



SULFATAÇÃO SELETIVA DE MINÉRIO DE NÍQUEL LATERÍTICO

Pedro Paulo Medeiros Ribeiro

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra
Iranildes Daniel dos Santos

Rio de Janeiro
Setembro de 2016

SULFATAÇÃO SELETIVA DE MINÉRIO DE NÍQUEL LATERÍTICO

Pedro Paulo Medeiros Ribeiro

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


Examinada por:



Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D. Sc



Iranildes Daniel dos Santos, D. Sc



Prof. Marcelo Borges Mansur, D. Sc



Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 2016

Ribeiro, Pedro Paulo Medeiros

Sulfatação seletiva de minério de níquel laterítico/
Pedro Paulo Medeiros Ribeiro. – Rio de Janeiro:
UFRJ/COPPE, 2016.

XII, 73 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Iranildes Daniel dos Santos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 70-73.

1. Sulfatação de níquel. 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.

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

SULFATAÇÃO SELETIVA DE MINÉRIO DE NÍQUEL LATERÍTICO

Pedro Paulo Medeiros Ribeiro

Setembro/2016

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Iranildes Daniel dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Uma amostra de minério laterítico foi processada via rota híbrida hidro-pirometalúrgica. O processo consistiu na adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4), tratamento térmico, pirólise e lixiviação com água. Vários parâmetros operacionais foram estudados: quantidade de H_2SO_4 adicionado, umidade, adição de sais, tamanho de partícula, pH de lixiviação, razão sólido-líquido, temperatura de tratamento térmico, pirólise e lixiviação. Os resultados mostraram que a recuperação de níquel é fortemente dependente da quantidade do ácido sulfúrico adicionado devido à grande quantidade de magnésia presente no minério. Aproximadamente 85,9% de níquel e 77,8% de Co, contendo 4,9% de ferro no licor da lixivia, foram recuperados com apenas 50% de H_2SO_4 (m/m) após sulfatação com a adição de 40% de água (m/m), tratamento térmico a 264 °C por 60 minutos e pirólise entre 682 - 693 °C por 20 minutos, lixiviação com água na temperatura de 80 °C por 30 minutos e razão sólido-líquido de 1:40. A concentração de magnésio obtido na lixiviação foi sempre superior a 276 mgL^{-1} .

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SULPHATIZATION ROASTING OF NICKEL LATERITE ORE

Pedro Paulo Medeiros Ribeiro

September/2016

Advisors: Achilles Junqueira Bourdot Dutra
Iranildes Daniel dos Santos.

Department: Metallurgical and Materials Engineering

A sample of laterite ore was processed using a hydro-pyrometallurgical route. The ore was pugged with sulfuric acid (H_2SO_4), subjected to a thermal treatment (pre-roasting), roasting and water leaching. Various operating parameters were studied: the amount of acid added; moisture; salt addition, particle size; leach pH; solid/liquid ratio; thermal treatment, roasting and leaching time and temperature. The results showed that nickel extraction is strongly dependent on the sulfuric acid concentration due to the high amount of magnesia contained in the ore. Over 85,9% of nickel and 77,8% of cobalt, containing 4,9% of iron in solution were extracted with 50% of H_2SO_4 (wt) and 40% of water (wt) after pre-roasting at 264 °C for 60 mins, roasting between 682 – 693 °C for 20 mins, water leaching at 80 °C for 30 mins and at a solid/liquid ratio of 1:40. The magnesium content was always higher than 276 mgL^{-1} .

Sumário	
1. Introdução	1
1.1 Objetivo	1
1.2 Objetivos específicos	2
2. Revisão da literatura	3
2.1 Demanda, preço e produção de níquel	3
2.2 Geologia e mineralogia das lateritas	6
2.3 Rotas de processamento de minério laterítico	9
2.3.1 Rotas pirometalúrgicas	10
2.3.2 Rotas hidrometalúrgicas	12
2.3.3 Rotas híbridas: Processo Caron	15
2.3.4 Rotas híbridas: Sulfatação subestequiométrica	16
3. Materiais e métodos	33
3.1 Caracterização	33
3.2 Ensaio da rota de recuperação do níquel	33
4. Resultados e Discussões	37
4.1 Caracterização	37
4.2 Sulfatação, tratamento térmico, pirólise e lixiviação	44
5. Conclusões	68
6. Sugestões para trabalhos futuros	69
Referências	70

Figuras

Figura 1. Principais aplicações do níquel (INSG, 2016).	3
Figura 2. Produção mundial de níquel primário a partir de 1990 (INSG, 2016).....	4
Figura 3. Variação do preço de níquel de 1991 a 2016 (INSG, 2016).	4
Figura 4. Fontes (lateritas e sulfetos) e produção de níquel primário (OXLEY e BARCZA, 2013).	5
Figura 5. Distribuição mundial de níquel laterítico (DALVI, BACON e OSBORNE, 2004).	6
Figura 6. Perfil de depósito laterítico de níquel (OXLEY e BARCZA, 2013).	9
Figura 7. Principais etapas da rota pirometalúrgica para recuperação de níquel a partir de minério laterítico (NORGATE e JAHANSHAH, 2011).....	11
Figura 8. Principais etapas da rota hidrometalúrgica para recuperação de níquel a partir de minério laterítico.....	12
Figura 9. Fluxograma simplificado do processo Caron (NORGATE e JAHANSHAH, 2011).	16
Figura 10. Análise termogravimétrica para alguns sulfatos. (1) $Fe_2(SO_4)_3$; (2) $CuSO_4$; (3) $NiSO_4$; (4) $ZnSO_4$; (5) $CoSO_4$; e (6) $PbSO_4$ (ASKAR e KOLTA, 1975).	20
Figura 11. Análise térmica diferencial (DTA) para alguns sulfatos. (1) $Fe_2(SO_4)_3$; (2) $CuSO_4$; (3) $NiSO_4$; (4) $ZnSO_4$; (5) $CoSO_4$; e (6) $PbSO_4$ (ASKAR e KOLTA, 1975).....	20
Figura 12. Curvas termogravimétricas (TG) para sulfatos metálicos hidratados em atmosfera de nitrogênio puro com taxa de aquecimento de 2 °C/min (TAGAWA, 1984).	22
Figura 13. Relação entre concentração de íon metálico e pH para lixiviação entre 25 e 200 °C em meio aquoso (UMETSU, 1977).	23
Figura 14. Diagrama Eh - pH para o sistema Ni - H ₂ O (A) e para o sistema Fe-H ₂ O (B) a 80 °C elaborado no software HSC 8.2.	24
Figura 15. Influência da temperatura de tratamento térmico e da quantidade de H ₂ SO ₄ na recuperação de Ni de uma amostra de minério laterítico sulfatada. Condições: H ₂ SO ₄ : 40% (m/m), tratamento térmico: 250 °C, lixiviação em água, 30 min. e razão sólido-líquido de 1:5 (BASTURKCU e ACARKAN, 2016).....	27
Figura 16. Fluxograma simplificado do processo de sulfatação subestequiométrica da amostra.....	35
Figura 17. Distribuição de tamanho de partículas da amostra antes e após desaglomeração a úmido em função do passante acumulado.....	37
Figura 18. Micrografia obtida por MEV, com elétrons secundários, da amostra do minério laterítico como recebida, evidenciando a existência de partículas aglomeradas.	38

Figura 19. Micrografias da amostra de minério laterítico após desaglomeração com água antes (A) e após processamento de imagem (B - binarização) e (C - aplicação de filtros).....	38
Figura 20. Difratoograma de raios-X da amostra do minério laterítico após desaglomeração e secagem na estufa.....	39
Figura 21. Micrografia de MEV e espectros de EDS do minério laterítico de Onça Puma.	40
Figura 22. Curvas de análise térmica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) amostra de minério laterítico de níquel como recebida.	42
Figura 23. Curva de análise térmica (TGA) para hematita pura sulfatada com H ₂ SO ₄ em condições estequiométricas.	43
Figura 24. Curvas de análise térmica (TGA) para a amostra de minério laterítico de níquel sulfatada com 42 e 68% de ácido sulfúrico (m/m) e para a hematita (Fe ₂ O ₃) pura sulfatada estequiometricamente.	44
Figura 25. Curvas de análise térmica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) da amostra de minério laterítico de níquel após sulfatação com 68% (m/m) de ácido sulfúrico.	46
Figura 26. Curva calorimetria diferencial de varredura (DSC) para a amostra de minério laterítico de níquel antes e após a sulfatação com 68% (m/m) de H ₂ SO ₄	47
Figura 27. Variação da energia livre de Gibbs padrão de alguns sulfatos formados a partir da sulfatação dos principais minerais presentes na amostra em função da temperatura.	48
Figura 28. Difratoograma de raios-X da amostra de minério laterítico de níquel após sulfatação com 200% de ácido sulfúrico (m/m). Tratamento térmico: 100 °C, 1h. Pirólise: 620 °C, 1h.	49
Figura 29. Difratoogramas de raios-X da amostra de minério laterítico de níquel antes e após sulfatação com diferentes concentrações (m/m) de ácido sulfúrico concentrado. A) amostra original, B) amostra sulfatada com 200% H ₂ SO ₄ , C) amostra sulfatada a 68% H ₂ SO ₄ , D) amostra sulfatada com 34% H ₂ SO ₄ . Tratamento térmico: 100 °C/1h, pirólise: 620 °C/1h.....	50
Figura 30. Minério laterítico antes (A) e após sulfatação e pirólise (B). Condições: 68% de H ₂ SO ₄ (m/m), tratamento térmico a 100 °C por 60 min e pirólise a 620 °C por 60 min.....	50
Figura 31. Influência da sulfatação seguida de tratamento térmico e pirólise na lixiviação com água (pH = 7) do níquel, ferro e cobalto da amostra de minério laterítico de níquel. X: amostra, Y: amostra sulfatada a 68% (m/m) com H ₂ SO ₄ , Z: amostra	

sulfatada a 68% (m/m) com H ₂ SO ₄ e submetida a tratamento térmico (100 °C por 1h) seguida de pirólise (620 °C por 90 min).	51
Figura 32. Influência do pH inicial na lixiviação em água da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada subestequiometricamente. H ₂ O: 10% (m/m); H ₂ SO ₄ : 34% (m/m); tratamento térmico: 445 °C, 20 min; pirólise: 682 °C, 20 min, razão sólido-líquido: 1:40, temperatura de lixiviação: 25 °C.	52
Figura 33. Diagramas log C vs pH de Ni ²⁺ e Fe ³⁺ para hidróxidos (A) e diagrama Eh pH para o sistema Fe-H ₂ O a 80 °C em concentrações compatíveis com as do minério laterítico estudado (B).	52
Figura 34. Influência da temperatura de tratamento térmico na lixiviação do níquel (A) e do ferro (B) da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada subestequiometricamente e lixiviada em diferentes valores de pH. H ₂ SO ₄ : 34% (m/m), tempo de tratamento térmico: 20 min, pirólise: 682 °C, 20 min, lixiviação: 80 °C, 30 min, razão sólido-líquido: 1:40.	54
Figura 35. Influência da temperatura de pirólise na recuperação do Ni e do Fe para a amostra de minério laterítico de níquel sulfatada subestequiometricamente. H ₂ SO ₄ : 34% (m/m); H ₂ O: 10% (m/m); tratamento térmico: 20 min em 264 °C; lixiviação: 30 min, 80 °C, pH = 7 e razão sólido-líquido de 1:40.	55
Figura 36. Variação da energia livre padrão em função da temperatura para a reação SO ₃ = SO ₂ + 0,5O ₂	56
Figura 37. Variação da energia livre de Gibbs padrão em função da temperatura para as reações de decomposição dos sulfatos férrico (Fe ₂ (SO ₄) ₃), de alumínio (Al ₂ (SO ₄) ₃), de níquel (NiSO ₄), magnésio (MgSO ₄) e cobalto (CoSO ₄).	56
Figura 38. Influência da adição de água (m/m) durante a etapa de sulfatação na recuperação de níquel e ferro da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada subestequiometricamente. 34% de H ₂ SO ₄ : 34% (m/m); tratamento térmico: 20 min, 264 °C; pirólise: 693 °C, 20 min; lixiviação: 30 min, 80 °C, pH inicial: 7 com razão sólido-líquido 1:40.	57
Figura 39. Influência do tempo de tratamento térmico na recuperação do níquel e do ferro da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada subestequiometricamente. H ₂ SO ₄ : 34% (m/m); H ₂ O: 40% (m/m); tratamento térmico: 264 °C; pirólise: 693 °C, 20 min; lixiviação: 30 min, 80 °C, pH inicial: 7 com razão sólido-líquido de 1:40.	58
Figura 40. Influência da quantidade (m/m) de H ₂ SO ₄ durante a etapa de sulfatação na recuperação do níquel e ferro da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada. H ₂ O: 40% (m/m); tratamento térmico: 60 min, 264 °C; pirólise: 20 min, 693 °C, 20 min; lixiviação: 30 min, 80 °C, pH inicial: 7 com razão sólido-líquido de 1:40.	59

Figura 41. Recuperação do magnésio e do cobalto da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada com 50% e 68% de H ₂ SO ₄ (m/m). H ₂ O: 40% (m/m); tratamento térmico: 20 min, 264 °C; pirólise: 20 min, 693 °C; lixiviação: 30 min, 80 °C, pH inicial: 7 com razão sólido-líquido de 1:40.	60
Figura 42. Influência da quantidade de (m/m) de H ₂ SO ₄ adicionado na recuperação do níquel e do ferro para a amostra de minério laterítico de níquel como recebida e a amostra com tamanho de partículas abaixo de 53 µm sulfatada subestequiometricamente. H ₂ O: 40% (m/m); tratamento térmico: 60 min, 264 °C; pirólise: 20 min, 693 °C, 20 min. Lixiviação: 30 min, 80 °C, pH: 7 com razão sólido-líquido de 1:40.	61
Figura 43. Difratoograma de raios-X do resíduo da amostra de minério laterítico de níquel de minério laterítico sulfatada após lixiviação. Condições: 68% de H ₂ SO ₄ (m/m); 40% de H ₂ O m/m); tratamento térmico: 264 °C, 60 min; pirólise: 682 °C 20 min; lixiviação: 80 °C, 30 min., pH = 7 e com razão sólido-líquido de 1:40.	61
Figura 44. Micrografia obtida por MEV e respectivos espectros de EDS do resíduo da lixiviação da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada apresentada na Figura 43.	62
Figura 45. Influência da temperatura de lixiviação na recuperação e no teor do níquel e do ferro da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada. H ₂ O: 40% (m/m); H ₂ SO ₄ : 68% (m/m); tratamento térmico: 60 min., 264 °C; pirólise: 20 min, 682 °C, 20 min; lixiviação: 30 min, pH: 7 com razão sólido-líquido de 1:40.	63
Figura 46. Influência da temperatura de lixiviação na recuperação do cobalto e do magnésio para amostra de minério laterítico de níquel sulfatada. H ₂ O: 40 (m/m); H ₂ SO ₄ : 68%; tratamento térmico: 60 min, 264 °C; pirólise: 20 min, 682 °C, 20 min; lixiviação: 30 min, pH: 7 com razão sólido-líquido de 1:40.	63
Figura 47. Influência do volume de água de lixiviação na recuperação do níquel e do ferro da amostra de 1 g minério laterítico de níquel sulfatada. H ₂ O: 40% (m/m); H ₂ SO ₄ : 68% (m/m); tratamento térmico: 60 min, 264 °C; pirólise: 20 min, 682 °C, 20 min; lixiviação: 30 min, 80 °C, pH: 7.	64
Figura 48. Influência do tempo de pirólise na recuperação do níquel, do ferro, do cobalto e do magnésio da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada. H ₂ O: 40% (m/m); H ₂ SO ₄ : 68% (m/m); tratamento térmico: 60 min, 264 °C; temperatura de pirólise: 682 °C; lixiviação: 30 min; 80 °C; pH: 7 e com razão sólido-líquido de 1:40.....	65
Figura 49. Variação da energia livre de Gibbs padrão em função da temperatura para Na ₂ SO ₄ + SO ₃ → Na ₂ S ₂ O ₇	66

Tabelas

Tabela 1. Óxidos e minerais de interesse encontrados em minério laterítico (SENANAYAKE <i>et al.</i> , 2011).....	7
Tabela 2. Regiões, principais metais presentes e rotas de processamento para alguns minérios lateríticos.....	10
Tabela 3. Vantagens e desvantagens do processo HPAL em relação ao AL.	14
Tabela 4. Variação de entalpia e entropia da decomposição de alguns sulfatos (TAGAWA, 1984).....	19
Tabela 5. Temperatura de início de decomposição de alguns sulfatos metálicos (ASKAR e KOLTA, 1975).....	21
Tabela 6. Temperatura inicial de decomposição de sulfatos metálicos com taxa de aquecimento de 2 e 5 °C/min em ar e nitrogênio puro (TAGAWA, 1984).....	22
Tabela 7. Processo híbrido de sulfatação de amostra de minério laterítico por meio do uso de sais de sulfatos e cloretos. Condições: H ₂ SO ₄ : 25% (m/m); tamanho de partícula (-106 m); tratamento térmico: 450 °C, 15 min.; pirólise: 700 °C, 15 min; lixiviação em água e em temperatura ambiente (SWAMY, KAR e MOHANTY, 2000).	31
Tabela 8. Principais etapas, análises, variáveis investigadas e constituintes da amostra do minério laterítico processada via rota híbrida neste trabalho.....	36
Tabela 9. Caracterização química da amostra para diferentes faixas de tamanho de partícula (% massa).....	41
Tabela 10. Perda de massa de uma amostra de minério laterítico para os intervalos de temperatura entre 230 - 300 ° e 512 - 810 °C.	42
Tabela 11. Perda de massa em função da temperatura para uma amostra de hematita (99,995% de pureza) sulfatada estequiometricamente. A perda teórica se refere às reações $Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ (entre 50 e 92 °C) e $Fe_2(SO_4)_3 + H_2O = 2Fe(OH)SO_4 + SO_3$	43
Tabela 12. Influência da lixiviação em dois estágios na recuperação do níquel e do ferro da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada. H ₂ O: 40% (m/m); tratamento térmico: 60 min, 264 °C; pirólise: 20 min, 682 °C, 20 min, Lixiviação: 30 min, pH: 7 com razão sólido-líquido de 1:40 e temperatura de 80 °C.	64
Tabela 13. Influência da adição de Na ₂ SO ₄ na recuperação do ferro e do níquel da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada. H ₂ SO ₄ : 40% (m/m); H ₂ O: 40% (m/m); tratamento térmico: 20 min., 264 °C; pirólise em 682 °C, 20 min. Lixiviação: 30 min, 80 °C; pH: 7 e com razão sólido-líquido de 1:40.	66
Tabela 14. Teor e recuperação do ferro e do níquel da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada com 50% de H ₂ SO ₄ (m/m), para a fração com dp < 75 µm com e sem	

adição de Na_2SO_4 . H_2O : 40% (m/m); tratamento térmico: 20 min., 264 °C; pirólise em 682 °C, 20 min. Lixiviação: 30 min., 80 °C; pH: 7 e com razão sólido-líquido de 1:40. 66

Tabela 15. Teor e recuperação de metais presentes em uma amostra de 20 g de minério laterítico após sulfatação, tratamento térmico, pirólise e lixiviação. Condições: H_2SO_4 : 50% (m/m); H_2O : 40% (m/m); tratamento térmico: 60 min., 264 °C; pirólise em 682 °C, 20 min. Lixiviação: 30 min, 80 °C; pH: 7 e com razão sólido-líquido de 1:40..67

1. Introdução

O minério laterítico é dividido física e quimicamente em dois grupos distintos: o saprolítico, que é formado por silicatos e hidro silicatos e o limonítico, que é formado por óxidos e hidróxidos. O níquel no minério laterítico, em geral, está presente na rede cristalina dos óxidos de ferro e dos silicatos, substituindo o ferro e o magnésio, respectivamente (JIANG *et al.*, 2013). Outro metal de grande valor econômico que aparece neste minério é o cobalto. Em geral, o cobalto está associado à asbolana (MnO_2) ou como substituto do ferro na rede cristalina da goethita. Os depósitos de minério laterítico representam em torno de 72% de toda a reserva de níquel existente (OXLEY, BARCZA, 2013), desta forma, a expansão da produção deste metal depende fundamentalmente da exploração destes depósitos. Contudo, o grande problema é a complexidade mineralógica do minério laterítico, que requer alto custo de investimento e operacional para controle da extração de níquel e eliminação de impurezas tais como ferro, magnésio, alumínio e outros.

Existem diversos processos para a extração de níquel de minério laterítico: os processos hidrometalúrgicos, que incluem a lixiviação ácida sobre alta pressão (HPAL – high pressure acid leaching), lixiviação atmosférica (AL – atmospheric leaching), lixiviação em pilhas (heap leaching), e as rotas pirometalúrgicas. Estes processos apresentam diversas desvantagens: o HPAL possui elevado custo operacional (OPEX – Operational Expenditures) e investimento inicial (CAPEX – Capital Expenditures), o AL apresenta alto consumo de reagentes e a lixiviação em pilhas requer longo tempo (meses) para a extração do níquel (BÜYÜKAKINCI e TOPKAYA, 2009, NORGATE e JAHANSHAH, 2011). Já as rotas pirometalúrgicas apresentam como principais desvantagens, o elevado consumo energético e a baixa recuperação de cobalto.

O desenvolvimento de uma rota híbrida (piro e hidrometalúrgica) visando a reduzir o consumo de ácido sulfúrico, principal responsável pelo elevado custo de processamento do minério laterítico, pode ser uma alternativa economicamente viável.

1.1 Objetivo

Investigar a eficiência do processo híbrido, piro e hidrometalúrgico, para extração de níquel de minério laterítico (ROM – run of mine) com foco na sulfatação seletiva subestequiométrica visando ao baixo consumo de ácido sulfúrico.

1.2 Objetivos específicos

- Avaliar a termodinâmica das principais reações envolvidas no processo, incluindo os principais componentes do minério;
- Investigar as reações de sulfatação com ácido sulfúrico (98%) para o óxido de ferro III, caracterizando os produtos da reação;
- Investigar a influência do tratamento térmico (50 a 450 °C) nos produtos obtidos após a sulfatação com H₂SO₄ das amostras de óxido de ferro III e do minério laterítico.
- Investigar a decomposição térmica de alguns sulfatos puros (pirólise) e comparar com a amostra do minério após sulfatação, tratamento térmico e pirólise.
- Analisar a influência do tamanho de partícula, do pH, da temperatura e do volume de água na etapa de lixiviação da amostra.
- Caracterizar os produtos e os resíduos.

2. Revisão da literatura

O níquel é um metal brilhante de cor cinzenta que vem sendo utilizado pela humanidade há muitos séculos. Antes mesmo de 350 A.C. já era utilizado na Síria. Mas foi a partir do século XVIII que sua importância cresceu. Descobriu-se que o níquel apresenta excelente resistência à corrosão, maleabilidade, ductilidade e propriedades ferromagnéticas. A partir de então, passou a ser utilizado na produção de aços inoxidáveis (cerca de 68% de todo o níquel produzido), de superligas de níquel, ligas inconel e monel, cunhagem de moedas, metalização, baterias entre outros (Figura 1).

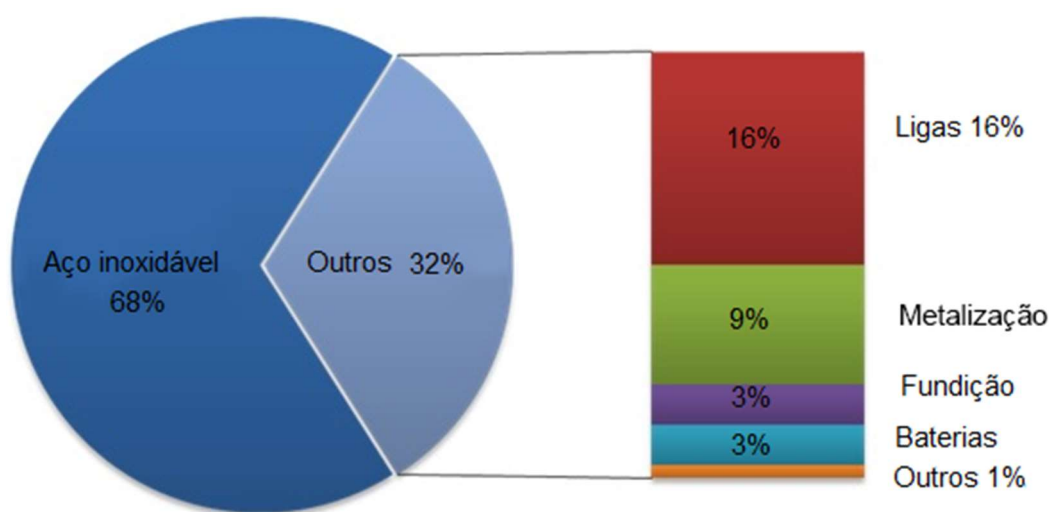


Figura 1. Principais aplicações do níquel (INSG, 2016).

2.1 Demanda, preço e produção de níquel

A produção de níquel, que em 1900 era de 10 mil toneladas por ano, hoje, ultrapassa a marca de 1,6 milhões de toneladas, com crescimento anual estimado em 3,1% (INSG, 2016). A Figura 2 ilustra a produção de níquel desde 1990 até 2014. O continente que apresenta maior demanda por níquel é a Ásia (71%), sendo a China responsável pelo consumo de mais de 52% de todo o níquel primário produzido no mundo (INSG, 2016, NORGATE e JAHANSHAH, 2011).

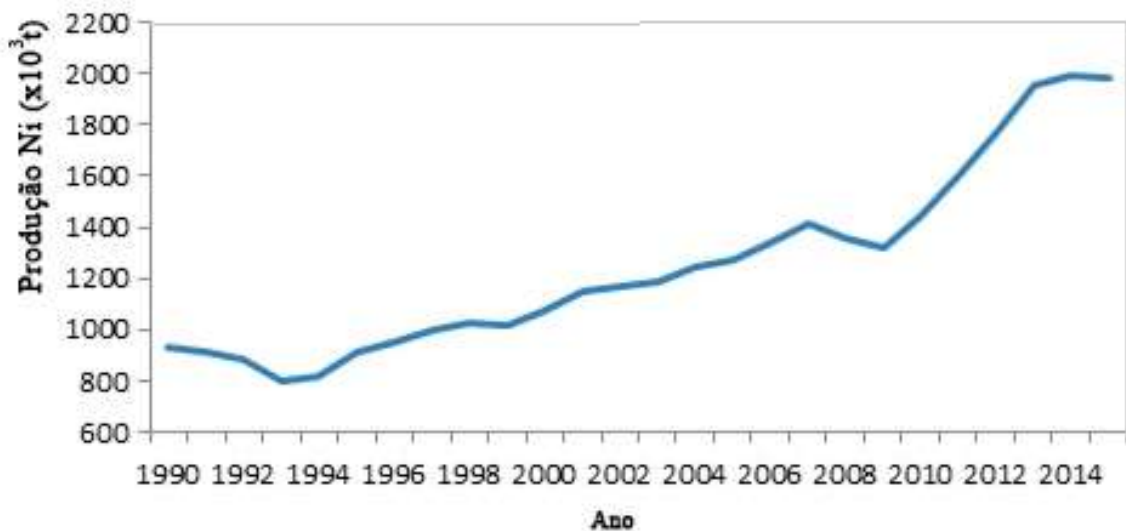


Figura 2. Produção mundial de níquel primário a partir de 1990 (INSG, 2016).

O preço do níquel no mercado mundial tem variado bastante neste mesmo período (Figura 3). Estas oscilações se devem, principalmente e, ao desenvolvimento de processos mais baratos, a questões econômicas e políticas. A marca alcançada de 55000 US\$/tonelada em 2007 se deve ao crescimento recorde da China (11,4%) neste mesmo ano. A crise de 2008, porém, reduziu a demanda e consequentemente o preço da tonelada do níquel no mercado. Por este motivo a indústria chinesa desenvolveu o processo NIP (Nickel Pig Iron) que reduziu os custos de processamento do níquel. Em 2016 o preço do níquel tem variado entre 8500 – 10000 US\$/tonelada (LME, 2016).



