



Mariana Aguiar de Azevedo Tavares

**Pré-processamento químico de minérios lateríticos de
níquel via ustulação sulfatante**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador:
Prof. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza
(PUC-Rio)

Coorientador:
Prof. Victor de Alvarenga Oliveira
(UFOP)

Rio de Janeiro
Abril de 2020



Mariana Aguiar de Azevedo Tavares

**Pré-processamento químico de minérios lateríticos
de níquel via ustulação sulfatante**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza

Orientador

Departamento de Engenharia Química e Materiais – PUC-Rio

Prof. Victor de Alvarenga Oliveira

Universidade Federal de Ouro Preto

Prof. Rogério Navarro Correia de Siqueira

Departamento de Engenharia Química e Materiais – PUC-Rio

Prof. Alexandre Vargas Grillo

Instituto Federal do Rio de Janeiro

Prof. José Brant de Campos

Universidade Estadual do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro, 17 de abril de 2020

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Mariana Aguiar de Azevedo Tavares

Graduou-se em Engenharia Química pela PUC-Rio (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro) em 2017.

Ficha Catalográfica

Tavares, Mariana Aguiar de Azevedo

Pré-processamento químico de minérios lateríticos de níquel via ustulação sulfatante / Mariana Aguiar de Azevedo Tavares; orientador: Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza; coorientador: Victor de Alvarenga Oliveira. – 2020.

77 f.: il. color.; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2020.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Níquel. 3. Minério laterítico. 4. Ustulação. 5. Lixiviação. 6. Sulfato de Ferro III. I. Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães de. II. Oliveira, Victor de Alvarenga. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Ao primeiro e inesquecível mestre que tive na vida
e nos estudos, meu avô Delfim Vera Cruz Aguiar.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradecer ao meu orientador Rodrigo Souza, que me acompanha desde a graduação, e ao meu coorientador Vítor Oliveira por todo ensino, atenção, preocupação e paciência com esta aluna um tanto ansiosa e nervosa por fazer um bom trabalho mesmo com a distância. Obrigada.

Agradecer aos técnicos de laboratório Rodrigo Gonçalves, Henrique Meira e Maurício Dupim por todo o auxílio nas análises, dúvidas técnicas que apareceram pelo caminho e, até mesmo, pelos cafés para pensar melhor. Eles, para mim, são peças chaves em qualquer estudo. Obrigada.

Agradeço à Dr. Iranildes dos Santos por gentilmente ceder uma amostra de minério laterítico de níquel para a condução do estudo experimental descrito nesta dissertação de mestrado. Obrigada.

Agradecer aos meus pais, Carlos Marcelo Tavares e Luciana Tavares, pelo apoio incondicional e suporte em mais um degrau que conquisto na minha vida. Obrigada.

Agradecer quem mais me ouviu reclamar, chorar, comemorar e superar uma cirurgia emergencial no meio dos estudos, meu namorado Marcello Costa. Há 4 anos, eu posso contar incansavelmente com você e me sinto muito sortuda por ter você na minha vida. Obrigada.

Agradecer a todos os meus amigos da pós-graduação que sabem exatamente o que é viver isso, o e ajuda mútua são fundamentais. Obrigada.

À minha amiga Mariana Castela que me salvou na formatação deste trabalho, apoiando na solução de “bugs” que eu não conseguia mais consertar sozinha. Obrigada.

Agradecer, por fim, à minha “cãopanheira” Lilica que teve que partir no final do projeto. Ela estava ali em todas as noites viradas desde o vestibular, e seu apoio silencioso fez falta agora na conclusão, mas sei que ela segue comigo. Obrigada.

Resumo

Tavares, Mariana Aguiar de Azevedo; Souza, Rodrigo. **Pré-processamento químico de minérios lateríticos de níquel via ustulação sulfatante**. Rio de Janeiro. 2020. 77p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O níquel é um metal resistente à corrosão, usado em abundância na indústria. No que diz respeito às ocorrências lateríticas, o níquel se encontra distribuído na rede dos minerais de forma substitucional e em baixos teores o que, por sua vez, faz com que operações de processamento mineral se mostrem pouco eficazes para concentração. Desta forma, é fundamental que sejam estabelecidas iniciativas de processamentos químicos para aumento do teor do metal de interesse. Sob essa perspectiva, a presente dissertação de mestrado, por sua vez, se propõe a estudar o desenvolvimento de uma rota de pré-tratamento fundamentada na formação e solubilização seletiva de sulfatos a fim de verificar condições operacionais que permitam o enriquecimento de níquel no material de interesse. Dentro desse contexto, foi conduzido um estudo termodinâmico onde se verificou a viabilidade teórica de se utilizar o sulfato de ferro III como uma fonte de SO_4 para formação dos sulfatos Ni, Co, Al, Mg e Ca. O estudo experimental de ustulação foi conduzido em forno mufla em tempos de 30 e 60 minutos, misturas diversas com diferentes proporções de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, em temperaturas variando de 500°C até 900°C . A seguir, o produto reacional foi solubilizado em água a 80°C durante 1 hora. Observou-se a 700°C para um tempo de residência de 30 minutos, dado um excesso de 30% de sulfato de ferro III, uma recuperação de 34% de níquel, 68% de cobalto e 58% de magnésio, segundo análise em ICP-OES. Um ponto interessante do estudo está associado com a formação de licores de extração sem a presença do ferro, seja ele oriundo das lateritas ou do reagente de ustulação. A rota mostra-se promissora como uma etapa inicial para a processamento, sobretudo no que diz respeito à concentração de mais da metade do conteúdo de Co em uma corrente, particularmente se tratando de um minério rico em Fe e Si.

Palavras-chave

Níquel; Minério Laterítico; Ustulação; Lixiviação; Sulfato de Ferro III

Abstract

Tavares, Mariana Aguiar de Azevedo; Souza, Rodrigo (Supervisor). **Preliminary chemical processing of lateritic nickel ores by sulphation roasting**. Rio de Janeiro. 2020. 77p. MSc. Thesis – Department of Chemical and Materials Engineering, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

Nickel is a corrosion resistant metal used in abundance in the industry. Regarding the lateritic occurrences, nickel is distributed in the mineral lattice in a substitutional manner and at low levels, which in turn makes mineral processing operations less effective for concentration. Thus, it is essential that chemical processing initiatives are established to increase the content of the metal of interest. From this perspective, the present master's thesis proposes to study the development of a pretreatment route based on the formation and selective solubilization of sulfates in order to verify operational conditions that allow the enrichment of nickel in the material of interest. In this context, a thermodynamic study was conducted in which the theoretical feasibility of using iron sulfate III as a SO_4 source for the formation of Ni, Co, Al, Mg and Ca sulfates was verified. The experimental roasting study was conducted in muffle furnace in times of 30 and 60 minutes, different mixtures with different proportions of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, at temperatures ranging from 500°C to 900°C . Then, the reaction product was solubilized in water at 80°C for 1 hour. It was observed at 700°C for a residence time of 30 minutes, given an excess of 30% of iron sulfate III, a recovery of 34% of nickel, 68% of cobalt and 58% of magnesium, according to analysis in ICP-OES. An interesting point of the study is associated with the formation of extraction liquors without the presence of iron, whether it comes from laterites or from the roasting reagent. The route is promising as an initial stage for processing, especially regarding to the concentration of more than half of the Co content in a stream, particularly in the case of an ore rich in Fe and Si.

Keywords

Nickel; Lateritic Ore; Calcination; Leaching; Iron Sulfate III.

Sumário

1. Introdução	12
2. Revisão Bibliográfica	15
2.1. Um Contexto Geral Acerca Do Níquel	15
2.2. Mineralogia Das Principais Ocorrências De Níquel	17
2.3. Obtenção De Níquel A Partir Do Minério Laterítico	20
2.3.1. Processo Caron.....	21
2.3.2. High Pressure Acid Leaching (Hpal)	22
2.3.3. Rotary Kill Electric Furnace (Rkef)	23
2.4. Alternativas Via Ustulação Sulfatante	25
2.5. Redução Na Presença De Agente Cloretante.....	29
2.6. Considerações Quanto À Relevância Do Estudo.....	30
3. Análise Termodinâmica Do Sistema Reacional	31
4. Objetivos Do Estudo Experimental.....	43
5. Metodologia Experimental.....	44
5.1. Apresentação Da Amostra De Trabalho	44
5.2. Procedimentos De Caracterização.....	45
5.2.1. Análise Química Elementar	45
5.2.2. Análise Mineralógica	46
5.2.3. Análise Termogravimétrica.....	46
5.2.4. Análise Granulométrica	46
5.3. Processamento Químico	47
5.3.1. Ensaios De Ustulação Sulfatante Em Forno Mufla	47
5.3.2. Ensaios De Solubilização Seletiva	48
6. Apresentação E Discussão Dos Resultados	49
6.1. Caracterização	49
6.2. Rota De Pré-Processamento Químico	55
7. Considerações Finais.....	71
8. Algumas Propostas Para Trabalhos Futuros	72
9. Referências Bibliográficas.....	73

Lista de Figuras

Figura 1: Principais aplicações do níquel (ADAPTADO RIBEIRO, 2016).....	15
Figura 2: Uso do níquel ao longo de 22 anos (ADAPTADO INGS, 2018).....	16
Figura 3: Maiores minas de Níquel ao redor do mundo (ADAPTADO CRUNDWELL, 2011).....	17
Figura 4: Teor dos metais ao longo do minério laterítico (ADAPTADO BURKIN, 1987)..	19
Figura 5: Diagrama de Ellingham de Formação de Sulfatos.....	32
Figura 6: Diagrama de Predominância para o Sistema Fe-S-O.....	33
Figura 7: Diagrama de Predominância para o Sistema Al-S-O.....	33
Figura 8: Diagrama de Predominância para o Sistema Co-S-O.....	34
Figura 9: Diagrama de Predominância para o Sistema Ni-S-O.....	34
Figura 10: Diagrama de Predominância para o Sistema Ca-S-O.....	35
Figura 11: Diagrama de Predominância para o Sistema Mg-S-O.....	35
Figura 12: Diagramas de Composição de Equilíbrio para a Fase Gasosa: Ustulação.....	38
Figura 13: Diagramas de Composição de Equilíbrio para a Fase de Espécies Puras: Ustulação.....	38
Figura 14: Diagramas de Composição de Equilíbrio para a Fase Gasosa: Estabilidade..	41
Figura 15: Diagramas de Composição de Equilíbrio para a Fase de Espécies Puras: Estabilidade.....	41
Figura 16: Amostra do minério de Onça Puma.....	44
Figura 17: DRX e análise de Rietveld de amostra do minério laterítico.....	51
Figura 18: Histograma da Distribuição de Frequência.....	52
Figura 19: Distribuição de Frequência Acumulada.....	53
Figura 20: Curva TG e DTG de minério laterítico.....	54
Figura 21: Perda de massa do minério com uma fração estequiométrica de $Fe_2(SO_4)_3$ durante a ustulação por 30 minutos e lixiviação em água a $80^\circ C$ por 1 hora.....	56

