (m/m) para a amostra V e 6,0% na amostra P. O aumento da umidade antes da sulfatação contribuiu para a mistura ácido minério, tornando mais eficiente o processo de sulfatação o que contribuiu para a redução da quantidade dessa fase. Já a quantidade de goethita nos resíduos foi menor nas amostras não cominuídas. A redução no tamanho de partícula pode ter aumentado os sítios para a nucleação da goethita durante a etapa de lixiviação, pois a quantidade de goethita proveniente do minério, certamente, decresceu devido à moagem. A maior quantidade de goethita encontrada, 8,5% (m/m) foi na amostra A. A explicação para isso pode ser obtida mediante interpretação da Equação (65). Nela pode ser observado que o aumento da concentração de água tende a deslocar o equilíbrio da equação para a esquerda. Isso explica o porquê de o aumento da quantidade de água adicionada ter aumentado a quantidade de goethita presente no resíduo na amostra V. O mesmo não aconteceu com as amostras P e A porque a moagem favoreceu o deslocamento da reação da Equação (65) no sentido dos produtos (hematita e água). Dessa forma, mesmo com a adição da mesma quantidade de água da amostra V foi possível obter menos goethita na amostra cominuída (amostra P). A quantidade de quartzo aumentou apenas na amostra V. Nas amostras cominuídas, a quantidade dessa fase decresceu porque parte teve sua organização estrutural destruída pela energia de moagem.



A distribuição (% m/m) de níquel e cobalto entre os minerais existentes nos resíduos de lixiviação das amostras de minério laterítico W, A, V e P é apresentada na Figura 53. O principal mineral carreador de níquel foi a clorita com frações percentuais variando entre 57,3% a 82,3%. A hematita também tem destaque, sendo a amostra cominuída e com 40% de umidade (amostra P) a que mais contém níquel, 24,3%. Para o cobalto, mais uma vez, o principal carreador foi a hematita com frações percentuais variando entre 50,4 (amostra P) a 35,9% (amostra A). Goethita, cromita e clorita também são responsáveis por perda significativa de cobalto nos resíduos sólidos de lixiviação. Para a amostra cominuída e com 10% de umidade (amostra A), quase 40% do cobalto se

encontra incorporado na goethita. Para a amostra sem cominuição e com 10% de umidade (amostra W), tanto a clorita quanto a cromita também são carreadores importantes de cobalto. A cromita, por sua vez, careia entre 15% e 20 % de cobalto nas amostras investigadas.

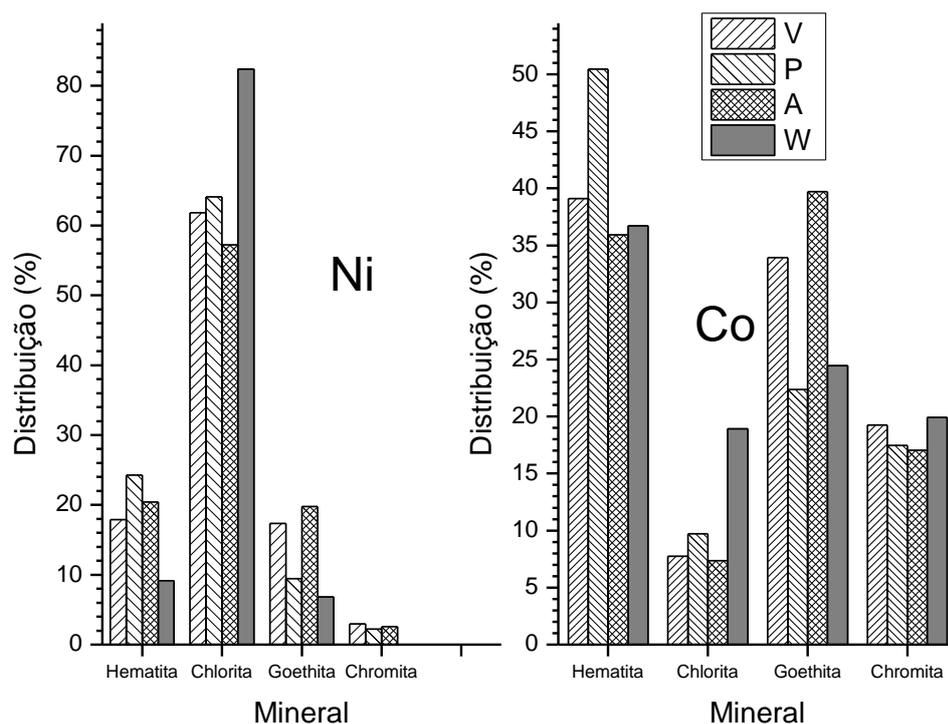


Figura 53. Distribuição (% m/m) de níquel e cobalto entre os minerais existentes nos resíduos de lixiviação das amostras de minério laterítico W, A, V e P.

A distribuição (% m/m) de ferro, magnésio e silício entre os minerais existentes nos resíduos de lixiviação das amostras de minério laterítico W, A, V e P é ilustrado na Figura 54. Assim como mostrado na Figura 44, a hematita, também, é o principal mineral carreador de ferro nas amostras, com valores variando entre 97,5% (amostra P) a 79,9% (amostra W). Para o magnésio, o principal mineral carreador é a clorita com frações percentuais variando entre 93,5% (amostra W) e 81,4% (amostra A). Para o silício, como esperado, o principal carreador é o quartzo com mais de 87% em todas as amostras investigadas.

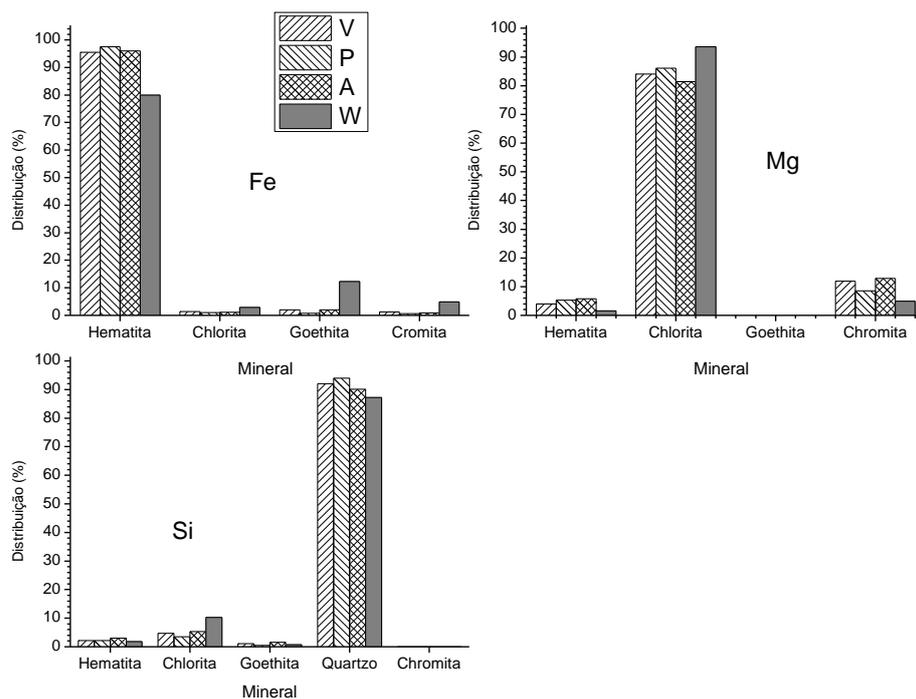


Figura 54. Distribuição (% m/m) de ferro, magnésio e silício entre os minerais existentes nos resíduos de lixiviação das amostras de minério laterítico W, A, V e P.

De acordo com os resultados anteriores, a clorita é o principal mineral carreador de níquel nos resíduos das amostras de minério laterítico processadas, assim como a hematita é o principal carreador de cobalto nos resíduos. Em relação à amostra W, todas as mudanças surtiram efeito e reduziram o teor de clorita presente nos resíduos sólidos, contribuindo positivamente para a redução da perda de níquel no resíduo. No caso da hematita o comportamento foi o inverso, as mudanças tiveram como consequência um aumento da perda desses metais nessa fase. Contudo, ao se comparar os resultados da Tabela 21 e da Figura 50, conclui-se que houve um aumento significativo nas extrações de níquel e cobalto, passando de 73,5% e 73,7% para 86,5% e 93,7% na amostra cominuída e com 40% de umidade, respectivamente (amostra P).

Como visto acima, a maior parte do ferro se encontra nos resíduos, contudo, ainda há ferro no licor. Esse ferro pode comprometer a recuperação de níquel e cobalto nas etapas subsequentes como extração por solvente, precipitação e eletrólise. O ferro, contudo, pode ser facilmente precipitado na forma de hematita, jarosita ou goethita mediante lixiviação aquosa como descrito por (SILVA *et al.*, 2020). Dessa forma,

restarão no licor basicamente níquel, cobalto e magnésio. Os dois primeiros podem ser separados por extração por solvente, utilizando como extratante o Cyanex 272. A reextração pode ser feita com ácido sulfúrico e o produto obtido, após precipitação, pode ser hidróxidos. O licor restante da lixiviação pode ser regenerado e reutilizado novamente após a precipitação do magnésio que pode ser feita após a cristalização (na faixa de temperatura entre 400 – 500 °C) e decomposição (entre 900-1100 °C) do sulfato de magnésio de acordo com os diagramas de equilíbrio.

#### **4.2.4 A termodinâmica e a cinética de reações importantes para o processo de sulfatação seletiva**

A variação da quantidade de sulfato básico de ferro e de hematita com a temperatura do segundo tratamento térmico e com o tempo para a temperatura de 680°C, encontra-se ilustrada na Figura 55 (A) e (B), respectivamente. Fica evidente a queda na quantidade de sulfato básico de ferro e o aumento na quantidade de hematita, tanto em relação à temperatura (Figura 55 (A)) quanto ao tempo (Figura 55 (B)), apresentaram um padrão e, portanto, podem ser representadas por equações matemáticas do tipo polinomial ou exponencial.

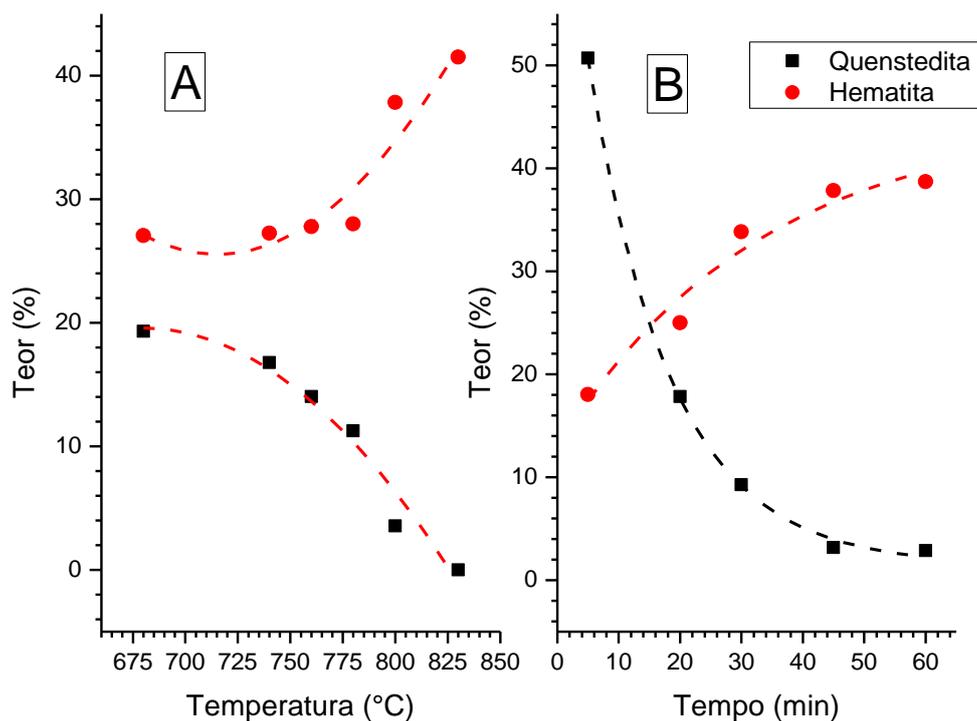


Figura 55. Variação da quantidade de sulfato básico de ferro e hematita com a temperatura do segundo tratamento térmico (A) e com o tempo para a temperatura de 680°C (B).