Figura 3. Variação do preço de níquel de 1991 a 2016 (INSG, 2016).

As principais fontes para a obtenção de níquel são a partir de sulfetos e lateritas. Embora as lateritas representem quase três quartos de toda a reserva de níquel, mais de 50% de todo o níquel primário produzido provem dos sulfetos,

conforme indicado na Figura 4. O níquel em minérios sulfetados é encontrado predominantemente no Canadá e norte da Sibéria (CRUNDWELL *et al.*, 2011). Contudo, devido ao declínio das reservas de minério sulfetados, a busca por rotas hidrometalúrgicas economicamente viáveis para extração de níquel a partir de minérios lateríticos tem crescido significativamente (OXLEY e BARCZA, 2013). De acordo com GLENCORE (2013), em 2013 o aumento da produção de níquel primário a partir de minério laterítico foi praticamente três vezes maior do que a partir de minérios sulfetados. Dessa forma, a extração de níquel a partir de minérios lateríticos se torna fundamental para o futuro da produção de níquel.

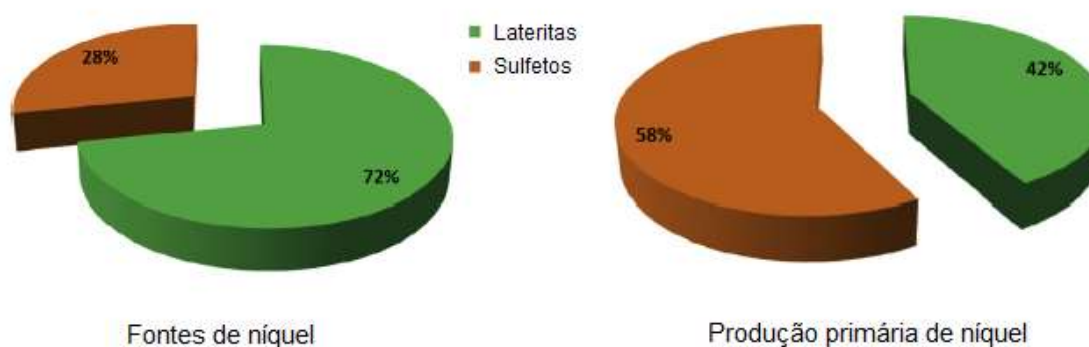


Figura 4. Fontes (lateritas e sulfetos) e produção de níquel primário (OXLEY e BARCZA, 2013).

A distribuição das reservas de níquel laterítico pelo mundo pode ser observada na Figura 5. Nova Caledônia e Austrália representam juntas, 41% de toda a reserva mundial de níquel laterítico. No Brasil, as principais reservas se encontram nos estados de Goiás, São Paulo, Pará, Piauí e Minas Gerais. Juntas essas regiões possuem uma reserva estimada de 10 milhões de toneladas, sendo mais de 80% localizadas nas regiões de Goiás e Pará. As regiões com maior produção de minério são as de Goiás e Minas Gerais, sendo a primeira responsável por mais de 85% da produção nacional. Os principais produtos são: mate para exportação, liga Fe-Ni e carbonato de níquel (PORTAL DO NÍQUEL, 2015).

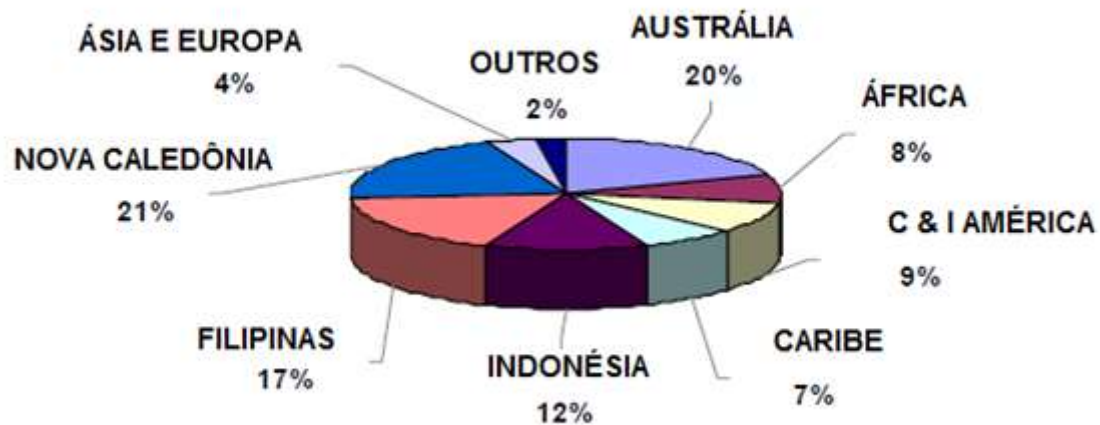


Figura 5. Distribuição mundial de níquel laterítico (DALVI, BACON e OSBORNE, 2004).

2.2 Geologia e mineralogia das lateritas

O minério laterítico (Lateritas) é formado por uma grande variedade de óxidos, hidróxidos e silicatos de ferro e magnésio. Seus principais depósitos estão localizados nas regiões equatoriais e foram formados por processos de intemperismo sendo encontradas, principalmente, em regiões quentes e chuvosas. O níquel, no minério laterítico, pode estar presente como elemento substitucional ou como inclusão na rede cristalina dos minerais, tais como goethita e clorita. A Tabela 1 apresenta os principais constituintes de minério laterítico (GEORGIU e PAPANGELAKIS, 1998).

Tabela 1. Óxidos e minerais de interesse encontrados em minério laterítico (SENANAYAKE *et al.*, 2011).

Óxidos metálicos singulares de múltipla valência	NiO, NiOOH CoO, CoOOH, Co(OH) ₃ , Co ₃ O ₄ .CoO ₂ FeO, FeOOH, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ MnO, MnOOH, Mn ₃ O ₄ , MnO ₂
Mistura de óxidos ou óxido-hidróxido	MFeOOH, (M = Ni, Co) MO.Fe ₂ O ₃ (ferritas) (M = Mg, Mn, Zn, Fe, Ni, Co, Cu) MO.Mn ₂ O ₃ (M = Mg, Mn, Zn, Fe, Ni, Co, Cu) MO.Al ₂ O ₃ (aluminatos) (M = Mg, Mn, Zn, Fe, Ni, Co, Cu) MO ₂ .SiO ₂ (silicatos)
Minerais típicos	Goethita: α - FeOOH Hematita: α - Fe ₂ O ₃ Maghemita: γ - Fe ₃ O ₄ Cromita: FeCr ₂ O ₄ Limonita: (Fe, Ni)O(OH).nH ₂ O Garnierita: (Ni, Mg)SiO ₃ .nH ₂ O Saprolita: (Mg, Ni) ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ Serpentina: (Mg, Al, Fe, Mn, Ni) ₂₋₃ (Si, Al, Fe) ₂ O ₅ (OH) ₄ Smectita: Mg _{0,2} (Fe _{1,2} Mg _{0,5} Ni _{0,1} Al _{0,3})(Si _{3,8} Al _{0,2})O ₁₀ (OH) _{2,2} H ₂ O Asbolana: (Co, Ni) _{1-y} (MnO ₂) _{2-x} (OH) _{2-2y+2x} nH ₂ O Lithiophorita: (Al, Li)MnO ₂ (OH) ₂ Ringwoodita: (Mg, Fe) ₂ SiO ₄ Nontronita: Na _{0,3} Fe ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ . 4H ₂ O Lizardita: (Mg, Al) ₃ ((Si, Fe) ₂ O ₅ (OH) ₄ Phlogopita: KMg ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ Caulinita: Al ₄ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈ Clorita: (Mg, Fe, Al, Ni) ₅₋₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ Clinocloro: (Mg _{10,6} Al)Fe _{0,4} (Si _{6,7} Al _{1,3})O ₂₀ (OH) ₁₆

A composição do minério laterítico varia de acordo com a profundidade e as características climáticas. As lateritas são separadas basicamente em três zonas distintas: zona limonítica, zona intermediária e zona saprolítica (GOMES, 2010, OXLEY e BARCZA, 2013, RUBISOV, KROWINKEL e PAPANGELAKIS, 2000). Essas zonas consistem basicamente de misturas heterogêneas de óxidos de ferro hidratado e silicatos hidratados de magnésio que são formados durante o intemperismo de rochas tais como peridotito ou serpentinito.

As águas superficiais se acidificam pela dissolução de dióxido de carbono e ácidos orgânicos produzidos pela decomposição da matéria orgânica. Esta água acidulada lixivia os peridotitos níquelíferos gradualmente. A solução formada, contendo níquel, ferro, magnésio, sílica entre outros, percola o leito do material poroso no sentido descendente. O Fe²⁺ é rapidamente oxidado para Fe³⁺, devido à presença de

agentes oxidantes como o oxigênio. Como a solubilidade do Fe^{3+} em meio aquoso é baixa, o mesmo precipita na forma de hidróxido, a goethita, próximo da superfície. O níquel e o cobalto também precipitam na forma de solução sólida, na goethita, sendo a concentração de cobalto precipitado maior do que a do níquel (GOMES, 2010). Esta zona é conhecida como zona limonítica, como mostrado na Figura 6. A composição química e mineralógica desta zona é parcialmente uniforme, sendo é caracterizada por possuir baixo teor de níquel e elevado teor de ferro (OXLEY e BARCZA, 2013).

O magnésio, juntamente com a sílica e o níquel dissolvido, são arrastados através das camadas de rochas e devido às reações entre a solução aquosa e as rochas, o pH da solução aumenta, o que causa a precipitação de silicatos hidratados de magnésio e níquel, dando origem a zona saprolítica, que é formada por minerais garnieríticos como talco e serpentina. Esta zona possui uma maior concentração de níquel, pois o mesmo tende a precipitar preferencialmente junto ao magnésio, e baixo teor de ferro como mostrado na Figura 6. Entre estas duas camadas, existe uma camada de transição conhecida como zona intermediária, também ilustrada na Figura 6 (GOMES, 2010, OXLEY e BARCZA, 2013).

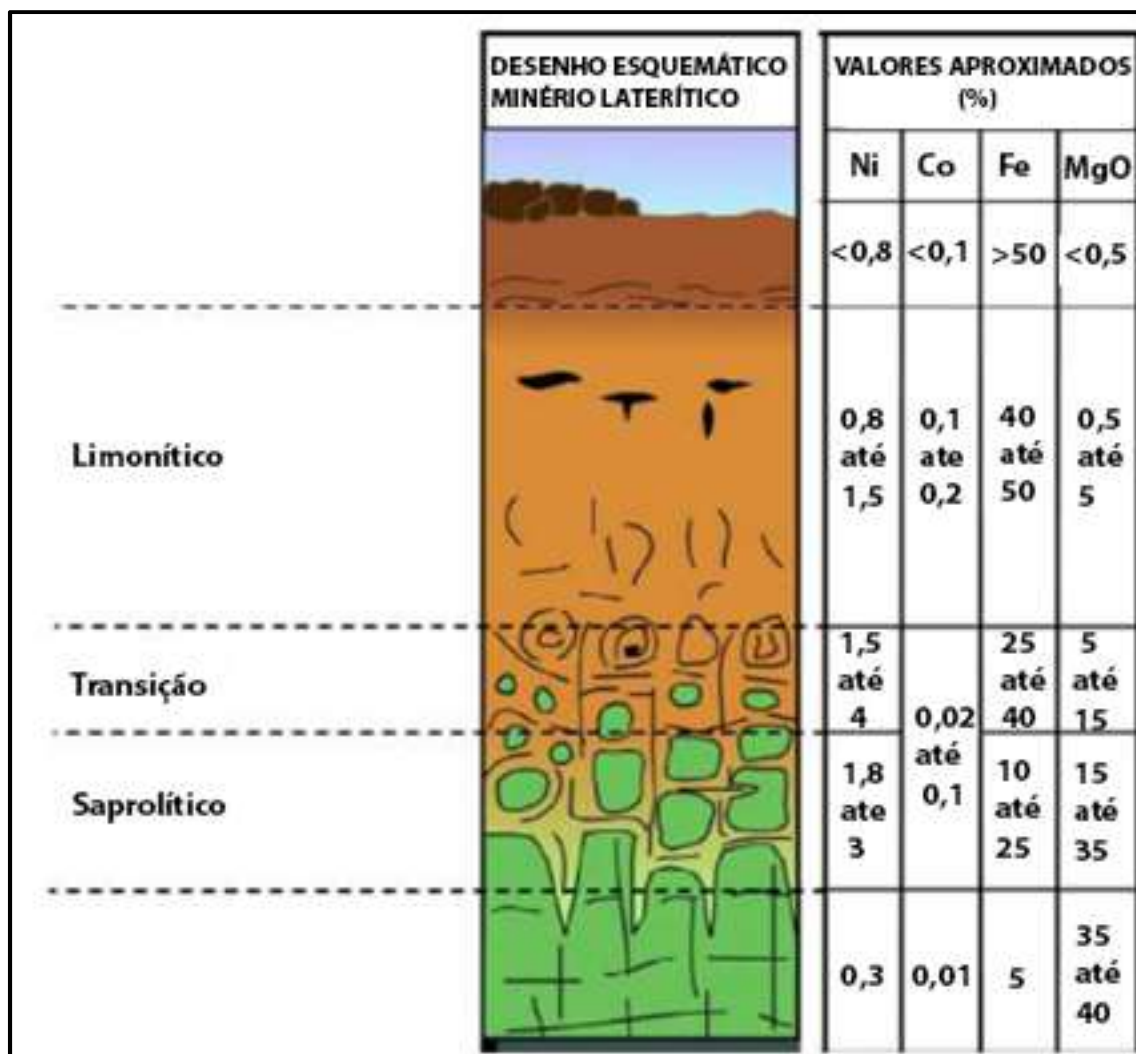


Figura 6. Perfil de depósito laterítico de níquel (OXLEY e BARCZA, 2013).

2.3 Rotas de processamento de minério laterítico

Rotas pirometalúrgicas, hidrometalúrgicas e híbridas são utilizadas comercialmente para o processamento de minério laterítico. A escolha entre estas depende das características físico e químicas do minério, além do custo de investimento e operacional para processamento do minério. A Tabela 2 exibe o local, os teores dos principais metais e a rota utilizada para processamento de alguns minérios lateríticos de níquel. Pode ser observado que a rota híbrida é usada em minérios lateríticos com menor teor de níquel.

Tabela 2. Regiões, principais metais presentes e rotas de processamento para alguns minérios lateríticos.

	Sukinda, Índia ^a	Cerro M., Colômbia ^b	Austrália ^c	Gördes, Turquia ^d
Processamento/metal	Híbrido	Pirometalúrgico	HPAL	AL
Ni	0,88	2,2	1,70	1,28
Fe	41,25	15,2	25,70	28,70
Co	0,20	0,08	0,20	0,08
Mg	2,10	-	0,80	4,15
Al	5,08	-	2,00	2,21
Si	3,98	-	15,90	20,95
Mn	1,75	-	0,80	0,26
Cr	3,74	-	1,20	0,68

SWAMY *et al* (2003)^a.

WARNER *et al* (2006)^b.

JOHNSON *et al* (2005)^c.

BÜYÜKAKINCI e TOPKAYA (2009)^d.

2.3.1 Rotas pirometalúrgicas

A rota pirometalúrgica consiste basicamente no processamento do minério em duas etapas: pré-redução e pirólise. A pré-redução ocorre entre 850 e 1000 °C, em forno rotativo na presença de um agente redutor, em geral, carvão. Nesta etapa, além da secagem do minério, ocorre redução de parte do Fe³⁺ para Fe²⁺ e do Ni²⁺ para Ni metálico. A fusão completa é feita em forno elétrico a arco (FEA) na presença de carbono na faixa de 1500 e 1600 °C. O produto fundido é formado pela escória (rica em sílica e magnésio) e liga ferro-níquel (Fe-Ni).

A liga Fe-Ni formada é fundida na temperatura em torno de 1500 °C, exigindo que os fornos operem pelo menos 50 °C acima desta temperatura para assegurar a completa fusão de toda a amostra. Entretanto, superaquecimento acima de 100 °C pode causar danos ao refratário do forno, tornando necessário o uso de dissipadores de calor a base de cobre nas paredes dos fornos (GOMES, 2010).

Uma alternativa para resolver o problema consiste na adição de enxofre, geralmente, na forma de pirita (FeS₂). Essa alternativa permite que se opere o forno na faixa de temperatura entre 1350 a 1400 °C. O produto obtido, entretanto, não será a liga Fe-Ni e sim um mate. O mate produzido contém uma concentração menor de níquel (cerca de 10% menos), exigindo uma etapa adicional de conversão para remover parte do ferro para a escória. Esta remoção é realizada mediante aquecimento do mate na presença de SiO₂, levando à decomposição do FeS e

produzindo o FeO, que reage com o SiO₂ para formar FeSiO₃ como escória. Esta escória é removida facilmente (FERREIRA, MESQUIA e LIMA, 2008, NORGATE e JAHANSHAH, 2011, OXLEY e BARCZA, 2013).

Para que o minério laterítico seja processado por rota pirometalúrgica é recomendável que a razão ferro/níquel esteja entre 5 e 6, a relação SiO₂/MgO deve ser menor que 1,8 e o teor de níquel superior a 1,5%. Com esta especificação, evita-se o problema de superaquecimento durante a fusão, assim como a corrosão do revestimento do forno (GOMES, 2010) e garante boa recuperação do níquel. As duas grandes desvantagens desta técnica são o elevado consumo energético e a baixa recuperação do cobalto (~50%). Pode ser acrescentado ainda, problemas tais como a emissão de SO₂ e o elevado consumo de agente redutor (GOMES, 2010, OXLEY e BARCZA, 2013, THUBAKGALE, MBAYA e KABONGO, 2012).

Na rota pirometalúrgica a recuperação do níquel fica entre 80 e 95%. A Figura 7 apresenta as principais etapas da rota pirometalúrgica (NORGATE e JAHANSHAH, 2011, OXLEY e BARCZA, 2013).

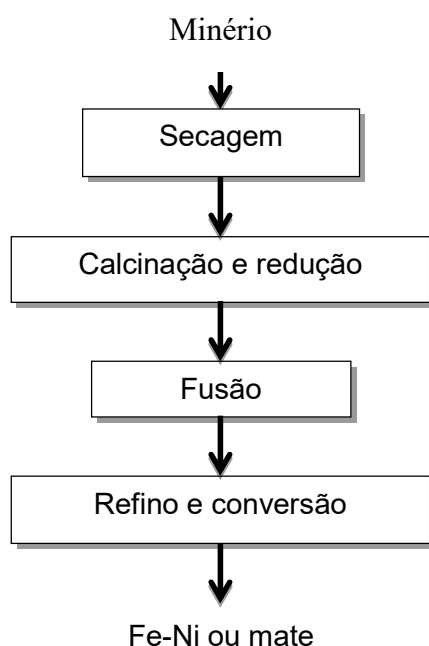


Figura 7. Principais etapas da rota pirometalúrgica para recuperação de níquel a partir de minério laterítico (NORGATE e JAHANSHAH, 2011).

Outro processo pirometalúrgico que vem sendo aplicado é o processo NPI (Nickel Pig Iron). Este processo foi desenvolvido na China e trata-se de uma alternativa barata para a produção de níquel puro para aços inoxidáveis. A produção do NIP ocorre por meio do uso de minério laterítico com baixo teor de níquel. Neste processo, o minério, misturado com coque, cascalhos e areia, é aquecido em forno

elétrico a arco ou alto forno. As impurezas são removidas por fusão e sinterização. O produto, NPI, contém entre 4 a 13% de níquel (HUANG, 2016).

2.3.2 Rotas hidrometalúrgicas

A dissolução do níquel e cobalto do minério laterítico ocorre através da lixiviação ácida. Embora outros ácidos possam ser utilizados, o mais empregado é o ácido sulfúrico. As principais rotas hidrometalúrgicas para recuperação de níquel do minério laterítico são: lixiviação ácida sob alta pressão (HPAL – high pressure acid leaching), lixiviação ácida sob pressão atmosférica (AL – atmospheric leaching), lixiviação ácida sob pressão melhorada (EPAL – enhanced pressure acid leaching), lixiviação em pilhas (heap leaching) e lixiviação em estágios (OXLEY e BARCZA, 2013). As principais etapas dos processos hidrometalúrgicos podem ser observadas na Figura 8.

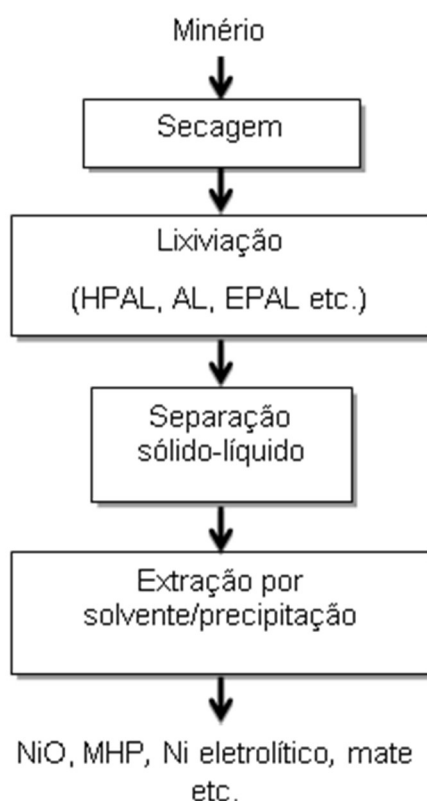


Figura 8. Principais etapas da rota hidrometalúrgica para recuperação de níquel a partir de minério laterítico.

O processo HPAL é utilizado preferencialmente para minério laterítico cujos teores de Mg e Al não excedam 4%, para que não haja consumo excessivo de ácido. Neste processo, a lixiviação, em geral, ocorre em autoclaves revestidas de titânio e a temperatura empregada varia entre 230 e 270 °C, com pressão em torno de 4,1 MPa. O consumo de ácido fica entre 310 – 420 kg/t, com a percentagem de água em torno de 30% (m/m) e o tempo de lixiviação situa-se entre 60 e 90 min. Pode-se usar ainda aditivos como Na₂SO₄, K₂SO₄, com concentração entre 5 e 15%, cuja função é aumentar a velocidade de extração de níquel e cobalto, pois agem como catalisadores das reações envolvidas na lixiviação. Após a lixiviação, a temperatura é reduzida para 100 °C e, em seguida, é feita a separação sólido-líquido. O passo seguinte consiste na recuperação de níquel e de cobalto do licor. Esta recuperação pode ser feita por diferentes técnicas, tais como: extração por solventes, eletrólise e por precipitação. A escolha do método mais vantajoso depende do tipo de minério processado, da composição química do licor e da viabilidade econômica. Quanto à recuperação de níquel e de cobalto, esta pode chegar a 95 e 90%, respectivamente (BÜYÜKAKINCI e TOPKAYA, 2009, GEORGIU e PAPANGELAKIS, 1998, NORGATE e JAHANSHAH, 2011, RUBISOV e PAPANGELAKIS, 2000).

JOHNSON, CASHMORE e HOCKRIDGE (2005) utilizaram o processo HPAL para extrair níquel de uma amostra de minério laterítico da Austrália Ocidental. Após a lixiviação da amostra na temperatura de 250 °C com 420 kg/t de H₂SO₄, conseguiram recuperar 92% do níquel presente na amostra.

Outro processo bastante utilizado é a lixiviação ácida sob pressão atmosférica (AL). Este processo é realizado em reservatórios abertos com ou sem agitação, na faixa de temperatura entre 70 e 95 °C, com um tempo de lixiviação entre 2 e 24 h. O consumo de ácido varia de 600 a 1300 kg/t e a recuperação de níquel e cobalto pode chegar a 95 e 90%, respectivamente (BÜYÜKAKINCI e TOPKAYA, 2009, LUO *et al.*, 2010, MCDONALD e WHITTINGTON, 2008b). A Tabela 3 apresenta as vantagens e desvantagens do processo HPAL em relação ao AL.

Tabela 3. Vantagens e desvantagens do processo HPAL em relação ao AL.

Vantagens	Desvantagens
Maior seletividade	Maior CAPEX e OPEX
Menor tempo de lixiviação	Maior tempo de construção
Uso de minério como recebido	Elevado tempo para atingir a produção máxima (Ramp up)
Não emite SO _x	Atmosfera oxidante
Maior recuperação de Ni e Co	Equipamentos caros
Não forma jarosita no rejeito	Instalação e manutenção
Menor volume de rejeitos	Treinamento
Menor consumo de H ₂ SO ₄	Não recomendada para minério saprolítico
	Reciclo da água mais complicado

*OPEX (Operational Expenditure): Custo operacional

*CAPEX (Capital Expenditure): Investimento inicial

Na lixiviação EPAL ocorre a separação da fração de minério limonítico do saprolítico. A fração limonítica é lixiviada diretamente com ácido sulfúrico em pressão elevada e o ácido residual desta lixiviação é utilizado para lixiviar a fração saprolítica do minério. Com isso, o consumo de ácido é reduzido. O sucesso desta técnica depende da razão de minério limonítico/saprolítico. Este processo tem sido utilizado pela companhia BHP-Billiton na Austrália (NORGATE e JAHANSHAH, 2011).

Outra técnica hidrometalúrgica empregada para a extração de níquel de minério laterítico é a lixiviação em pilhas (heap leaching). Este tipo de lixiviação requer aspersão com ácido, boa permeabilidade e longo tempo (meses) em temperatura ambiente. O licor produzido neste processo possui menor teor de níquel e maior teor de ferro. O consumo de ácido fica entre 263 e 540 kg/t e a recuperação do níquel pode chegar a 85% (SENANAYAKE *et al.*, 2011).

Muitas vezes a utilização de mais de uma técnica hidrometalúrgica se torna necessária para aumentar a recuperação de níquel, cobalto e reduzir o consumo de ácido. Minérios com elevado teor de magnésio, por exemplo, podem ser utilizados para neutralizar o ácido residual da HPAL, ou ainda, o ácido pode ser utilizado para efetuar a lixiviação prévia do MgO antes da extração do níquel no processo HPAL. Um

dos exemplos mais conhecidos de lixiviação em dois estágios é o processo EMAX-COFREMMI patenteado em 1978 e que serviu de base para o aperfeiçoamento do processo de lixiviação melhorada (EPAL) desenvolvido pela BHP-Billiton (MCDONALD e WHITTINGTON, 2008).

2.3.3 Rotas híbridas: Processo Caron

A busca por rotas de processamento de minério laterítico que sejam economicamente mais atraentes tem se intensificado à medida que a demanda por níquel aumenta e as reservas de minério sulfetado diminuem. As rotas híbridas são interessantes para se extrair níquel e cobalto, pois podem reduzir os custos com ácido e energia.

Um dos processos mais antigos aplicados industrialmente é o processo Caron, cujas principais etapas são apresentadas na Figura 9. Este processo foi desenvolvido por volta de 1920 e consiste na redução de níquel e cobalto para suas formas metálicas, por meio de aquecimento do minério em torno de 700 °C em ambiente redutor. Em seguida, o produto calcinado é resfriado indiretamente até 200 °C utilizando água para evitar a reoxidação de níquel e de cobalto. Uma solução amoniacal é adicionada e faz a lixiviação seletiva dos metais. A fervura retira a amônia e precipita o carbonato básico de níquel (NiCO_3) que, com calcinação em torno de 1200 °C, produz o óxido de níquel. Este, por sua vez, é convertido em níquel em fornos de redução com 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 na matriz de silicatos, sendo mais difíceis de serem reduzidos (NORGATE e JAHANSHAH, 2011).

Os maiores problemas do processo Caron são o custo de capital, a necessidade de operação em larga escala, quantidade de equipamentos e acesso a fontes de energia.