Figura 22: Perda de massa do minério com uma fração estequiométrica de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ durante a ustulação por 60 minutos e lixiviação em água a 80°C por 1 hora.....	56
Figura 23: Perda de massa do minério com uma fração de 10% de excesso de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ durante a ustulação por 30 minutos e lixiviação em água a 80°C por 1 hora.....	57
Figura 24: Perda de massa do minério com uma fração de 10% de excesso de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ durante a ustulação por 60 minutos e lixiviação em água a 80°C por 1 hora.....	57
Figura 25: Perda de massa do minério com uma fração de 20% de excesso de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ durante a ustulação por 30 minutos e lixiviação em água a 80°C por 1 hora.....	58
Figura 26: Perda de massa do minério com uma fração de 20% de excesso de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ durante a ustulação por 60 minutos e lixiviação em água a 80°C por 1 hora.....	58
Figura 27: Perda de massa do minério com uma fração de 30% de excesso de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ durante a ustulação por 30 minutos e lixiviação em água a 80°C por 1 hora.....	59
Figura 28: Perda de massa do minério com uma fração de 30% de excesso de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ durante a ustulação por 60 minutos e lixiviação em água a 80°C por 1 hora.....	59
Figura 29: Curva TG e DTG para a mistura de minério laterítico (70%) e sulfato de ferro (III) (30%)	61
Figura 30: Curva TG para a amostra de sulfato de ferro (III).....	61
Figura 31: Rietveld da amostra ustulada à 500°C	64
Figura 32: Rietveld da amostra ustulada à 600°C	64
Figura 33: Rietveld da amostra ustulada à 700°C	65
Figura 34: Rietveld do resíduo da lixiviação após ustulação à 500°C	65
Figura 35: Rietveld do resíduo da lixiviação após ustulação à 600°C	66
Figura 36: Rietveld do resíduo da lixiviação após ustulação à 700°C	66

Lista de Tabelas

Tabela 1: Condições de Cálculo da Composição de Equilíbrio: Condições de Ustulação.....	37
Tabela 2: Condições de Cálculo da Composição de Equilíbrio: Condições de Estabilidade.....	40
Tabela 3: Porcentagem de água presente na amostra.....	49
Tabela 4: Porcentagem dos metais presentes na amostra.....	50
Tabela 5: Composição mineralógica após análise de Rietveld.....	51
Tabela 6: Quantidade dos metais em cada temperatura de ustulação.....	62
Tabela 7: Porcentagens presentes dos metais no lixiviado.....	63
Tabela 8: Porcentagem dos minerais presentes em cada etapa do processo.....	67
Tabela 9: Porcentagem dos metais na ustulação e no resíduo da lixiviação.....	69
Tabela 10: Porcentagem de metais em temperaturas mais elevadas.....	70

1.

INTRODUÇÃO

Presente em moedas e nos aços inoxidáveis, o níquel é um metal de transição resistente à corrosão e à grandes variações de temperatura. Um metal importante, com um consumo global total de cerca de 2 milhões de toneladas por ano, crescente rapidamente nas últimas décadas. Sem apresentação em forma metálica pura na natureza, a maioria das ocorrências economicamente exploráveis de níquel são de natureza sulfetada ou laterítica (CARVALHO, 2015).

Os minérios lateríticos representam 70% das minas de níquel existentes, porém cerca de apenas 40% dele representa a produção primária de níquel. O minério sulfetado além de possuir uma rota processual bastante consolidada no mercado, detêm melhores particularidades para a retirada do níquel devido a rede cristalina presente, o que facilita a sua escolha para tratamento (OXLEY, 2013; ZHU, 2012 apud ALVARENGA, 2018). Todavia, as reservas deste tipo de minério estão diminuindo consideravelmente, fazendo com que surja um aumento de interesse no estabelecimento de rotas consolidadas para exploração do minério, não só em condições economicamente viáveis, como também de modo sustentável, sem o uso de agente lixiviadores contaminantes ou perigosos, sendo esse último um importante foco do setor minero metalúrgico atualmente (NORGATE, 2011).

Em minérios lateríticos, o teor de níquel se encontra, normalmente, entre 1,0% e 3,0%. Além disso, observa-se uma grande dificuldade em estabelecer métodos de concentração visto que o níquel se encontra como elemento de substituição dos minerais constituintes do minério, ao contrário do minério sulfetado onde minerais de níquel podem ser submetidos às técnicas clássicas de beneficiamento mineral e, dessa forma, produzir um concentrado sulfetado de níquel.

Nos minérios lateríticos, o desenvolvimento de um processo químico industrial economicamente viável, a recuperação metálica deve ser a mais elevada possível. Dado a complexidade da matéria-prima, junto ao ferro, manganês e cobalto; verifica-se que os processos químicos de extração tendem a ser bastante elaborados (JIANG, 2013).

No entanto, algumas dessas alternativas ainda se apresentam com restrições técnicas ou econômicas para aplicação, como as diferentes quantidades de ferro e manganês presentes, exigindo variados teores de lixiviante. Isto se torna ainda mais relevante no contexto dos minérios lateríticos silicatados, devido às dificuldades geradas pelas presenças de magnésio e silício na matéria-prima.

Nesse particular, verifica-se que a etapa de lixiviação amoniacal do processo Caron, subsequente à pré-redução do minério, apresenta baixos rendimentos o que, por sua vez, está motivando estudos relacionados à incorporação de aditivos para modificação do mecanismo reacional e obtenção de produtos com melhor seletividade (ALVARENGA, 2018).

Por outro lado, observa-se que o elevado conteúdo de magnésio é extremamente deletério no que diz respeito ao consumo de ácido em rotas hidrometalúrgicas, tais como lixiviação ácida sobre alta pressão (HPAL – *High Pressure Acid Leaching*), a lixiviação atmosférica (AL – *Atmospheric Leaching*) e a lixiviação em pilhas (*Heap Leaching*) (ALVARENGA, 2018; RIBEIRO, 2016).

Tendo em vista esse particular cenário, onde o minério laterítico de níquel não pode ser submetido a processos físicos de concentração e que existem elementos prejudiciais aos processos de extração mais consagrados citados anteriormente, torna-se conveniente explorar o desenvolvimento de um processo para abertura da rede cristalina dos minerais portadores de níquel visando à extração química desse elemento de minérios lateríticos (RIBEIRO, 2019).

Sensível a esse contexto, o presente trabalho tem por motivação avaliar o uso do sulfato de ferro III como reagente de ustulação e potencial fonte de íons do tipo sulfato, visando à formação de um produto solúvel que, após a sua separação, permita a concentração de níquel, cobalto e/ou magnésio em alguma das correntes do processo. Este estudo se inicia com uma revisão bibliográfica, um estudo termodinâmico teórico da proposta de processamento químico, objetivos gerais e específicos da etapa experimental, apresentação dos materiais envolvidos e metodologia de trabalho definida, exposição de resultados obtidos e sua respectiva discussão assim como considerações finais e as sugestões para trabalhos futuros, visando a continuidade do desenvolvimento do projeto.

2.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. UM CONTEXTO GERAL ACERCA DO NÍQUEL

O níquel foi identificado como um elemento em 1751 por Alex Cronstedt. É um metal maleável com boa resistência mecânica, à altas temperaturas, corrosão e a oxidação. Possui um ponto de fusão de aproximadamente 1453°C e ponto de ebulição de 2730°C. A primeira grande aplicação de níquel no ocidente foi na década de 1820 em uma liga de níquel, cobre e zinco, chamada “Prata Alemã”. Em 1857, os Estados Unidos introduziram uma moeda de um centavo feita de uma liga de cobre e níquel, o primeiro uso significativo de níquel (BNDES, 2015; CRUNDWELL, 2011).

A Figura 1 a seguir mostra os principais usos do níquel na indústria atualmente:

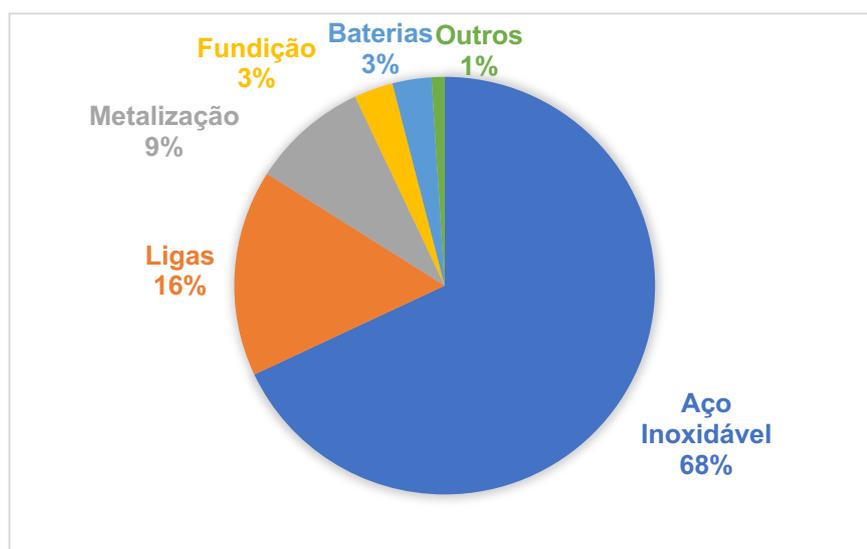


Figura 1: Principais aplicações do níquel (ADAPTADO RIBEIRO, 2016)

O aço inoxidável é um dos principais produtos que utilizam o níquel devido as suas propriedades físicas citadas acima, assim como as ligas que necessitam destas características para serem aplicadas em itens que atuam em águas salobras por exemplo. Embora 3% deste níquel atue em baterias, ele é essencial em uma sociedade cada vez mais tecnológica.