Devido à complexidade existente nas operações investigadas com as amostras de minério laterítico como transporte de calor, de massa, reações químicas e sistemas heterogêneos, envolvendo fases sólidas, líquidas e gasosas, várias simplificações foram adotadas aos modelos empregados, em cada etapa, a fim de se obter soluções analíticas para os problemas encontrados. Sendo assim, a modelagem matemática foi feita assumindo que as camadas dos reagentes não são porosas e que as dos produtos são porosas, permitindo a difusão dos gases por meio dessa camada de produto. Foi assumido, ainda, que o tamanho de partícula é constante durante toda a reação e com formato esférico. Um esquema da transformação é apresentado na Figura 56.

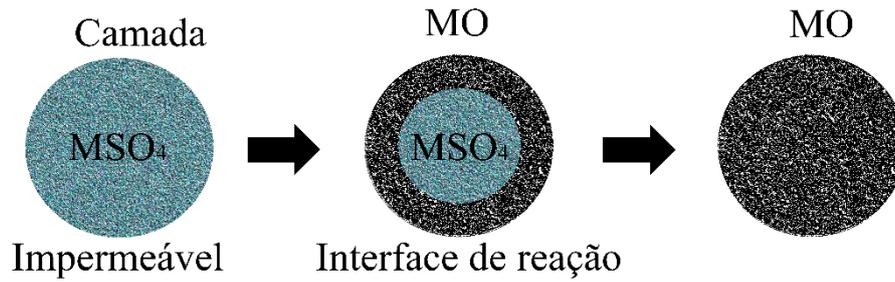


Figura 56. Esquema do modelo aplicado, mostrando a interface de reação de um reagente impermeável (sulfato) e a de um produto permeável (óxido).

Diversos são os fenômenos que podem afetar a velocidade das reações de decomposição das fases presentes. Dentre esses, destacamos os seguintes:

1. Transporte de calor por meio da camada de produto poroso produzido;
2. Reação química de decomposição na interface sulfato-óxido metálico.
3. Resistência ao transporte de massa do  $\text{SO}_3$  por meio da camada porosa de óxido;
4. Resistência ao transporte de massa do  $\text{SO}_3$  por meio da camada de filme de gás formada pelos produtos de decomposição.

As etapas 2, 3 e 4 dependem do transporte de massa. As Equações (66), (67) e (68) abaixo foram usadas para modelar cada uma das três etapas (SESHADRI *et al.*, 2011).

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = k t \quad (66)$$

$$-\frac{\alpha}{3} - \frac{1}{2} \left[ (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] = k t \quad (67)$$

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k t \quad (68)$$

Onde  $\alpha$  é a fração não reagida,  $k$  é o coeficiente de transporte de massa ou a constante de reação química e  $t$  o tempo transcorrido a partir do início do tratamento. Para a obtenção das frações das fases ( $\alpha$ ), tanto com o tempo quanto com a temperatura, foram usados os resultados obtidos por difração de raios X.

A plotagem dos modelos cinéticos em função do tempo de tratamento térmico para a reação de decomposição da sulfato básico de ferro em três diferentes temperaturas pode ser observada na Figura 57. A investigação desses resultados mostra que o modelo que mais se encaixou nos dados fornecidos foi o modelo 3. Esse resultado sugere que a resistência ao transporte de massa do  $\text{SO}_3$  por meio da camada porosa de hematita formada é a etapa mais lenta e, sendo assim, a etapa controladora do processo.

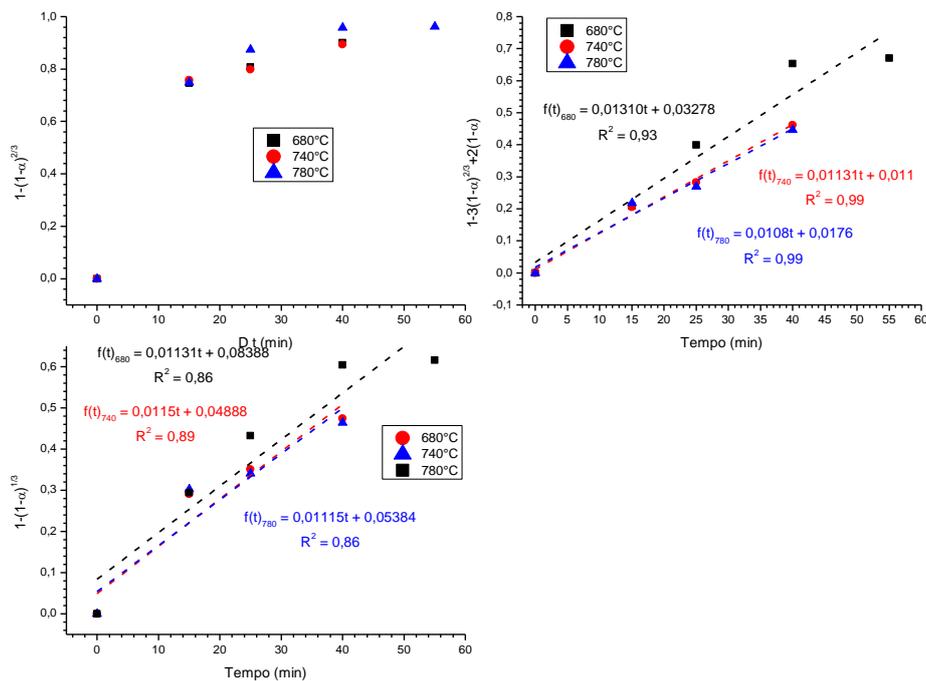


Figura 57. Plotagem dos modelos cinéticos em função do tempo de tratamento térmico para a reação de decomposição do sulfato básico de ferro e três diferentes temperaturas: 680 °C, 740 °C e 780 °C.

A plotagem da equação de Arrhenius, baseada no modelo 3, para a variação de massa do sulfato básico de ferro em função da temperatura do segundo tratamento térmico, é apresentada na Figura 58. O coeficiente de determinação, que mede o grau de ajuste do modelo aplicado, foi de 0,96. Esse valor é considerado bom. Com isso, procedeu-se para o cálculo da energia de ativação que foi obtida mediante a obtenção do coeficiente angular da reta plotada do logaritmo natural da constante das reações em função do inverso da temperatura. O resultado encontrado para a energia de ativação foi de 16,43 kJ/mol. Sabe-se que é necessária a obtenção de energia de ativação com valores superiores à 40 kJ/mol para um controle pela reação química de um processo (SEYED GHASEMI & AZIZI, 2018). Mais uma vez, os resultados mostram que o mecanismo de controle está de acordo com o modelo 3 utilizado.

Estudos mostram que a decomposição do sulfato férrico em temperaturas próximas a 700 °C é um processo que tem como etapa limitante a reação química na interface camada de óxido-sulfato (WARNER & INGRAHAM, 1962). Contudo, o aumento da pressão parcial do gás SO<sub>3</sub> reduz a força motriz para a decomposição do sulfato (diferença entre a pressão de equilíbrio do SO<sub>3</sub> na fase e no sistema), reduzindo o valor da constante da reação. A pressão parcial de SO<sub>3</sub> se torna elevada ao ponto de mudar o mecanismo da reação de decomposição do sulfatado no sistema. Soma-se a isso as reações do gás sulfúrico com os demais metais como magnésio, níquel e cobalto. Essas reações são exotérmicas, liberando calor para o sistema. Isso leva ao aumento local da temperatura nas vizinhanças entre os sulfatos o que contribui positivamente para a reação química da Equação (70). Esses resultados corroboram para a mudança no controle do processo, passando da reação química para o transporte de SO<sub>3</sub> por meio da camada de óxido formada.

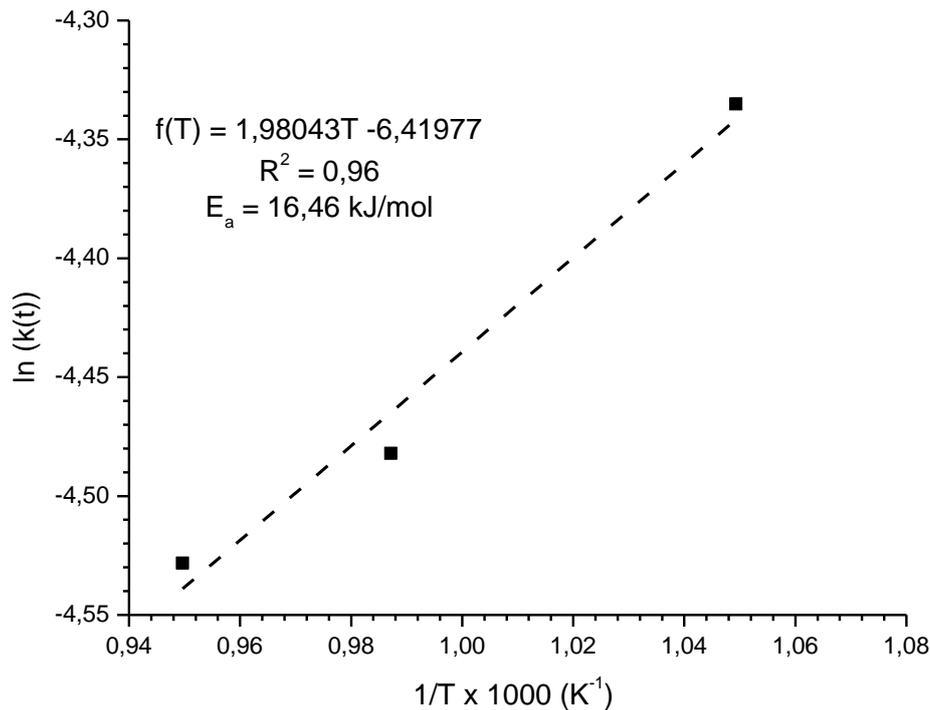


Figura 58. Plotagem da equação de Arrhenius, baseada no modelo de resistência ao transporte de massa do  $\text{SO}_3$  por meio da camada porosa de hematita, para o sulfato básico de ferro em função da temperatura do segundo tratamento térmico.

Considere agora que a variação da energia livre molar do sistema  $\text{Fe-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$  seja dada por:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (69)$$

Onde  $\Delta G^0$  é a energia livre molar estado padrão, R a constante dos gases, T a temperatura e Q o quociente entre as atividades dos produtos e reagentes do sistema.

Se for considerado o estado padrão como sendo o do sulfato de ferro puro, que a hematita formada seja imiscível e que a Lei de Dalton seja válida para os gases, tem-se, para a reação da Equação (70), que a variação da energia livre será dada pela relação da Equação (71). Isso mostra que quanto maior as pressões parciais dos gases e vapores, maior é a diferença  $\Delta G - \Delta G^0$ , reduzindo a espontaneidade da reação. Além disso, a pressão parcial de  $\text{H}_2\text{O}$  pode aumentar devido à característica hidrofílica dos sulfatos, como mostrado no Capítulo 4, fazendo com que a decomposição desse sulfato ocorra em temperaturas mais elevadas.



$$\Delta G - \Delta G^0 = RT \ln(P_{SO_4}^2 \cdot P_{H_2O}) \quad (71)$$

Se for suposto que a entalpia ( $\Delta H^0$ ) e a entropia ( $\Delta S^0$ ) não sejam muito dependentes da temperatura na faixa entre 200°C e 1000°C, pode-se considerar que a variação da energia livre de Gibbs molar é dada por:

$$\Delta G^0 = A + BT \quad (72)$$

Onde  $A = \Delta H^0$  e  $B = \Delta S^0$ . A entropia do sistema é dada pela diferença da soma entre as entropias dos produtos ( $Fe_2O_3$ ,  $SO_4$  e  $H_2O$ ) e a do reagente ( $FeOHSO_4$ ). Possivelmente, as entropias do sulfato básico de ferro e da hematita serão bem menores do que as do gás e do vapor de água. Desse modo, a variação da entropia do sistema será basicamente a variação de entropia do  $SO_3$  e do vapor de água. Então, a plotagem de  $\Delta G^0$  em função do tempo dará uma reta com inclinação negativa (Figura 59). Se a pressão parcial de  $SO_3$  ou do vapor de água forem alteradas, haverá mudança na inclinação da reta no sentido anti-horário, se as pressões aumentarem, ou no sentido horário, no caso contrário. O deslocamento da curva de equilíbrio no sentido anti-horário com o aumento das pressões parciais dos gases, desloca a transformação dos produtos da Equação (70) para valores maiores de temperatura. Isso leva mais uma vez ao fato de que o controle depende do transporte de massa dos gases e vapores por meio da camada de produto formada (modelo 2), pois quanto maior a temperatura, menor a influência da velocidade de reação química (modelo 3).