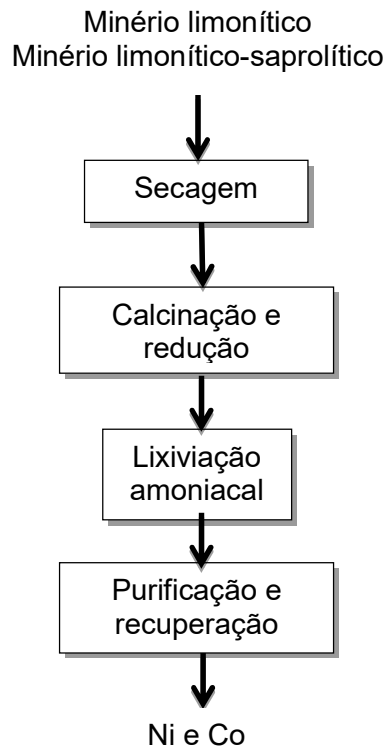


Figura 9. Fluxograma simplificado do processo Caron (NORGATE e JAHANSHAH, 2011).

2.3.4 Rotas híbridas: Sulfatação subestequiométrica

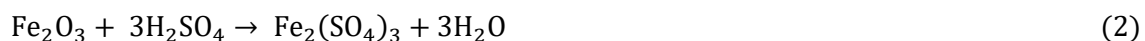
Em geral, as minas costumam ser distantes dos grandes centros. Por esse motivo, surgiu o interesse em novas formas de extrair níquel e cobalto de minérios lateríticos visando reduzir os custos operacionais. Uma dessas formas consiste em um processo híbrido dividido nas seguintes etapas (BASTURKCU e ACARKAN, 2016):

- Sulfatação.
- Tratamento térmico.
- Pirólise.
- Lixiviação.

Sulfatação:

Nesta etapa, ácido sulfúrico concentrado é adicionado sobre o minério. Como o metal presente em maior concentração no minério é o ferro, este reage preferencialmente com o ácido sulfúrico, dando origem ao sulfato férrico como mostrado na Equação (1) (reação da goethita com ácido sulfúrico) e na Equação (2) (reação da hematita com ácido sulfúrico). Os demais metais presentes, como o Ni e o Co, por exemplo, também podem ser convertidos a sulfatos como mostram as Equações (3) e (4). A quantidade de ácido sulfúrico ideal depende das características

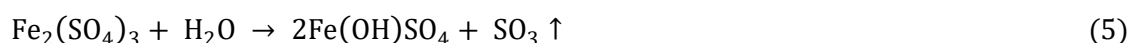
química e mineralógica do minério, uma vez que o minério laterítico é bastante complexo e formado por uma grande variedade de minerais, a quantidade de ácido pode variar bastante. Na literatura foram encontrados valores que variam de 25 a 50% (m/m) (SWAMY, KAR e MOHANTY, 2000, 2003).



Quanto ao tamanho de partícula do minério, nos trabalhos estudados por BASTURKCU e ACARKAN (2016), SWAMY *et al* (2000b, 2003) o tamanho de partícula foi inferior a 106 µm, muito provavelmente porque a goethita, principal carreadora de níquel, se encontra predominantemente nas frações de menor granulometria.

Tratamento térmico:

Em seguida a amostra é levada a um tratamento térmico em temperaturas de até, aproximadamente, 450 °C. Esta etapa, conhecida também como pre-roasting é de fundamental importância, pois permite a decomposição parcial do sulfato férrico, formando um sulfato básico insolúvel de ferro e liberando SO₃ gasoso que reagirá com o níquel e o cobalto presentes e ainda não sulfatados, conforme mostram as reações das Equações de (5) a (7) (BASTURKCU e ACARKAN, 2016, SWAMY *et al*, 2000, 2003). Tem-se que a existência de umidade também desempenha papel fundamental nesta etapa, pois auxilia na decomposição parcial do sulfato férrico e formação de um sulfato básico insolúvel de ferro e na liberação de SO₃. Assim a adição de água entre 10 – 40% (m/m) permite um aumento de até 20% na recuperação de níquel na etapa de lixiviação (SWAMY *et al*, 2003).



O alumínio e magnésio presentes no minério também irão reagir dando origem aos sulfatos de alumínio e magnésio, conforme as Equações (8) e (9). Quanto maior a concentração de magnésio, maior será a quantidade de ácido sulfúrico consumida no processo para a extração de Ni e Co.



Pirólise:

Após a etapa de tratamento térmico, segue a etapa de pirólise. A escolha da temperatura na qual é realizada a operação depende da temperatura de decomposição dos sulfatos férrico, de níquel e cobalto (GUO *et al.*, 2009).

A decomposição térmica de sulfatos metálicos é representada pela Equação (10).



onde M pode ser Fe, Ni, Co, Mg, Al entre outros.

A estabilidade dos sulfatos pode ser analisada pela Equação de Gibbs (Equação (11)), em que é possível avaliar a variação da energia livre padrão (ΔG_T^0) em função da temperatura. A reação é espontânea sempre que ΔG_T^0 for menor do que zero (ADAMIAN e ALMENDRA, 2002, TAGAWA, 1984).

$$\Delta G_T^0 = H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dT - T\Delta S_{298}^0 - \int_{298}^T \frac{1}{T} C_p dT \quad (11)$$

onde H^0 é a entalpia de formação, C_p é a capacidade calorífica a pressão constante, T a temperatura do sistema, ΔS^0 a variação de entropia do sistema.

A variação da energia livre pode ser calculada por meio do uso dos dados de entropia e entalpia, como os mostrados na Tabela 4 (TAGAWA, 1984). Nesta tabela é possível observar que a variação de entalpia para a decomposição dos sulfatos formados a partir de metais trivalentes encontra-se entre 190 e 200 kJ/mol, enquanto que para os sulfatos formados a partir de metais divalentes a variação de entalpia situa-se entre 162 e 288 kJ/mol.

Tabela 4. Variação de entalpia e entropia da decomposição de alguns sulfatos (TAGAWA, 1984).

Reações	ΔH_{298}^0 (kJ)	ΔS_{298}^0 (JK ⁻¹)
$\frac{1}{3}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3$	198,93	196,83
$\text{BeSO}_4 \rightarrow \text{BeO} + \text{SO}_3$	199,88	192,99
$\text{CdSO}_4 \rightarrow \text{CdO} + \text{SO}_3$	279,36	188,52
$\text{CoSO}_4 \rightarrow \text{CoO} + \text{SO}_3$	254,64	191,73
$\frac{1}{3}\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \frac{1}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3$	197,93	196,90
$2\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 + \text{SO}_3$	216,61	195,48
$\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 \rightarrow 2\text{CuO} + \text{SO}_3$	220,12	184,51
$\frac{1}{3}\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \frac{1}{3}\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3$	190,05	191,63
$\text{MgSO}_4 \rightarrow \text{MgO} + \text{SO}_3$	287,48	192,10
$\text{NiSO}_4 \rightarrow \text{NiO} + \text{SO}_3$	237,49	202,75
$\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	98,89	94,03

A Figura 10 mostra as curvas termogravimétricas para os sulfatos anidros de ferro, cobre, níquel, zinco, cobalto e chumbo em ar. Além da decomposição dos sulfatos, outras transformações ocorrem em temperaturas mais elevadas como, por exemplo, a transformação de $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ e a sublimação do PbO . Estes processos ocorrem associados à perda de massa. A Figura 11 apresenta a curva da análise térmica diferencial dos sulfatos apresentados na Figura 9. Observa-se que a maior taxa de decomposição do sulfato férrico ocorre em temperatura ligeiramente acima de 700 °C, enquanto que para o sulfato de níquel a decomposição ocorre para temperaturas acima de 800 °C. A Tabela 5 traz um resumo da temperatura de início de decomposição dos sulfatos analisados por ASKAR e KOLTA (1975). Observa-se que há uma diferença de um pouco mais de 100 °C entre o início da decomposição do sulfato férrico e o de níquel.

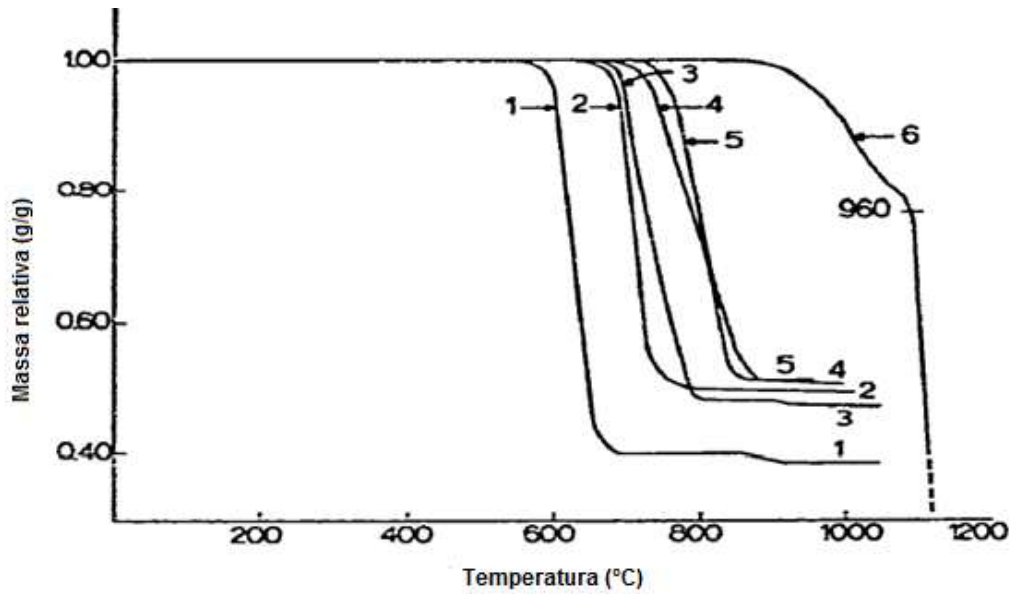


Figura 10. Análise termogravimétrica para alguns sulfatos. (1) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; (2) CuSO_4 ; (3) NiSO_4 ; (4) ZnSO_4 ; (5) CoSO_4 ; e (6) PbSO_4 (ASKAR e KOLTA, 1975).

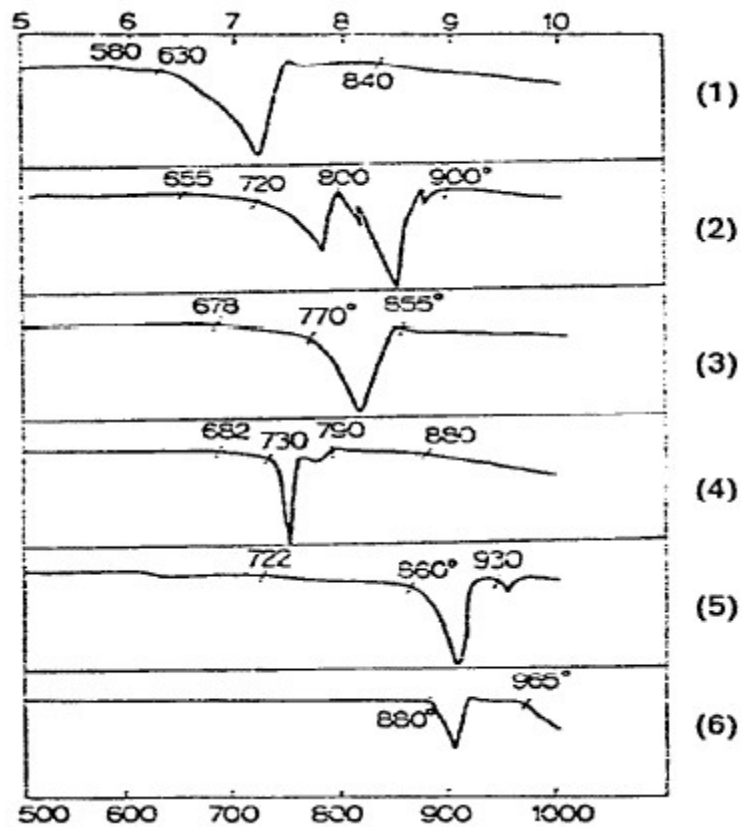


Figura 11. Análise térmica diferencial (DTA) para alguns sulfatos. (1) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; (2) CuSO_4 ; (3) NiSO_4 ; (4) ZnSO_4 ; (5) CoSO_4 ; e (6) PbSO_4 (ASKAR e KOLTA, 1975).

Tabela 5. Temperatura de início de decomposição de alguns sulfatos metálicos (ASKAR e KOLTA, 1975).

Sulfato metálico	Temperatura de decomposição (°C)
	TG/DTA
Fe ₂ (SO ₄) ₃	575 - 580
CuSO ₄	625 - 655
NiSO ₄	675 - 678.
CoSO ₄	720 - 722
ZnSO ₄	675 - 782
PbSO ₄	870 - 880

No caso de não haver água presente durante a decomposição dos sulfatos o mesmo se decompõe de acordo com a reação (12). Contudo, se houver a presença de moléculas de água, pode ocorrer a decomposição parcial do sulfato férrico (Equação (5)) na etapa de tratamento térmico, formando um sulfato básico de ferro que durante a etapa de pirólise, se decompõe de acordo com a reação (13). O SO₃ pode reagir com níquel, cobalto, magnésio e outros formando sulfatos, tanto na etapa de tratamento térmico, quanto na etapa de pirólise.



Para os sulfatos hidratados, conforme a Tabela 6, o aumento da taxa de aquecimento eleva a temperatura de decomposição dos sulfatos devido à alteração da pressão parcial dos gases sobre a amostra. Quanto maior a taxa de aquecimento, menor o intervalo de tempo na temperatura dada. Isto gera um gradiente de temperatura entre a superfície e o interior da amostra, pois a difusão do calor tem como uma de suas variáveis o tempo de permanência em uma dada temperatura. Quanto a atmosfera, o nitrogênio gasoso puro é menos denso do que o ar nas condições de temperatura e pressão (por exemplo, a densidade do nitrogênio fica em torno de 1,17 kg/m³, enquanto que a do ar é de 1,29 kg/m³ em 20 °C e 1 atm). Este fato pode contribuir para que a velocidade de decomposição dos sulfatos seja maior na atmosfera de nitrogênio do que em ar, considerando iguais as taxas de aquecimento.

Tabela 6. Temperatura inicial de decomposição de sulfatos metálicos com taxa de aquecimento de 2 e 5 °C/min em ar e nitrogênio puro (TAGAWA, 1984).

Sulfato metálico	Nitrogênio (°C min ⁻¹)		Ar (°C min ⁻¹)	
	2	5	2	5
Al ₂ (SO ₄) ₃	493	500	516	524
BeSO ₄	578	586	583	592
CdSO ₄	759	778	783	783
Ce ₂ (SO ₄) ₃	630	650	632	666
Ce(SO ₄) ₂	340	379	377	383
CoSO ₄	644	658	690	690
CuSO ₄	538	561	586	605
Fe ₂ (SO ₄) ₃	464	485	507	545
La ₂ (SO ₄) ₃	772	782	790	817
MgSO ₄	800	803	843	849
MnSO ₄	650	693	687	717
NiSO ₄	640	660	642	676
ZnSO ₄	615	620	620	630
Zr(SO ₄) ₂	382	435	386	438

A Figura 12 exibe a curva termogravimétrica para alguns sulfatos metálicos hidratados (TAGAWA, 1984). Nesta figura é possível notar que a desidratação do sulfato férrico, assim como a de outros sulfatos, não ocorre em um único estágio.

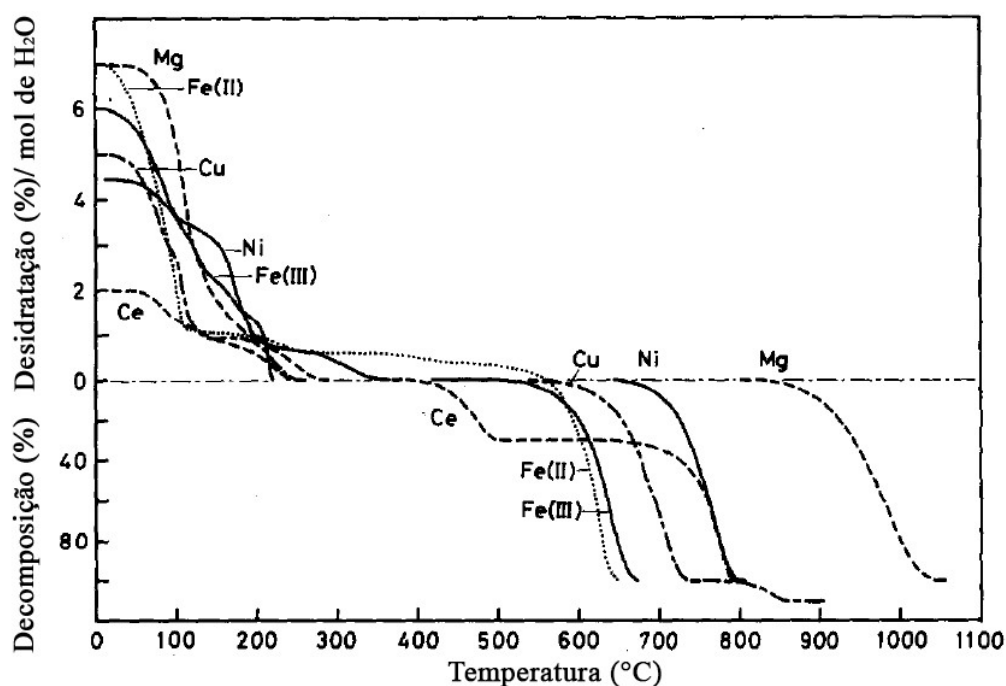


Figura 12. Curvas termogravimétricas (TG) para sulfatos metálicos hidratados em atmosfera de nitrogênio puro com taxa de aquecimento de 2 °C/min (TAGAWA, 1984).

Como visto na Figura 12, na faixa de temperatura entre 500 e 700 °C ocorre a decomposição do sulfato férrico. Desta forma, a etapa de pirólise do processo de

sulfatação subestequiométrica deve ser realizada nesta faixa de temperatura, uma vez que a decomposição do sulfato férrico libera SO_3 que pode reagir com os diferentes metais do minério. Abaixo de $500\text{ }^\circ\text{C}$ o sulfato férrico é estável e acima de $700\text{ }^\circ\text{C}$ já começa a haver a decomposição do sulfato de níquel e, além disto, a formação de SO_2 a partir da decomposição do SO_3 passa a ser favorecida, conforme mostra a Equação (14).



Lixiviação:

A lixiviação da amostra em água ocorre após as etapas de sulfatação, tratamento térmico e pirólise. A razão sólido-líquido desta lixiviação varia entre 1:5 e 1:20. A polpa formada é lixiviada na faixa de temperatura entre 25 a $200\text{ }^\circ\text{C}$ pelo tempo de 30 minutos. A maior parte dos trabalhos estudados (BÜYÜKAKINCI e TOPKAYA, 2009, SWAMY *et al*, 2000, 2003) utilizou temperatura de lixiviação acima da temperatura ambiente para reduzir a concentração de ferro no licor, pois na medida em que a temperatura aumenta a solubilidade do Fe^{3+} decresce, fazendo-o precipitar (Figura 13). A forma como o ferro irá precipitar também é de fundamental importância para a filtração. Entre 25 e $50\text{ }^\circ\text{C}$ o ferro precipita na forma de hidróxido de ferro III ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), um composto bastante difícil de ser filtrado por ser gelatinoso. Acima desta temperatura, pode precipitar na forma de goethita (entre 50 e $90\text{ }^\circ\text{C}$) e hematita (para temperaturas de lixiviação acima de $90\text{ }^\circ\text{C}$), sendo ambos de excelente filtrabilidade.

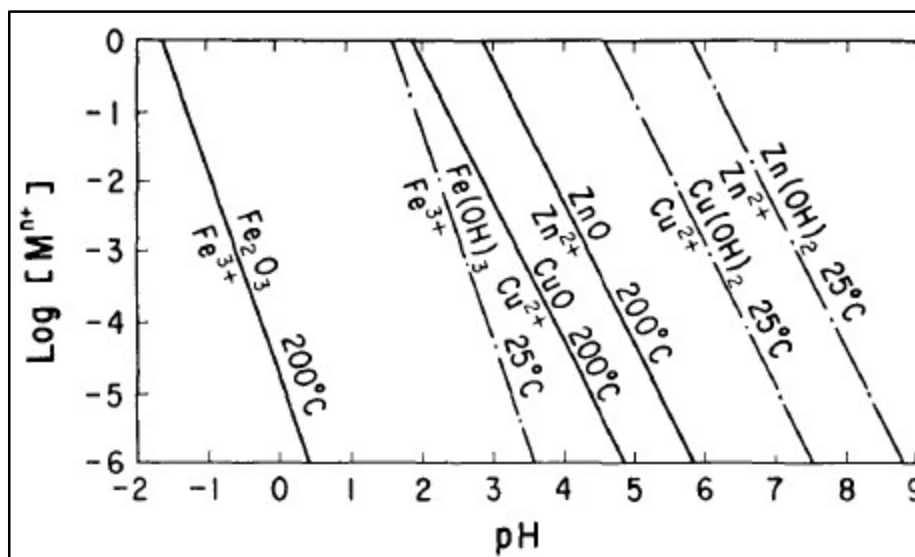


Figura 13. Relação entre concentração de íon metálico e pH para lixiviação entre 25 e $200\text{ }^\circ\text{C}$ em meio aquoso (UMETSU, 1977).

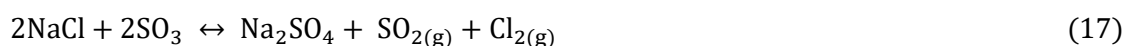
O pH do licor após a lixiviação fica entre $1,5 - 3$, dependendo da concentração das espécies, de ácido e da razão sólido – líquido. Isto explica o fato da maior parte do

ferro se precipitar como evidenciado nos diagramas Eh - pH da Figura 14 (A) e (B). Pode ser observado que o níquel permanece como Ni^{2+} na região de equilíbrio da água e na faixa de pH entre 4 e -2, pois é muito mais solúvel do que o Fe^{3+} em meio aquoso. Toda a lixiviação ocorre sob agitação constante (BASTURKCU e ACARKAN, 2016, LI, DONG *et al.*, 2010, SWAMY, KAR e MOHANTY, 2000, 2003).

Algumas vezes a adição de sais se torna necessária durante a etapa de pirólise. Os sais podem aumentar em até 10% a recuperação de níquel e cobalto devido à decomposição de sulfatos alcalinos que levam a formação de piro-sulfatos durante a etapa de pirólise. Os piro-sulfatos se encontram em fase líquida e com boa mobilidade, conseqüentemente, molham a superfície do minério, tornando-o mais poroso. Isto facilita a difusão do SO_3 gasoso através do minério. A reação química envolvida é dada pela Equação (15).



Para o cloreto de sódio, o mecanismo é o mesmo. A Equação (16) evidencia o que ocorre durante a sulfatação e a (17) quando o cloreto de sódio é adicionado durante o tratamento térmico.



Os metais Mg, Ca e Al, quando presentes no minério, podem contribuir para o processo de sulfatação de níquel e cobalto como demonstrado nas Equações (18) e (19) abaixo.

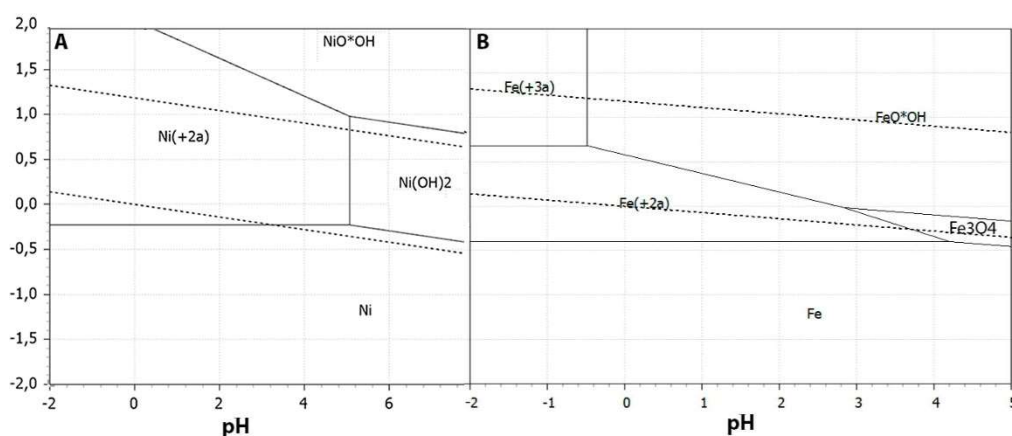
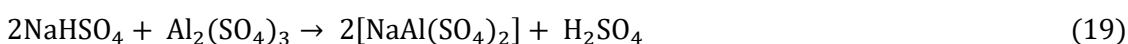
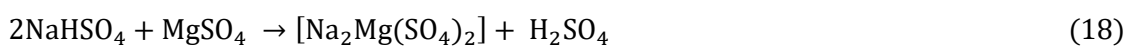


Figura 14. Diagrama Eh - pH para o sistema Ni - H₂O (A) e para o sistema Fe-H₂O (B) a 80 °C elaborado no software HSC 8.2.

Como visto nos parágrafos anteriores do item 2.3.4 a extração seletiva de níquel e cobalto de minério laterítico pelo método de sulfatação subestequiométrica é

influenciada por diversos fatores. A seguir serão apresentados e discutidos resultados encontrados por vários autores que aplicaram esta técnica para extrair níquel e cobalto de minério laterítico.

BASTURKCU e ACARKAN (2016) investigaram o efeito da temperatura de tratamento térmico na extração de Ni, Co e Fe do minério laterítico da região de Caldag na Turquia. A amostra continha inicialmente 1,2% Ni, 24,77% Fe e 0,062% Co. Os autores sulfataram a amostra em temperatura ambiente e então aqueceram a amostra em um forno elétrico no qual a temperatura de tratamento térmico foi variada de 200 a 275 °C. A recuperação do Ni não variou muito com o aumento da temperatura de tratamento térmico, permanecendo em torno de 70%, já as recuperações de cobalto e ferro tiveram um efeito positivo na medida em que a temperatura subiu de 200 para 275 °C. Os autores consideraram que o ponto de ótimo para a temperatura de tratamento térmico foi de 200 °C para que não houvesse um consumo energético elevado. Cerca de 70% Ni, 24% Fe e 84% Co foram recuperados da amostra, para sulfatação a 40% de H₂SO₄ (%m/m) e pirólise em 700 °C por 15 minutos para a temperatura de tratamento térmico de 200 °C.

SWAMY, KAR e MOHANTY (2000) também investigaram o efeito da temperatura de tratamento térmico na recuperação de níquel e cobalto de minério laterítico da região de Sukinda, na Índia. Os autores observaram que o processamento em dois estágios (tratamento térmico e pirólise) aumentou em 16% a extração do níquel, mantendo a recuperação de ferro em torno de 3%. Segundo os autores, o tratamento térmico em torno de 450 °C torna possível a sulfatação do níquel devido à decomposição parcial do sulfato férrico formado (Equação (5)), liberando SO₃ que reage com o níquel presente nos diferentes minerais do minério para formar o sulfato de níquel. Os autores mostraram ainda que, quando a amostra é levada diretamente para a etapa de pirólise, sem tratamento térmico, a recuperação do níquel cai significativamente. Por exemplo, para tratamento térmico em 450 °C por 15 minutos seguida de pirólise em 700 °C por 15 minutos, foi possível recuperar mais de 80% de níquel e 3 % de ferro para a adição de 25% de H₂SO₄ (m/m). Entretanto, quando a amostra foi diretamente para a etapa de pirólise, sem tratamento térmico, a recuperação do níquel ficou em 69%, cerca de 11% menor do que com os dois estágios. E além disso, a recuperação do ferro aumentou para 7%. Segundo os autores, a decomposição parcial do sulfato férrico favorece a sulfatação do níquel, aumentando sua recuperação.