Desde 1900, a produção de níquel aumentou de 10 mil toneladas para 1,6 milhões de toneladas em 2008, com a produção aumentando perto de 5% desde os anos 50 (NORGATE, 2011).

A Figura 2 mostra o uso crescente desde 1995 até 2017. Em 2006, vê-se uma pequena queda, decorrente da crise mundial, entretanto não demora para a produção se recuperar e crescer mais rapidamente do que era antes da crise, com a clara retomada a partir de 2009.

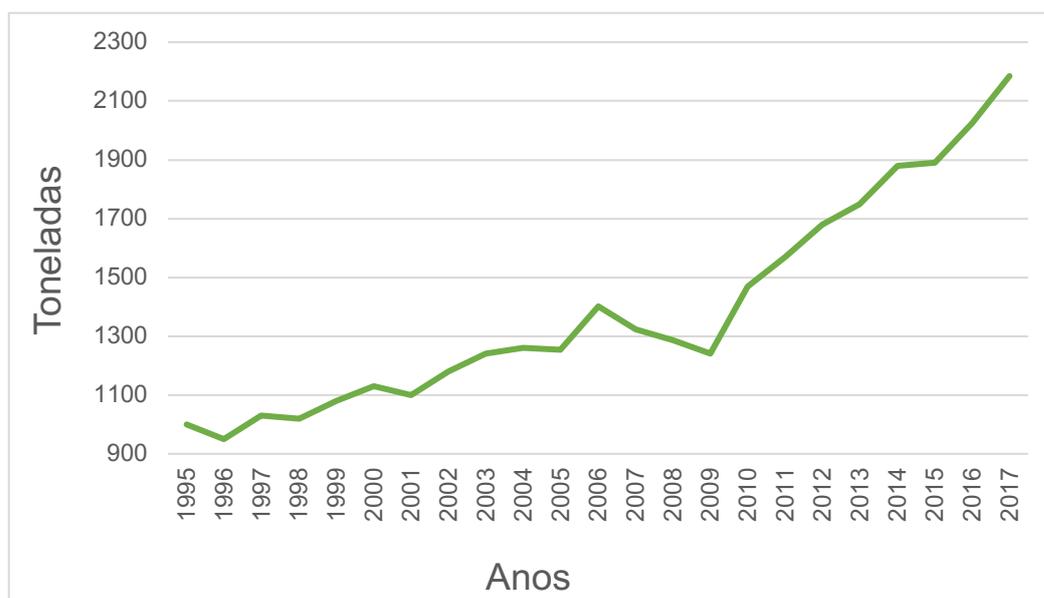


Figura 2: Uso do níquel ao longo de 22 anos (ADAPTADO INGS, 2018)

A Rússia é o maior produtor deste metal, seguida pela Indonésia, Austrália, Canadá e Filipinas. No Brasil, por sua vez, totalizavam-se em 2014 cerca de 9 milhões de toneladas, principalmente no estado de Goiás.

É válido destacar que, recentemente, estão sendo considerados expressivos projetos de desenvolvimento relacionados a Mina de Onça Puma, localizada ao norte do país.

Ainda nesse contexto, a Figura 3, detalha a localização das minas de extração de níquel mais relevantes do cenário atual, sendo as ocorrências maioritariamente do tipo sulfetada ou laterítica.

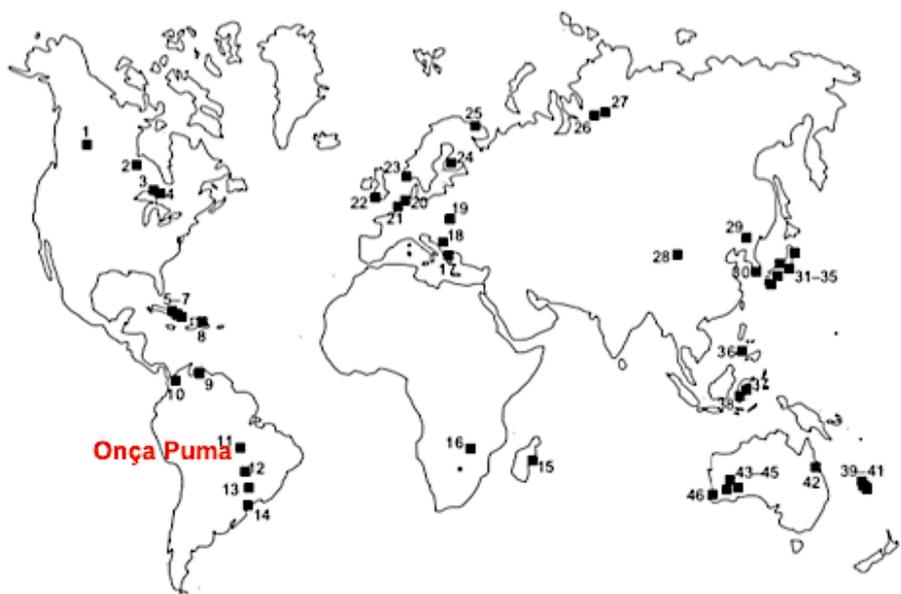


Figura 3: Maiores minas de Níquel ao redor do mundo (ADAPTADO CRUNDWELL, 2011)

2.2. MINERALOGIA DAS PRINCIPAIS OCORRÊNCIAS DE NÍQUEL

Os minérios sulfetados são constituídos principalmente de pentlandita $[(Ni,Fe)_9S_8]$ e são formados por processos vulcânicos. Pode haver a presença também de cobalto, cobre e metais preciosos. É válido comentar que este, por sua vez, tem ocorrência tipicamente passível de estabelecimento de processos de concentração de forma subsequente ao desmonte do minério e fragmentação da corrida de mina.

O minério laterítico, por outro lado, é tipicamente formado pela limonita $[(Fe,Ni)O(OH)]$, garnierita (um silicato de níquel hidratado), e algumas vezes por um silicato de magnésio.

Esse minério é proveniente do intemperismo de rochas ultramáficas ou ultrabásicas (rochas com teor de sílica inferior a 45%), onde o níquel devido ao seu íon de Ni^{2+} consegue substituir os íons Fe^{2+} e Mg^{2+} na rede cristalina desses minerais (ALVARENGA, 2018; USGS, 2019).

A palavra laterita vem do latim *later*, que significa tijolo, pois o material inicialmente macio, converte-se em duro no contato com o ar, sendo muito utilizado na construção de casa pela Índia, país onde o material foi primeiramente reportado. As lateritas são caracterizadas por serem depósitos residuais endurecidos provenientes da meteorização de rochas superficiais situadas em posições variadas do relevo original (AUGUSTIN, 2013).

O interesse despertado pelas lateritas deve-se à sua utilização na construção civil e também como reservas importantes de metais nativos, como o ferro, ouro, platina, fósforo e resistatos como turmalina, rutilo, zircão e cassiterita. Fora da Índia, outros metais foram identificados em minérios lateríticos, como o níquel e o magnésio (ESPINHOSA, 2008).

Dentro do minério laterítico de níquel, ainda existem zonas que se diferem em função da concentração de Ni, profundidade assim como condições climáticas do ambiente em que se encontram. São essas as Zonas Limoníticas (i), Intermediária (ii) e Saprolítica (iii).

i. Entende-se como Zona Limonítica a camada mais próxima da superfície. Nesta área há elevados teores de ferro, predominantemente de goethita ($FeOOH$) e baixos teores de cobalto. Encontram-se também nela dispersos sílica e magnésio em torno de, respectivamente, 3 e 6% ao passo que o níquel não ultrapassa o limite de 1,5%.

ii. Na Zona Intermediária, também conhecida como Zona de Transição, é possível notar uma redução nos níveis de ferro e cobalto enquanto os silicatos e óxidos de magnésio tendem a aumentar expressivamente. O teor de níquel chega a 2%.

iii. Por fim, a Zona Saprolítica ou Garnierítica é reconhecida como a camada mais profunda de um minério. Nesta região, ocorre um aumento nos teores de silício e magnésio, sendo essa a fração do depósito laterítico mais rica em níquel. Todavia, possui como característica uma marcante heterogeneidade devido à presença de outros óxidos. Observa-se que, nesta camada, o níquel ultrapassa 3% do teor total.

A Figura 4 a seguir mostra o comportamento dos principais elementos constituintes dos minérios lateríticos em cada zona do depósito. O cobalto e o ferro seguem o mesmo comportamento, assim como o magnésio e a sílica.

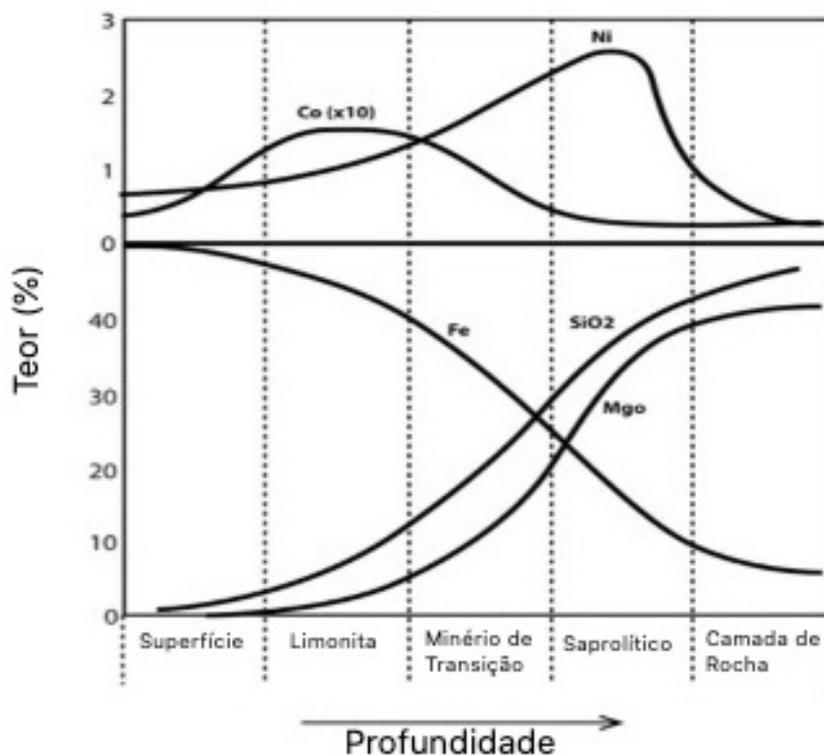


Figura 4: Teor dos metais ao longo do minério laterítico (ADAPTADO BURKIN, 1987)

Uma característica típica deste minério é o seu alto teor de umidade, variando de 35 a 50% do total em massa. Esta umidade atrapalha a maioria das alternativas de extração do níquel, visto que os métodos operacionais requerem uma alimentação seca até para menores gastos de reagentes.