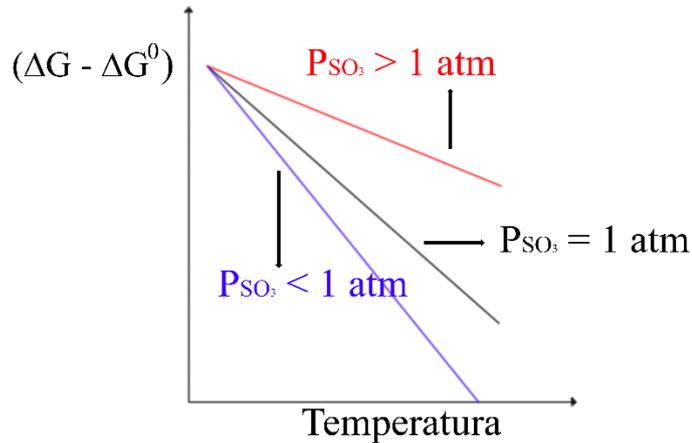


Figura 59. Esquema mostrando a variação da energia livre molar de Gibbs em função da temperatura para diferentes pressões parciais de  $\text{SO}_3$ .

A plotagem dos modelos cinéticos em função do tempo de tratamento térmico para a reação de formação da hematita em três diferentes temperaturas: 680 °C, 740 °C e 780 °C pode ser observado na

Figura 60. Nota-se que nenhum dos três modelos foi adequado. Diferentemente do sulfato básico de ferro, a hematita formada durante as etapas de tratamento térmico está sujeita à muitos mecanismos porque a formação dessa fase se dá pela decomposição não somente do sulfato básico de ferro, mas ainda, pela decomposição da goethita, de filossilicatos e oxidação da magnetita. A ocorrência de todos esses fenômenos ao mesmo tempo, torna extremamente complexas as relações entre as fases presentes, dificultando a interpretação dos mecanismos envolvidos na formação da hematita.

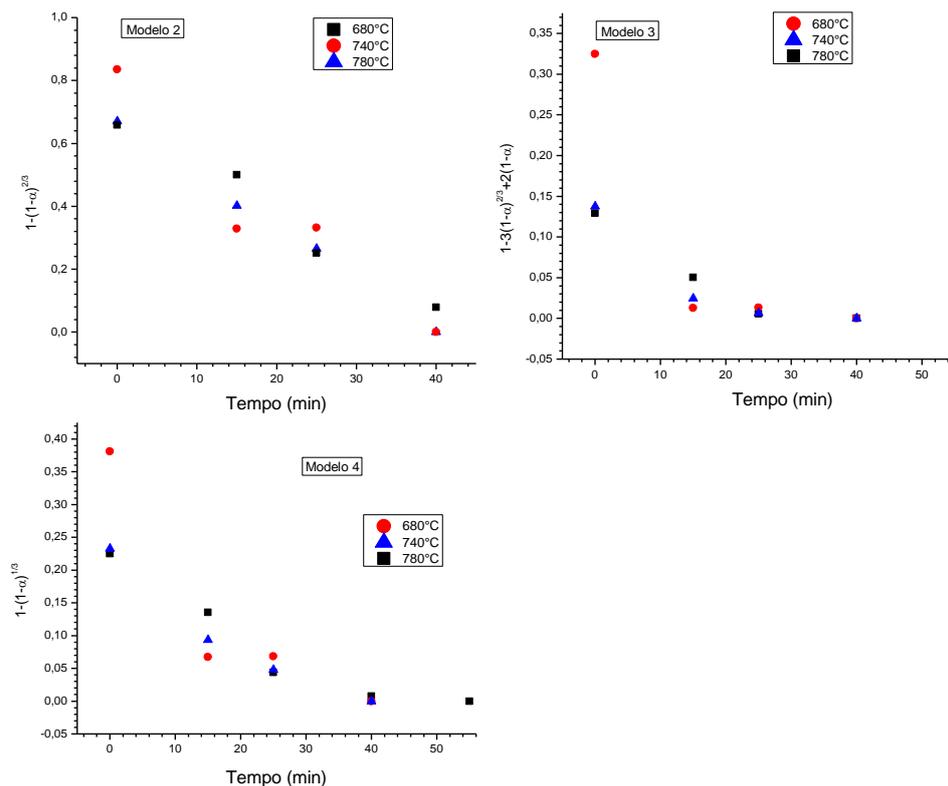


Figura 60. Plotagem dos modelos cinéticos em função do tempo de tratamento térmico para a reação de formação da hematita em três diferentes temperaturas: 680 °C, 740 °C e 780 °C.

A influência do tempo de lixiviação na extração de níquel, cobalto e ferro para a amostra de minério de laterítico depois do processamento hidro-pirometalúrgico pode ser visualizado na Figura 61. As recuperações de níquel e cobalto aumentaram até o tempo de 30 min de lixiviação, caindo entre 30 e 60 min, aumentando novamente entre 60 min e 360 min. A fração de ferro em solução apresentou tendência de aumento durante todo o intervalo de tempo investigado. O potencial (Eh) da solução apresentou a mesma tendência da dissolução do ferro.

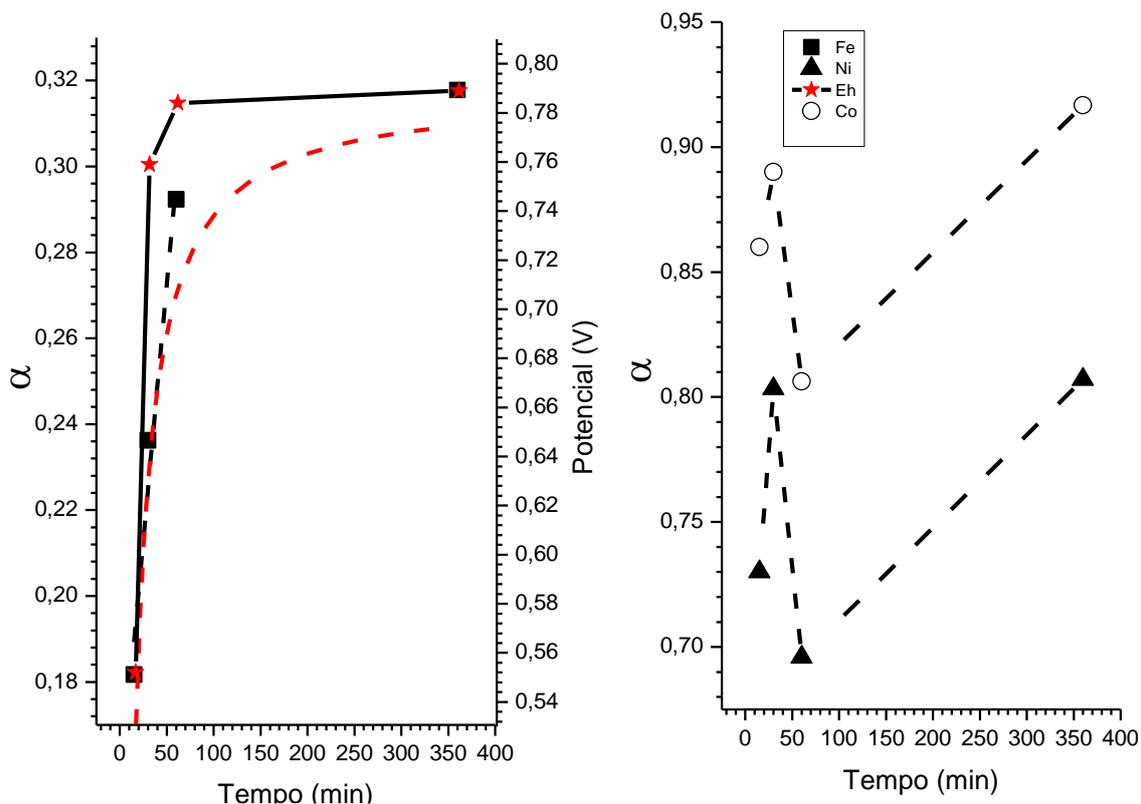


Figura 61. Influência do tempo de lixiviação na extração de níquel, cobalto e ferro para a amostra de minério de laterítico depois do processamento hidro-pirometalúrgico: Condições:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 50%;  $\text{H}_2\text{O}$ : 10%; tratamento térmico 1: 265°C, 60 min; tratamento térmico 2: 680°C, 20 min; lixiviação: 80°C, 30 min, 300 rpm, razão sólido/líquido: 1/8.

A queda nas extrações de níquel e cobalto entre os tempos de lixiviação de 30 min e 60 min se deve à precipitação da sílica amorfa, produzida de acordo com as Equações (59), (60) e (61) e registrado por LUO *et al* (2009). Já o aumento entre 60 min e 360 min se deve à dissolução do ferro. Como discutido na seção 4.1, as fases ricas em ferro também são importantes carreadores de níquel e cobalto nos resíduos. Sendo assim, a perda de níquel e cobalto devido à adsorção em fases amorfas, se torna inferior à quantidade dissolvida incorporada nas fases ricas em ferro. Esperava-se que essa fase fosse a hematita, porém, ao observar a variação do potencial da solução (Figura 61), percebe-se que o potencial aumenta com o tempo, até 60 min, mantendo-se praticamente constante daí por diante. Como o elemento que tem sua concentração aumentada no licor é o ferro, isso só pode ser devido à oxidação desse ferro. Esse resultado mostra que esse

ferro está ligado a fases contendo  $\text{Fe}^{2+}$  como a maghemita (contendo  $\text{Fe}^{2+}$ ), silicatos e a cromita. Essas fases, produzidas durante as etapas de tratamento térmico, podem se dissolver parcialmente nas soluções de lixiviação. Como mostra a equação de Nerst, Equação (73), o aumento da concentração das espécies oxidadas, leva ao aumento do potencial da solução, justificando o aumento do Eh durante a lixiviação.

$$E = E^0 - RT \ln \left( \frac{c_R}{c_O} \right) \quad (73)$$

### 4.3 Avaliação da rota de sulfatação seletiva para diferentes tipos de minérios lateríticos

As recuperações de níquel, cobalto, ferro e magnésio, para três diferentes amostras de minério laterítico, após o processamento indicado na Figura 12, são mostradas na Tabela 22, enquanto os principais teores de óxidos (% m/m), encontrados nos resíduos sólidos das três diferentes amostras, são apresentados na Tabela 23. Pode-se observar, a partir da Tabela 22, que na amostra Y, na qual a maior parte do níquel se encontra associado à goethita, como mostrado na Tabela 14, apresentou a maior extração de níquel, apesar do menor teor do mesmo na amostra. O níquel aparece como substituto do ferro na estrutura da goethita, que se encontra cercada por ferro, predominante nessa estrutura. A formação de sulfato férrico, devido ao seu teor muito alto, é mais provável. Durante o tratamento térmico, o sulfato férrico se decompõe, liberando SO<sub>3</sub>. O SO<sub>3</sub> liberado se torna disponível para a formação de sulfato de níquel e cobalto que são solúveis em meio aquoso, como descrito anteriormente.

Tabela 22. Recuperação de Ni, Co, Fe e Mg após o processamento de três diferentes amostras de minério laterítico via sulfatação seletiva: X, Y e Z.

Elemento	Amostra/Recuperação		
	X	Y	Z
Ni	82,5	93,0	76,1
Co	83,5	91,9	81,1
Fe	9,2	11,1	9,2
Mg	74,9	96,0	88,3

As menores extrações de níquel foram obtidas na amostra Z, que apresentou uma considerável quantidade de níquel associado às serpentinas, membros dos filossilicatos. O níquel pode substituir o magnésio nos sítios octaédricos da lizardita, que é o principal mineral do grupo das serpentinas na amostra do minério. O sulfato de magnésio é estável nas temperaturas de trabalho utilizadas e, portanto, se formado durante a sulfatação, ele não se decompõe, o que reduz a quantidade de ácido livre disponível para reagir com os demais metais. Além disso, devido a sua maior concentração no minério, compete

favoravelmente com o níquel pelo  $\text{SO}_3$  formado durante as etapas de tratamento térmico, de acordo com a reação das Equação (36). Outras fases presentes na amostra Z, como os silicatos de ferro-magnésio, apresentam comportamento semelhante, dificultando a formação de sulfato de níquel durante as etapas de tratamento térmico. A Tabela 23 corrobora com os resultados da recuperação de níquel da Tabela 22, indicando que os resíduos de processamento das amostras Z e Y apresentam, respectivamente, o maior e o menor teor de níquel.

O cobalto apresentou um comportamento muito semelhante ao do níquel, com uma recuperação de 91,9% para a amostra Y e 81,1% para a amostra Z, conforme apresentado na Tabela 22 e na Tabela 23, para recuperação e conteúdo no resíduo de processamento.