BASTURKCU e ACARKAN (2016) e SWAMY, KAR e MOHANTY (2000) também analisaram a recuperação de níquel utilizando apenas a etapa de tratamento térmico, sem a etapa de pirólise. Os resultados mostraram que é possível recuperar

em torno de 60% de níquel nesta etapa, mas a recuperação do ferro foi alta e aumentou na medida em que a quantidade de ácido sulfúrico foi aumentada, atingindo o valor de 40% para sulfatação com 40% de H_2SO_4 por 1 h.

Embora os resultados encontrados por BASTURKCU e ACARKAN (2016) em relação ao efeito da temperatura de tratamento térmico na recuperação de níquel e ferro estão de acordo os encontrados por SWAMY, KAR e MOHANTY (2000), a comparação entre os resultados encontrados pelos dois trabalhos em relação ao efeito da temperatura de tratamento térmico não é trivial, já que um (BASTURKCU e ACARKAN, 2016) foi realizado na faixa de temperatura entre 200 e 275 °C e o outro (SWAMY, KAR e MOHANTY, 2000) realizou apenas um tratamento isotérmico na temperatura de 450 °C para o processo em dois estágios (tratamento térmico e pirólise). Para uma conclusão mais adequada em relação ao ponto ótimo de recuperação de Ni e Co em função da temperatura de tratamento térmico, seria interessante que os autores BASTURKCU e ACARKAN (2016) tivessem investigado uma faixa mais ampla, por exemplo, entre 200 e 450 °C, pois como pode ser visto na Figura 15, que mostra a recuperação de níquel para diferentes concentrações de ácido sulfúrico em quatro temperaturas de tratamento térmico diferentes, há uma tendência de aumento da recuperação de níquel à medida em que a temperatura de tratamento térmico é aumentada.

O tempo de tratamento térmico foi abordado por BASTURKCU e ACARKAN (2016). Os autores realizaram ensaios na temperatura de 250 °C por 1, 1,5, 2 e 3 horas. O aumento do tempo de tratamento térmico não afetou a recuperação de níquel, cobalto e ferro.

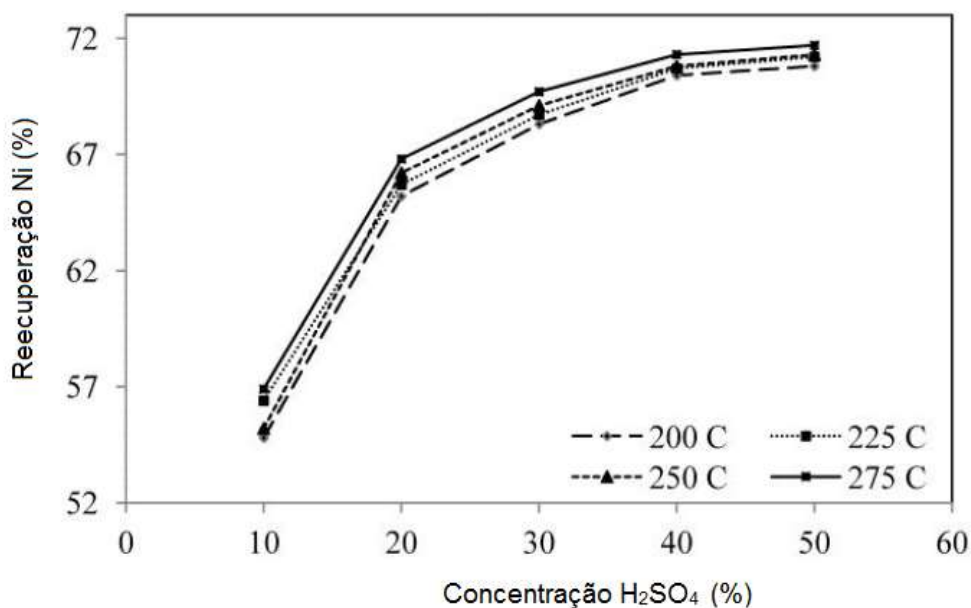


Figura 15. Influência da temperatura de tratamento térmico e da quantidade de H₂SO₄ na recuperação de Ni de uma amostra de minério laterítico sulfatada. Condições: H₂SO₄: 40% (m/m), tratamento térmico: 250 °C, lixiviação em água, 30 min. e razão sólido-líquido de 1:5 (BASTURKCU e ACARKAN, 2016).

O efeito da temperatura e do tempo de pirólise na recuperação de níquel e ferro de uma amostra de minério laterítico contendo 1,11% de Ni e 47,74% de Fe, coletada na região de Tubay, Philipinas foi investigada por DONG *et al* (2009). Inicialmente foram adicionados 20% de água e posteriormente 40% de ácido sulfúrico (m/m). A amostra foi posta em um cadinho de sílica e levada a um forno elétrico onde passou por um tratamento térmico na temperatura de 110 °C por 5 h. Em seguida, foi realizada a etapa de pirólise na faixa de temperatura entre 650 e 771 °C. O tempo de pirólise variou entre 15 e 45 minutos. Após lixiviação em água na temperatura de 80 °C por 30 minutos e razão sólido-líquido de 1:20 foi possível observar que a recuperação de níquel aumentou com o aumento da temperatura de pirólise até 750 °C por 15 minutos. Nesta mesma temperatura, com o aumento do tempo de pirólise de 15 para 45 minutos, foi observado uma queda na recuperação do níquel. Já a recuperação do ferro decresceu na medida em o tempo e a temperatura de pirólise subiram. O melhor resultado encontrado foi para a temperatura de pirólise de 650 °C por 45 minutos. Nesta temperatura foi possível recuperar mais de 70% do Ni e obter uma solução contendo em torno de 7% de ferro.

Para tentar otimizar os resultados para extração de níquel e ferro, DONG *et al* (2009) aplicaram métodos estatísticos baseados na metodologia de superfícies de resposta. Os autores chegaram à conclusão de que a etapa de pirólise deve ser

realizada em temperatura elevada (730 °C) por tempo curto (10 minutos), ou em temperatura intermediária (700 °C) por tempo intermediário (20 minutos), ou para temperatura de pirólise baixa (660 °C) por um longo tempo (40 minutos). Para o ferro, entretanto, tanto o aumento da temperatura quanto do tempo de pirólise reduzem a recuperação do mesmo, devido à decomposição do sulfato férrico com a formação da hematita. Os autores consideraram que o tempo de 1 h na temperatura de 700 °C associa elevada recuperação de níquel (aproximadamente 78%) com baixa recuperação de ferro (entre 5 e 10%).

O estudo realizado por DONG *et al* (2009) certamente é interessante, pois mostra a influência das variáveis tempo e temperatura de pirólise na recuperação de Ni e Fe de uma amostra de minério laterítico, além de otimizar o trabalho de previsão com a ferramenta estatística, porém, o tempo de tratamento térmico de 5 h na temperatura de 110 °C é muito elevado. Considerando as etapas de tratamento térmico, pirólise e lixiviação, o tempo total de processamento ficou em 6,5 h nas condições consideradas ideais pelos autores. Outros autores (BASTURKCU e ACARKAN, 2016, SWAMY, KAR e MOHANTY, 2000) conseguiram obter recuperações maiores em apenas 15 minutos de pirólise, para uma mesma quantidade de ácido, devido ao aumento da temperatura de tratamento térmico. O processo como um todo ficou entre 1 e 2,5 h, ou seja, pelo menos 4 horas a menos do que o tempo gasto por DONG *et al* (2009) para processar a amostra de minério laterítico.

O efeito da adição de ácido sulfúrico na recuperação de níquel, cobalto e ferro de uma amostra de minério laterítico foi investigado por BASTURKCU e ACARKAN (2016) e é mostrado na Figura 15. Os autores concluíram que o aumento na quantidade de ácido sulfúrico resulta em um aumento da extração dos metais, contudo, o efeito da sulfatação com 40 e 50% foi praticamente o mesmo, dessa forma, os autores optaram por utilizar o H₂SO₄ na proporção de 40% (m/m).

GUO *et al* (2009) estudaram o efeito da quantidade de ácido sulfúrico na recuperação de Ni, Fe, Mn, Mg, Co, Al, Zn e Cr de uma amostra de minério laterítico com composição inicial contendo 47,74% Fe, 2,6% Al, 1,37% Si, 1,04% Cr, 0,88% Ca, 0,18% Mg, 1,12% Mn, 1,11% Ni, 0,18% Co, 0,18% Zn e 0,01% Cu. Os autores variaram a quantidade de H₂SO₄ adicionada à amostra entre 20 e 90% e após as etapas de pirólise a 700 °C por 15 minutos e lixiviação em água com razão sólido-líquido de 1:20, foi observado que a recuperação do níquel aumentou significativamente até a quantidade de 50% de ácido sulfúrico, acima deste valor o aumento na recuperação do níquel foi apenas marginal. Os autores mostraram ainda que a extração do manganês foi similar a do níquel. A recuperação de cobalto e

magnésio cresceu levemente com o aumento da quantidade de ácido sulfúrico. Já as recuperações de ferro e alumínio aumentaram muito na medida em que a quantidade de H_2SO_4 foi aumentada. A extração de Zn não foi influenciada pela quantidade de H_2SO_4 e a de Cr aumentou linearmente. Vale ressaltar, contudo, que o teor de magnésio na amostra foi de apenas 0,18%. Se o teor de Mg fosse elevado, provavelmente, o aumento na quantidade de H_2SO_4 acima de 50% teria um efeito significativo na recuperação do níquel, já que o Mg reage com o H_2SO_4 , consumindo ácido e, ademais, o sulfato de magnésio formado é estável e não se decompõe na temperatura de 700 °C (EMONS *et al.*, 1990).

Como pode ser observado, a adição de água antes da sulfatação de amostras de minério laterítico, tem sido recorrente nos trabalhos estudados. Como visto no item 2.3.4, a água desempenha um papel importante no processo híbrido, pois auxilia na etapa de sulfatação, facilitando a mistura ácido/amostra e permitindo a decomposição parcial do sulfato férrico (Equação (5)) durante a etapa de tratamento térmico. O SO_3 liberado reage com os demais metais não ferrosos presentes na amostra do minério, formando sulfatos.

SWAMY, KAR e MOHANTY (2003) investigaram a influência da adição de água antes da sulfatação de uma amostra de minério laterítico, contendo 35,96% Fe, 0,78% Ni, 0,039% Co e 1,09% Mg, da região de Sukinda, Índia. Os resultados mostraram que a adição de água antes da sulfatação, na proporção de 20%, contribuiu para o aumento da recuperação de níquel na amostra. Após a etapa de tratamento térmico foi possível obter um aumento em torno de 78% na recuperação de Ni, acompanhado em um decréscimo na recuperação do ferro de, aproximadamente, 23%. Após a etapa de pirólise, os autores conseguiram recuperar cerca de 28% mais níquel quando adicionaram água na proporção de 20% do que quando realizaram a etapa de pirólise sem adição de água. Nesta etapa, a recuperação do ferro caiu 50% na amostra em que foi adicionado 20% de água antes da sulfatação em comparação com a amostra sem adição de água. Como resultado final, após a lixiviação com 25% de H_2SO_4 na faixa de temperatura entre 90 e 95 °C por 30 minutos e com razão sólido-líquido de 1:10, os autores conseguiram recuperar cerca de 85% do níquel, mantendo a recuperação do ferro abaixo de 3%. A baixa concentração de ferro, provavelmente, foi alcançada, não só pela baixa quantidade de H_2SO_4 adicionado, mas também, por causa da decomposição parcial do sulfato férrico durante a etapa de tratamento térmico, quando houve a adição de água. Quando a amostra passou por todo o processo híbrido sem a adição de água, a decomposição parcial do sulfato férrico pode não ter ocorrido, deste modo, mais ferro e menos níquel foram extraídos da amostra. Neste caso, seria necessário mais tempo na temperatura de 700 °C para

reduzir a recuperação de ferro e, conseqüentemente, aumentar a de níquel na amostra devido à liberação de SO_3 decorrente da decomposição do sulfato férrico.

Outros trabalhos também reportaram que a adição de água antes da sulfatação de amostras de minério laterítico de níquel otimiza a extração de níquel (BASTURKCU e ACARKAN, 2016, SWAMY, KAR e MOHANTY, 2000). SWAMY, KAR e MOHANTY (2000), por exemplo, conseguiram extrair cerca de 19% a mais de níquel somente pela adição de água na proporção de 20% de uma amostra de minério laterítico. Quando além da adição de água adicionaram sulfato de sódio, a recuperação de níquel aumentou ainda mais.

Embora a adição de sais tais como Na_2SO_4 , KCl , K_2SO_4 , MgSO_4 , possa elevar os custos do processamento híbrido, pode aumentar significativamente a recuperação de níquel do minério laterítico. A Tabela 7 mostra a recuperação de níquel e ferro para diversas amostras de minério laterítico, proveniente da região de Sukinda, Índia, sulfatadas com 25% de H_2SO_4 , tratamento térmico em $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos, pirólise em $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos e lixiviação em temperatura ambiente, para a adição de Na_2SO_4 , KCl , KSO_4 , MgSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CaCl_2 e água do mar nas concentrações de 5, 10 e 15% (m/m). A recuperação do níquel aumentou na medida em que a concentração de sais subiu de 5 para 15%. Com 15% de sais, foi possível aumentar a recuperação do níquel em torno de 11%. A recuperação deste metal subiu de 85%, sem a adição de sais, para mais de 96% na presença de Na_2SO_4 . O sal que apresentou menor influência na recuperação do níquel foi K_2SO_4 , mas que mesmo assim, aumentou a recuperação do níquel para quase 89%.

BASTURKCU e ACARKAN (2016) também utilizaram Na_2SO_4 para aumentar a recuperação de níquel e cobalto de uma amostra de minério laterítico. A recuperação de níquel aumentou de 70 para 86%, enquanto que a de cobalto aumentou de 84 para 94%.

BASTURKCU e ACARKAN (2016), SWAMY, KAR e MOHANTY (2000) utilizaram o mesmo argumento para justificar a influência da adição de sais na melhora da recuperação das amostras de minério laterítico. Segundo os autores, o aumento na recuperação se deve à decomposição dos sulfatos alcalinos formados, dando origem aos piro-sulfatos em temperatura elevada. Os piro-sulfatos formados se encontram em fase líquida e devido a sua mobilidade, molham a superfície do minério e o torna mais poroso. Este fato facilita a difusão do SO_3 por meio da amostra, o que contribui positivamente para a sulfatação de níquel e cobalto.

Tabela 7. Processo híbrido de sulfatação de amostra de minério laterítico por meio do uso de sais de sulfatos e cloretos. Condições: H₂SO₄: 25% (m/m); tamanho de partícula (-106 m); tratamento térmico: 450 °C, 15 min.; pirólise: 700 °C, 15 min.; lixiviação em água e em temperatura ambiente (SWAMY, KAR e MOHANTY, 2000).

Aditivos	5% (m/m) Extração		10% (m/m) Extração		15% (m/m) Extração	
	Ni (%)	Fe (%)	Ni (%)	Fe (%)	Ni (%)	Fe (%)
Na ₂ SO ₄	90,46	3,52	94,14	3,12	96,01	3,24
K ₂ SO ₄	85,09	3,77	88,40	3,24	88,60	3,21
MgSO ₄	84,92	3,65	86,72	3,20	86,99	3,32
Al ₂ (SO ₄) ₃	85,38	3,54	87,98	3,40	90,40	3,41
NaCl	90,88	3,28	92,63	3,09	93,48	3,21
Água do mar	87,64	3,13	89,21	2,99	90,32	3,19
CaCl ₂	86,45	3,00	89,98	3,09	90,98	3,22

GUO *et al* (2009) avaliaram a influência da razão sólido-líquido na recuperação de Ni, Co, Fe, Mg e outros metais. Os autores observaram que a razão sólido-líquido apresentou elevada influência na recuperação de ferro e cromo. Quando a razão sólido-líquido foi variada de 1:20 até 1:1, a dissolução do ferro e do cromo aumentaram de 4 para 8% e 7%, respectivamente. Segundo os autores, isto aconteceu devido ao aumento da quantidade de ácido sulfúrico residual que foi indicado pela queda do pH 2,2 para 1,9 no licor da amostra lixiviada. A recuperação dos outros metais, entretanto, não foi afetada pela variação da razão sólido-líquido. BÜYÜKAKINCI e TOPKAYA (2009), SWAMY, KAR e MOHANTY (2003) utilizaram a razão sólido-líquido de 1:5 e 1:20, respectivamente. Já SWAMY, KAR e MOHANTY (2000) não mencionaram a razão sólido-líquido utilizada.

A influência do tempo de lixiviação na recuperação do níquel de uma amostra de minério laterítico da região da Manisa na Turquia, contendo 2,1% Ni, 0,12% Co, 32,45% Fe e 0,78% Mg, foi investigada por ÖZDEMIR (2006). Após sulfatação com 30% de H₂SO₄ (m/m), tratamento térmico em 450 °C por 60 minutos e pirólise em 700 °C por 15 minutos. A amostra foi lixiviada com água na temperatura de 70 °C, variando o tempo de lixiviação de 20 a 120 minutos. Foi observado que a recuperação do níquel aumentou com o aumento do tempo de lixiviação até 30 minutos. Acima deste tempo a recuperação do níquel não sofreu alteração.

A influência da lixiviação dupla e do pH inicial de lixiviação não foram encontrados na literatura. Para a temperatura de lixiviação, alguns autores realizaram a lixiviação em temperaturas na faixa entre 80 – 95 °C (BASTURKCU, ACARKAN,

2016, GUO *et al.*, 2009, SWAMY, KAR, MOHANTY, 2003), outros na temperatura ambiente (SWAMY, KAR e MOHANTY, 2000).

3. Materiais e métodos

3.1 Caracterização

A caracterização química e mineralógica da amostra, assim como dos produtos obtidos, foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia por energia dispersiva (EDS), difratometria de raios X (DRX), análise térmica (TGA/DTGA e DSC) e por espectrometria de absorção atômica (EAA).

A medida do tamanho dos poros foi realizada no software Image J. Após ajustes de brilho e contraste, a imagem binarizada e processada em tons de cinza para uma melhor separação entre poros e superfícies. Foram aplicados também alguns filtros espaciais como os filtros passa-alta (para destacar os contornos) e mediana (para eliminar ruídos, preservando as bordas das imagens). A fim de reduzir erros, os poros foram medidos em duas direções transversais. A média entre os dois valores representou o valor final.

Após quarteamento e desaglomeração a úmido, o minério foi seco na estufa em 75 °C por 24 h. O peneiramento foi realizado a seco em equipamento tipo Rot-Tap com duração de 15 min. As análises químicas foram executadas mediante a abertura de 1g da amostra com água régia em temperatura em torno de 60 °C por 4 h com agitação contínua, 340 rpm. Em seguida, as amostras foram filtradas, os resíduos secos e pesados em balança analítica e o licor analisado para quantificar o teor dos metais de interesse.

3.2 Ensaios da rota de recuperação do níquel

As análises termogravimétricas (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas em cadinho de platina com rampa de aquecimento variando de 5 a 13 °C/min de 25 a 1200 °C, em atmosfera de ar sintético ou nitrogênio com uma vazão de 50 mLmin⁻¹.

Para tratamento térmico, pirólise e lixiviação das amostras foram adotados os seguintes procedimentos: em cadinho de porcelana, foi adicionado 1 g da amostra e realizada a adição de água na quantidade estabelecida (10 a 40% em m/m), posteriormente, o ácido sulfúrico foi adicionado lentamente com agitação contínua na quantidade entre 34 a 68% (m/m), ou seja, entre 50 e 100% da quantidade estequiométrica. Na sequência, as amostras foram levadas ao forno, modelo CARBOLITE 1200, com controlador de temperatura modelo RWF 12/13, para tratamento térmico e pirólise. O tratamento térmico foi realizado com temperatura e

tempos variando de 25 a 453 °C e de 20 a 120 min., respectivamente. Em seguida, a amostra era resfriada até a temperatura ambiente, desaglomerada e levada ao forno novamente para pirólise. Os testes de pirólise foram realizados na faixa de temperatura entre 620 e 713 °C e tempos de 20 a 120 minutos.

Na etapa de lixiviação, a amostra proveniente da pirólise foi lixiviada a uma razão sólido-líquido entre 1:10 e 1:80 com água ou água acidulada (pH 0,8 e 1,5), com temperaturas entre 25 e 90 °C por 30 min. sob agitação constante de 240 e 340 rpm do rotor do agitador. Posteriormente, a amostra foi filtrada e o resíduo seco e pesado, enquanto a solução contendo os metais recuperados foi analisada. O pH das soluções foi mantido sempre abaixo de 2 mediante a adição de H₂SO₄ para evitar que ocorresse a precipitação do níquel. A recuperação dos metais presentes em cada solução foi calculada baseada nos teores dos metais contidos na amostra (Tabela 9) e usando a Equação (20). A Figura 16 apresenta o fluxograma simplificado do processo. As análises termodinâmicas foram realizadas usando o software HSC versão 8.2.

$$\text{Recuperação} = \frac{t_{ml}}{t_{mm}} * 100 \quad (20)$$

onde: t_{ml} é a quantidade (teor) do metal no licor e t_{mm} a quantidade (teor) do metal no minério.

A Tabela 8 mostra um resumo das análises realizadas, das principais variáveis investigadas em cada etapa e dos principais constituintes da amostra do minério laterítico.

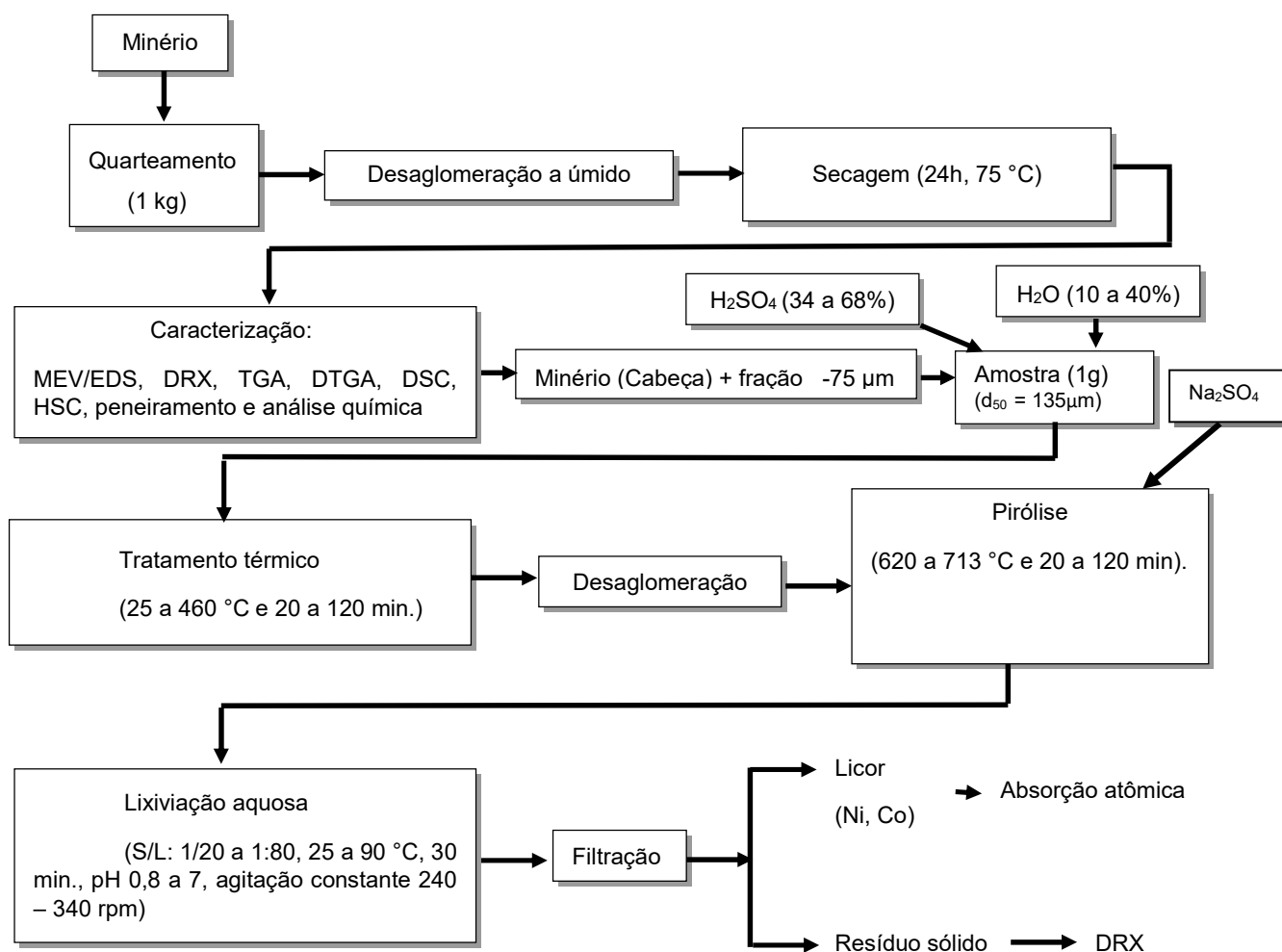


Figura 16. Fluxograma simplificado do processo de sulfatação subestequiométrica da amostra.

Tabela 8. Principais etapas, análises, variáveis investigadas e constituintes da amostra do minério laterítico processada via rota híbrida neste trabalho.

Etapa	Análises realizadas	Variáveis investigadas/constituintes
Caracterização		
	Peneiramento	Tamanho de partícula
	Porosidade	Tamanho dos poros
	DRX	Principais minerais
	MEV/EDS	Principais minerais
	Análise química	Teor dos metais
	TGA/DTGA	Perda de massa
Sulfatação		
	Adição de H ₂ SO ₄	Quantidade de H ₂ SO ₄
	TGA/DTGA e DSC	Perda de massa
	Termodinâmica das reações dos principais minerais no minério com H ₂ SO ₄	Espontaneidade
	DRX	
	Tratamento térmico	Temperatura, tempo
	Pirólise	Temperatura e tempo
	Lixiviação em água	Temperatura, tempo, razão sólido-líquido, volume H ₂ O e pH inicial de lixiviação
	Massa da amostra de minério	Massa inicial da amostra de minério

4. Resultados e Discussões

4.1 Caracterização

A distribuição granulométrica da amostra antes e após a desaglomeração a úmido é apresentada na Figura 17. Observa-se que o d_{50} (tamanho no qual 50% do material é passante) alterou significativamente, passando de aproximadamente 800 μm para 135 μm após a desaglomeração.

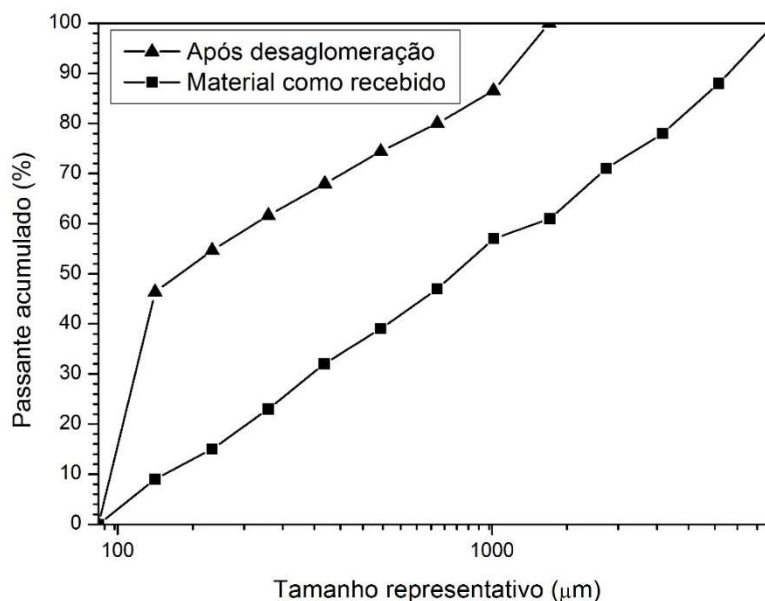


Figura 17. Distribuição de tamanho de partículas da amostra antes e após desaglomeração a úmido em função do passante acumulado.