Assim demandando de muita energia para eliminar a água contida e finalmente dar início ao processo (GOMES, 2010).

As lateritas de níquel são muito presentes em zonas de clima tropical, tais como Guatemala, Colômbia, Brasil, Indonésia e em regiões onde a topografia favorece ambientes úmidos e clima favorável como, por exemplo, cordilheiras e colinas suaves. Eventualmente, se formam em colinas mais íngremes ou em planícies. Mesmo assim, na Austrália, as rochas Pré-Cambrianas (período de formação da Terra há 540 milhões de anos), sofreram um intenso desgaste pelo clima desértico, formando uma planície com um único desenvolvimento de rochas de característica laterítica, nas quais a nontronita $[(Fe,Al)(Si,Al)_2O_5(OH).xH_2O]$ é a camada mineralizada predominante e não a goethita, como observado na maioria dos casos. Esta camada específica é chamada de “laterita seca”, onde o fluxo de água foi escasso e a distribuição de silicato prejudicado. Essa alteração fez com que os níveis de níquel aumentem em quase 1% (ALCOCK, 1988).

2.3. OBTENÇÃO DE NÍQUEL A PARTIR DO MINÉRIO LATERÍTO

Assim como existem diferentes tipos de minérios contendo níquel e diferentes composições entre elas, foram também desenvolvidas numerosas rotas a fim de recuperar o metal da melhor forma possível. Essas rotas podem variar entre hidrometalúrgicas, pirometalúrgicas ou ainda uma combinação de ambas.

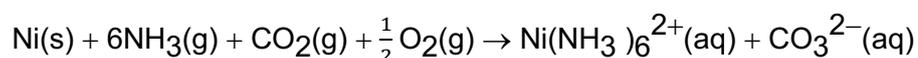
Alguns processos já são consolidados e largamente utilizados como HPAL (*High Pressure Acid Leaching*) para minérios limoníticos, e RKEF (*Rotary Kill Electric Furnace*) para minérios saprolíticos. Porém processos antigos como o processo Caron ainda são utilizados em algumas partes do mundo.

Embora diferentes entre si, existem alguns pontos comuns entre as rotas. Por exemplo, em rotas pirometalúrgicas há sempre a necessidade da secagem, devido ao minério úmido proveniente com aproximadamente 40% de água (ALVARENGA, 2018, KOTZÉ, 2002).

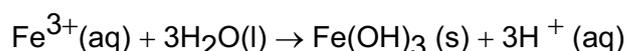
2.3.1. Processo Caron

Desenvolvido em 1920, o Processo Caron é um dos mais antigos utilizados. O processo consiste em uma secagem inicial do produto, seguida por uma redução seletiva entre 700 e 800°C para que o níquel e o cobalto formem uma liga. O produto desidratado e reduzido é resfriado indiretamente e transferido para os tanques de lixiviação em um processo chamado *quenching*.

A lixiviação alcalina é realizada no produto da redução com amônia e gás carbônico. O níquel forma amino complexos e o ferro remanescente ainda precipita na forma de hidróxido de ferro III. A seguir, tem-se as reações que ocorrem nesta etapa.

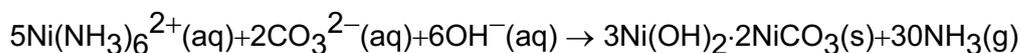


(Equação 1)



(Equação 2)

Após a lixiviação ser realizada em torno de 100°C, o licor rico em níquel é purificado através da técnica de extração por solvente. Após esse processo, o licor é enriquecido com níquel e purificado de outros elementos como zinco, cobre e ferro. O níquel é então precipitado na forma de carbonato básico de níquel como mostra a equação a seguir:



(Equação 3)

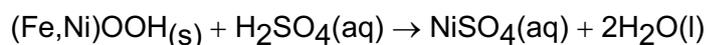
A amônia é reciclada no processo, para ser economicamente viável, e o carbonato de níquel segue para calcinadores onde será formado o óxido de níquel, uma recuperação de aproximadamente 70% em níquel. Essa baixa recuperação pela formação forsterita, e, portanto, minérios com altos teores de silício não são indicados para esse processo (KIM et al., 2010; LEE et al., 2005).

Outros problemas são o alto custo energético e custo de capital, além do uso de solução amoniacal para a lixiviação (ALVARENGA, 2018; DALVI et al, 2004; JUNIOR, 2019).

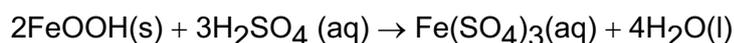
2.3.2. High Pressure Acid Leaching (HPAL)

O processo HPAL é caracterizado por ser uma rota hidrometalúrgica onde particularmente, o minério limonítico é o mais indicado para ser utilizado, já que possui um baixo teor de magnésio (abaixo de 4%).

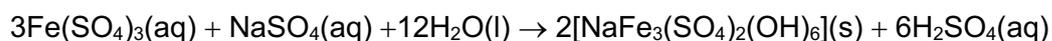
A lixiviação ácida é feita em autoclaves de titânio, a uma temperatura de 250°C e a pressão de aproximadamente 40 atm. Em seguida é encaminhada para um flash em aproximadamente 100°C, e com isso a parte sólida é separada através de um poço de decantação contracorrente (MCDONALD AND WHITTINGTON, 2008). A seguir tem-se parte das reações envolvidas no processo:



(Equação 4)



(Equação 5)



(Equação 6)

O ferro é precipitado como jarosita ou hematita, já o níquel presente no licor e livre de ferro é precipitado como sulfeto, carbonato ou hidróxido. Os sulfetos de níquel ou os intermediários de hidróxido de níquel são então dissolvidos e refinados ainda mais por extração com solvente.

A precipitação na forma de hidróxido possui a desvantagem do cobre, zinco, magnésio e manganês também precipitarem com o níquel e o cobalto. No entanto, a lixiviação com carbonato de amônio é seletiva para níquel, cobalto, cobre e zinco e rejeita ferro, manganês ou magnésio.

O alto nível de magnésio encontrado no minério saprolítico, aumenta o consumo de ácido sulfúrico no processo, o que inviabiliza economicamente a lixiviação ácida em alta pressão. Por isso, o processo HPAL está limitado às frações do depósito que possuem menos de 4% de magnésio e baixo teor de alumínio. Uma das grandes vantagens desse processo está na precipitação de ferro e alumínio dentro da autoclave, como mostram as equações anteriores. Essa precipitação gera acidez para reduzir o consumo de ácido global do processo. (ALVARENGA, 2018).

O processo Amax, uma variação no processo de lixiviação ácida sob pressão, permite o processamento de minérios limonítico e saprolítico com até 15% de magnésio com um custo mínimo no consumo de ácido. A "pré-lixiviação" do minério com alto teor de magnésio tem a vantagem de consumir ácido residual presente no licor de lixiviação ácida sob pressão original e também reduz a concentração de magnésio dos sólidos antes da segunda lixiviação ácida sob pressão (WHITTINGTON AND MUIR, 2000).

2.3.3. Rotary Kill Electric Furnace (RKEF)

A maior parte de níquel produzida no mundo é proveniente de rotas pirometalúrgicas, e uma delas é a produção de ferroníquel pelo processo em forno rotativo-elétrico (RKEF) para tratar minério laterítico do tipo saprolítico. Devido ao elevado teor de ferro em frações limoníticas e o baixo teor de níquel, esse minério não é utilizado como matéria-prima desse processo, pois produziria uma liga ferroníquel com baixo teor de níquel (RAO et al, 2013).

O tratamento consiste em duas etapas que envolvem a desidratação e a redução parcial do minério em um forno rotativo, seguido por uma fusão de alta temperatura em forno elétrico a arco (BELLO et al, 2016).

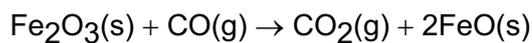
Na etapa de redução, toda a água estrutural presente é eliminada e o coque é adicionado ao forno para que o minério seja pré-reduzido. Algumas das reações envolvidas são apresentadas a seguir:



(Equação 7)

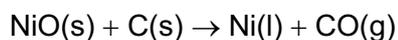


(Equação 8)

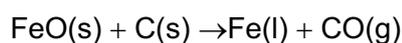


(Equação 9)

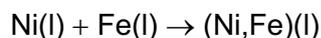
A fusão no forno elétrico ocorre por volta dos 1500°C, produzindo escória contendo os constituintes não reduzidos (SiO₂, FeO.SiO₂ e MgO) e a liga ferroníquel contendo entre 20% e 40% de níquel (ALVARENGA, 2018), como mostram as reações abaixo. É válido comentar que ao final, a liga obtida passa, ainda, por operações de refino e purificação de fósforo e enxofre antes de ser encaminhada para unidades de produção de aço inoxidáveis ou especiais.



(Equação 10)



(Equação 11)

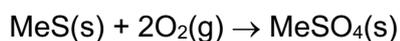


(Equação 12)

2.4. ALTERNATIVAS VIA USTULAÇÃO SULFATANTE

Frente à cada vez mais importante escassez de minérios de níquel de origem sulfetada, foram conduzidos estudos no aprimoramento e desenvolvimento de novas técnicas para suprir as deficiências que as consolidadas no mercado ofereciam. As pirometalúrgicas exigem um alto teor de níquel no minério laterítico, ao passo que as hidrometalúrgicas produzem um rejeito ácido proveniente da lixiviação de difícil descarte e de cuidadosa estocagem (GUO, 2009). Entre as novas técnicas apreciadas é a via ustulação sulfatante, que pode apresentar uma boa extração de níquel e cobalto assim como uma boa seletividade na presença do ferro com separação via solubilização em ácidos ou até mesmo em água, seguida por operação unitária de filtração.