Tabela 23. Teores (%m/m) dos principais elementos (valores convertidos para seus respectivos óxidos), presentes nos resíduos das amostras X, Y e Z.

	X	Y	Z
$\text{SiO}_2^*$	44,0	52,0	48,0
$\text{MgO}$	3,3	0,1	1,7
$\text{CoO}^{**}$	300	100	100
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	25,5	20,8	24,0
$\text{NiO}$	0,2	0,1	0,4

\*Estimado por DRX e resíduo de lixiviação, \*\*Valores em ppm,

A identificação das fases presentes nas três amostras dos resíduos de lixiviação pode ser observada na Figura 62. As principais fases encontradas foram: quartzo, hematita, goethita, cromita, ilmenita, tridimita, lizardita, vermiculita e espinélios. A leve elevação encontrada no difratograma da amostra Z entre  $15^\circ$  e  $40^\circ$  indicou a possível presença de fase amorfa. A quantificação dos componentes amorfos foi feita com a adição de fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ) sintético de elevada cristalinidade. A Figura 63 mostra o aspecto do difratograma da amostra antes e após a adição de  $\text{CaF}_2$  e as principais fases presentes.

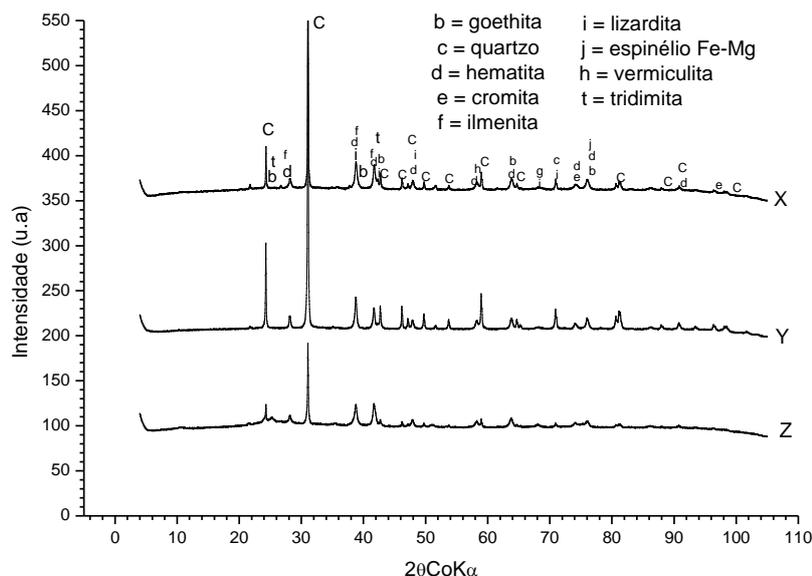


Figura 62. Difratomogramas dos resíduos de lixiviação mostrando as semelhanças relativas entre as fases identificadas nas amostras X, Y e Z.

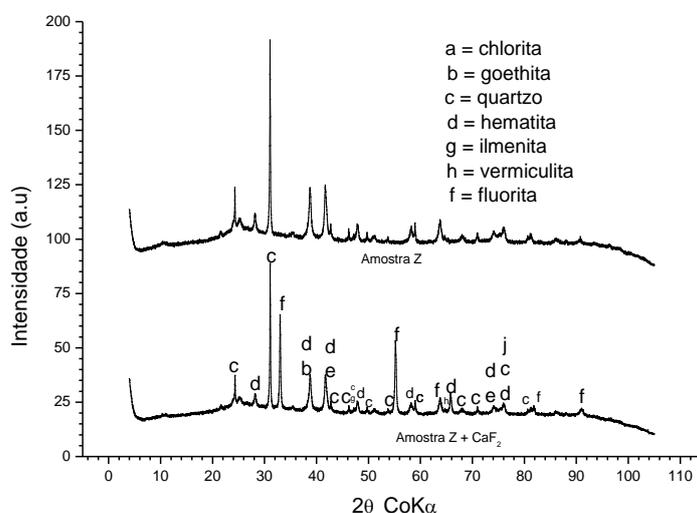


Figura 63. Difratomogramas dos resíduos de lixiviação da amostra Z mostrando as semelhanças relativas entre as fases identificadas com e sem a adição de  $\text{CaF}_2$ .

A Tabela 24 exhibe o resultado da quantificação de fases presentes nos resíduos de lixiviação pelo método de Rietveld. Os parâmetros matemáticos  $R_{wp}$  e GOF, que indicam a qualidade do refinamento, ficaram entre 2,48-2,92 e 1,53-1,95, respectivamente. Esses valores são indicativos de boa qualidade do refinamento. A inspeção visual do espectro do difratograma obtido e do difratograma calculado, assim como do resultado residual da

subtração do difratograma calculado pelo medido, são representados na Figura 64. Nota-se, mais uma vez, a boa conciliação dos resultados. As fases predominantes na amostra Z são hematita, quartzo, goethita, tridimita, cromita e fase amorfa com teores em massa iguais a 23,2%, 17,5%, 11,3%, 3,8%, 4,7% e 38,4%, respectivamente. As fases predominantes para o resíduo de lixiviação da amostra Y foram hematita e quartzo com 21,6% e 73,3%, respectivamente. Para a amostra X, as fases predominantes foram hematita, quartzo, goethita, ilmenita e cromita com 34,6%, 47,2%, 5,0%, 4,8% e 6,0%, respectivamente. A amostra X apresentou grande quantidade de goethita nos resíduos (5,1%). Essa goethita contém elevada quantidade de níquel incorporado em sua estrutura, como mostrado na Tabela 14. A amostra Z possui ainda mais goethita no resíduo, 11,3%. Esse valor é superior ao mostrado na Tabela 14. Tal resultado pode estar ligado à elevada quantidade de lama nessa amostra, 38,1%. A goethita predomina nas frações de menor granulometria e pode estar presente na lama.

O quartzo, encontrado no resíduo de lixiviação da amostra Z, corresponde a apenas 36,4% de todo o SiO<sub>2</sub> e o teor de SiO<sub>2</sub> nas demais fases cristalinas, dessa amostra, é bastante pequeno. Desse modo, conclui-se que grande parte da fase amorfa existente é constituída de sílica amorfa. A amostra Z possui cerca de 65,8% do níquel na fração abaixo de 20 µm ou na lama, que contém grande quantidade de fase amorfa. A existência dessa fase ajuda a explicar a diferença encontrada na extração do níquel nas amostras X e Z. A fase amorfa pode conter níquel adsorvido fisicamente e também pode adsorver mais desse elemento durante a etapa de lixiviação, que ocorre em meio ácido, podendo resultar na ativação da superfície das sílicas, que possuem áreas superficiais elevadas e carregadas negativamente, as quais atraem os íons de valência positiva tais como Ni<sup>+2</sup>.

A amostra Y contém apenas quantidades residuais de goethita e minerais do grupo das serpentinas. Por essa razão, apresentou a maior recuperação de níquel. Soma-se a isso o fato de possuir pouco magnésio na amostra do minério. À vista disso, menos sulfato de magnésio é formado, contribuindo para o aumento da quantidade de sulfato de níquel no produto do segundo tratamento térmico. Isso leva ao aumento da extração do mesmo na etapa de lixiviação.

Tabela 24. Resultados da quantificação de fases por Rietveld das amostras dos resíduos de lixiviação dos minérios lateríticos X, Y e Z.

Fase	X(%m/m)	Y(%m/m)	Z(%m/m)
Quartzo	47,29	73,38	17,50
Hematita	34,60	21,68	23,2
Goethita	5,08	0,19	11,3
Cromita	6,08	2,51	4,7
Ilmenita	4,83	1,37	0,7
Lizardita	1,54	0,75	0,40
Vermiculita	0,17	0,00	0,00
Espinélio	0,41	0,13	0,00
Tridimita	-	-	3,8
Amorfos	-	-	38,4

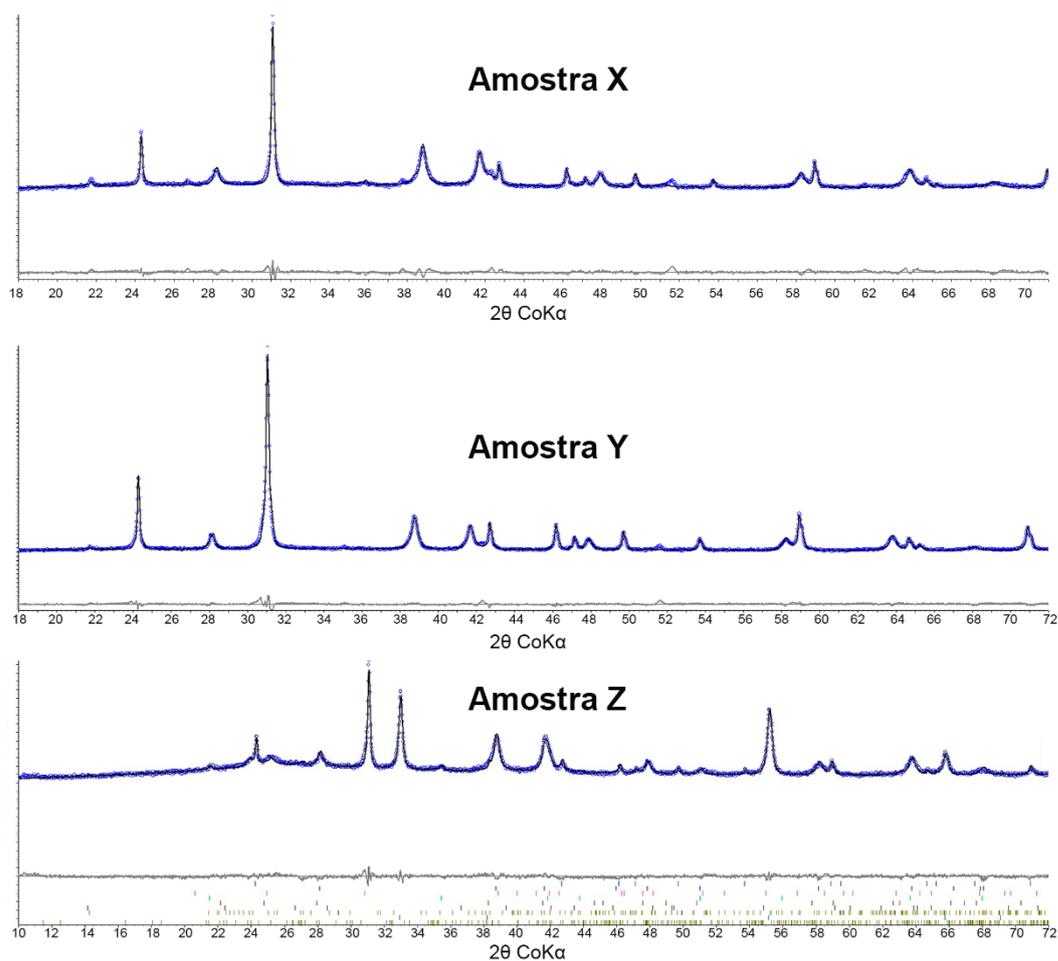


Figura 64. Difratoograma medido (esferas azuis) e calculado (linha preta) dos resíduos de processamento das amostras X, Y e Z. A linha cinza indica a subtração do espectro medido menos o calculado.

As Micrografias obtidas por MEV, mostrando a presença das fases cristalinas predominantes, indicadas na Figura 62 e na Figura 63, são mostradas nas Figura 65A à Figura 65G. A partícula de goethita (Figura 65A) encontra-se associada às serpentinas e possui aspecto poroso devido ao ataque ácido. Em virtude dessa associação, hematita e quartzo podem aparecer entrelaçados (Figura 65G), pois podem originar-se dessas fases durante as etapas de tratamento térmico.

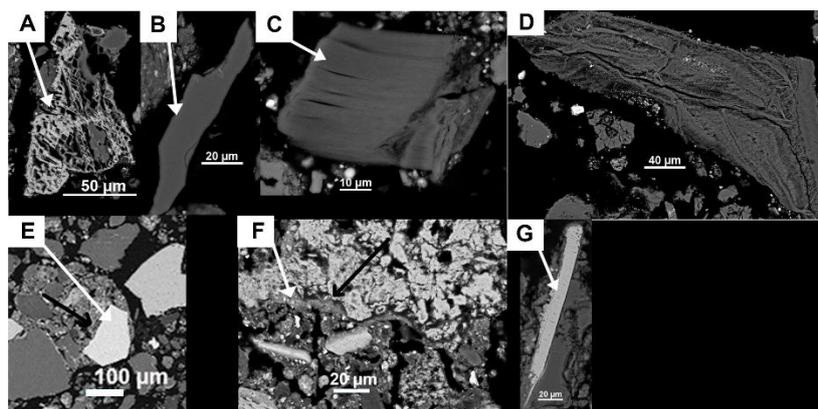


Figura 65. Imagens típicas das principais fases minerais encontradas nos resíduos de lixiviação de processamento das amostras X, Y e Z por microscopia eletrônica de varredura. A = goethita, B = quartzo, C = serpentinas, D = serpentinas, E = ilmenita, F = Mg-vermiculita e G = hematita.