A Figura 18 mostra o aspecto superficial da amostra antes da desaglomeração. Nesta figura é possível notar a existência de partículas com formato mais esféricos, provavelmente a hematita, e partículas em forma de agulha, provavelmente, a goethita. A Figura 19 exibe os resultados do processamento de imagem no software Image J. A amostra foi previamente desaglomerada com água. Na Figura 19 (A) a imagem obtida por MEV, na Figura 19 (B) após a binarização da imagem (transformação para tons de cinza) e na Figura 19 (C) após a aplicação de alguns filtros como os passa alta e mediana. A aplicação de filtros ajuda a destacar os contornos da imagem e reduzir a quantidade de ruídos, permitindo assim uma melhor medida dos poros do material. Os resultados evidenciaram que o tamanho médio dos poros ficou em 0,56 μm . Esta porosidade favorece o processo de sulfatação devido ao aumento da área superficial do material e melhora na difusão do ácido na amostra.

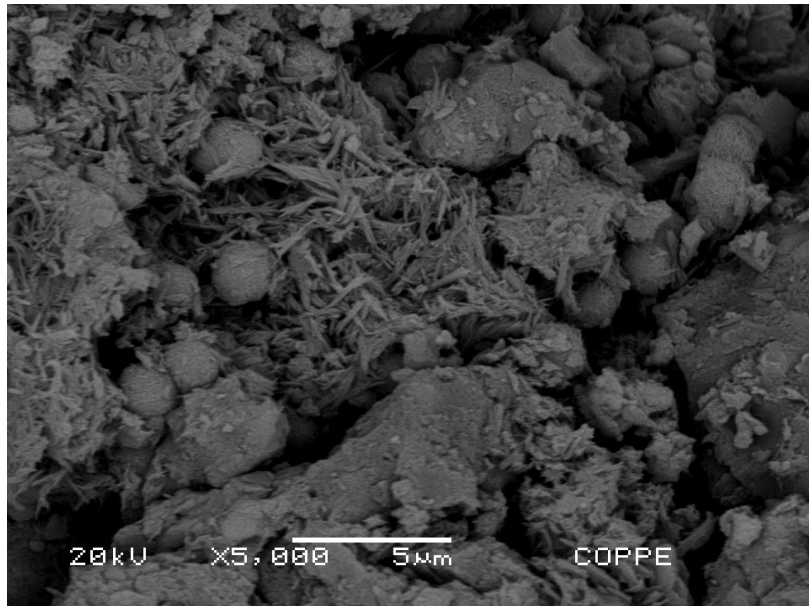


Figura 18. Micrografia obtida por MEV, com elétrons secundários, da amostra do minério laterítico como recebida, evidenciando a existência de partículas aglomeradas.

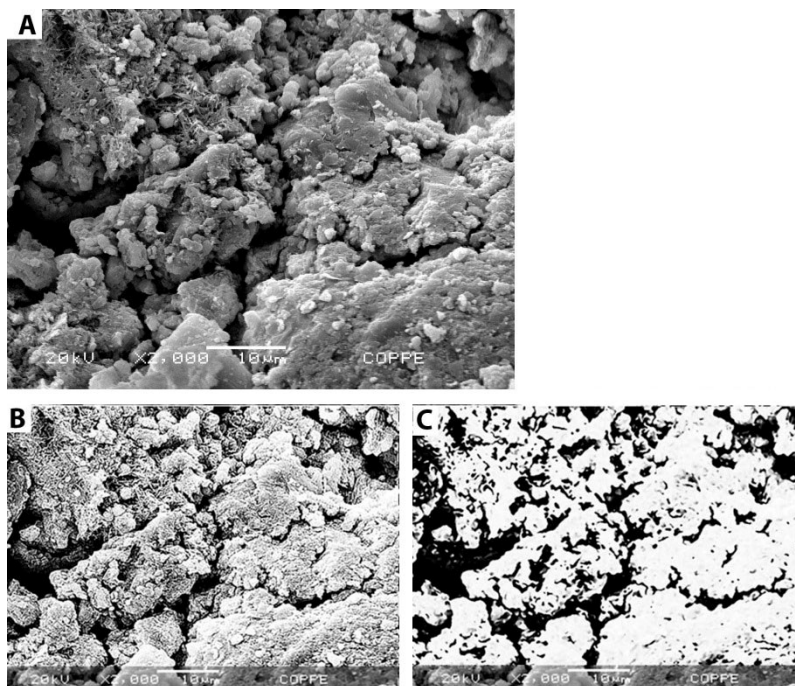


Figura 19. Micrografias da amostra de minério laterítico após desaglomeração com água antes (A) e após processamento de imagem (B - binarização) e (C - aplicação de filtros).

O difratograma de raios-X da Figura 20 evidencia os principais minerais presentes na amostra. Observa-se a presença de cromita (FeCr_2O_4), clorita

($Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$, magnetita (Fe_3O_4), lizardita ($Al_3(Si_2O_5(OH)_4$, goethita ($FeOOH$), hematita (Fe_2O_3) e silicatos (SiO_2).

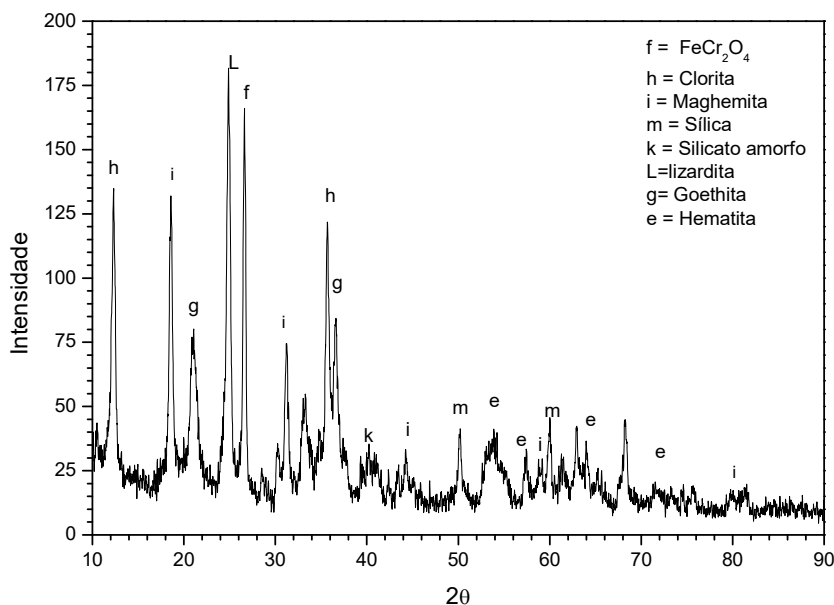


Figura 20. Difratograma de raios-X da amostra do minério laterítico após desaglomeração e secagem na estufa.

Micrografias obtidas por MEV e seus respectivos espectros de EDS da amostra de minério laterítico são mostradas na Figura 21. Considerando os resultados apresentados no difratograma da Figura 20 associados aos espectros de EDS, pode-se observar nas regiões mais claras da Figura 21 (ponto 1 e ponto 4) a existência de Fe e Ni que podem estar associados à goethita e à clorita. Em ambos os casos o níquel pode estar como elemento substitucional na rede cristalina, da goethita (substituindo o ferro) e na clorita (substituindo o magnésio). O magnésio se encontra presente na clorita e, provavelmente, na forma de lizardita - $(Mg, Al)_3[(Si, Fe)_2O_5(OH)_4$ e phlogopita $(KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2)$ (SENANAYAKE *et al.*, 2011). Quanto ao silício, além da lizardita também se encontra presente na forma de sílica cristalina e amorfa. O alumínio pode estar tanto na lizardita como substituto do Fe na goethita, e ainda estar presente na cromita ou na forma de gibisita (GEORGIU e PAPANGELAKIS, 1998; SENANAYAKE *et al.*, 2011). No ponto 5 nota-se a existência de partícula de cromita. Como pode ser observado, também há partículas de manganês presente, provavelmente, na forma de asbolana.

Na caracterização feita por Espinosa e Neuman (2015) foi detectado ainda a presença dos minerais actinolita, crisotila e talco. Os principais minerais carreadores de níquel são a clorita (73,6%), goethita (19,4%) e lizardita (5,4%). Os cálculos foram feitos para o níquel na forma NiO.

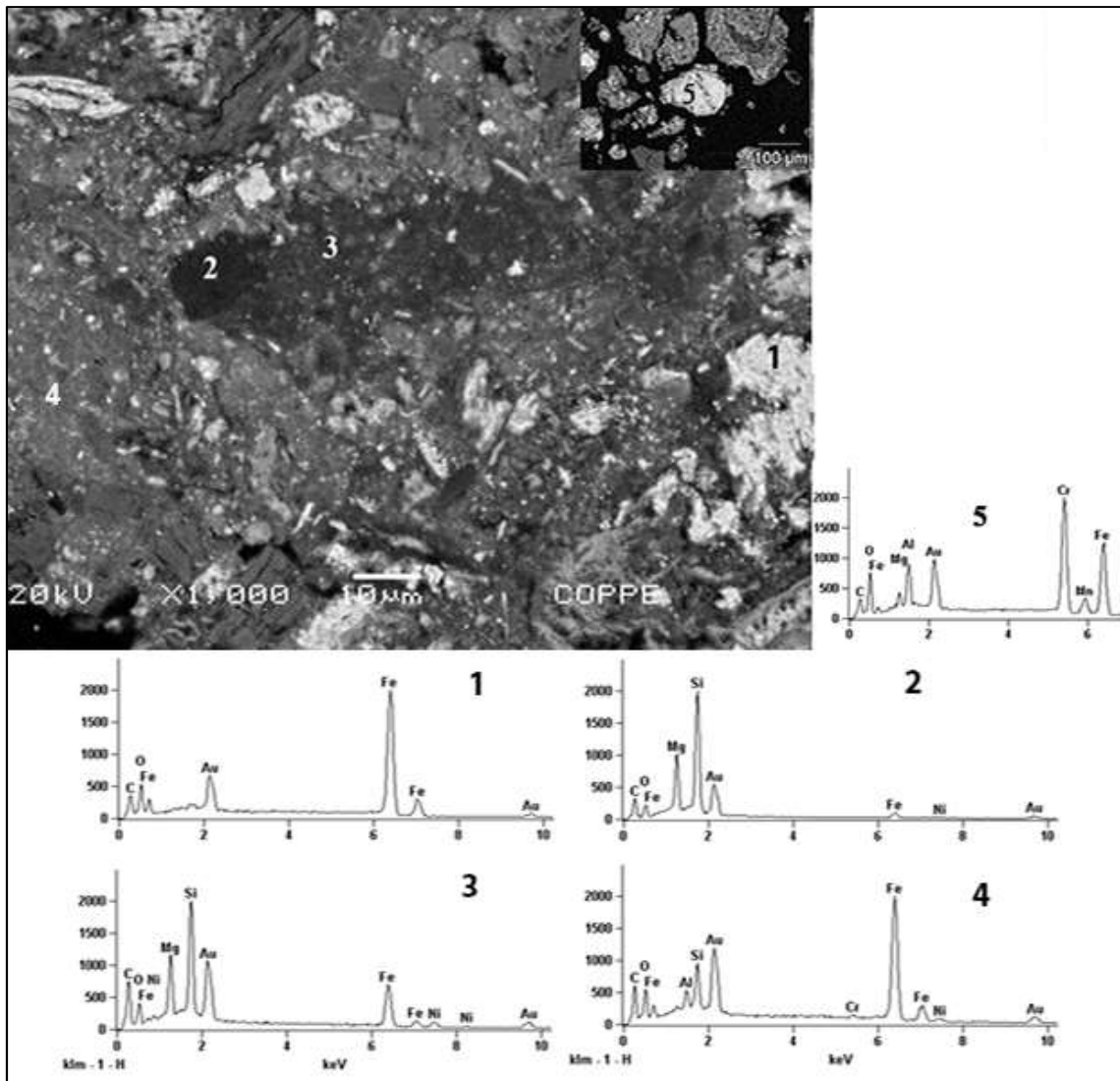


Figura 21. Micrografia de MEV e espectros de EDS do minério laterítico de Onça Puma.

A caracterização química da amostra de minério laterítico de níquel é apresentada na Tabela 9. Pode ser observado que os teores de níquel e cobalto variaram de 1,2 a 2,09% e de 0,09 a 0,23%, respectivamente; enquanto que, o teor de ferro variou de 15,37 a 37,5%, já o teor de magnésio está entre 3,07 e 4,67%. Ressalta-se que a percentagem de resíduo obtido durante a análise química foi elevada, em geral acima de 40%. Este valor pode ser atribuído ao alto teor de sílica contida na amostra. A caracterização mineralógica da amostra, realizada por Espinosa e Neuman (2015), mostrou que, dependendo da faixa granulométrica, o teor de sílica na amostra pode variar de 23 a 66%. É possível observar ainda que a maior razão entre os teores de níquel no minério por faixa de tamanho é de apenas 1,7 entre as frações >850 (1,2%) e <106 µm (2,09%) e que a média ponderada do teor de Ni, Fe,

Mg e Co na amostra apresentaram valores próximos aos valores medidos da amostra sem peneiramento (cabeça).

Tabela 9. Caracterização química da amostra para diferentes faixas de tamanho de partícula (% massa).

	Mg (%)	Ni (%)	Fe (%)	Co (%)
d < 106µm	3,07	2,09	37,49	0,09
106 < d < 150µm	3,13	1,74	28,48	0,09
150 < d < 213µm	3,10	1,60	26,18	0,10
213 < d < 301µm	3,53	1,65	26,45	0,11
301 < d < 425µm	4,00	1,72	26,83	0,11
425 < d < 601µm	4,33	1,77	26,41	0,11
601 < d < 850µm	4,67	1,74	24,69	0,13
d > 850µm	4,60	1,20	15,37	0,23
Média ponderada	3,55	1,81	30,13	0,11
Cabeça	3,10	1,72	29,30	0,09

A análise termogravimétrica da amostra de minério laterítico de níquel é apresentada na Figura 22. Pode ser observado que a curva de TGA apresenta cinco grandes picos que podem ser melhor observados por meio da curva DTA que é mostrado na mesma figura. A remoção de água livre da amostra tem início em torno de 38 °C, atingindo a maior taxa de remoção em 49 °C. A partir desta temperatura a taxa de remoção de água é reduzida e a 167 °C a água livre é completamente removida da amostra. No intervalo entre 167 e 250 °C, a remoção de água mais fortemente ligada aos constituintes da amostra ocorre de forma lenta e constante. A partir de 230 °C tem-se início a decomposição da goethita em hematita protonada ($Fe_{2-\frac{x}{2}}(OH)_xO_{3-x}$) dada pela Equação (21). A transformação quase completa da goethita em hematita deve ocorrer na temperatura de, aproximadamente, 840 °C (GUALTIERI e VENTURELLI, 1999). A perda de massa real da amostra foi de 11,37% na faixa de temperatura entre 28 e 1200 °C. Considerando que a amostra possui cerca de 27% de goethita e que esta é constituída predominantemente por FeOOH, NiOOH, SiO₂ e H₂O, a perda de massa teórica deveria ser, aproximadamente, de 5,3%, sendo 2,6% da decomposição da goethita e 2,7% da perda de água ligada à goethita. Observe na Tabela 10 que a perda de massa na faixa de temperatura entre 230 e 300 °C e na faixa entre 512 e 840 °C foi de 5,47%. Portanto, muito próxima do valor calculado.

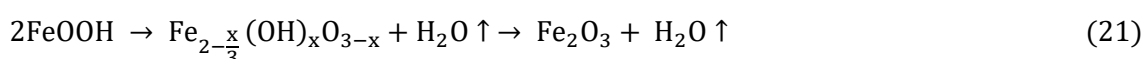


Tabela 10. Perda de massa de uma amostra de minério laterítico para os intervalos de temperatura entre 230 - 300 ° e 512 - 810 °C.

Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
230 - 300	2,37
512 - 840	3,1

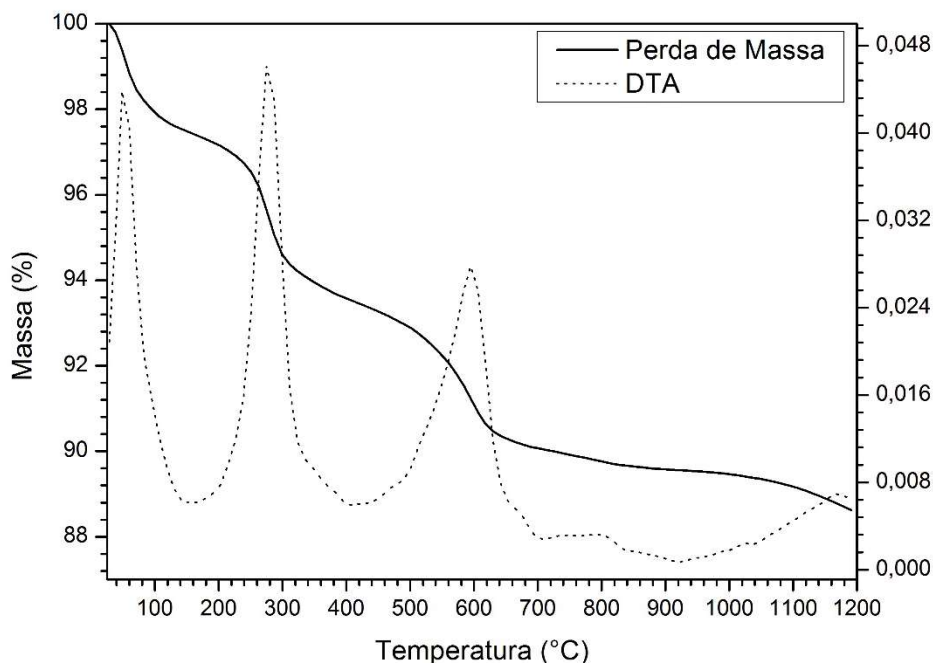


Figura 22. Curvas de análise térmica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) amostra de minério laterítico de níquel como recebida.

Para verificar o comportamento do ferro após a sulfatação da amostra, foi realizada a sulfatação de uma amostra de hematita (Fe_2O_3) pura com ácido sulfúrico na proporção estequiométrica. Os resultados podem ser observados na Figura 23 e na Tabela 11. A perda de massa cujo pico se encontra em 50 °C pode ser atribuída à vaporização da água livre existente tanto no ácido sulfúrico quanto possivelmente absorvida pela hematita ou absorvida após a sulfatação. Na faixa de temperatura entre 50 e 92 °C, a maior fração de perda de massa se deve, provavelmente, a sulfatação da hematita como mostra a Equação (2). De fato, a perda de massa devido à liberação de água na Equação (2) apresenta valor bem próximo à perda real de massa nesta mesma faixa de temperatura (perda real de 11,63% e a perda calculada de 11,93%). A perda total de massa entre 50 e 92 °C ficou em 12,5%. Entre 92 a 219 °C, a reação mais provável é a de decomposição parcial do sulfato férrico dada pela Equação (5). Na faixa de temperatura entre 20 e 219 °C, a perda de massa real da amostra foi de

33,5% enquanto que a teórica foi de 29,6%, sendo que mais de 52% de toda a massa real perdida pode ser atribuída à decomposição parcial do sulfato férrico, liberando SO₃. A diferença existente entre a perda real de massa e a teórica se deve a existência de umidade na amostra, como mencionado anteriormente.

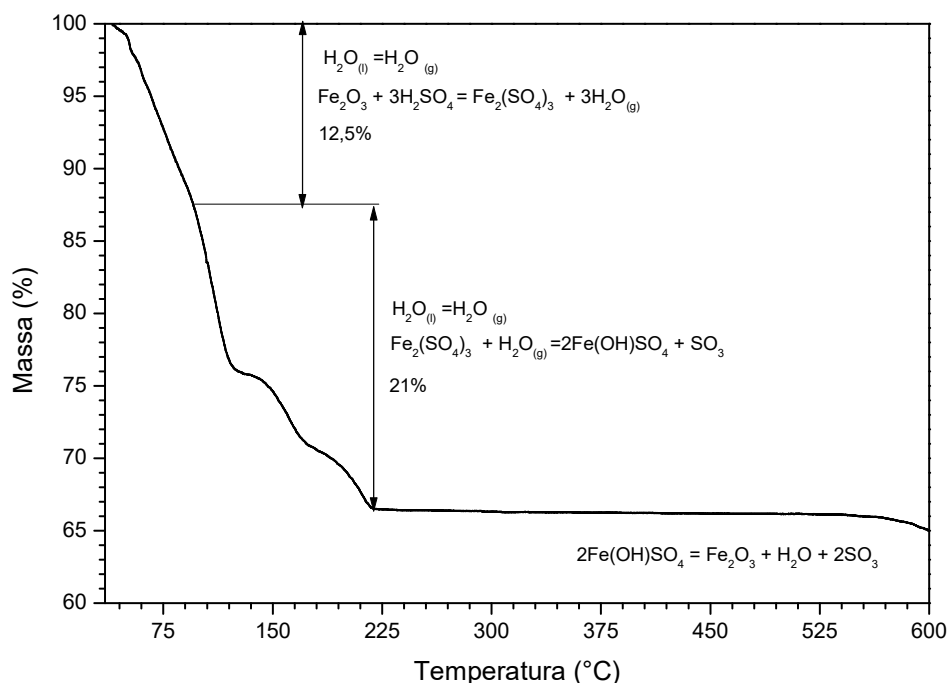


Figura 23. Curva de análise térmica (TGA) para hematita pura sulfatada com H₂SO₄ em condições estequiométricas.

Tabela 11. Perda de massa em função da temperatura para uma amostra de hematita (99,995% de pureza) sulfatada estequiometricamente. A perda teórica se refere às reações $Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ (entre 50 e 92 °C) e $Fe_2(SO_4)_3 + H_2O = 2Fe(OH)SO_4 + SO_3$.

Temperatura (°C)	Perda teórica	Perda Real
30 – 50	-	0,87
50 – 92	11,93	11,63
92 – 219	17,67	21
Total	29,6	33,5

4.2 Sulfatação, tratamento térmico, pirólise e lixiviação

Análises termogravimétricas da amostra após sulfatação com diferentes concentrações de ácido sulfúrico, 42 e 68% (m/m), que representam 62 e 100% da quantidade de ácido estequiométrica, e também da hematita pura sulfatada estequiometricamente, são apresentadas na Figura 24. Nota-se que o comportamento entre as curvas é bastante similar e que a perda de massa na amostra do minério aumenta à medida que a quantidade de ácido aumenta de 42 para 68%. Isto se deve à diminuição da razão sólido-líquido, levando a uma maior liberação de H₂O e, principalmente, SO₃ por causa da decomposição parcial do sulfato férrico formado. A temperatura na qual a maior parte do ferro foi sulfatado aumenta à medida que a quantidade de ácido sulfúrico diminuiu, passando de 117 °C para 149 °C quando a quantidade de ácido sulfúrico diminuiu de 68% para 42%.

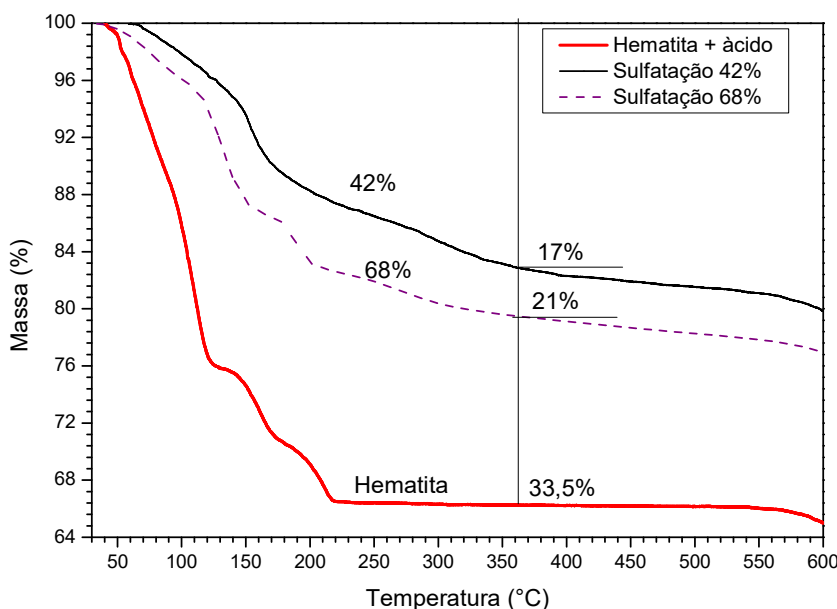


Figura 24. Curvas de análise térmica (TGA) para a amostra de minério laterítico de níquel sulfatada com 42 e 68% de ácido sulfúrico (m/m) e para a hematita (Fe₂O₃) pura sulfatada estequiometricamente.

A temperatura de início da decomposição do restante do sulfato férrico existente na amostra e do sulfato férrico insolúvel formado pela decomposição parcial do sulfato férrico (Equações (12) e (13), respectivamente), tanto para a hematita pura quanto para a amostra sulfatada com diferentes concentrações de ácido, situa-se entre de 570 e 576 °C. Observa-se também que, para a amostra sulfatada com 68% (100% da quantidade estequiométrica) e 42% (62% da quantidade estequiométrica) de ácido, a reação dada pela Equação (2) ocorre em temperaturas mais elevadas, entre 117 e 202 °C e 149 e 230 °C, respectivamente, quando comparadas com a curva

termogravimétrica da hematita pura. A perda de massa total para a amostra sulfatada com 42% de ácido foi de aproximadamente 17% na temperatura de 367 °C. Para a amostra sulfatada com 68% de ácido, a perda de massa na mesma temperatura foi de aproximadamente 21%. Em ambos os casos, muito inferior à perda de massa da hematita pura que foi acima de 33% em 367 °C. A existência de outros metais tais como níquel, alumínio e magnésio no minério contribui para a menor perda de massa do minério quando comparado com a hematita pura. Estes metais formam sulfatos que não se decompõem parcialmente como o sulfato férrico, desta forma a massa de SO₃ perdida será menor no minério do que na hematita pura. Deve-se acrescentar ainda a existência de outros contaminantes como silício, cromo e manganês (sílica, cromita e asbolana) que não sofrem qualquer alteração em sua massa na faixa de temperatura (25 – 367 °C) considerada. No caso da amostra do minério laterítico de níquel sulfatada na condição estequiométrica com 68% de H₂SO₄, se for considerado que há 29,3% de Fe e que todo este se encontra na forma de hematita (Fe₂O₃), então, a perda relativa da amostra de minério laterítico de níquel até a temperatura de 367 °C foi de, aproximadamente, 50%, ou seja, maior do que a perda total de massa da amostra de hematita pura. Este resultado é plausível, pois a amostra do minério contém uma fração maior de água do que a hematita pura, mesmo após a sulfatação. Isto justifica a maior perda relativa de massa da amostra de minério laterítico de níquel.

A Figura 25 mostra as curvas de TG e DTA para a amostra sulfatada com 68% (m/m). É possível observar que em 711 °C, praticamente todo o sulfato férrico formado foi decomposto, pois a taxa de perda de massa se aproxima do mínimo e ocorre mudança de inclinação na curva de TG. Observa-se, ainda, a existência de dois outros picos: um com início em 758 °C, cuja taxa máxima de decomposição se encontra na temperatura de 828 °C e que pode estar associado à decomposição dos sulfatos de níquel e cobalto; o outro em 944 °C e com taxa máxima próxima de 1025 °C, provavelmente, ligado à decomposição do sulfato de magnésio (EMONS *et al.*, 1990).

A Figura 26 exhibe as curvas de DSC para a amostra antes e após a sulfatação com 68% (m/m) de ácido. Antes da sulfatação, é possível observar picos endotérmicos entre 38 e 83 °C que podem ser atribuídos à remoção de água livre e os picos entre 200 e 300 °C à decomposição parcial da goethita em hematita protonada. Entre 572 e 618 °C ocorre a transformação da hematita protonada em hematita, conforme mostrado na Equação (21) (GOSS, 1987). É possível notar também a existência de um pico exotérmico entre 805 e 828 °C que pode ser atribuído à recristalização da fosterita (Mg₂SiO₄), um silicato de magnésio (LUO *et al.*, 2010). Já para a amostra após sulfatação, entre 640 e 723 °C, o pico endotérmico se deve à decomposição do

sulfato férrico. O pico cujo máximo se encontra em 839 °C pode estar relacionado à decomposição dos demais sulfatos como de níquel e cobalto (ASKAR e KOLTA, 1975).