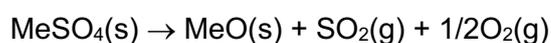
Historicamente, as reações químicas envolvidas na ustulação sulfatante têm origem nos processamentos químicos de sulfetos, tendo sido estudadas em diversas pesquisas e, podendo, ser sintetizadas sob o ponto de vista de um metal genérico (Me) conforme exposto a seguir:



(Equação 13)



(Equação 14)



(Equação 15)

As reações 13 e 15 mostram a sequência reacional no sentido direto de uma ustulação de sulfetos, sendo a primeira uma etapa sulfatante e a segunda oxidante, baseada na decomposição do sulfato formado (LI, 2018).

É interessante comentar que este comportamento decorre do fato de a reação 15 ser marcadamente controlada pela temperatura, sendo estudada por diversos grupos de pesquisa, concluindo que a faixa típica de decomposição de sulfatos compostos por metais de transição varia entre 400°C e 800°C. Até esta faixa de temperatura, existe um claro favorecimento à formação de sulfatos, e só acima desta a formação dos óxidos é preferencial.

Tendo em vista a possibilidade de formação de um produto reacional contendo sulfatos, tipicamente solúveis em água, em companhia de óxidos, normalmente insolúveis, a ustulação sulfatante torna-se uma alternativa operacionalmente viável, e com poucos requisitos técnicos, dentro do contexto de processos químicos voltados para o aumento de concentração e de recuperação seletiva de determinados metais, tal como exposto na dissertação de mestrado do Prof. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza para o sistema Cu-Fe (SOUZA, 2012).

Esta rota de processamento já foi utilizada na recuperação de terras raras, níquel e cobalto a partir de baterias de veículos elétricos com ácido sulfúrico para a sulfatação à 850°C por 2 horas, seguida de lixiviação em água a 25°C por diferentes períodos. Observou-se que o aumento da temperatura e da concentração do ácido diminui a recuperação, o tempo de lixiviação não impacta o resultado final obtendo-se 96% de extração das terras raras (KORKMAZ, 2018).

A tecnologia em questão foi testada em uma região cromitífera da Índia, onde também o níquel pode ser encontrado. A amostra sofreu ustulação em 2 estágios e lixiviação em ácido sulfúrico, recuperando-se 85% de níquel com aproximadamente 3% de ferro. Foi sinalizado que o contato do $\text{SO}_3(\text{g})$ é um fator essencial, e que o óxido de níquel sofre sulfatação rápida até 700°C. Uma interessante conclusão foi a respeito do uso de aditivos. As reações de sulfatação foram aprimoradas pelo uso de sulfatos alcalinos (SWAMY, 2000).

2.4.1 Ustulação em Lateritas

Nesse particular, a alternativa de ustulação sulfatante também foi explorada no contexto do processamento químico de lateritas níquelíferas a fim de apreciar a possibilidade de se estabelecer rotas de extração fundamentadas nesse mecanismo de formação e decomposição seletiva de sulfatos.

DONG et al. (2010) em seu trabalho, realizaram testes de sulfatação, ustulação e lixiviação, visando otimizar as condições de ustulação, além de analisar tempo e temperatura de exposição, para extração do níquel e dissolução de ferro. Fez-se uso de uma metodologia da superfície de resposta (RSM), uma técnica estatística e gráfica. Ele resolve dados multivariáveis que foram obtidos de experimentos adequadamente projetados para resolver a equação multivariável simultaneamente.

Pelos testes preliminares, determinou-se que a mistura de 20% de água e 40% de ácido em massa potencializa a extração de níquel e minimiza a dissolução de ferro. A temperatura em aproximadamente 700°C também foi constatada como ideal. Ao final obteve-se uma extração de 75% a 78%, e uma dissolução de ferro de 5% a 10%.

O estudo de GUO et al. (2009) foi de semelhante metodologia, porém considerou-se a recuperação de outros metais também presentes no minério, como cobalto, ferro, manganês, cobre, alumínio, magnésio, zinco, cromo e cálcio. Um parâmetro interessante analisado foi o tamanho da partícula do sulfato de sódio (Na_2SO_4) para a reação sólido-líquido na etapa de lixiviação em água, já que a amostra foi misturada com água e ácido sulfúrico concentrado previamente.

Embora o tamanho de partícula não tenha afetado o processo, a adição de Na_2SO_4 na mistura serviu como um catalisador, aumentando a recuperação em cerca de 10%, tendo níquel e cobalto extraídos perto da casa dos 90%, e ferro abaixo em 4%. De acordo com a pesquisa, o sulfato de sódio reage com o SO_3 gasoso gerado pela decomposição do sulfato de

ferro e forma o pirossulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$), que é um agente sulfatador de estado líquido altamente eficaz. O $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ umedece a superfície da camada sulfatada e torna as partículas porosas, melhorando a sulfatação dos óxidos de níquel e cobalto.

Observando os últimos estudos, nota-se uma boa extração das quantidades de níquel e outros metais. Entretanto, o ferro sempre aparece em uma quantidade residual considerável. Basturkcu e Acarkan (2016) focaram justamente em conseguir separar ambos. Uma amostra, proveniente da Turquia contendo 24% em ferro e 1.2% em níquel, passou por uma digestão com ácido sulfúrico a 200°C , ustulação em 700°C e lixiviação em água por 30 minutos.

Como visto em pesquisas anteriores, o Na_2SO_4 também foi utilizado neste estudo na etapa de ustulação para aprimorar o processo. Todavia, para precipitação do ferro que permaneceu no meio, a lixiviação foi realizada em pH 3 por 30 minutos a 60°C , com a adição de pequenas quantidades de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), uma vez que o pH inicial da mistura é de 2,5. Assim, a porcentagem de Fe que antes estava em 28% caiu drasticamente para 0,001%.

Todas as pesquisas visando a extração máxima de níquel e outros metais não precisaram se preocupar com lateritas de diferentes composições como aqui no Brasil. RIBEIRO et al. (2019) observaram como 3 diferentes tipos de amostras com níquel, cobalto, ferro e outros, influenciam na ustulação. A amostra Y, conseguiu a melhor recuperação pois além de conter o menor teor de magnésio entre os três, o níquel presente estava associado a goethita presente. O níquel e o cobalto ocorrem como substitutos do ferro na estrutura da goethita, que são cercados por ferro. Dessa forma, é mais provável a formação de sulfato de ferro, devido ao seu conteúdo muito mais alto.

Já a amostra Z teve o menor índice de recuperação não só pela interferência do magnésio que se apresentava em maior quantidade, como a existência de um silicato amorfo na qual uma boa parte do níquel está

associado. Níquel e cobalto podem substituir o magnésio nos sítios octaédricos da lizardita, que é o principal mineral amorfo na amostra de minério. O sulfato de magnésio é estável em temperaturas do processo e, portanto, se formado durante a sulfatação, não se decompõe para liberar gás trióxido de enxofre para reagir com níquel nos locais minerais.

2.5. REDUÇÃO NA PRESENÇA DE AGENTE CLORETANTE

Uma outra rota também explorada em desenvolvimentos recentes tem sua concepção teórica associada com a redução com cloração *in situ*. Nesse particular, o cloreto de sódio surge como um possível aditivo nas reações de redução na presença de hidrogênio que, por sua vez foi objeto de um desenvolvimento anterior, feito em parceria entre pesquisadores da UFOP e da PUC-Rio, materializada na tese de doutorado do Prof. Victor de Alvarenga de Oliveira (ALVARENGA, 2018)

Todos os estudos observados têm como objetivo usar a fração magnética, reduzida por esses agentes, no processo RKEF, ou seja, o produto da pré-redução na presença de cloretos é separado magneticamente e o concentrado é enviado ao forno elétrico. Entretanto apenas um estudo usou este sal na redução de minérios lateríticos, o que incentivou a pesquisa de OLIVEIRA et al. (2019). As reduções foram feitas em forno rotativo (20 rpm) entre 650°C e 850°C com gás hidrogênio e 10% em massa de NaCl e lixiviadas com solução amoniacal. A presença de 1% NaCl no forno fez com que a extração de níquel saltasse de 3% para 90%. Esta melhora possui alguns possíveis motivos como vaporização dos cloretos metálicos através das fendas e poros da partícula permitindo que o níquel migre para fora das partículas e redução dos cloretos metálicos na superfície das partículas após o contato com a fase gasosa redutora. Essa reação regenera o ácido clorídrico e permite que o processo de cloração comece novamente.

2.6. CONSIDERAÇÕES QUANTO À RELEVÂNCIA DO ESTUDO

Tendo em vista o exposto nessa concisa revisão bibliográfica, observa-se que existe um cenário favorável ao estudo de rotas de ustulação sulfatante de lateritas de níquel. Nesse particular, nota-se, porém, que os estudos anteriores não contemplaram o uso dos sulfatos de ferro como reagente de ustulação dando preferência, como enunciado, a sulfatos de metais alcalinos. A possibilidade de uso dos sulfatos de ferro traz uma contribuição interessante ao cenário de discussão, uma vez que, conforme apresentado em contribuições passadas do grupo de pesquisa (SOUZA et al, 2019; SOUZA, 2012), este sulfato é um dos que apresenta uma temperatura de decomposição mais baixa em comparação aos demais metais.

Desta forma, é possível presumir que uma vez oferecidas as condições para decomposição e formação do Fe_2O_3 , os íons sulfato podem ser oferecidos, mesmo que na forma de $\text{SO}_2(\text{g})$ ou $\text{SO}_3(\text{g})$, para os demais constituintes das lateritas de níquel, formando seletivamente compostos solúveis que podem ser facilmente separados, proporcionando algum nível de separação de Ni e Co de outros constituintes presentes na ocorrência mineral .

Tal alternativa, além de poder se configurar em uma possível contribuição para a área de processos minero-metalúrgicos, no sentido de talvez iniciar o desenvolvimento de uma alternativa de pré-tratamento químico de lateritas com alto teor de Mg, pode também se apresentar como uma contribuição científica no sentido de transportar um conhecimento tipicamente aplicado no processamento de sulfetos para sistemas oxidados e silicatados.

Por fim, até o presente momento, não se verificou o desenvolvimento de estudos já publicados com tais características.

3.