A relação entre as quatro principais fases existentes nas amostras dos minérios e nas amostras dos resíduos dos minérios processadas, pode ser observada na Figura 66. Nota-se que as quantidades de quartzo e hematita aumentaram substancialmente. Esse aumento se deve, essencialmente, as reações de conversão do sulfato férrico (formado na etapa de sulfatação e estágio 1 do tratamento térmico) em óxido, de acordo com as Equações (37) e (38), assim como as reações dos minerais que contenham silício em sua estrutura e que formam quartzo (Equação (74)). A quantidade de lizardita nas amostras X e Y são bastante diferentes (34 e 10% - %m/m), respectivamente; porém, nos resíduos de lixiviação, ambas são inferiores a 1,6%, sendo as quantidades respectivas de cada uma igual a 1,5% (%m/m) e 0,7% (%m/m). Esses resultados deixam evidente que, praticamente, todo o magnésio presente nos sítios octaédricos da lizardita, reagiu com o ácido ou o  $\text{SO}_3$ , em ambas as amostras. A queda de 34% ((%m/m) para 1,5% ((%m/m)

das serpentinas (lizardita), na amostra X, mostra ainda que, praticamente, todo o níquel dessa fase foi extraído e que a goethita é a fase no resíduo dessa amostra que contém mais níquel. A maior dissolução do magnésio, presente nas serpentinas, afetou a extração do níquel incorporado na goethita. A quantidade de goethita na amostra X, diferentemente da amostra Y, foi elevada e igual a 5,0% (%m/m). A energia livre de Gibbs, calculada com o auxílio do software HSC, para as reações da goethita e da lizardita com o ácido sulfúrico, nas condições normais de temperatura e pressão, foram -38 kcal e - 56 kcal. Isso mostra que, embora ambas as reações sejam espontâneas, estando em um mesmo sistema, a lizardita tende a reagir, preferencialmente, com o ácido ou com o gás SO<sub>3</sub> por apresentar menor energia livre. Na reação da goethita com o ácido, há uma etapa endotérmica, referente à perda de hidroxilas (OH). Isso explica o porquê de, durante a sulfatação, a amostra X, fase rica em serpentinas, ter apresentado uma temperatura próxima de 100°C, enquanto a amostra Y, fase com menos serpentinas, ter atingido uma temperatura na faixa de 93°C. Na verdade, o que tende a ocorrer, primeiramente, mesmo na amostra Y, é a reação do ácido com os silicatos e óxidos presentes. Com isso, a energia liberada dessas reações fornece calor que auxilia na decomposição da goethita e, finalmente, a conversão do ferro, na forma de óxidos, a sulfatos, como o sulfato férrico. Essa conversão, só se completa mesmo, durante o primeiro estágio do tratamento térmico. Se por um lado o magnésio contribui fornecendo energia ao sistema devido às reações exotérmicas, por outro, ainda mais importante, reduz a quantidade de ácido livre disponível para reagir com os demais óxidos e hidróxidos. Sendo assim, acaba por limitar a extração do níquel e, também, do cobalto, como mostra o esquema da Figura 67, onde (1) significa o caminho preferencial das reações e (2) o alternativo.



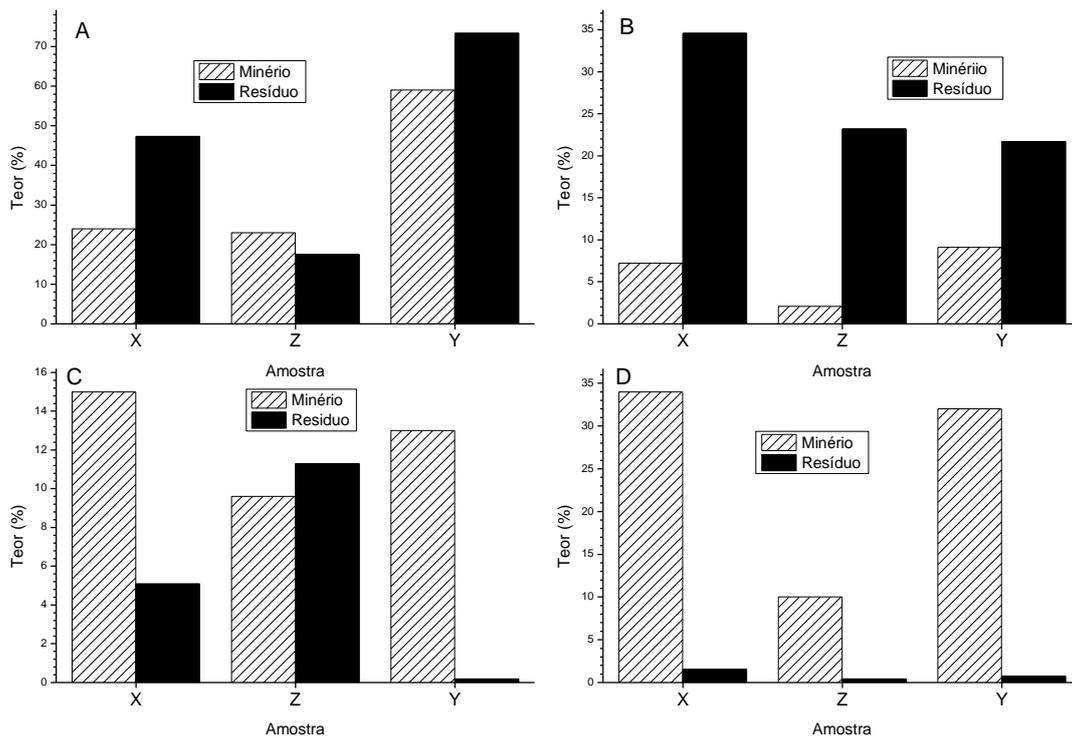


Figura 66. Comparação entre as quantidades de cada mineral nas amostras X, Y e Z nas amostras dos minérios lateríticos e no resíduo de lixiviação do processo de sulfatação seletiva. A = quartzo; B = hematita, C = goethita; D = lizardita (serpentina).

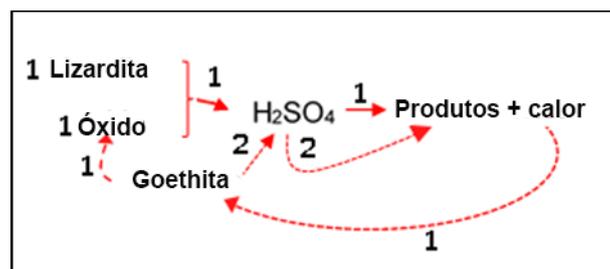


Figura 67. Esquema mostrando a sequência de reações do ácido sulfúrico em uma amostra contendo goethita e lizardita, onde 1 significa o caminho preferencial das reações e 2 o alternativo.

O Esquema mostrando as possíveis interações do níquel (e outros metais) nos diferentes carreadores, pode ser observado na Figura 68. Na parte superior dessa figura, é apresentada uma camada octaédrica da goethita na qual o metal de interesse (níquel ou cobalto) está localizado no centro dos octaedros, as camadas octaédricas são conectadas

por forças de Van der Waals que são consideradas ligações fracas. Na parte inferior, é ilustrada uma fase rica em  $Mg^{2+}$  (lizardita) que se organiza em camadas do tipo octaédrica – tetraédrica, conectadas por forças de Van der Waals. A ideia do esquema é mostrar a diferença do comportamento do níquel quando há apenas uma fase e quando há mais de uma. No primeiro caso, sendo a goethita o mineral carreador de níquel, a formação do sulfato de níquel é possível, já no segundo caso, para a existência de mais de uma fase carreadora de níquel (lizardita e goethita), a extração do níquel da goethita pode não ocorrer devido à formação do sulfato de magnésio (provenientes da destruição da lizardita durante ataque ácido) que é estável e compete com o níquel e, também, o cobalto. Dessa forma, a extração dos metais de interesse é reduzida, quando comparada com a existência de uma única fase.

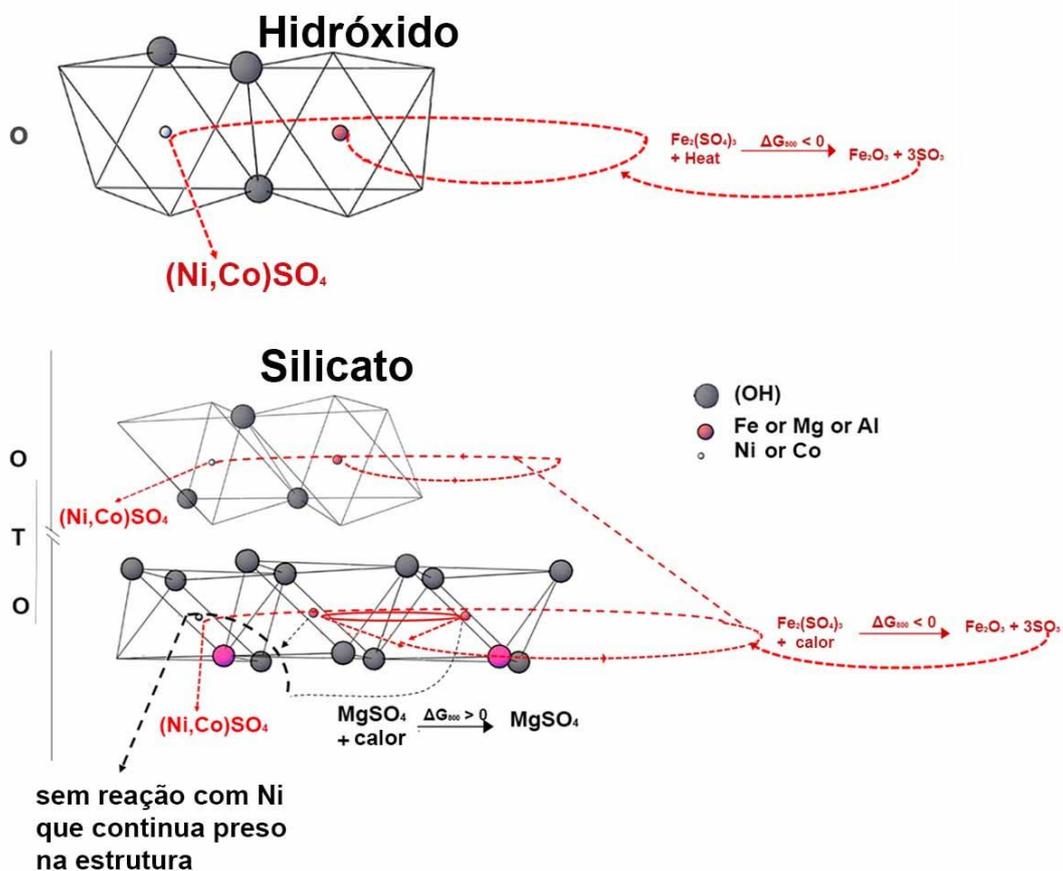


Figura 68. Esquema mostrando as possíveis interações do níquel (e outros metais) nos diferentes carreadores. O: camada octaédrica; T: camada tetraédrica.

## 5 CONCLUSÕES

A aplicação da rota de sulfatação seletiva para a extração de níquel e cobalto de minérios laterítico é bastante promissora, pois por meio dessa rota é possível extrair níquel e cobalto de tipos de minérios laterítico que de outra forma não teriam valor econômico, sendo estocado na pilha de rejeito das minas.

Contudo, muitas são as variáveis capazes de influenciar na eficiência de extração de níquel e cobalto. Dentre essas, as mais significativas foram: temperatura e tempo de tratamento térmico, umidade do minério antes da sulfatação, tamanho de partícula das amostras dos minérios, moagem, tipo de forno, a mineralogia dos minérios, os carreadores de níquel e cobalto nos minerais existentes no minério e, também, nas diferentes fases obtidas nas etapas do processo.