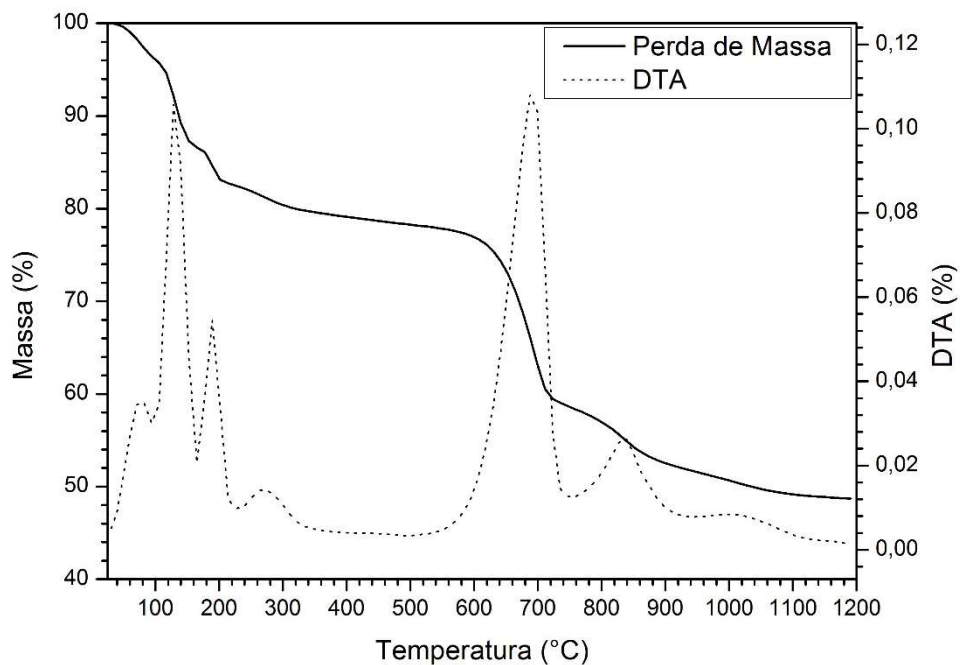


Figura 25. Curvas de análise térmica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) da amostra de minério laterítico de níquel após sulfatação com 68% (m/m) de ácido sulfúrico.

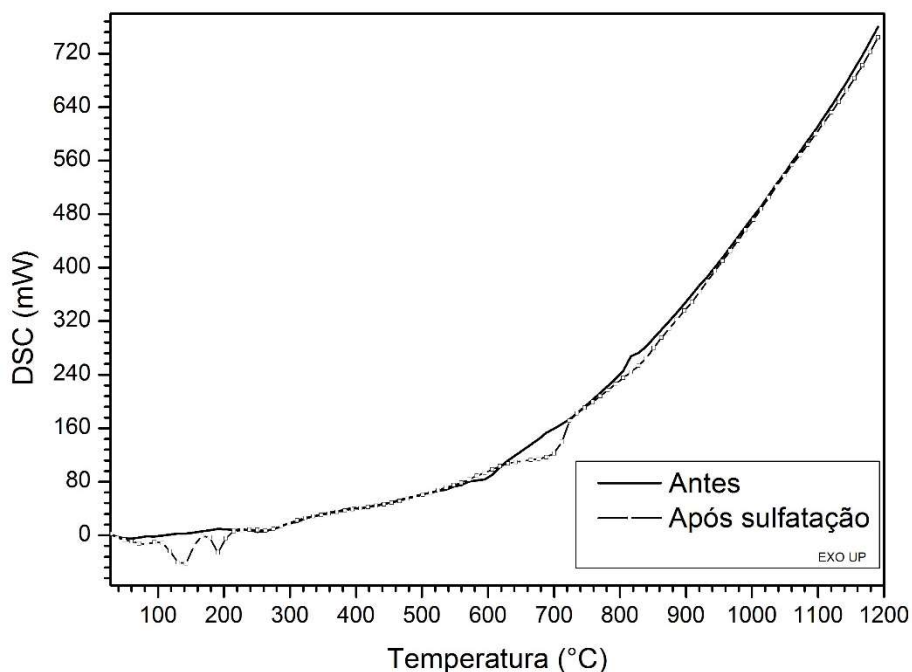
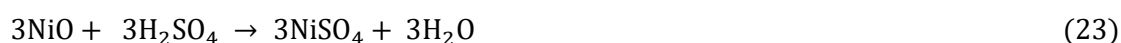
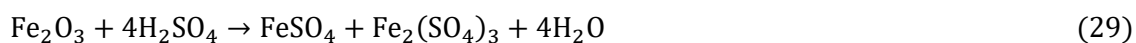
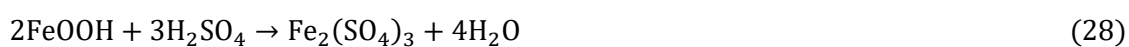
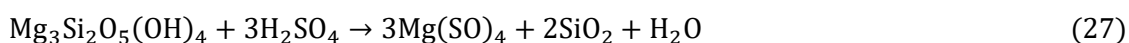


Figura 26. Curva calorimetria diferencial de varredura (DSC) para a amostra de minério laterítico de níquel antes e após a sulfatação com 68% (m/m) de H₂SO₄.

A Figura 27 mostra a variação de energia livre de Gibbs padrão obtida para as reações das Equações de (22) a (30). As Equações de (23) a (25) foram multiplicadas por um fator de 3 em virtude da necessidade de se considerar a mesma quantidade de H₂SO₄ adicionado na reação da Equação (22). Nota-se que a variação de energia livre padrão para a obtenção de MgSO₄ a partir da clorita (Mg₆Si₄O₁₀(OH)₈), Equação (30), é a mais favorável em toda a faixa de temperatura investigada. Comportamento semelhante se observa com o níquel, quando este estiver como substituto do magnésio na rede cristalina de alguns minerais, tais como a clorita e a lizardita. Observa-se ainda que as energias livres para obtenção de sulfato de níquel e de cobalto são inferiores à energia livre para a formação de sulfatos de ferro em toda faixa de temperatura investigada. Conforme mencionado acima, a maior parte do níquel no minério laterítico estudado está associado à goethita, clorita e lizardita, indicando que é necessário sulfatar estes minerais para que a solubilização do níquel possa ocorrer. Visto que todas as reações ((22) a (30)) apresentaram variações de energia livre negativas, isto é, favoráveis para que as reações ocorram, é possível, dependendo das condições experimentais, obter alta recuperação do níquel da amostra.





A Figura 28 mostra o difratograma da amostra após sulfatação com excesso de H_2SO_4 (200% de H_2SO_4 m/m). Nota-se nitidamente a presença de sulfatos de níquel, ferro e magnésio, além da cromita que não se dissolve mesmo na presença de ácido. A cromita, em meio ácido, se dissolve somente em misturas, tais como $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{MnO}_2$ (IOSHIKUNE, 1991, LIU, CHEN e HU, 2009). A cromita também não sofre alterações nas condições de temperatura investiga no trabalho, visto que o mineral possui ponto de fusão muito alto (2160°C). Ressalta-se ainda que o níquel não é substituinte do ferro e cromo contido na estrutura mineralógica da cromita. O magnésio é o elemento que pode ser substituinte do ferro na cromita, enquanto que alumínio e o íon férrico podem substituir o cromo (DANA, 1969; MCEWAN *et al.*, 2011).

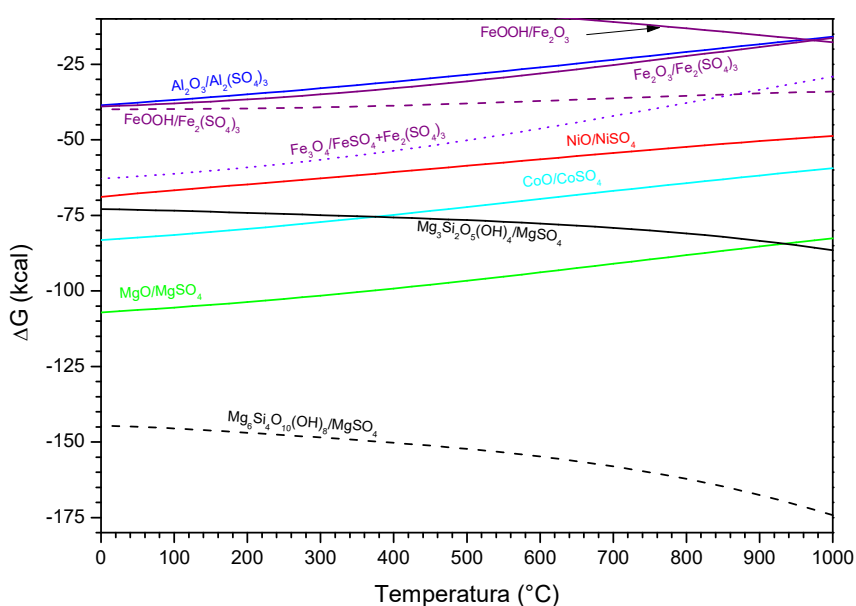


Figura 27. Variação da energia livre de Gibbs padrão de alguns sulfatos formados a partir da sulfatação dos principais minerais presentes na amostra em função da temperatura.

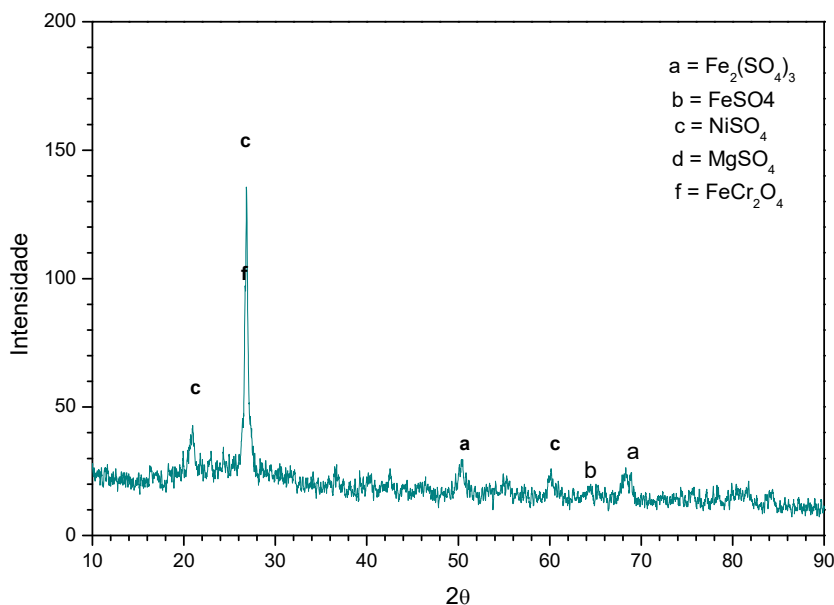


Figura 28. Difratoograma de raios-X da amostra de minério laterítico de níquel após sulfatação com 200% de ácido sulfúrico (m/m). Tratamento térmico: 100 °C, 1h. Pirólise: 620 °C, 1h.

O efeito da quantidade de ácido sulfúrico na sulfatação da amostra em seus respectivos difratogramas de raios X é apresentado na Figura 29. Pode ser observado que, conforme esperado, a adição de ácido sulfúrico favoreceu a conversão dos óxidos de ferro, níquel e magnésio em sulfatos. A conversão dos principais óxidos contidos na amostra a sulfatos ocorre através das reações das Equações de (22) a (30). A conversão de óxidos a sulfatos também foi observada quando a sulfatação foi realizada subestequiometricamente com 34% de ácido sulfúrico, como mostrado na Figura 29 (D). Observa-se que a amostra sulfatada com 34% de ácido ainda contém os principais minerais (lizardita, clorita e goethita), todos portadores de níquel. Entretanto, com o aumento da quantidade de ácido sulfúrico, os picos referentes aos principais minerais do minério laterítico desapareceram ou apresentaram picos de menor intensidade como mostrados na Figura 29 (B) e na Figura 29 (C) quando comparados com a Figura 29 (A).

O aspecto visual da amostra antes e após sulfatação com 68% (m/m) de ácido seguido de tratamento térmico e pirólise é mostrado na Figura 30. Pode ser observado que a aparência da amostra foi fortemente alterada com o tratamento.

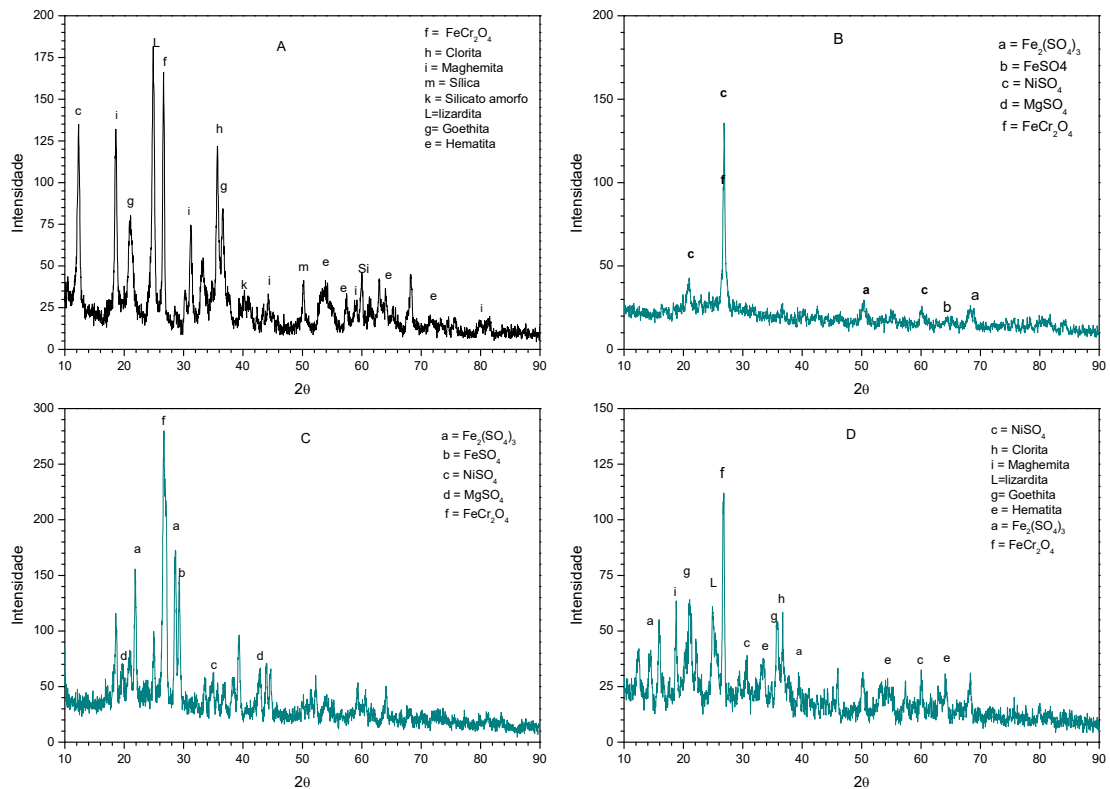


Figura 29. Difratogramas de raios-X da amostra de minério laterítico de níquel antes e após sulfatação com diferentes concentrações (m/m) de ácido sulfúrico concentrado. A) amostra original, B) amostra sulfatada com 200% H_2SO_4 , C) amostra sulfatada a 68% H_2SO_4 , D) amostra sulfatada com 34% H_2SO_4 . Tratamento térmico: 100 °C/1h, pirólise: 620 °C/1h.

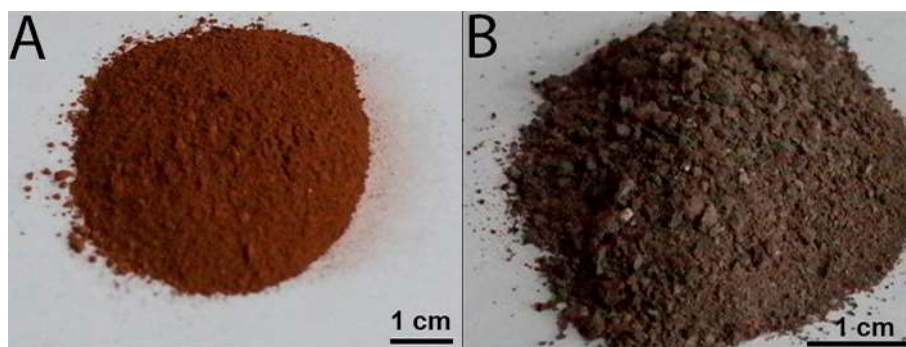


Figura 30. Minério laterítico antes (A) e após sulfatação e pirólise (B). Condições: 68% de H_2SO_4 (m/m), tratamento térmico a 100 °C por 60 min e pirólise a 620 °C por 60 min.

A Figura 31 evidencia a recuperação de níquel, ferro e cobalto da amostra para três situações distintas: a primeira após a lixiviação da amostra como recebida (X), a segunda após a sulfatação da amostra com 68% (m/m) de ácido sulfúrico e a terceira após sulfatação da amostra com 68% (m/m) de ácido sulfúrico (Y) mais tratamento térmico a 100 °C por 60 min e pirólise a 620 °C por 90 min. (Z). Todas as lixiviações

foram realizadas em água (pH = 7). Observa-se que a temperatura tem efeito significativo na recuperação do níquel e cobalto. Após a sulfatação, a recuperação de Ni, Fe e Co, praticamente não foi alterada, pois como visto na Figura 23, a reação de transformação do ferro presente na amostra em sulfato férrico é favorecida pelo aumento da temperatura até 92 °C. Com a etapa de tratamento térmico a 100 °C, foi possível que esta transformação ocorresse. Durante a etapa de pirólise, o sulfato férrico se decompôs de acordo com a Equação (12), liberando SO₃ que reagiu com os demais metais não ferrosos presentes (Equações de (6) a (9)), como o níquel e o cobalto, aumentando a recuperação destes metais.

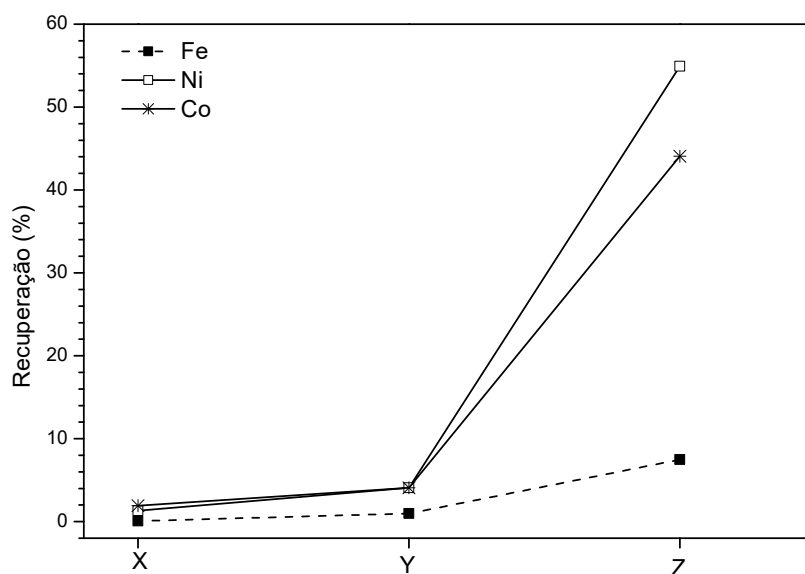


Figura 31. Influência da sulfatação seguida de tratamento térmico e pirólise na lixiviação com água (pH = 7) do níquel, ferro e cobalto da amostra de minério laterítico de níquel. X: amostra, Y: amostra sulfatada a 68% (m/m) com H₂SO₄, Z: amostra sulfatada a 68% (m/m) com H₂SO₄ e submetida a tratamento térmico (100 °C por 1h) seguida de pirólise (620 °C por 90 min).

A Figura 32 apresenta a recuperação de níquel e ferro em diferentes valores de pH inicial de lixiviação. A análise desses resultados permite concluir que a lixiviação em pH inicial muito baixo (pH = 0,8) não foi interessante devido à elevada quantidade de ferro em solução. Em pH inicial entre 1,5 e 3, a recuperação do níquel decresce. Mais de 62% do níquel foi extraído com recuperação de ferro abaixo de 3% em pH inicial 7, indicando ser este o pH inicial mais indicado, nas condições investigadas, para prosseguir com os ensaios de lixiviação. A concentração de ferro tende a aumentar na solução quando o pH inicial da solução decresce, em virtude da maior solubilidade do Fe³⁺, conforme mostrado na Figura 33 (A), que relaciona as concentrações das espécies Fe³⁺ e Ni²⁺ em função do pH (cálculos feitos com base na

precipitação na forma de hidróxidos) e na Figura 33 (B), que destaca as regiões de predominância de cada espécie para o sistema ferro-água a 80 °C, nas concentrações de cada elemento do minério laterítico estudado. Já o níquel apresenta elevada solubilidade na faixa de pH analisada e se mantém dissolvido em meio aquoso, pois o pH final do licor obtido com a lixiviação ficou abaixo de 3, independentemente do pH inicial.

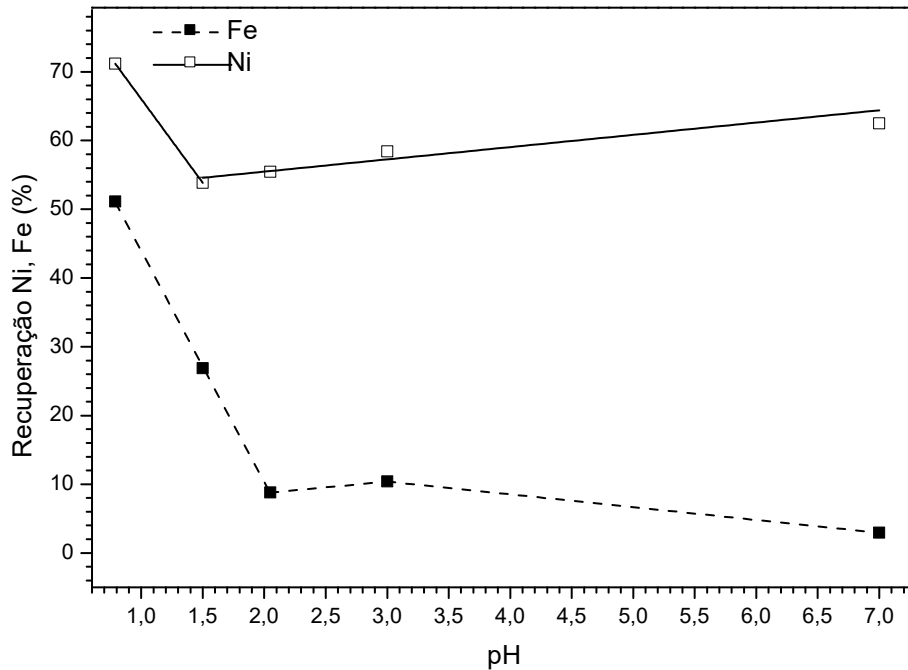


Figura 32. Influência do pH inicial na lixiviação em água da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada subestequiometricamente. H₂O: 10% (m/m); H₂SO₄: 34% (m/m); tratamento térmico: 445 °C, 20 min; pirólise: 682 °C, 20 min, razão sólido-líquido: 1:40, temperatura de lixiviação: 25 °C.

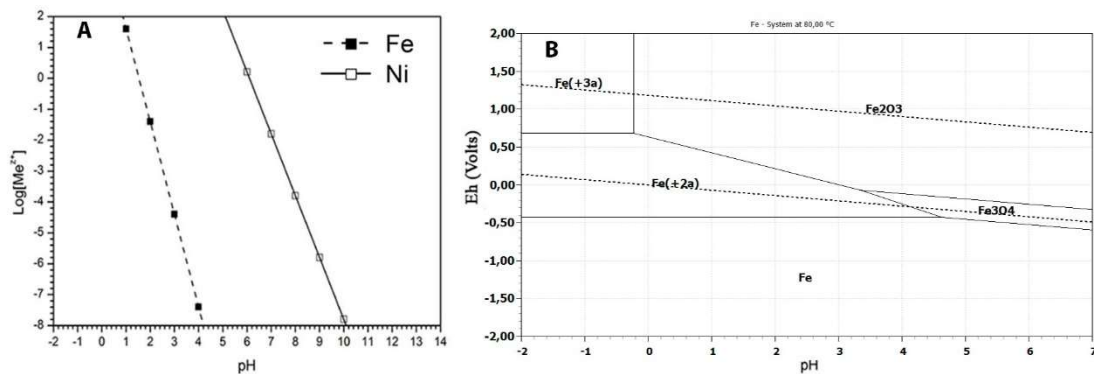


Figura 33. Diagramas log C vs pH de Ni²⁺ e Fe³⁺ para hidróxidos (A) e diagrama Eh pH para o sistema Fe-H₂O a 80 °C em concentrações compatíveis com as do minério laterítico estudado (B).

A Figura 34 (A) e a Figura 34 (B) apresentam a recuperação do níquel e do ferro em função da temperatura de tratamento térmico em pH inicial 7, 1,5 e 0,8. Observa-se que, para temperaturas de tratamento térmico acima de 264 °C a recuperação do níquel varia muito pouco. Como visto na Figura 23 a decomposição parcial do sulfato férrico formado ocorre até 219 °C, portanto, não há necessidade de realização do tratamento térmico em temperaturas mais elevadas. Dessa forma, optou-se por usar a temperatura média de 264 °C para reduzir a quantidade de energia consumida no processo. Já para o ferro, a recuperação aumentou na medida em que o pH inicial de lixiviação foi reduzido devido ao aumento da solubilidade do mesmo. O aumento de temperatura de tratamento térmico para as amostras lixiviadas em pH 0,8 e 1,5, possibilitou um aumento na recuperação do ferro, entretanto, para pH inicial de lixiviação igual a 7, este comportamento não foi observado. Como o pH final da solução foi maior neste caso (para lixiviação inicial em pH 0,8 e 1,5, o pH final ficou abaixo de 1, já para pH inicial de 7, o pH final ficou acima de 2), a solubilidade do Fe^{3+} foi muito pequena, por este motivo não foi possível detectar nenhuma tendência para o ferro em pH inicial 7.