ANÁLISE TERMODINÂMICA DO SISTEMA REACIONAL

Com o intuito de compreender e avaliar as reações de interesse do sistema reacional constituídos por sulfatos e alguns dos constituintes majoritários das lateritas níquelíferas, que serão posteriormente expostos, estudos termodinâmicos foram conduzidos a partir de Diagramas de Ellingham (formação de sulfatos), de Predominância e de Composição de Equilíbrio em Função da Temperatura. Os cálculos termodinâmicos aqui apresentados foram conduzidos pela autora por meio do software de termodinâmica computacional HSC Chemistry versão 9,9 (ROINE,2018).

Dentro desse contexto, o diagrama de Ellingham, representado na Figura 5, revela o comportamento termoquímico de formação de alguns sulfatos metálicos em função da temperatura, representando uma importante ferramenta no entendimento da afinidade do metal pelo ânion em questão. Sob a perspectiva do presente trabalho de pesquisa, observa-se que o ácido sulfúrico (H_2SO_4) é um agente sulfatante clássico, tipicamente associado com a oferta de ânions sulfato para os sistemas reacionais. Desta forma, é consistente que ele esteja posicionado em regiões superiores do Diagrama de Ellingham sugerindo uma maior tendência à formação da maioria dos sulfatos metálicos. Assim sendo, observa-se que na mesma região encontra-se o sulfato de ferro III que, portanto, tenderia a possuir um comportamento como agente de ustulação sulfatante semelhante, podendo ser levado a estudo para uma possível sulfatação em um minério rico em ferro, como por exemplo os minérios lateríticos de níquel. Verifica-se, nessas ocorrências portadores de Ni, que também há a presença de metais alcalinos e, assim sendo, observa-se que os sulfatos alcalinos, como o $MgSO_4$ e o $CaSO_4$, possuem valores de Energia Livre de Gibbs mais negativos, se destacando dos demais, mostrando-se mais estáveis e suscetíveis a sua formação, mesmo em temperaturas elevadas.

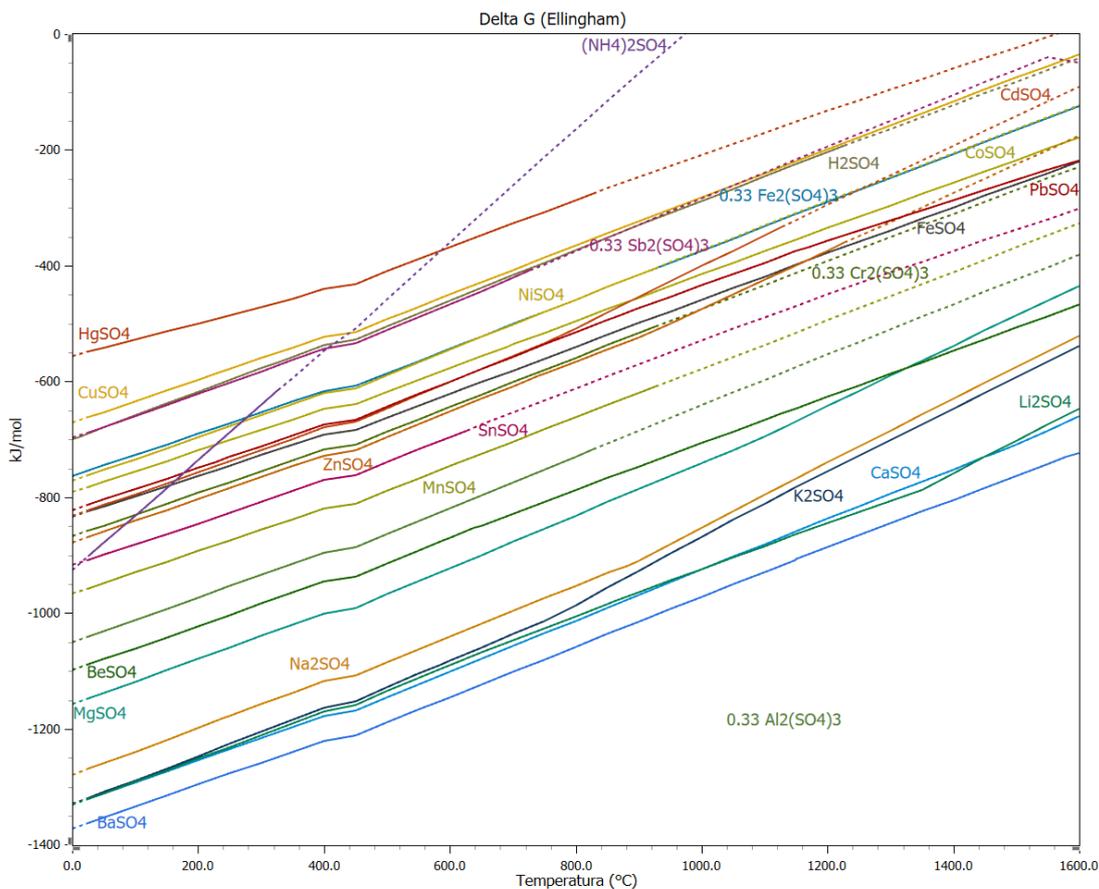


Figura 5: Diagrama de Ellingham de Formação de Sulfatos

No entanto, apesar de ser uma importante ferramenta para entendimento da afinidade pelo ânion sulfato, o Diagrama de Ellingham é limitado para entendimento do efeito da composição da atmosfera reacional sobre a seletividade do sistema. Desta forma, com base nas possíveis espécies metálicas envolvidas em sistema laterítico, foi elaborado um conjunto de diagrama de predominância contemplando a análise de estabilidade de sulfatos e de óxidos em uma dada pressão parcial de O_2 fixa (0,21 bar), em função da pressão parcial de SO_2 e da temperatura.

Observando a Figura 6, a seguir, e remetendo ao comparativo do sulfato de ferro III com o ácido sulfúrico, nota-se um comportamento favorável para seu uso, visto que o Fe_2O_3 se apresenta como a espécie predominante em temperatura elevadas, mesmo em condições de elevado pSO_2 .

Observa-se que o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ tende a estar plenamente dissociado em temperatura de no máximo cerca de 750°C .

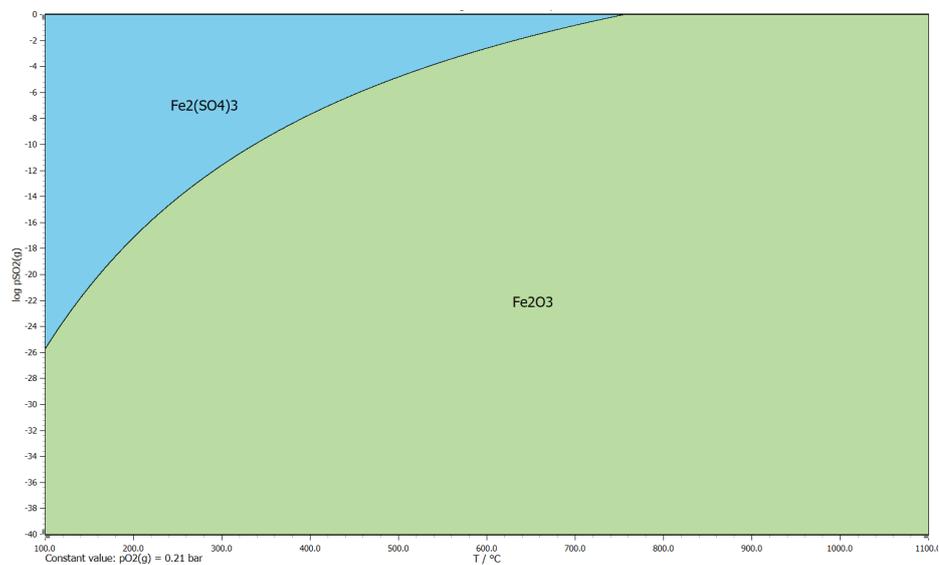


Figura 6: Diagrama de Predominância para o Sistema Fe-S-O

Na sequência, consideram-se os demais metais presentes no minério laterítico e seu possível comportamento em sistemas do tipo M-S-O em função da temperatura e da pressão parcial de dióxido de enxofre. Neste particular, a Figura 7 apresenta os resultados para o sistema onde o Al é o metal característico. Nota-se que este tende a estar plenamente transformado em temperatura de no máximo cerca de 770°C , um pouco acima do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

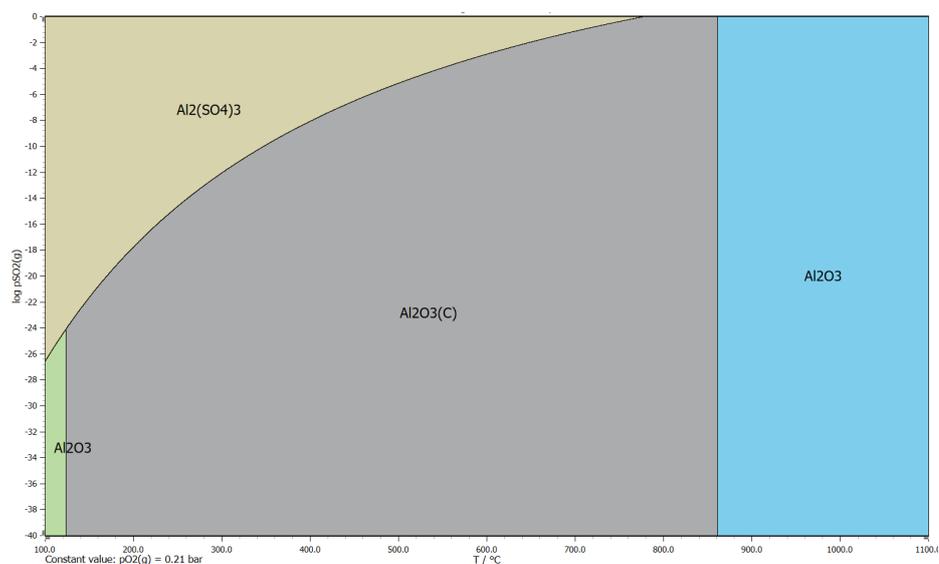


Figura 7: Diagrama de Predominância para o Sistema Al-S-O

A Figura 8, seguindo a mesma metodologia, apresenta uma análise para o sistema Co-S-O. Verifica-se que, para elevados valores de $p\text{SO}_2$, é possível identificar janelas operacionais onde o CoSO_4 é estável mesmo em temperaturas acima de 900°C . Tal característica indica a possibilidade de incorporação de íons sulfato oriundos de uma possível decomposição de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. O mesmo comportamento é observado para o NiSO_4 , conforme ilustra o Diagrama de Predominância apresentado na Figura 9.