Diante do exposto, as maiores extrações de níquel e cobalto foram obtidas em duas formas diferentes de processamento:

A primeira com a adição de 10% de água (% massa) antes da adição do ácido sulfúrico, os melhores resultados foram obtidos na temperatura de tratamento térmico 2 de 780 °C. Nessa temperatura, as recuperações de níquel e cobalto foram 80.5% e 93.2%, respectivamente, enquanto que as extrações de ferro e magnésio foram de 5,4% e 74,4%, respectivamente. Outro excelente resultado foi obtido para a temperatura de tratamento térmico 2 de 680 °C, com adição de 40% de água (% massa) antes da sulfatação e cominuição das amostras do minério até 100% passante na peneira de 38 µm. Com essas condições, sendo mantidas as demais constantes, as recuperações de níquel, cobalto, ferro e magnésio foram 86.4%, 93.7%, 25,5% e 94,0%, respectivamente. As recuperações obtida nessas condições foi bastante superior as obtidas na mesma temperatura de tratamento térmico 2, porém, com a adição de apenas 10% de água e sem cominuição. Nessas condições, as recuperações de níquel, cobalto, ferro e magnésio havia sido de 73.4% e 73.7%, 27,06 , 71,37, respectivamente.

Nas etapas de tratamentos térmicos foi observada a presença de sulfatos, dentre esses, os principais foram: Sulfato básico de ferro, rostita, romerita, sulfato de magnésio e moorhouseita. Dentre esses sulfatos, a moorhouseita é a principal fase carreadora de níquel e cobalto, já o sulfato básico de ferro a principal fase carreadora de ferro. Essa última fase desempenha papel fundamental durante as etapas de tratamento térmico, pois

sua decomposição leva ao aumento da sulfatação de níquel e cobalto. Os estudos mostraram que a decomposição do sulfato básico de ferro, segundo o modelo do núcleo não reagido, depende do transporte do  $\text{SO}_3$  por meio da camada porosa de hematita, a energia de ativação para a reação de decomposição foi 16,46%.

A mineralogia dos resíduos de lixiviação das amostras do minério laterítico (amostras W, X, Y, Z) determinada por difração de raios X, compreende hematita, quartzo, goethita, cromita, ilmenita, lizardita, vermiculita, tridimita e espinélios. Foi encontrado, ainda, fase amorfa na amostra Z (38,4%).

Foi estabelecido um mecanismo para a extração do níquel. Ao contrário do esperado, o ácido sulfúrico, utilizado para a sulfatação da amostra, reage, preferencialmente, com as serpentinas (cujo mineral principal nas amostras analisadas foi a lizardita) e os óxidos e que a energia liberada pela reação exotérmica dos filossilicatos, assim como dos óxidos com o ácido, contribui para a reação da goethita e formação de sulfatos. Contudo, o peso dessa contribuição é pequeno, pois tais reações consomem grande parte do ácido livre e formam sulfatos estáveis na faixa de temperatura utilizada. Tudo isso, compromete a essência do método que depende da decomposição de sulfatos metálicos de ferro, alumínio e magnésio para a formação do sulfato de níquel, porém, o sulfato de magnésio não se decompõe na faixa de temperatura na qual é possível obter o sulfato de níquel, reduzindo a extração desse metal e, também, de outros metais de interesse, como o cobalto.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Avaliar a aplicação da rota por meio do uso do forno rotatório;
- Caracterizar os produtos e resíduos obtidos com o objetivo de comparação com o forno de mufla;
- Estabelecer os mecanismos envolvidos no forno rotatório, incluindo a forma de transferência de calor;
- Realizar ensaios em escala piloto para os dois tipos de forno: mufla e estático.

## 7 REFERÊNCIAS

- ANDRADE, M.R. DE, SILVA, C.S. DA, 2004. "Desempenho do Setor Mineral Goiás e Distrito Federal". . 2004. Goiânia: Departamento Nacional de Produção Mineral.
- AVELAR, A.N., NEUMANN, R., DA COSTA, G.M., 2014, "Refinement of the isomorphic substitutions in goethite and hematite by the Rietveld method, and relevance to bauxite characterisation and processing". In: *Minerals Engineering*. v. 55, pp. 80–86.
- AZOAM, 2001. AZO MATERIALS. Disponível em: <<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=617>>. Acessado em: 19 Março 2018.
- BASTURKCU, H., ACARKAN, N., 2016a, "Leaching behaviour of a Turkish lateritic ore in the presence of additives". In: *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. v. 52, pp. 112–123.
- BASTURKCU, H., ACARKAN, N., 2016b, "Separation of nickel and iron from lateritic ore using a digestion – roasting – leaching – precipitation process". In: *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. v. 52, pp. 564–574.
- BASTURKCU, H., ACARKAN, N., GOCK, E., 2017, "The role of mechanical activation on atmospheric leaching of a lateritic nickel ore". In: *International Journal of Mineral Processing*. v. 163, pp. 1–8.
- BELL, T., 2018. THE BALANCE. Disponível em: <<https://www.thebalance.com/metal-profile-cobalt-2340131>>. Acessado em: 9 Julho 2018.
- BEUKES, J.P., GIESEKKE, E.W., ELLIOTT, W., 2000, "Nickel retention by goethite and hematite". In: *Minerals Engineering*. v. 13, pp. 1573–1579.
- BRUKER, 2014. "Technical reference". . 2014. Karlsruhe, Alemanha: s.n.
- BUNJAKU, A., KEKKONEN, M., HOLAPPA, L., 2010, "Phenomena in thermal treatment of lateritic nickel ores up to 1300°C". In: *Other Ferroalloys Fundamentals*. pp. 641–652.
- BUTT, C.R.M., CLUZEL, D., 2013, "Nickel laterite ore deposits: Weathered Serpentinites". In: *Elements*. v. 9, pp. 123–128.

- BÜYÜKAKINCI, E., TOPKAYA, Y. A., 2009, "Extraction of nickel from lateritic ores at atmospheric pressure with agitation leaching". In: *Hydrometallurgy*. v. 97, pp. 33–38.
- CARR, P., BOSSU, S., 2014, *Advanced Equity Derivatives: Volatility and Correlation*. . New Jersey, John Wiley & Sons.
- CHEN, S., GUO, S.Q., JIANG, L., et al., 2015, "Thermodynamic of selective reduction of laterite ore by reducing gases". In: *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. v. 25, pp. 3133–3138.
- CULLITY, B.D., 1978, *Elements of X-Ray Diffraction*. . segunda. Filipinas, Department of Metallurgical Engineering and Materials Science.
- DALVI, A.D., BACON, W.G., OSBORNE, R.C., 2004, "The Past and the Future of Nickel Laterites World's Land Based Nickel Resources and Primary Nickel Production Nickel Production , kt / yr". In: *PDAC 2004 International Convention*. pp. 1–27.
- DWECK, J., SANTOS, P. DE S., 1989, "Protótipo de sistema para análises termogravimétricas". In: *CERÂMICA*. v. 35.
- DWECK, J., SANTOS, P. DE S., 1991, "Algumas aplicações de protótipo de equipamentos para análise térmica em materiais e processos cerâmicos". In: *CERÂMICA*. v. 37.
- EMONS, H., ZIENGENBALG, G., NAUMANN, R., et al., 1990, "Thermal decomposition of the magnesium sulphate hydrates under quasi-isothermal and quasi-isobaric conditions". In: *Journal of Thermal Analysis*. v. 36.
- FAN, R., R. GERSON, A., 2011, "Synchrotron Microprobe Analysis of Nickel Laterites". In: *American Mineralogist*. pp. 126.
- FOLDVARI, M., 2011, *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*. . Budapest, Geological Institute of hungary.
- GASKELL, D.R., 2003, *Introduction to the Thermodynamics of Materials*. . S.l., s.n.
- GEISSDORFER, M., SAVAGET, P., BOCKEN, N.M.P., et al., 2017. "Nickel recycling". . 2017. S.l.: s.n. Disponível em: <<https://www.nickelinstitute.org/policy/nickel->

life-cycle-management/nickel-recycling/>.

GEORGIU, D., PAPANGELAKIS, V.G., 1998, "Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics". In: *Hydrometallurgy*. v. 49, pp. 23–46.

GEORGIU, D., PAPANGELAKIS, V.G., 2004, "Characterization of limonitic laterite and solids during sulfuric acid pressure leaching using transmission electron microscopy". In: *Minerals Engineering*. v. 17, pp. 461–463.

GOMES, R.A.M., 2010, "Aumento da recuperação de Níquel, Cobalto e Cobre nas etapas de pirometalurgia e hidrometalurgia da Votorantim Metais Níquel - Niquelândia". In: *Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas*. pp. 160.

GUALTIERI, ALESSANDRO, F., VENTURELLI, P., 1999, "In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction". In: *American Mineralogist*. v. 84, pp. 895–904.

GUALTIERI, A.F., VENTURELLI, P., 1999, "In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction". In: *American Mineralogist*. v. 84, pp. 895–904.

GUO, X., LI, D., PARK, K.H., et al., 2009, "Leaching behavior of metals from a limonitic nickel laterite using a sulfation-roasting-leaching process". In: *Hydrometallurgy*. v. 99, pp. 144–150.

GUO, X.Y., SHI, W.T., LI, D., et al., 2011, "Leaching behavior of metals from limonitic laterite ore by high pressure acid leaching". In: *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. v. 21, pp. 191–195.

HEXIS, 2018. Disponível em: <<http://www.hexis.com.br/produtos?search=sulfato>>. Acessado em: 7 Junho 2018.

JORDAN, L., SWANGER, W.H., 1930, "The properties of pure nickel". In: *Bureau of Standards Journal of Research*. v. 5, pp. 1302–1303.

KAYA, S., TOPKAYA, Y.A., 2011, "High pressure acid leaching of a refractory lateritic nickel ore". In: *Minerals Engineering*. v. 24, pp. 1188–1197.

KERN, A., 2008. *Profile Analysis*. . S.l.: Blackwell Publishing Ltd.

- KERN, A., MADSEN, I.C., SCARLETT, N.V.Y., 2012, "Quantifying Amorphous phases". In: *Uniting Electron Crystallography and Powder Diffraction*. v. 1, pp. 219–231.
- KIM, D.J., CHUNG, H.S., 2002, "Effect of grinding on the structure and chemical extraction of metals from serpentine". In: *Particulate Science and Technology*. v. 20, pp. 159–168.
- KLEIN, C., DUTROW, B., 2012, *Manual de ciência dos minerais*. . 23. Porto Alegre, Bookman.
- KNORR, K., NEUMANN, R., 2011. "Advances in quantitative x-ray mineralogy – mixed crystals in bauxite". In: *10th International Congress for Applied Mineralogy*. Trondheim: s.n. 2011. pp. 375–382.
- KOLTA, G.A., ASKAR, M.H., 1975. "Thermal decomposition of some metal sulphates". . 1975. S.l.: s.n.
- LME, 2018. LONDON METAL EXCHANGE. Disponível em: <<http://www.shockmetais.com.br/lme>>.
- LME, 2020. LONDON METAL EXCHANGE. Disponível em: <<https://www.lme.com/en-GB/Metals/Non-ferrous/Nickel#tabIndex=0>>.
- LOVEDAY, B.K., 2008, "The use of oxygen in high pressure acid leaching of nickel laterites". In: *Minerals Engineering*. v. 21, pp. 533–538.
- LUO, W., FENG, Q., OU, L., et al., 2009, "Fast dissolution of nickel from a lizardite-rich saprolitic laterite by sulphuric acid at atmospheric pressure". In: *Hydrometallurgy*. v. 96, pp. 171–175.
- LUO, W., FENG, Q., OU, L., et al., 2010, "Kinetics of saprolitic laterite leaching by sulphuric acid at atmospheric pressure". In: *Minerals Engineering*. v. 23, pp. 458–462.
- MA, B., YANG, W., PEI, Y., et al., 2017, "Effect of activation pretreatment of limonitic laterite ores using sodium fluoride and sulfuric acid on water leaching of nickel and cobalt". In: *Hydrometallurgy*. v. 169, pp. 411–417.
- MACCARTHY, J., NOSRATI, A., SKINNER, W., et al., 2015, "Acid leaching and