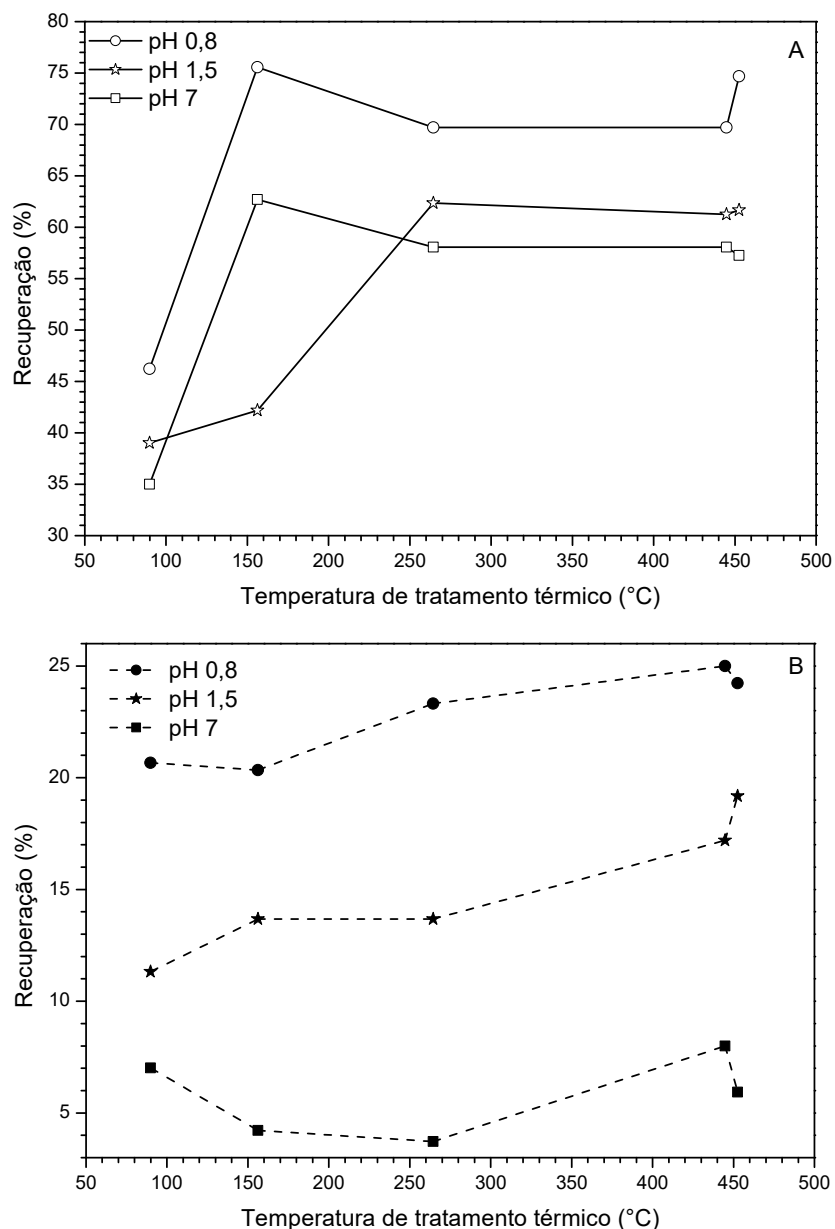


Figura 34. Influência da temperatura de tratamento térmico na lixiviação do níquel (A) e do ferro (B) da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada subestequiometricamente e lixiviada em diferentes valores de pH. H_2SO_4 : 34% (m/m), tempo de tratamento térmico: 20 min, pirólise: 682 °C, 20 min, lixiviação: 80 °C, 30 min, razão sólido-líquido: 1:40.

A Figura 35 mostra a influência da temperatura de pirólise na recuperação do níquel e do ferro da amostra sulfatada 34% (m/m) de ácido. Nota-se que, entre 682 e 693 °C a recuperação de níquel é superior a 61%. Abaixo de 682 °C, a recuperação do níquel diminuiu. Este comportamento pode ser atribuído à menor concentração de SO_3 disponível e ao aumento da estabilidade do sulfato férrico. Estes fenômenos favorecem a sulfatação do níquel até aproximadamente 700 °C. Acima desta temperatura, contudo, a recuperação do níquel decresce basicamente por duas

razões: decomposição do sulfato de níquel e a transformação SO_3/SO_2 (dada pela Equação (14)), que passa a ter energia livre negativa a partir de $776\text{ }^\circ\text{C}$, reduzindo a pressão parcial de SO_3 e, conseqüentemente, tornando menos provável a ocorrência das reações de sulfatação dos metais níquel e cobalto, conforme mostra a Figura 36.

Ainda do ponto de vista termodinâmico é possível observar que a temperatura de decomposição dos sulfatos trivalentes é inferior à dos divalentes, como visto na Tabela 6. A pressão de equilíbrio do SO_3 sobre os sulfatos metálicos trivalentes é maior do que para os metais divalentes, em uma mesma temperatura. Sendo assim, se todos os sulfatos estiverem sujeitos à mesma pressão de SO_3 , os sulfatos metálicos trivalentes se decomporão em temperaturas inferiores à dos divalentes. Isto explica o comportamento do ferro em relação a temperatura de pirólise da Figura 35. À medida que a temperatura de pirólise aumentou, a concentração de ferro no licor lixiviado diminuiu porque quanto maior a temperatura mais favorável termodinamicamente será a decomposição do sulfato férrico, conforme mostrado na Figura 37. Nesta figura é possível analisar a variação da energia livre para os sulfatos de níquel, ferro, magnésio, cobalto e alumínio. Nota-se que a taxa de variação da energia livre com a temperatura é maior para os sulfatos trivalentes ($(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), e que acima de $675\text{ }^\circ\text{C}$ a decomposição dos sulfatos trivalentes passa a ser mais favorável termodinamicamente quando comparados com os sulfatos divalentes (MgSO_4 , CoSO_4 e NiSO_4).

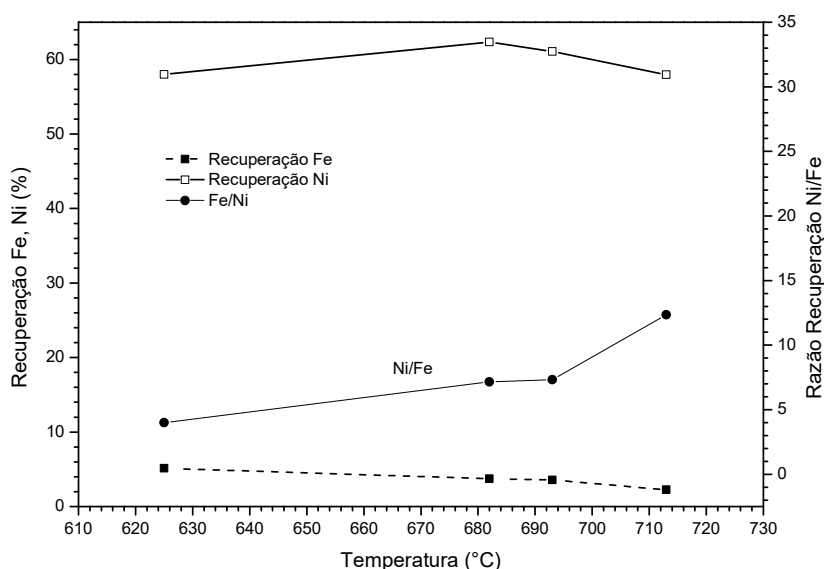


Figura 35. Influência da temperatura de pirólise na recuperação do Ni e do Fe para a amostra de minério laterítico de níquel sulfatada subestequiometricamente. H_2SO_4 : 34% (m/m); H_2O : 10% (m/m); tratamento térmico: 20 min em $264\text{ }^\circ\text{C}$; lixiviação: 30 min, $80\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$ e razão sólido-líquido de 1:40.

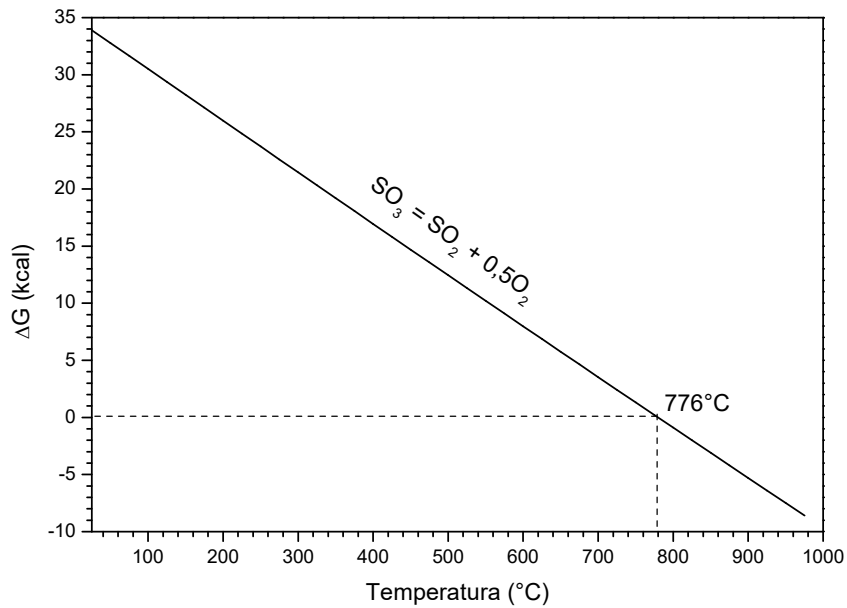


Figura 36. Variação da energia livre padrão em função da temperatura para a reação $\text{SO}_3 = \text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2$.

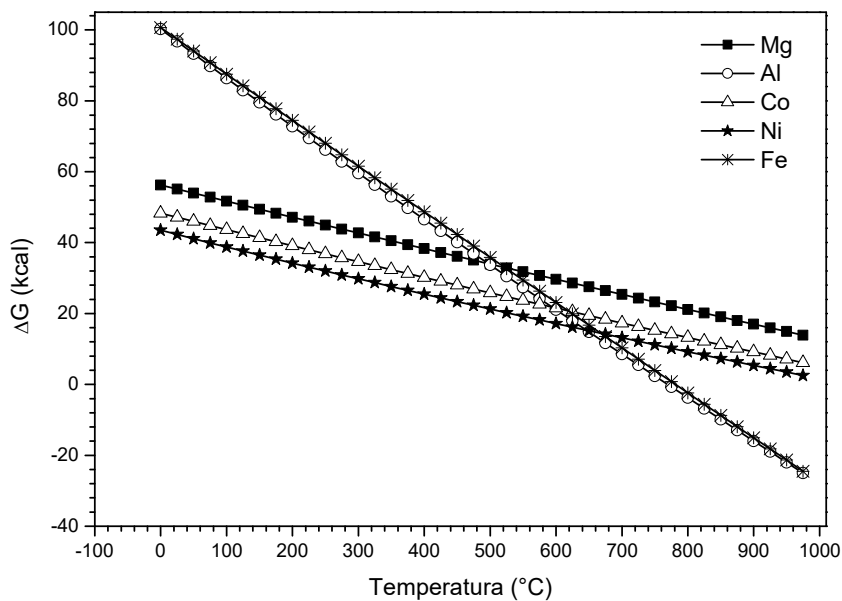


Figura 37. Variação da energia livre de Gibbs padrão em função da temperatura para as reações de decomposição dos sulfatos férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), de níquel (NiSO_4), magnésio (MgSO_4) e cobalto (CoSO_4).

A Figura 38 mostra a influência adição de água durante a etapa de sulfatação na recuperação do níquel e do ferro da amostra sulfatada com 34% (m/m) de ácido sulfúrico. Pode ser observado que a recuperação do níquel aumentou ligeiramente com o aumento no volume de água adicionada, atingindo uma recuperação de 64,3% quando 40 mL de água (razão sólido-líquido de 1:40) foram utilizados. A água é importante durante a etapa de sulfatação, uma vez que facilita a mistura da polpa

formada e, durante a etapa de tratamento térmico, favorece a reação da Equação (5), permitindo a decomposição parcial do sulfato férrico em sulfato básico de ferro, liberando o trióxido de enxofre (SO_3) que reagirá com os óxidos de metais não-ferrosos transformando-os em sulfatos (SWAMY, KAR e MOHANTY, 2003).

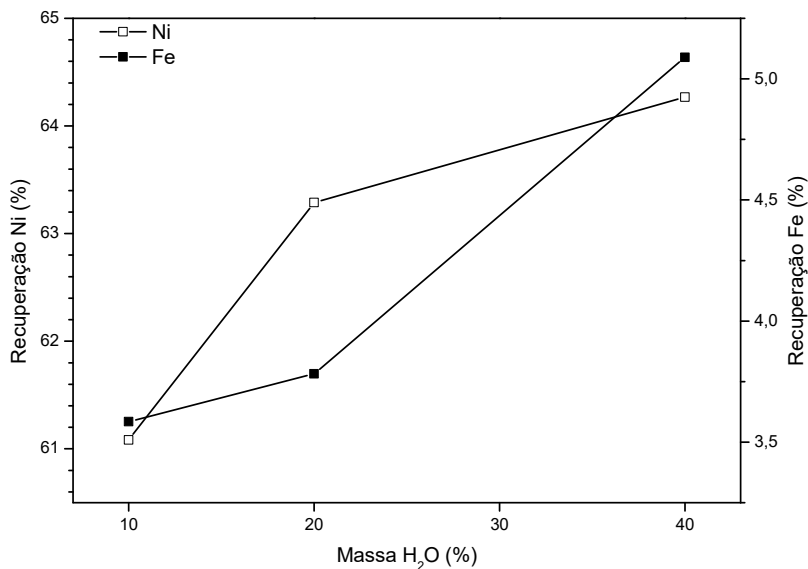


Figura 38. Influência da adição de água (m/m) durante a etapa de sulfatação na recuperação de níquel e ferro da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada subestequiometricamente. 34% de H_2SO_4 : 34% (m/m); tratamento térmico: 20 min, 264 °C; pirólise: 693 °C, 20 min; lixiviação: 30 min, 80 °C, pH inicial: 7 com razão sólido-líquido 1:40.

A Figura 39 apresenta a recuperação do níquel e do ferro da amostra sulfatada subestequiometricamente para diferentes tempos de tratamento térmico. Após 1h, foi possível recuperar em torno de 69% do níquel mantendo o teor de ferro na solução abaixo de 2,1%, o que corresponde a uma recuperação de 7%. A recuperação do níquel permaneceu praticamente constante para tempos de tratamento térmico superiores a 60 min. Dessa forma, o tempo de uma hora pode ser considerado o mais adequado.

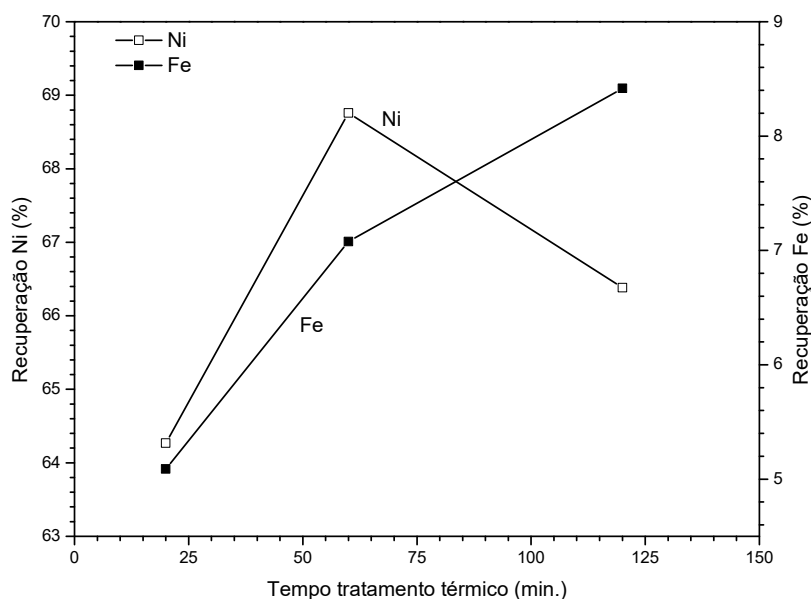


Figura 39. Influência do tempo de tratamento térmico na recuperação do níquel e do ferro da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada subestequiométrica. H₂SO₄: 34% (m/m); H₂O: 40% (m/m); tratamento térmico: 264 °C; pirólise: 693 °C, 20 min; lixiviação: 30 min, 80 °C, pH inicial: 7 com razão sólido-líquido de 1:40.

A Figura 40 mostra a recuperação do níquel para diferentes concentrações, em massa, de H₂SO₄. Nota-se que a recuperação do níquel aumentou linearmente com o aumento da quantidade de ácido sulfúrico. Segundo a literatura (BÜYÜKAKINCI e TOPKAYA, 2009, SWAMY, KAR e MOHANTY, 2000, 2003), o aumento da quantidade de ácido sulfúrico acima de 50% teve efeito apenas marginal na recuperação do níquel. No presente trabalho, entretanto, o aumento da quantidade de ácido sulfúrico foi acompanhado do aumento da recuperação do níquel de forma praticamente linear. Uma das possíveis causas para isto é o teor de magnésio na amostra que é muito superior ao encontrado em outros estudos (GEORGIU e PAPANGELAKIS, 1998, LI, *et al.*, 2011, SWAMY, KAR e MOHANTY, 2000, 2003). Soma-se a isto o fato de que os principais minerais carreadores de magnésio na amostra investigada são a clorita e a lizardita, que também são carreadoras de níquel. Estes minerais são reativos com H₂SO₄, mas o maior problema é que para extrair o níquel também é necessário extrair o magnésio, pois a formação do sulfato de magnésio é mais favorável termodinamicamente, reagindo preferencialmente com o H₂SO₄. O MgSO₄ formado é estável e não se decompõe na faixa de temperatura trabalhada (EMONS *et al.*, 1990), desta forma mais ácido se torna necessário para recuperação satisfatória do níquel. Outro fator importante considerado foi a massa da amostra utilizada nos ensaios. Como a massa foi de 1 g, o tempo de permanência do SO₃ (liberado a partir da decomposição dos sulfatos de ferro) na amostra foi menor e isto pode ter reduzido a

recuperação dos metais para uma dada quantidade de H_2SO_4 devido à liberação de SO_3 para a atmosfera. Observa-se que a recuperação do níquel aumentou de 69% para 82% quando a quantidade de ácido sulfúrico foi aumentada de 34% para 68%. A recuperação do ferro também aumentou, porém, de forma mais expressiva, de 8% para 34% para as mesmas concentrações de ácido investigadas.

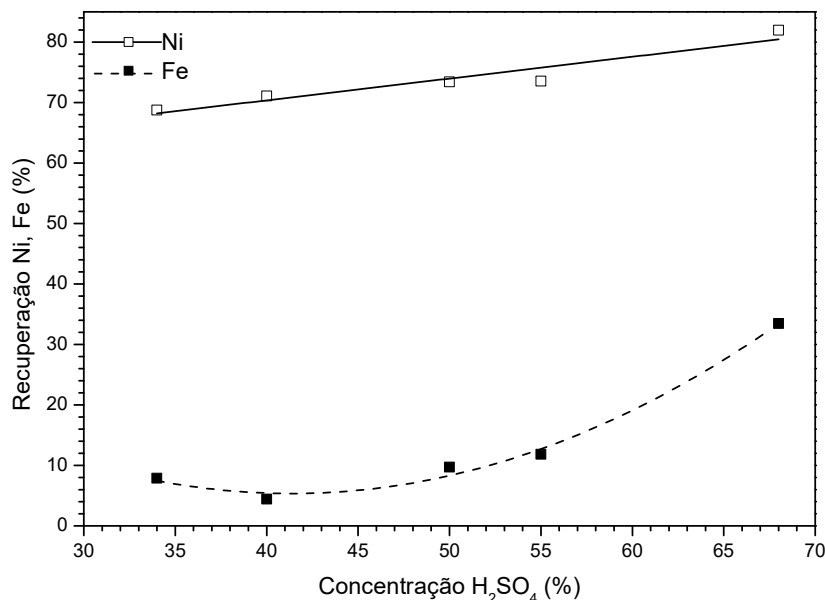


Figura 40. Influência da quantidade (m/m) de H_2SO_4 durante a etapa de sulfatação na recuperação do níquel e ferro da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada. H_2O : 40% (m/m); tratamento térmico: 60 min, 264 °C; pirólise: 20 min, 693 °C, 20 min; lixiviação: 30 min, 80 °C, pH inicial: 7 com razão sólido-líquido de 1:40.

A Figura 41 mostra a recuperação de cobalto e do magnésio da amostra sulfatada para as concentrações de 50% e 68% de H_2SO_4 . O principal mineral carreador de cobalto na amostra é a goethita. Constatou-se ainda, na mesma figura que a recuperação do cobalto aumentou de 72% para praticamente 80% quando a quantidade de ácido sulfúrico foi aumentada de 50% para 68%. A concentração de magnésio no licor/lixívia é superior a 280 mg.L^{-1} . Isto significa que mais de 89% de todo o magnésio se encontra em solução aquosa quando a sulfatação da amostra é realizada com 50% de H_2SO_4 .

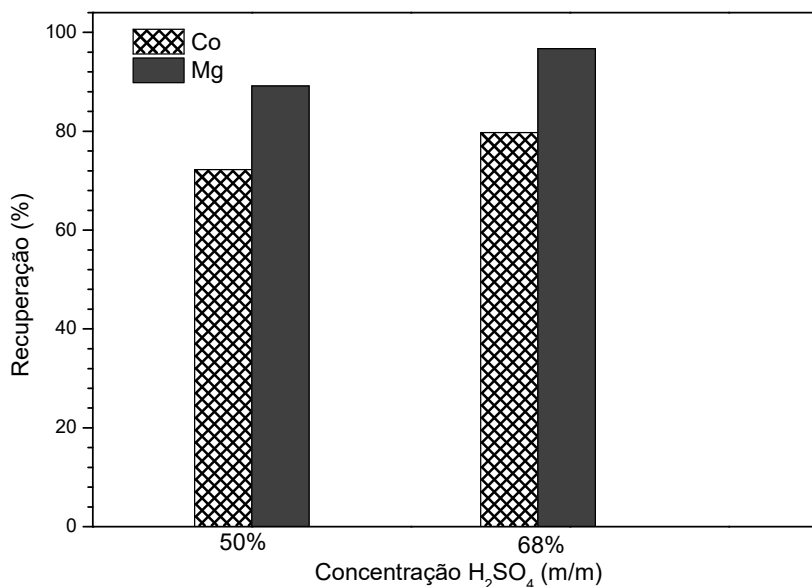


Figura 41. Recuperação do magnésio e do cobalto da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada com 50% e 68% de H₂SO₄ (m/m). H₂O: 40% (m/m); tratamento térmico: 20 min, 264 °C; pirólise: 20 min, 693 °C; lixiviação: 30 min, 80 °C, pH inicial: 7 com razão sólido-líquido de 1:40.

A Figura 42 mostra a recuperação do níquel e do ferro em função da quantidade de ácido sulfúrico adicionado para a amostra como recebida e para a amostra com tamanho de partícula inferior a 53 µm. Constata-se que a cominuição do minério não influenciou na recuperação do níquel e do ferro. Embora antes da sulfatação a amostra como recebida tivesse maior tamanho de partícula, após a pirólise o tamanho de partícula da amostra decresceu bastante devido à decomposição do sulfato férrico, que conseqüentemente aumenta a área superficial e facilita o processo de lixiviação (GUO *et al.*, 2009). Em vista disto, conclui-se que a moagem não trouxe nenhuma vantagem para a recuperação do níquel.

Na Figura 43 e na Figura 44 é possível observar que o resíduo da amostra sulfatada com 68% de H₂SO₄ é constituído preferencialmente por hematita e sílica, embora, também, a presença de sulfato de níquel tenha sido detectada por difração de raios-X.

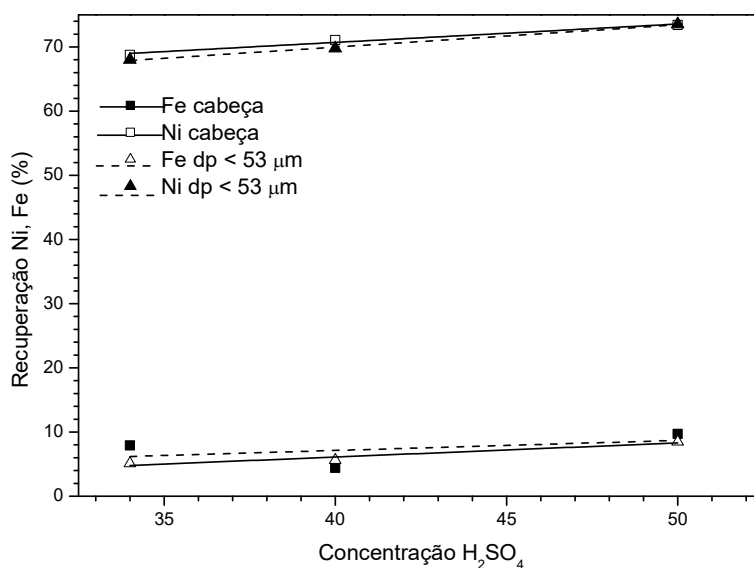


Figura 42. Influência da quantidade de (m/m) de H₂SO₄ adicionado na recuperação do níquel e do ferro para a amostra de minério laterítico de níquel como recebida e a amostra com tamanho de partículas abaixo de 53 µm sulfatada subestequiometricamente. H₂O: 40% (m/m); tratamento térmico: 60 min, 264 °C; pirólise: 20 min, 693 °C, 20 min. Lixiviação: 30 min, 80 °C, pH: 7 com razão sólido-líquido de 1:40.

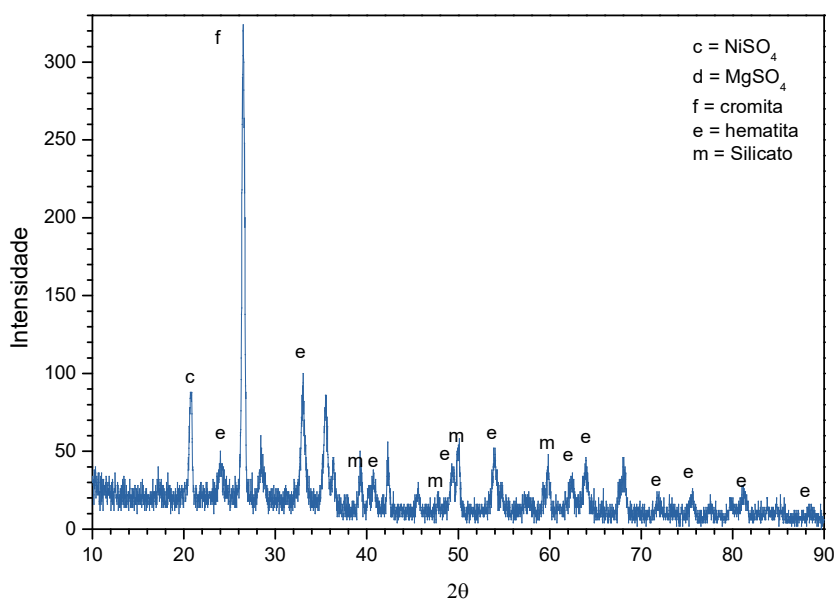


Figura 43. Difratograma de raios-X do resíduo da amostra de minério laterítico de níquel de minério laterítico sulfatada após lixiviação. Condições: 68% de H₂SO₄ (m/m); 40% de H₂O m/m); tratamento térmico: 264 °C, 60 min; pirólise: 682 °C 20 min; lixiviação: 80 °C, 30 min., pH = 7 e com razão sólido-líquido de 1:40.

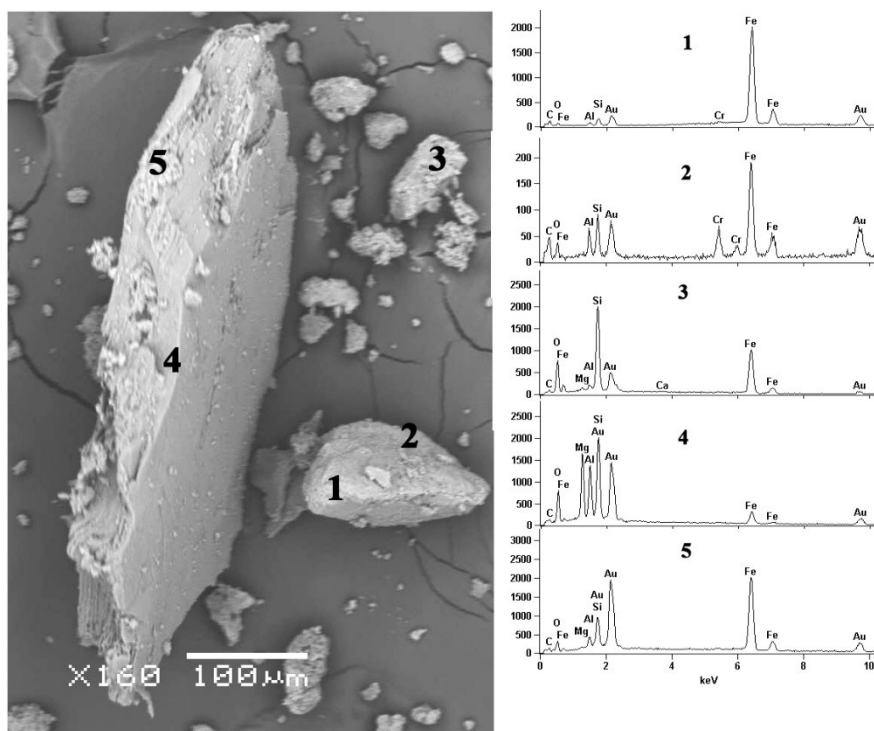


Figura 44. Micrografia obtida por MEV e respectivos espectros de EDS do resíduo da lixiviação da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada apresentada na Figura 43.