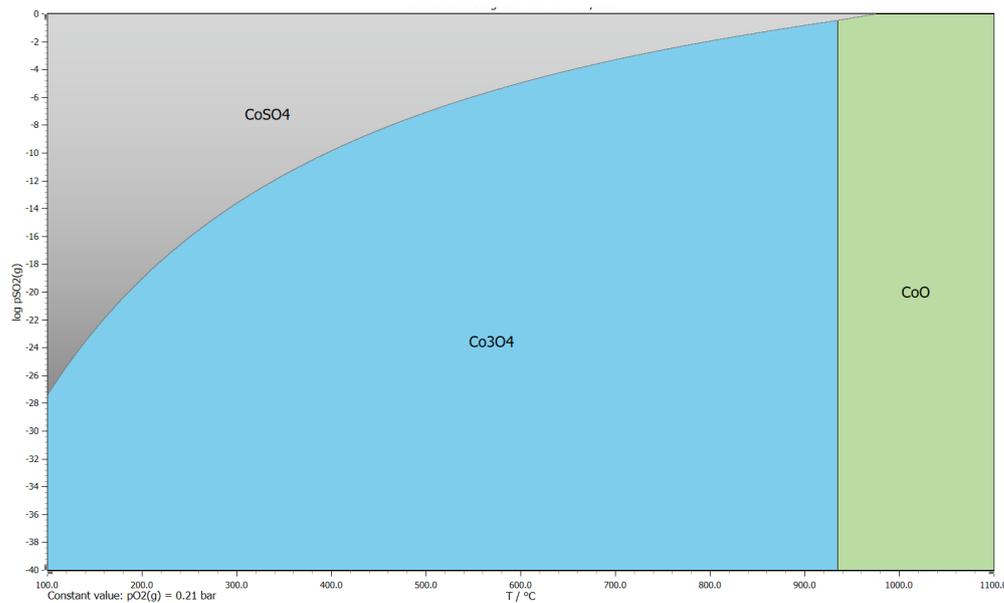


Figura 8: Diagrama de Predominância para o Sistema Co-S-O

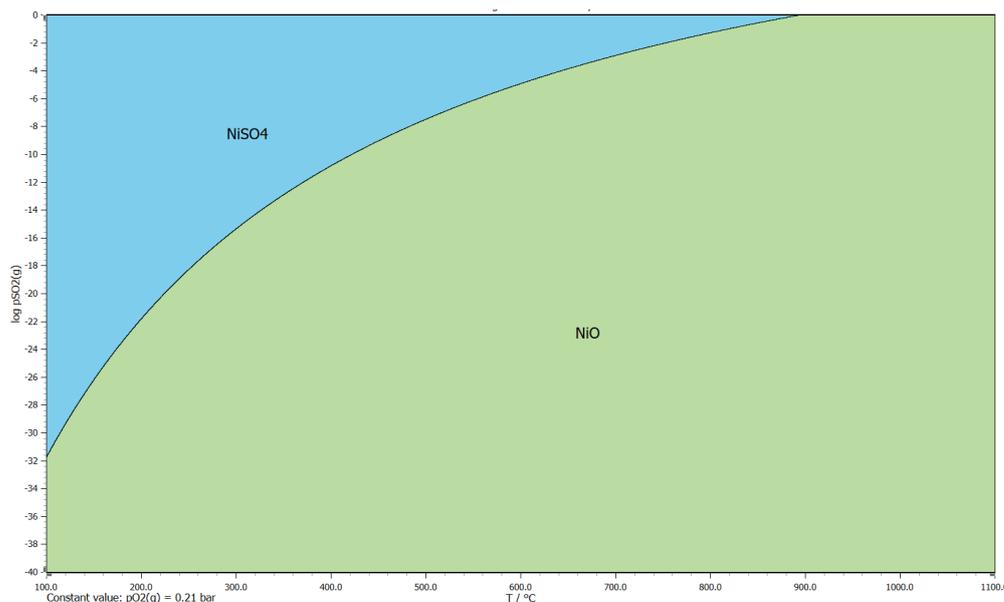


Figura 9: Diagrama de Predominância para o Sistema Ni-S-O

Por outro lado, no que diz respeito aos sistemas constituídos por Ca e Mg, respectivamente apresentados nas Figuras 10 e 11, é possível notar um comportamento favorável à estabilidade dos sulfatos. Neste particular, é possível identificar que em situações de elevada pressão parcial de SO_2 os compostos CaSO_4 e MgSO_4 tendem a se apresentar como espécies predominantes mesmo acima de 1000°C , sendo possível destacar o primeiro como o mais estável. Assim como no caso de NiSO_4 e CoSO_4 , tais características indicam um favorecimento à incorporação de íons sulfato oriundos de uma possível decomposição de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

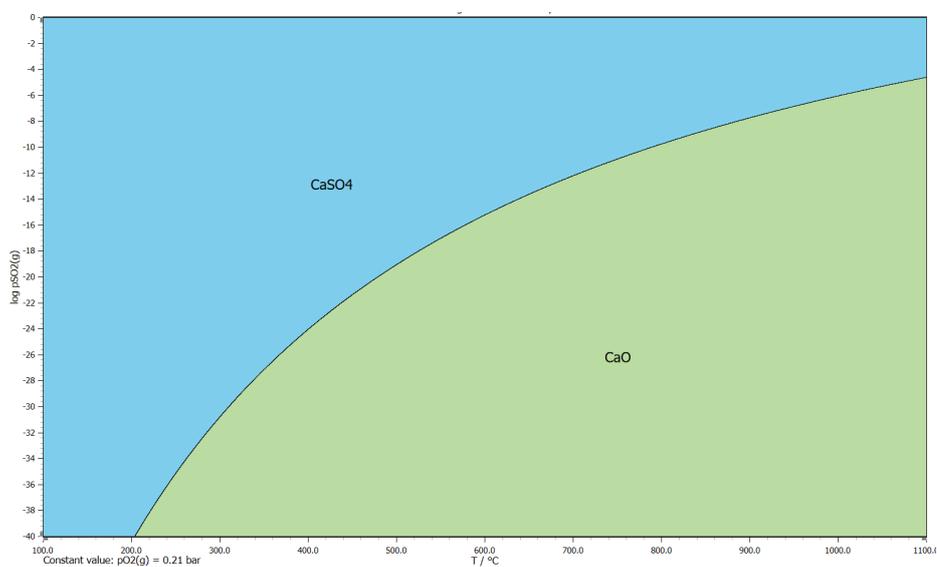


Figura 10: Diagrama de Predominância para o Sistema Ca-S-O

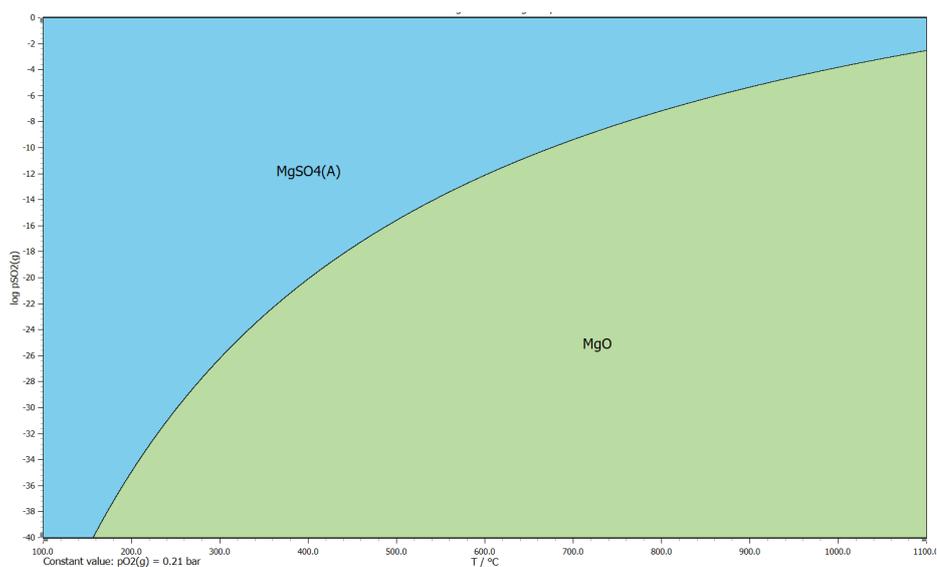


Figura 11: Diagrama de Predominância para o Sistema Mg-S-O

Após a construção e apreciação dos Diagramas de Predominância, foram construídos Diagramas da Composição de Equilíbrio para as fases gasosas e puras associadas com uma possível ustulação sulfatante envolvendo esses metais de interesse presentes em um sistema laterítico. Essa abordagem visa estabelecer uma fundamentação teórica consolidada para a definição do sistema operacional e suas condições, incorporando inclusive possíveis formações simultâneas de espécies. Tal iniciativa permite identificar em caráter quantitativo as espécies formadas na fase associadas com compostos puros (ex: óxidos e sulfatos) assim como com relação à fase gasosa (ex: O_2 , SO_2 , SO_3) em diferentes condições de temperatura. É válido comentar que este é um recurso teórico com limitações, pois é sabido que nos minérios em questão os metais não estarão sendo portados por espécies puras e que, desta forma, a atividade destes deverá desviar desse comportamento idealizado. No entanto, os resultados apresentados na sequência podem ser considerados como uma expressão de tendência teórica, dentro desse contexto.

Neste particular, as Figuras 12 e 13 apresenta os resultados de uma ustulação sulfatante em atmosfera oxidante para os óxidos de Ni, Co, Fe, Al, Mg e Ca, respectivamente para a Fase Gasosa e para a Fase de Espécies Puras. A Tabela 1 apresenta as condições de cálculo da Composição de Equilíbrio desta avaliação. As quantidades apresentadas foram determinadas de forma aproximada para simular um sistema de ustulação próximo àquele constituído por lateritas de níquel com características próximas à utilizada no presente estudo.