- rheological behaviour of a siliceous goethitic nickel laterite ore: Influence of particle size and temperature". In: *Minerals Engineering*. v. 77, pp. 52–63.
- MACCARTHY, J., NOSRATI, A., SKINNER, W., et al., 2016, "Atmospheric acid leaching mechanisms and kinetics and rheological studies of a low grade saprolitic nickel laterite ore". In: *Hydrometallurgy*. v. 160, pp. 26–37.
- MCCUSKER, L.B., VON DREELE, R.B., COX, D.E., et al., 1999, "Rietveld refinement guidelines". In: *Appl. Cryst.* v. 32, pp. 36–50.
- MCDONALD, R.G., WHITTINGTON, B.I., 2008a, "Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part II. Chloride and bio-technologies". In: *Hydrometallurgy*. v. 91, pp. 56–69.
- MCDONALD, R.G., WHITTINGTON, B.I., 2008b, "Atmospheric acid leaching of nickel laterites review Part I . Sulphuric acid technologies". In: . v. 91, pp. 35–55.
- MESHAM, P., ABHILASH, PANDEY, B.D., 2019, "Advanced Review on Extraction of Nickel from Primary and Secondary Sources". In: *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. v. 40, pp. 157–193.
- MOTHÉ, C.G., AZEVEDO, A.D., 2009, *Análise térmica de materias*. . 1. São Paulo, Artliber Editora.
- NEUMANN, R., MEDEIROS, E.B., 2015, "Comprehensive mineralogical and technological characterisation of the Araxá (SE Brazil) complex REE (Nb-P) ore, and the fate of its processing". In: *International Journal of Mineral Processing*. v. 144, pp. 1–10.
- NORGATE, T., JAHANSHAH, S., 2011, "Assessing the energy and greenhouse gas footprints of nickel laterite processing". In: *Minerals Engineering*. v. 24, pp. 698–707.
- OXLEY, A., BARCZA, N., 2013, "Hydro-pyro integration in the processing of nickel laterites". In: *Minerals Engineering*. v. 54, pp. 2–13.
- OXLEY, A., SMITH, M.E., CACERES, O., 2016, "Why heap leach nickel laterites?". In: *Minerals Engineering*. v. 88, pp. 53–60.
- PEDRO, P., RIBEIRO, M., NEUMANN, R., et al., 2019, "Nickel carriers in laterite ores

- and their influence on the mechanism of nickel extraction by sulfation-roasting-leaching process". In: *Minerals Engineering*. v. 131, pp. 90–97.
- QUAST, K., ADDAI-MENSAH, J., SKINNER, W., 2017, "Preconcentration strategies in the processing of nickel laterite ores Part 5: Effect of mineralogy". In: *Minerals Engineering*. v. 110, pp. 31–39.
- RESEARCH AND MARKET, 2017. *Global and China Nickel Industry Report, 2017-2020*. China. Disponível em: <[https://www.researchandmarkets.com/research/djk8wn/global\\_and\\_china](https://www.researchandmarkets.com/research/djk8wn/global_and_china)>.
- RHAMDHANI, M AKBAR & CHEN, J & HIDAYAT, TAUFIQ & JAK, EVGUENI & HAYES, P., 2009, "Advances in research on nickel production through the Caron Process". In: *Proc. of 5th European Metallurgical Conference*. v. 4.
- RIBEIRO, P.P.M., NEUMANN, R., SANTOS, I.D. DOS, et al., 2019, "Nickel carriers in laterite ores and their influence on the mechanism of nickel extraction by sulfation-roasting-leaching process". In: *Minerals Engineering*. v. 131, pp. 90–97.
- RIETVELD, H.M., 2013, "The Rietveld method". In: *Royal Swedish Academy of Sciences*. v. 89.
- ROCHA, A.C., SANTOS, A.P.C., PEREIRA, G.R., 2017, "High Temperature In-Situ X-Ray Analysis of a Lean Duplex Stainless Steel". In: *Proceedings of the 3rd Pan American Materials Congress*.
- RODRIQUES, F., PICKLES, C.A., PEACEY, J., et al., 2017, "Factors Affecting the Upgrading of a Nickeliferous Limonitic Laterite Ore by Reduction Roasting , Thermal Growth and Magnetic Separation". In: *Minerals*. v. 7.
- ROQUÉ-ROSELL, J., MOSSELMANS, J.F.W., PROENZA, J.A., et al., 2010, "Sorption of Ni by “lithiophorite-asbolane” intermediates in Moa Bay lateritic deposits, eastern Cuba". In: *Chemical Geology*. v. 275, pp. 9–18.
- SCHEIDEMA, M.S.M., TASKINEN, P.P., 2011, "Reductive Decomposition of Magnesium Sulfate". In: *Industrial and Engineering Chemical Research*. v. 50, pp. 9550–9556.
- SENANAYAKE, G., CHILDS, J., AKERSTROM, B.D., et al., 2011, "Reductive acid

leaching of laterite and metal oxides - A review with new data for Fe(Ni,Co)OOH and a limonitic ore". In: *Hydrometallurgy*. v. 110, pp. 13–32.

SESHADRI, V., SILVA, C.A. DA, TAVARES, R.P., et al., 2011, *Transport phenomena: fundamentals and applications in Metallurgical and Materials Engineering*. . 2. São Paulo, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA, MATERIAIS E MINERAÇÃO.

SEYED GHASEMI, S.M., AZIZI, A., 2018, "Alkaline leaching of lead and zinc by sodium hydroxide: Kinetics modeling". In: *Journal of Materials Research and Technology*. v. 7, pp. 118–125.

SILVA, A.L.V.C. E, 2011, *Fundamentos de Termodinâmica para o Refino*. . S.l., s.n.

SILVA, M. DE F. DA, OLIVEIRA, M.R. DE S., SANTOS, I.D. DOS, et al., 2020, "Iron Precipitation Strategies from Nickel Laterite Ore Sulfuric Acid Leach Liquor". In: *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*.

SINGH, S., 2018. Disponível em: <<https://www.forbes.com/sites/sarwantsingh/2018/04/03/global-electric-vehicle-market-looks-to-fire-on-all-motors-in-2018/#7a6109282927>>. Acessado em: 9 Julho 2018.

SIRIWARDANE, R. V., POSTON, J. A., FISHER, E.P., et al., 1999, "Decomposition of the sulfates of copper, iron (II), iron (III), nickel, and zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA study". In: *Applied Surface Science*. v. 152, pp. 219–236.

STATISTA, 2019. "Statista Portal". . 2019. S.l.: s.n. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/388081/global-nickel-consumption-projection/>>.

SWAMY, Y. V, KAR, B.B., MOHANTY, J.K., 2000a, "Some aspects of nickel extraction from chromitiferous overburden by sulphatization roasting". In: .

SWAMY, Y. V, KAR, B.B., MOHANTY, J.K., 2000b, "Some aspects of nickel extraction from chromitiferous overburden by sulphatization roasting". In: *Minerals Engineering*.

SWAMY, Y. V, KAR, B.B., MOHANTY, J.K., 2003, "Overburden by sulphatization

- roasting". In: *Pyrometallurgy Division*. v. 13, pp. 1635–1640.
- SWINBOURNE, D.R., 2014, "Understanding ferronickel smelting from laterites through computational thermodynamics modelling". In: *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. v. 123, pp. 127–140.
- TAGAWA, H., 1984, "Thermal decomposition temperatures of metals sulfates". In: *Thermochimica Acta*. v. 80, pp. 23–33.
- TAN, H., SKINNER, W., ADDAI-MENSAH, J., 2012, "Leaching behaviour of low and high Fe-substituted chlorite clay minerals at low pH". In: *Hydrometallurgy*. v. 125–126, pp. 100–108.
- THE STATISTA PORTAL, 2019a, "Worldwide mine production of cobalt from 2008 to 2017". In: .
- THE STATISTA PORTAL, 2019b. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/260748/mine-production-of-nickel-since-2006/>>. Acessado em: 25 Março 2018.
- THUBAKGALE, C.K., MBAYA, R.K.K., KABONGO, K., 2012, "Leaching Behaviour of a Low-grade South African Nickel Laterite". In: *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*. v. 6, pp. 761–765.
- TOBY, B.H., 2006, "R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?". In: *International Centre for Diffraction Data*. v. 21.
- U.S. GEOLOGICAL SURVEY (USGS), 2019, *Mineral Commodity Summaries 2019*. . Virginia, Estados Unidos da América, s.n.
- UMETSU, V., 1977, "The Hydrolysis of Ferric Sulphate Solutions at Elevated Temperatures". In: *Canadian Metallurgical Quarterly*. pp. 111–117.
- VALE, 2018, "Vale's production and sales". In: .
- WARNER, N.A., INGRAHAM, T.R., 1962, "Kinetic Studies of Thermal Decomposition of Ferric Sulphate and Aluminum Sulphate". In: *The Canadian Journal of Chemical engineering*. v. 1.

- WEBMINERAL, 2018a. WEB MINERAL. Disponível em: <Lizardite Mineral Data>. Acessado em: 28 Abril 2018.
- WEBMINERAL, 2018b. Disponível em: <<http://webmineral.com/data/Asbolane.shtml#.WuSIhC7wZdg>>. Acessado em: 28 Abril 2018.
- WOOD, L., 2019. *Research Report on Global and China's Cobalt Industries, 2019-2023*. Dublin. Disponível em: <<https://www.globenewswire.com/news-release/2019/06/05/1864510/0/en/Global-and-China-Cobalt-Industry-Report-2019-2023.html>>.
- XU, Y., FENG, Q., KAJIYOSHI, K., et al., 2002, "Hydrothermal Syntheses of Layered Lithium Nickel Manganese Oxides from Mixed Layered Ni(OH)<sub>2</sub> - Manganese Oxides". In: *chem. mater.* v. 14, pp. 3844–3851.
- YOUNG, R.A., 1993, *The Rietveld Method*. . Nova York, Universidade de OXFORD.
- ZHAI, X., FU, Y., ZHANG, X., et al., 2009, "Intensification of sulphation and pressure acid leaching of nickel laterite by microwave radiation". In: *Hydrometallurgy*. v. 99, pp. 189–193.
- ZHOU, S., WEI, Y., LI, B., et al., 2017, "Mineralogical characterization and design of a treatment process for Yunnan nickel laterite ore, China". In: *International Journal of Mineral Processing*. v. 159, pp. 51–59.
- ZHU, D.Q., CUI, Y., HAPUGODA, S., et al., 2012, "Mineralogy and crystal chemistry of a low grade nickel laterite ore". In: *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. v. 22, pp. 907–916.

## **8 ANEXOS**

### **8.1 Publicações relacionadas à tese**



## Nickel carriers in laterite ores and their influence on the mechanism of nickel extraction by sulfation-roasting-leaching process

Pedro Paulo Medeiros Ribeiro<sup>a,\*</sup>, Reiner Neumann<sup>b</sup>, Iranildes Daniel dos Santos<sup>c</sup>,  
Monica Costa Rezende<sup>a</sup>, Patricia Radino-Rouse<sup>c</sup>, Achilles Junqueira Bourdot Dutra<sup>a</sup>

<sup>a</sup> UFRJ Federal University of Rio de Janeiro, Brazil

<sup>b</sup> CETEM Centre for Mineral Technology, Brazil

<sup>c</sup> Instituto Tecnológico Vale/Vale S.A, Brazil



### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Nickel carrier  
Silicates  
Goethite  
Sulfation-roasting-leaching  
Rietveld method

### ABSTRACT

The influence of nickel carriers minerals, contained in three different laterite ore samples, on their extraction by a sulfation-roasting-leaching process, is investigated in this paper. X-ray diffraction, scanning electron microscopy coupled to energy dispersive spectroscopy and chemical analyses by atomic absorption spectrometry were the techniques employed to characterize ore samples and leaching solid residues. Phase quantification was carried out by the Rietveld method. Nickel recovery showed to be strongly dependent on the minerals to which it was associated. Unlike expected, almost all the nickel contained in silicate minerals was extracted; however, some silicates, especially serpentine, interfere in nickel extraction when it is predominantly associated with the octahedral sites of goethite. The highest nickel recovery (93.0%) was achieved with the sample in which goethite was the main nickel carrier and its serpentine content was the lowest. The worst nickel recovery (76.1%) was obtained with the sample in which its association was predominantly with silicate minerals and the amorphous phase. Cobalt recoveries were higher than 81.0% for the three processed samples.

### 1. Introduction

Nickel presents a wide range of applications in the industry, especially in the production of stainless steel, which accounts for two-thirds of its consumption (Zeng et al., 2018). Nickel production increased from 1.570 million tons in 2006 to 2.100 million tons in 2017 (McDonald and Whittington, 2008; The Statista Portal, 2018).

More than 70% of nickel resources occur as laterites (Ma et al., 2017). Its main deposits are located in equatorial regions and were formed by processes of rock weathering which are more probable in hotter and rainy regions (Loveday, 2008). Laterites are formed by a wide range of oxides, hydroxides and silicate minerals, and nickel can be incorporated in the crystalline structure of some of these minerals and also in its amorphous phases (Basturkcu et al., 2017).

Among hydroxides, goethite is the main nickel carrier (Guo et al., 2011). It is constituted by octahedral sheets parallel to an axis of an orthorhombic crystal system. Fe<sup>3+</sup> ion presents octahedral coordination, surrounded by three oxygen atoms and three hydroxyl groups. Ni<sup>2+</sup> ion can be found as a substitutional element of Fe<sup>3+</sup> in a solid solution.