A influência da temperatura de lixiviação da amostra sulfatada pode ser vista na Figura 45. Observa-se que a temperatura de lixiviação não afetou a recuperação do níquel. Entretanto, nota-se que para o ferro, à medida que a temperatura foi aumentada, a recuperação diminuiu. Isto pode ser atribuído ao fato de que o aumento da temperatura reduz a solubilidade do Fe^{3+} , fazendo-o precipitar na forma de hematita, como mostrado na Figura 13. Já a recuperação do cobalto e a do magnésio no licor lixiviado não são alteradas pela variação da temperatura de lixiviação, como mostra a Figura 46. A recuperação do cobalto se manteve sempre acima de 76% e a de magnésio sempre superior a 93%. Os sulfatos formados por estes dois metais se dissolvem rapidamente em meio aquoso e se mantêm em solução, pois o pH final do licor é inferior a 3.

A Figura 47 revela a influência da razão sólido-líquido na recuperação do níquel e do ferro da amostra sulfatada com 68% (m/m) de ácido. O aumento da razão sólido-líquido reduz a recuperação do ferro, fazendo seu teor cair de 16,3% quando a razão-sólido líquido é de 1:10 para 12,5% quando a razão é de 1:80. Esta queda se deve ao aumento do pH final do licor lixiviado que se encontra entre 1,8 (para a razão sólido-líquido de 1:10) e 2,5 (para a razão sólido-líquido de 1:80). Quanto à recuperação do níquel, esta aumentou inicialmente com o aumento da razão sólido-

líquido, mas a partir da razão de 1:20 a recuperação do níquel passa a ser independente desta razão, mantendo-se praticamente constante.

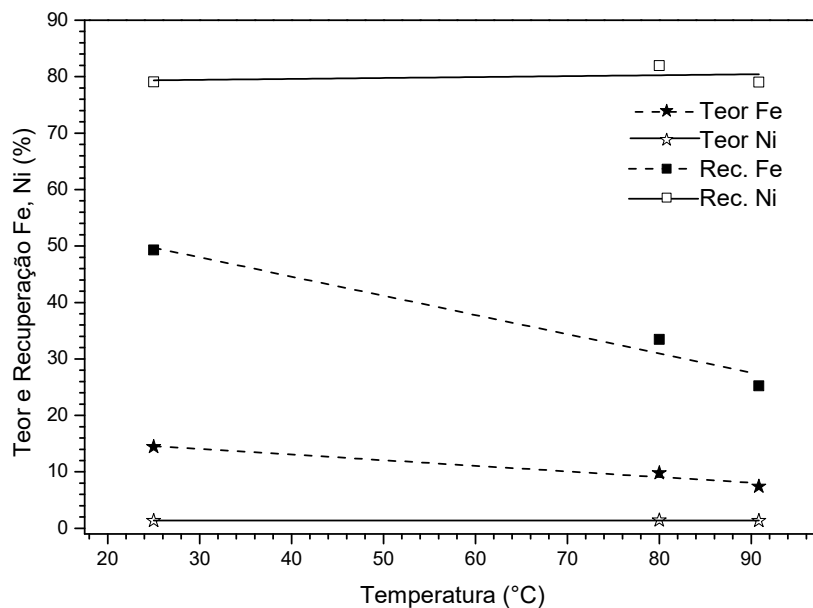


Figura 45. Influência da temperatura de lixiviação na recuperação e no teor do níquel e do ferro da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada. H₂O: 40% (m/m); H₂SO₄: 68% (m/m); tratamento térmico: 60 min., 264 °C; pirólise: 20 min, 682 °C, 20 min; lixiviação: 30 min, pH: 7 com razão sólido-líquido de 1:40.

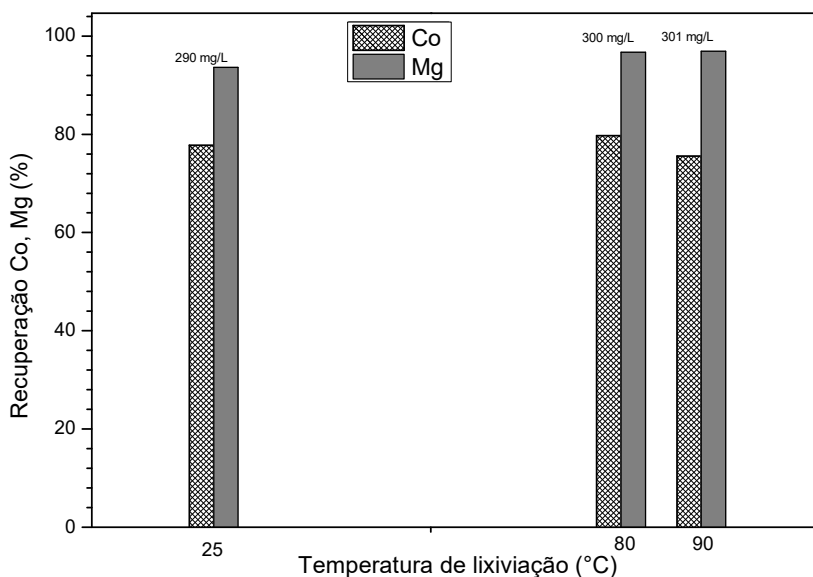


Figura 46. Influência da temperatura de lixiviação na recuperação do cobalto e do magnésio para amostra de minério laterítico de níquel sulfatada. H₂O: 40 (m/m); H₂SO₄: 68%; tratamento térmico: 60 min, 264 °C; pirólise: 20 min, 682 °C, 20 min; lixiviação: 30 min, pH: 7 com razão sólido-líquido de 1:40.

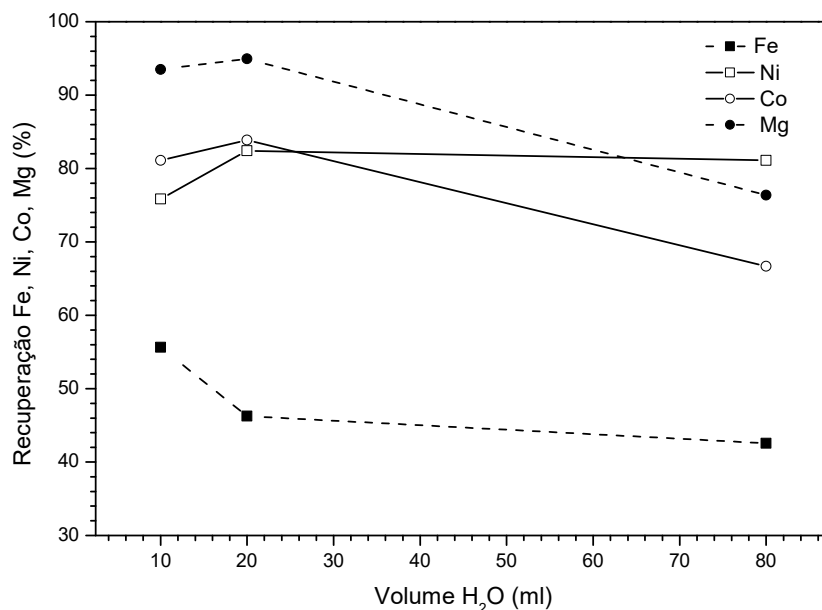


Figura 47. Influência do volume de água de lixiviação na recuperação do níquel e do ferro da amostra de 1 g minério laterítico de níquel sulfatada. H₂O: 40% (m/m); H₂SO₄: 68% (m/m); tratamento térmico: 60 min, 264 °C; pirólise: 20 min, 682 °C, 20 min; lixiviação: 30 min, 80 °C, pH: 7.

A Tabela 12 mostra a influência da lixiviação em dois estágios. Percebe-se que o segundo estágio de lixiviação não é necessário já que sua contribuição para a recuperação do níquel é praticamente zero para qualquer quantidade de ácido sulfúrico utilizado para sulfatar a amostra.

Tabela 12. Influência da lixiviação em dois estágios na recuperação do níquel e do ferro da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada. H₂O: 40% (m/m); tratamento térmico: 60 min, 264 °C; pirólise: 20 min, 682 °C, 20 min, Lixiviação: 30 min, pH: 7 com razão sólido-líquido de 1:40 e temperatura de 80 °C.

H ₂ SO ₄ (m/m)	Teor Fe (%) 1ª lixiviação	Teor Fe (%) 2ª lixiviação	Teor Ni (%) 1ª lixiviação	Teor Ni (%) 2ª lixiviação	Recuperação Fe (%)	Recuperação Ni (%)
50	2,847	0,003	1,263	0,012	9,725	74,235
55	3,470	0,008	1,265	0,011	11,871	74,268
68	9,804	0,010	1,410	0,007	33,496	82,443

Com o objetivo de reduzir o teor de ferro no licor lixiviado, foram realizados ensaios para tempos maiores de pirólise, conforme mostra a Figura 48. Foi possível observar que o aumento do tempo de pirólise levou à queda do teor de ferro no licor lixiviado de 10% (com 20 minutos de pirólise) para valores inferiores a 1,1% na medida em que o tempo de pirólise aumentou de 20 para 120 minutos. Este comportamento pode ser atribuído à maior decomposição do sulfato férrico com a formação de

compostos de ferro menos solúveis com a hematita. Pode-se perceber ainda que há uma ligeira queda na recuperação do níquel (de 82% para 77%) para o mesmo acréscimo de tempo. A recuperação do cobalto e a concentração do magnésio praticamente não são afetadas pelo tempo de pirólise.

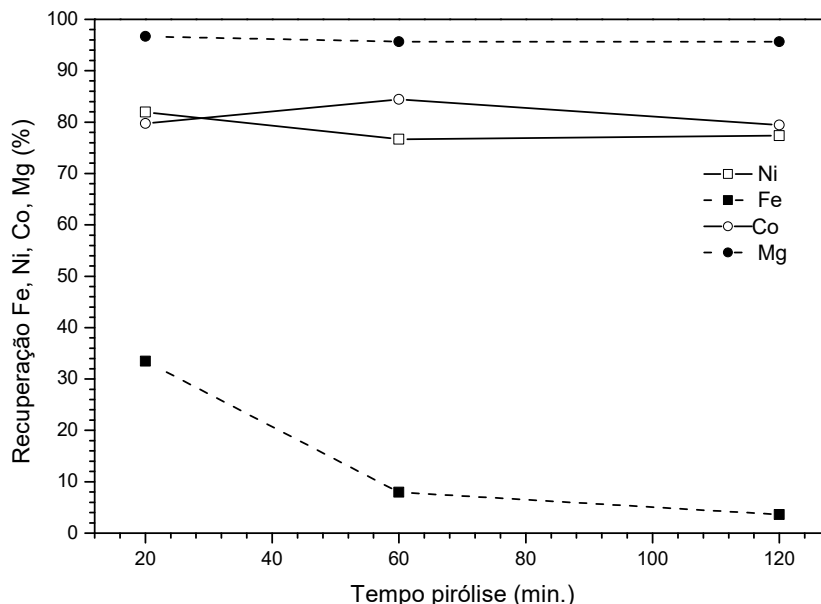


Figura 48. Influência do tempo de pirólise na recuperação do níquel, do ferro, do cobalto e do magnésio da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada. H₂O: 40% (m/m); H₂SO₄: 68% (m/m); tratamento térmico: 60 min, 264 °C; temperatura de pirólise: 682 °C; lixiviação: 30 min; 80 °C; pH: 7 e com razão sólido-líquido de 1:40.

A influência da adição de sulfato de sódio na amostra durante o processo de sulfatação pode ser vista na Tabela 13. A adição de Na₂SO₄ não possibilitou o aumento da recuperação do níquel na amostra do minério sem que houvesse uma separação por faixa de tamanho, muito provavelmente, devido ao grande tamanho de partícula ($d_{50} = 135 \mu\text{m}$) da amostra do minério. Contudo, na Tabela 14 é possível observar os resultados da fração do minério laterítico com tamanho de partícula menor do que $75 \mu\text{m}$. Nota-se que a recuperação do níquel foi superior a 75% e o teor de ferro no licor lixiviado de 3,95% quando adicionado Na₂SO₄ na proporção 50% (m/m) antes da etapa de pirólise. Sem a adição de sulfato de sódio, a recuperação do níquel caiu quase 13%. Como visto na literatura (SWAMY, KAR e MOHANTY, 2003), a adição de sais como o sulfato de sódio pode contribuir para o aumento da recuperação do níquel devido à formação de piro-sulfatos durante a etapa de pirólise. Os piro-sulfatos formados são estáveis na faixa de temperatura entre 0 e 800 °C como mostrado na Figura 49. Nesta figura é possível notar que a variação da energia livre de 0 a 1000 °C para a reação da Equação (31) é negativa em todo o intervalo de

temperatura considerado e se torna mais negativa na medida que a temperatura aumenta.



Tabela 13. Influência da adição de Na_2SO_4 na recuperação do ferro e do níquel da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada. H_2SO_4 : 40% (m/m); H_2O : 40% (m/m); tratamento térmico: 20 min., 264 °C; pirólise em 682 °C, 20 min. Lixiviação: 30 min, 80 °C; pH: 7 e com razão sólido-líquido de 1:40.

Na_2SO_4 (%)	Recuperação Fe (%)	Recuperação Ni (%)
0,0	4,4	71,2
50,0	3,9	69,6

Tabela 14. Teor e recuperação do ferro e do níquel da amostra de minério laterítico de níquel sulfatada com 50% de H_2SO_4 (m/m), para a fração com $dp < 75 \mu\text{m}$ com e sem adição de Na_2SO_4 . H_2O : 40% (m/m); tratamento térmico: 20 min., 264 °C; pirólise em 682 °C, 20 min. Lixiviação: 30 min., 80 °C; pH: 7 e com razão sólido-líquido de 1:40.

Elemento	Teor no licor lixiviado (%)	Recuperação (%)	Na_2SO_4 (m/m)
Fe	3,95	10,53	50,00
Ni	1,57	75,17	50,00
Fe	2,18	5,81	0,00
Ni	1,31	62,49	0,00

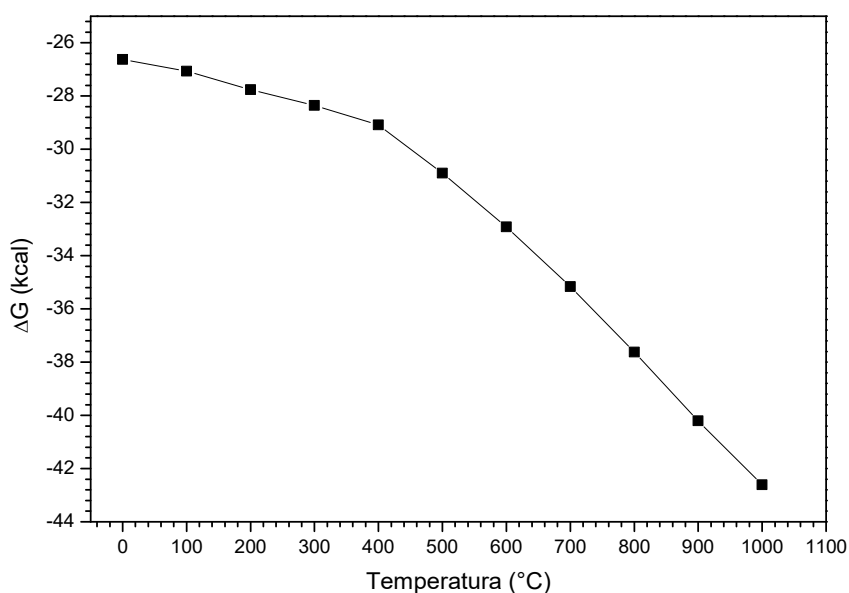


Figura 49. Variação da energia livre de Gibbs padrão em função da temperatura para $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Para a quantidade de 50% (m/m) de H₂SO₄, para a amostra de 1 g de minério, as recuperações de níquel e cobalto foram de 73,4% e 72,2% (Figura 40 e Figura 41). Quando a massa inicial da amostra aumentou para 20 g, as recuperações de Ni e Co aumentaram para 85,9% e 77,8%, respectivamente, nas mesmas condições da amostra de 1 g. O aumento da massa pode estar contribuindo para que o SO₃ liberado fique mais tempo aprisionado na amostra, aumentando a probabilidade de contanto gás/metálico. Dessa forma, a recuperação de Ni e Co aumentou como mostrado na Tabela 15. Observe ainda que a recuperação do ferro também aumentou devido ao aumento da concentração de SO₃ no interior da amostra (poros) causada pelo aumento da dificuldade de difusão do SO₃ para a atmosfera devido à maior massa de minério.

Tabela 15. Teor e recuperação de metais presentes em uma amostra de 20 g de minério laterítico após sulfatação, tratamento térmico, pirólise e lixiviação. Condições: H₂SO₄: 50% (m/m); H₂O: 40% (m/m); tratamento térmico: 60 min., 264 °C; pirólise em 682 °C, 20 min. Lixiviação: 30 min, 80 °C; pH: 7 e com razão sólido-líquido de 1:40.

Amostra	Teor	Recuperação (%)
Ni	1,48	85,85
Fe	4,91	16,74
Co	0,07	77,78
Cu	0,00	
Mn	0,51	
Zn	0,04	
Mg	2,90	93,55
Cr	0,03	
Al	1,10	

5. Conclusões

Clorita, goethita e lizardita são os principais minerais carreadores de níquel no minério laterítico, já para o cobalto o principal carreador é a goethita.

A análise química mostrou que o teor médio de níquel no minério é de 1,72 % e o de cobalto de 0,09%.

A análise termodinâmica evidenciou que todas as principais reações de sulfatação envolvendo os diferentes minerais do minério, apresentam variação da energia livre negativa, sendo a produção do $MgSO_4$ a partir da clorita a mais favorável em toda a faixa de temperatura analisada.

A análise termogravimétrica da amostra sulfatada evidenciou a ocorrência da sulfatação do ferro formando o sulfato férrico. As decomposições parciais, para formar um sulfato básico de ferro, e total, para formar a hematita, liberam SO_3 que reage com os demais óxidos metálicos presentes no minério, entre eles, os de níquel e cobalto.

A recuperação de níquel e cobalto se mostrou fortemente dependente da quantidade de H_2SO_4 . O MgO se encontra presente em maior quantidade do que o níquel e o sulfato formado pelo MgO não se decompõe na faixa de temperatura estudada, tornando necessária a adição de maiores concentrações de ácido sulfúrico.

Praticamente todo o magnésio presente no minério se dissolve, mantendo sua recuperação sempre acima de 89% (276 mgL^{-1}), quando a quantidade de ácido sulfúrico é igual ou superior a 50% (m/m).

O aumento da temperatura de lixiviação praticamente não alterou a recuperação de níquel e cobalto, mas reduziu a recuperação do ferro de 49,3 para 25%, quando a temperatura subiu de 25 para 90 °C para sulfatação a 68% de H_2SO_4 em massa.

A adição de Na_2SO_4 antes da etapa de pirólise não afetou a recuperação do minério cabeça, entretanto, para a fração abaixo de 75 μm , possibilitou um aumento de 13% na recuperação do níquel, levando a recuperação para 75%.

O aumento da massa inicial da amostra de minério de 1 g para 20 g possibilitou, nas mesmas condições de processamento, um aumento superior a 12% e 5% nas recuperações de níquel e cobalto, respectivamente.

Aproximadamente 85,9% de Ni, 77,8 % de Co, 16,7 de Fe e 93,6% de Mg foram recuperados de uma amostra de minério laterítico com massa inicial de 20 g com apenas 50% de H_2SO_4 em massa por massa da amostra do minério nas seguintes condições de processamento: 40% H_2O (m/m), tratamento térmico em 264 °C por 60 min., pirólise: 682 °C/20 min., lixiviação na faixa de temperatura entre 80-90 °C por 30 min., em água com inicial pH 7.

6. Sugestões para trabalhos futuros

Variar a massa da amostra de minério laterítico utilizada nos ensaios e observar se há tendências.

Medir e controlar o potencial da solução durante a etapa de lixiviação.

Testar a adição de outros sais.

Referências

ADAMIAN, Rupen; ALMENDRA, Ericson. *Físico química uma aplicação aos materiais*. [S.l: s.n.], 2002.

ASKAR G. A., KOLTA M. H. "Thermal decomposition of some metal sulphates". v. 11, p. 65–72, 1975.

BASTURKCU, Huseyin; ACARKAN, Neset. "SEPARATION OF NICKEL AND IRON FROM LATERITIC ORE USING A DIGESTION – ROASTING – LEACHING – PRECIPITATION PROCESS". v. 52, n. 2, p. 564–574, 2016.

BÜYÜKAKINCI, E.; TOPKAYA, Y. a. "Extraction of nickel from lateritic ores at atmospheric pressure with agitation leaching". *Hydrometallurgy*, v. 97, n. 1-2, p. 33–38, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.12.014>>.

CRUNDWELL, Frank K. *et al. Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals*. [S.l: s.n.], 2011

DALVI, Ashok D; BACON, W Gordon; OSBORNE, Robert C. "The past and the future of nickel laterites world's land based nickel resources and primary nickel production, kt / yr". *PDAC 2004 International Convention*, n. Figure 2, p. 1–27, 2004.

DANA, J. D. *Manual de Mineralogia*. Rio de Janeiro: Livro Técnico S. A. , 1969

EMONS, H *et al.* "Thermal decomposition of the magnesium sulphate hydrates under quasi-isothermal and quasi-isobaric conditions". *Journal of Thermal Analysis*, v. 36, 1990.

ESPINOSA, A C T R; NEUMAN, Reiner. "Caracterização mineralógica de minério de níquel oxidado". 2015.

FERREIRA, Diego; MESQUIA, Hugo; LIMA, Rafael. *Níquel*. [S.l: s.n.], 2008.

GEORGIU, D; PAPANGELAKIS, V G. "Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics". *Hydrometallurgy*, v. 49, n. 1-2, p. 23–46, 1998. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X98000231>>.

GLENCORE. *The realities of the nickel market*. [S.l: s.n.], 2013.

GOMES, Rodrigo Alberto M. "Aumento da recuperação de Níquel, Cobalto e Cobre nas etapas de pirometalurgia e hidrometalurgia da Votorantim Metais Níquel - Níquelândia". *Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas*, p. 160, 2010.

GOSS, C. J. "The kinetics and reaction mechanism of the goethite to hematite transformation". *mineralogical magazine*, v. 51, n. 361, p. 437–451, 1987.

GUALTIERI, Alessandro F; VENTURELLI, Paolo. "In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction". *American*

Mineralogist, v. 84, n. c, p. 895–904, 1999.

GUO, Xueyi *et al.* "Leaching behavior of metals from a limonitic nickel laterite using a sulfation-roasting-leaching process". *Hydrometallurgy*, v. 99, n. 3-4, p. 144–150, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.07.012>>.

HUANG, Anthony. *What is nickel pig iron (NPI) and which furnace can produce NPI*. [S.l.: s.n.], 2016

INSG. *World nickel statistics*.

IOSHIKUNE, N. "Rapid dissolution of chromite with sulphuric acid-lithium sulphate mixture containing ceric sulphate, manganese dioxide or periodate, and spectrophotometric determination of chromium". v. 38, n. 5, p. 515–519, 1991.

JIANG, Man *et al.* "Mechanism of sodium sulfate in promoting selective reduction of nickel laterite ore during reduction roasting process". *International Journal of Mineral Processing*, v. 123, p. 32–38, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2013.04.005>>.

JOHNSON, J. a.; CASHMORE, B. C.; HOCKRIDGE, R. J. "Optimisation of nickel extraction from laterite ores by high pressure acid leaching with addition of sodium sulphate". *Minerals Engineering*, v. 18, n. 13-14, p. 1297–1303, 2005.

LI, Dong *et al.* "Response surface design for nickel recovery from laterite by sulfation-roasting-leaching process". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, v. 20, n. SUPPL.1, p. s92–s96, 2010. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60019-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60019-2)>.

LI, Guanghui *et al.* "Leaching of limonitic laterite ore by acidic thiosulfate solution". *Minerals Engineering*, v. 24, n. 8, p. 859–863, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2011.03.010>>.

LIU, Kui; CHEN, Qiyuan; HU, Huiping. "Comparative leaching of minerals by sulphuric acid in a Chinese ferruginous nickel laterite ore". *Hydrometallurgy*, v. 98, n. 3-4, p. 281–286, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.05.015>>.

LME. *Historical price graph for Nickel*.

LUO, Wei *et al.* "Kinetics of saprolitic laterite leaching by sulphuric acid at atmospheric pressure". *Minerals Engineering*, v. 23, n. 6, p. 458–462, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2009.10.006>>.

MCDONALD, R G; WHITTINGTON, B I. "Atmospheric acid leaching of nickel laterites review Part I. Sulphuric acid technologies". v. 91, p. 35–55, 2008a.

MCDONALD, R. G.; WHITTINGTON, B. I. "Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part II. Chloride and bio-technologies". *Hydrometallurgy*, v. 91, n. 1-4, p. 56–69, 2008b.

MCEWAN, N *et al.* – *A cost-effective refractory raw material for refractories in various metallurgical applications. Southern African Institute of Mining and Metallurgy.* Johannesburg: [s.n.], 2011

NORGATE, T.; JAHANSHAH, S. "Assessing the energy and greenhouse gas footprints of nickel laterite processing". *Minerals Engineering*, v. 24, n. 7, p. 698–707, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2010.10.002>>.

OXLEY, Anne; BARCZA, Nic. "Hydro-pyro integration in the processing of nickel laterites". *Minerals Engineering*, v. 54, p. 2–13, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2013.02.012>>.

ÖZDEMİR, VEYSEL. *Hydrometallurgical extraction of nickel and cobalt from çaldag lateritic ore.* 2006. 2006.

PORTAL DO NÍQUEL. Disponível em: <<http://www.icz.org.br/portaldoniquel/aplicacoes-gerais.php>>. Acesso em: 10 jun. 2015.

RUBISOV, D. H.; KROWINKEL, J. M.; PAPANGELAKIS, V. G. "Sulphuric acid pressure leaching of laterites - universal kinetics of nickel dissolution for limonites and limonitic/saprolitic blends". *Hydrometallurgy*, v. 58, n. 1, p. 1–11, 2000.

SENANAYAKE, G. *et al.* "Reductive acid leaching of laterite and metal oxides - A review with new data for Fe(Ni,Co)OOH and a limonitic ore". *Hydrometallurgy*, v. 110, n. 1-4, p. 13–32, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.07.011>>.

SWAMY, Y V; KAR, B B; MOHANTY, J. K. "Pergamon OVERBURDEN BY SULPHATIZATION ROASTING Key words". v. 13, n. 14, p. 1635–1640, 2003.

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

SWAMY, Y V; KAR, B B; MOHANTY, J K. "TECHNICAL NOTE SOME ASPECTS OF NICKEL EXTRACTION FROM CHROMITIFEROUS OVERBURDEN BY SULPHATIZATION ROASTING". 2000b.

TAGAWA, HIROAKI. "THERMAL DECOMPOSITION SULFATES TEMPERATURES OF METAL The thermal decomposition of metal sulfates has long been used as an important reaction in chemical and metallurgical industries . The reaction has also been under recent investigation for a variety of". v. 80, p. 23–33, 1984.

THUBAKGALE, Catherine K; MBAYA, Richard K K; KABONGO, Kaby. "Leaching behaviour of a low-grade south african nickel laterite". v. 6, n. 8, p. 761–765, 2012.

UMETSU, Voshiyuki. "The hydrolysis of ferric sulphate solutions at elevated

tern peratures". p. 111–117, 1977.

WARNER, A E M *et al.* "World nonferrous smelter survey, part III: nickel laterite". *Industrial Survey*, 2006.