Sheet silicates are another group of nickel carriers' minerals in

laterite ores. In general, nickel occupies the octahedral sites replacing magnesium, or it is found between the octahedral and tetrahedral layers of these minerals. In serpentine, for example, nickel (and Co)-rich mineral may appear in solid solution with Mg, Fe and Al-rich end members of the phyllosilicate group that can be arranged in monoclinic or orthorhombic structures with the lattice parameters varying according to the composition. This composition, in turn, is made of layers of tetrahedral-octahedral type (t-o). Nickel and cobalt may appear in the sites of octahedral sheets instead of magnesium (Klein and Dutrow, 2012).

There are several hydrometallurgical, pyrometallurgical and hybrid routes that can be applied to nickel extraction from laterite ores. Among them, atmospheric leaching (AL), high pressure acid leaching (HPAL), enhanced pressure acid leaching (EPAL), heap leaching (LP), ammonia-ammonium carbonate leaching and nickel pig iron (NPI) (Oxley and Barcza, 2013; Swamy et al., 2000). Some of these routes present as disadvantage high reagent consumption and cannot be applied to all types of laterite ores. It is well known that HPAL process provides high recoveries for nickel and cobalt with moderate acid consumption if the ore contains a small amount of magnesium; residual iron is low in the pregnant leaching solution (PLS), which simplifies downstream

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [rpp.19999@gmail.com](mailto:rpp.19999@gmail.com), [pmedeirosribeiro@poli.ufrj.br](mailto:pmedeirosribeiro@poli.ufrj.br) (P.P.M. Ribeiro).

<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.10.022>

Received 17 July 2018; Received in revised form 4 October 2018; Accepted 30 October 2018

Available online 12 November 2018

0892-6875/ © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.



## Original Article

## Nickel and cobalt losses from laterite ore after the sulfation-roasting-leaching processing



Pedro Paulo Medeiros Ribeiro<sup>a,d,\*</sup>, Larissa Chiesa Mendonça de Souza<sup>a</sup>,  
 Reiner Neumann<sup>b</sup>, Iranildes Daniel dos Santos<sup>c</sup>, Achilles Junqueira Bourdot Dutra<sup>a</sup>

<sup>a</sup> UFRJ Federal University of Rio de Janeiro, Brazil

<sup>b</sup> CETEM Centre for Mineral Technology, Brazil

<sup>c</sup> Instituto Tecnológico Vale/Vale S.A, Brazil

<sup>d</sup> Federal Center for Technological Education Celso Suckow da Fonseca (Cefet/RJ), Brazil

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 18 May 2020

Accepted 18 August 2020

## Keywords:

Laterite ore

Sulfation-roasting-leaching

Nickel and cobalt losses

Hematite

## ABSTRACT

The sulfation-roasting-leaching process has successfully been used to extract nickel and cobalt from laterites due to its flexibility for application to ores with different chemical and mineralogical characteristics. One of the main characteristics of this process is to leave elements such as iron, aluminum, and chromium in the residues as insoluble oxides. In this work, a sample of nickel laterite ore from the northern region of Brazil was processed by the sulfation-roasting-leaching route. The samples after each step of the process were characterized by X-Ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and chemical analysis by atomic absorption spectrometry. The phases quantification was carried out by the Rietveld method. Under favorable conditions, nickel and cobalt recoveries were higher than 80 (wt.%) while the iron recovery was only 5.5 (wt.%). Despite the higher nickel and cobalt extraction, it was verified after calculation of the metals distribution throughout the main mineral phases present in the solid leaching residue that hematite was responsible for 29.5 (wt.%) and 60.8 (wt.%) of nickel and cobalt losses in the solid leaching residue, respectively. The sulfation-roasting-leaching process efficiency is influenced by many variables, then, depending on the ore characteristics, furnace choice, and processing conditions. The possibility of reprocessing the hematite in the solid leaching residue to increase the recovery of valuable metals can be a key factor for the route viability.

© 2020 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

### 1. Introduction

Nickel laterite ore can be physically and chemically divided into two groups: saprolitic and limonitic. Saprolitic ores are

mainly composed of silicates and hydrous silicates, whereas limonitic ores are basically composed of oxides and hydroxides [1,2]. Nickel, in laterite ore, appears mainly in the crystalline lattice of iron oxides/hydroxides and silicates, replacing iron and magnesium, respectively [3]. Another valuable metal present in nickel laterite ores is the cobalt. In general, cobalt is associated with asbolane or as a substitute of iron in the crystalline lattice of goethite or some phyllosili-

\* Corresponding author.

E-mail: [pmedeirosribeiro@poli.ufrj.br](mailto:pmedeirosribeiro@poli.ufrj.br) (P.P. Ribeiro).

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.08.082>

2238-7854/© 2020 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).



## RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO DE MINÉRIO LATERÍTICO E CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE PROCESSO DA ROTA HÍBRIDA HIDRO- PIROMETALÚRGICA

RIBEIRO, P.P.M.<sup>1</sup>, SOUZA, L.C.M.<sup>1</sup>, SANTOS, I.D.<sup>2</sup>,  
NEUMANN, R.<sup>3</sup>, LEMOS, F.A.<sup>1</sup>, DUTRA, A.J.B.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de  
Materiais, Laboratório de Eletroquímica Aplicada. e-mail: rpp.19999@gmail.com.

<sup>2</sup> Instituto Tecnológico Vale (ITV).

<sup>3</sup> Centro de Tecnologia Mineral, (CETEM).

### RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi analisar a influência da temperatura de tratamento térmico e identificar os minerais carreadores de níquel e de cobalto contidos nos resíduos de processo de uma amostra de minério laterítico da região norte do Brasil submetido à rota hidro-pirometalúrgica. Para isso foram calculadas, por meio do método de Rietveld, as quantidades de cada fase nos resíduos e a distribuição de Ni, Co, Fe e Mg em cada uma das fases. A melhor recuperação de níquel obtida foi de 85,68% a 74°C, enquanto que a 780°C foi obtida uma recuperação de cobalto de 93,27%. Os principais carreadores de níquel e cobalto foram a clorita e a goethita.

**PALAVRAS-CHAVE:** laterita, níquel, cobalto, resíduo, método de Rietveld.

### ABSTRACT

The aim of the present work was to identify the nickel and cobalt carrier minerals contained in the residues of a nickel laterite ore sample, from the northern region of Brazil, submitted to the sulfation-roasting-leaching process. For this, the amounts of each phase in the residues and the distribution of Ni, Co, Fe and Mg in each phase was calculated by means of the Rietveld method. The best nickel recovery was 85.68% at 740°C, while at 780°C a cobalt recovery of 93.27% was achieved. The main nickel and cobalt carrier minerals were chlorite and goethite.

**KEYWORDS:** laterite, nickel, cobalt, residue, Rietveld method.

## Sulfation-Roasting-Leaching of Brazilian Nickel Laterite Ore

Ribeiro P. P. M.<sup>1</sup>, Souza L. C. M.<sup>1</sup>, Santos I. D.<sup>2</sup>, Radino-Rouse<sup>2</sup>, and Dutra A. J. B.<sup>1</sup>

1. Federal University of Rio de Janeiro, Brazil

2. Instituto Tecnológico Vale/Vale S.A, Brazil

**Abstract:** Exploitation of nickel from laterite ore resources has increased due to the depletion of high grade nickel sulfide ores. A hydro-pyrometallurgical route was applied in a sample of Brazilian laterite ore. The sample was pugged with sulfuric acid, subjected to a pre-roasting around 265°C, roasting around 690°C followed by water leaching. The operational parameters investigated were: leaching pH, acid amount; salt additions, particle size. Under favorable conditions nickel recoveries around 86% were achieved. These recoveries are strongly dependent on the particle size and sulfuric acid concentration due to the high amount of magnesia in the ore.

**Key words:** laterite ore, hydro-pyrometallurgical route, nickel

### 1. Introduction

Nickel can be obtained from sulfide or laterite ores. Sulfides reserves are the primary nickel resources, however, due to the decrease in nickel grade and the number of reserves, laterite ores have attracted attention [1].

Laterites are consisted by oxide, hydroxide and silicates minerals. Its main deposits are located in equatorial regions and were formed by the weathering of rocks such as olivene [1]. Nickel in laterite ore appears associated with many minerals as chlorite and goethite and there is no nickel mineral in laterite ores [2]. Table 1 shows the main minerals found in laterite ores.

Laterite composition changes according to the deep of the layer and the weather of the region. The laterite ore can be divided into three different types: limonitic, transition and saprolitic [4].

- Limonitic layer: this layer is constituted mainly of oxides, and hydroxides, principally goethite which can be represented by the following formula, FeOOH. Nickel and cobalt concentration in this layer is small and the iron concentration is high.
- Transition layer: It is a transition layer between the limonitic and the saprolitic one. This layer is dominated by smectites and nickel, cobalt, and magnesium content increases while iron content decreases [5].
- Saprolitic layer: It is the deeper layer found in laterite ores. It is dominated by silicates minerals and it is rich in magnesium. Nickel and cobalt content in this layer is also higher than in the other ones of laterite ores and it is characterized by heterogeneous composition.

The average chemical composition of some laterite ores can be seen in Table 2. It is possible to observe that the limonitic ores exhibit iron content equal to or higher than 29% while nickel content is found in the range from 0.12 to 1.5%. For the saprolitic laterite ores,

---

**Corresponding author:** Pedro Paulo Medeiros Ribeiro, Master of science; research areas/interests: extractive metallurgy. E-mail: rpp.19999@gmail.com.

## SULFATAÇÃO SELETIVA DE MINÉRIO DE NÍQUEL LATERÍTICO

RIBEIRO, P. P. M.<sup>1</sup>, SOUZA, L. C. M.<sup>2</sup> SANTOS, I. D.<sup>3</sup>, DUTRA, A. J. B.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro – [pmedeirosribeiro@poli.ufrj.br](mailto:pmedeirosribeiro@poli.ufrj.br)

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro - [larissa.chiesa@poli.ufrj.br](mailto:larissa.chiesa@poli.ufrj.br)

<sup>3</sup>Instituto de tecnologia Vale - [iranildes.santos@itv.org](mailto:iranildes.santos@itv.org)

<sup>4</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro - [adutra@metalmat.ufrj.br](mailto:adutra@metalmat.ufrj.br)

### RESUMO

Uma amostra de minério de níquel laterítico brasileiro foi processada por rota hidro-pirometalúrgica. O processo consistiu na adição de ácido sulfúrico, tratamento térmico entre 100 e 260 °C, pirólise em torno de 690 °C seguida de lixiviação com água. Os parâmetros operacionais estudados foram: pH inicial de lixiviação, quantidade de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> adicionado, adição de sais e tamanho de partícula. Sob condições favoráveis recuperações de níquel da ordem de 75% níquel foram obtidas para a fração abaixo de 75 µm. Esta recuperação é fortemente dependente da quantidade do ácido sulfúrico adicionado devido à grande quantidade de magnésia presente no minério.

**PALAVRAS-CHAVE:** minério laterítico, rota hidro-pirometalúrgica, recuperação, níquel.

### ABSTRACT

A sample of nickel laterite ore, from Brazil, was processed by a hydro-pyrometallurgical route. The ore was pugged with sulfuric acid, subjected to a thermal treatment around 260 °C, pyrolysis around 690 °C followed by water leaching. The operational parameters investigated were: leaching pH, acid amount; salt additions, particle size. Under favorable conditions nickel recoveries around 75% were achieved for particle size below 75 µm. These recoveries are strongly dependent on the sulfuric acid concentration due to the high amount of magnesia in the ore.

**KEYWORDS:** laterite ore; mineral, hydro-pyrometallurgical route, recovery, nickel.

### 1. INTRODUÇÃO

Lateritas são formadas por uma variedade enorme de óxidos, hidróxidos e silicatos. Seus principais depósitos estão localizados nas regiões equatoriais e foram formados por processos de intemperismo de rochas que são mais prováveis em regiões mais quentes e chuvosas. O níquel, no minério laterítico, pode aparecer como elemento substitucional ou adsorvido nas superfícies dos minerais existentes como a goethita e a clorita. Não há, na maioria dos casos, um mineral de níquel presente (Georgiou and Papangelakis 1998). A Tabela 1 apresenta os principais constituintes de um minério laterítico enquanto a A composição das lateritas varia de acordo com a profundidade e as características climáticas da região. As lateritas são separadas basicamente em três zonas distintas:(Gomes 2010; Oxley and Barcza 2013; Rubisov and Papangelakis 2000)