Tabela 1: Condições de Cálculo da Composição de Equilíbrio: Condições de Ustulação

Fórmula das Espécies	Temperatura de Entrada	Coefficiente de Atividade	Unidade de Entrada	Quantidade Inicial	Quantidade Inicial
	°C	f			%
Gás		Mistura		100	100
SO ₂ (g)	25	1	kmol		0
SO ₃ (g)	25	1	kmol		0
O ₂ (g)	25	1	kmol	21	21
H ₂ SO ₄ (g)	25	1	kmol		0
H ₂ O(g)	25	1	kmol		0
N ₂ (g)	25	1	kmol	79	79
Espécies Puras		Mistura		200	100
NiSO ₄	25	1	kmol		0
NiO	25	1	kmol	1,77	0,885
Fe ₂ (SO ₄) ₃	25	1	kmol		0
FeSO ₄	25	1	kmol		0
FeO	25	1	kmol		0
Fe ₃ O ₄	25	1	kmol		0
Fe ₂ O ₃	25	1	kmol	29,79	14,895
MgSO ₄	25	1	kmol		0
MgO	25	1	kmol	3,56	1,78
Al ₂ (SO ₄) ₃	25	1	kmol		0
Al ₂ O ₃	25	1	kmol	1,33	0,665
CaSO ₄	25	1	kmol		0
CaO	25	1	kmol	0,16	0,08
CoSO ₄	25	1	kmol		0
CoO	25	1	kmol	0,02	0,01
Co ₃ O ₄	25	1	kmol		0
SiO ₂	25	1	kmol	63,37	31,685
NiS	25	1	kmol		0
CoS	25	1	kmol		0
CoS ₂	25	1	kmol		0
FeS	25	1	kmol		0
FeS ₂	25	1	kmol		0
Fe ₇ S ₈	25	1	kmol		0
MgS	25	1	kmol		0
CaS	25	1	kmol		0
NiS	25	1	kmol		0
Al ₂ S ₃	25	1	kmol		0
H ₂ SO ₄	25	1	kmol	100	50
H ₂ O	25	1	kmol		0
Ni	25	1	kmol		0
Fe	25	1	kmol		0
Co	25	1	kmol		0
Mg	25	1	kmol		0
Ca	25	1	kmol		0

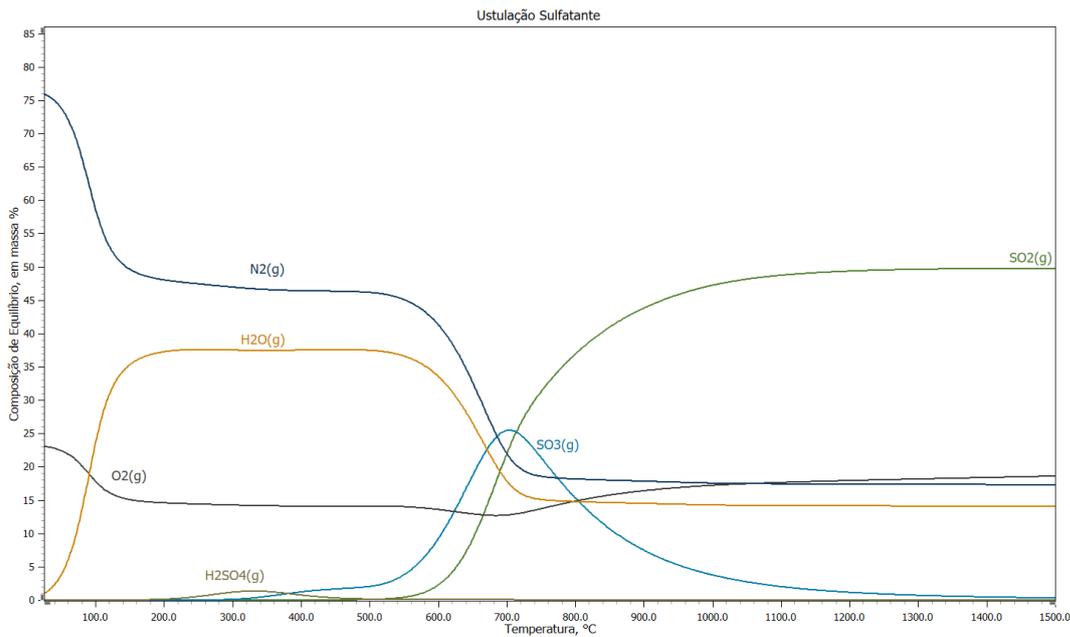


Figura 12: Diagramas de Composição de Equilíbrio para a Fase Gasosa: Ustulação

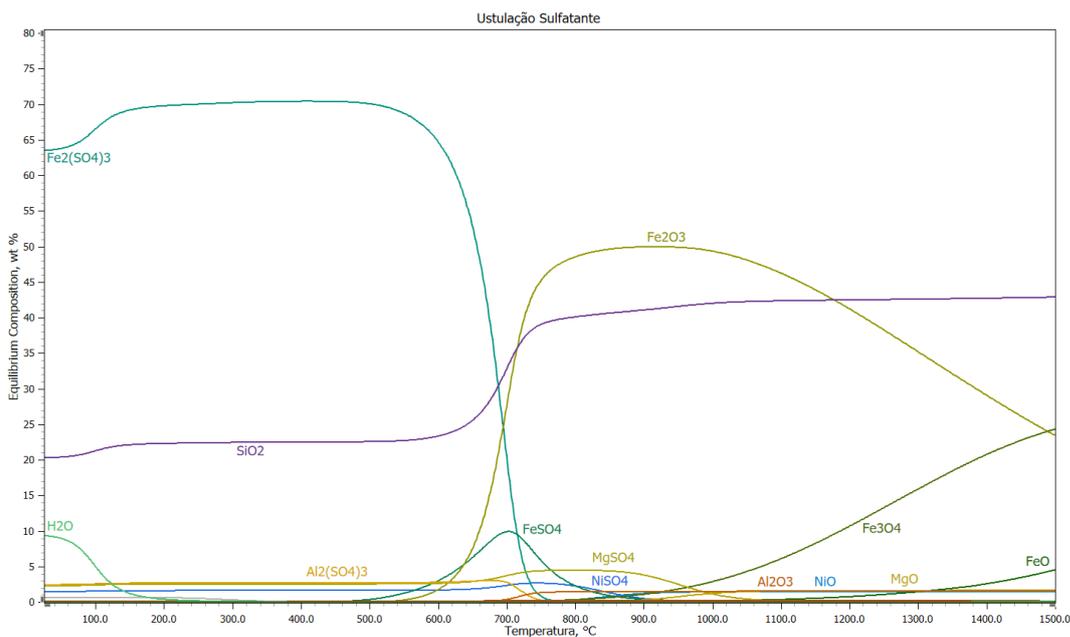


Figura 13: Diagramas de Composição de Equilíbrio para a Fase de Espécies Puras: Ustulação

Na fase gasosa na Figura 12, observa-se que o ácido sulfúrico é decomposto até quantidades mínimas e que os dois óxidos de enxofre são formados, com preferencial geração do dióxido em temperaturas mais elevadas. Nota-se que SO₃ tem seu valor máximo por volta de 700°C ao passo que o SO₂ se estabiliza nessa condição próximo de 1000°C.

Estas faixas de temperatura são importantes de serem destacadas, se notado o comportamento do diagrama das espécies puras na Figura 13, onde se assume a formação e decomposição dos sulfatos dos metais de interesse a partir do seu reagente sulfatante mais tradicional. Desta forma, é possível observar que o objeto considerado para uma ustulação alternativa, o sulfato de ferro 3, começa se decompor em temperaturas relativamente baixas, em torno dos 600°C, no sentido de formação dos óxidos de ferro. Concomitante a isso, alguns sulfatos metálicos se mantêm estáveis e incrementam suas composições de equilíbrio até cerca de 900°C, onde tem início a formação dos respectivos óxidos. Este comportamento era esperado de acordo com os diagramas de predominância em que os sulfatos metálicos aparecem em faixas mais baixas de temperatura. Desta forma, espera-se, teoricamente, que o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ possa ser um bom reagente de oferta de íons sulfato em sistemas de ustulação como o aqui proposto nesse estudo.

A fim de reforçar o entendimento desse comportamento termoquímico dos sulfatos de interesse, foi realizado um estudo de decomposição a fim de apreciar a estabilidade de 1 kmol de cada um dos sulfatos de interesse, ofertados simultaneamente ao sistema. Tal abordagem é interessante uma vez que considera possíveis interações que possam favorecer ou desestimular a decomposição de algumas espécies. Os resultados desse estudo seguem apresentados nas Figura 14 e 15, respectivamente para as Fases Gasosas e de Espécies Puras, ao passo que os compostos químicos considerados no cálculo de minimização de energia livre e os dados iniciais para o cálculo seguem apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Condições de Cálculo da Composição de Equilíbrio: Condições de Estabilidade

Fórmula das Espécies	Temperatura De Entrada	Coefficiente de Atividade	Unidade de Entrada	Quantidade Inicial	Quantidade Inicial
	°C	f			%
Gases		Mistura		1	100
SO ₂ (g)	25	1	kmol		0
SO ₃ (g)	25	1	kmol		0
O ₂ (g)	25	1	kmol		0
N ₂ (g)	25	1	kmol	1	100
Espécies		Mistura		6	100
NiSO ₄	25	1	kmol	1	16,66667
NiO	25	1	kmol		0
Fe ₂ (SO ₄) ₃	25	1	kmol		0
FeSO ₄	25	1	kmol	1	16,66667
FeO	25	1	kmol		0
Fe ₃ O ₄	25	1	kmol		0
Fe ₂ O ₃	25	1	kmol		0
MgSO ₄	25	1	kmol	1	16,66667
MgO	25	1	kmol		0
Al ₂ (SO ₄) ₃	25	1	kmol	1	16,66667
Al ₂ O ₃	25	1	kmol		0
CaSO ₄	25	1	kmol	1	16,66667
CaO	25	1	kmol		0
CoSO ₄	25	1	kmol	1	16,66667
CoO	25	1	kmol		0
Co ₃ O ₄	25	1	kmol		0
NiS	25	1	kmol		0
CoS	25	1	kmol		0
CoS ₂	25	1	kmol		0
FeS	25	1	kmol		0
FeS ₂	25	1	kmol		0
Fe ₇ S ₈	25	1	kmol		0
MgS	25	1	kmol		0
CaS	25	1	kmol		0
NiS	25	1	kmol		0
Al ₂ S ₃	25	1	kmol		0
Ni	25	1	kmol		0
Fe	25	1	kmol		0
Co	25	1	kmol		0
Mg	25	1	kmol		0
Ca	25	1	kmol		0

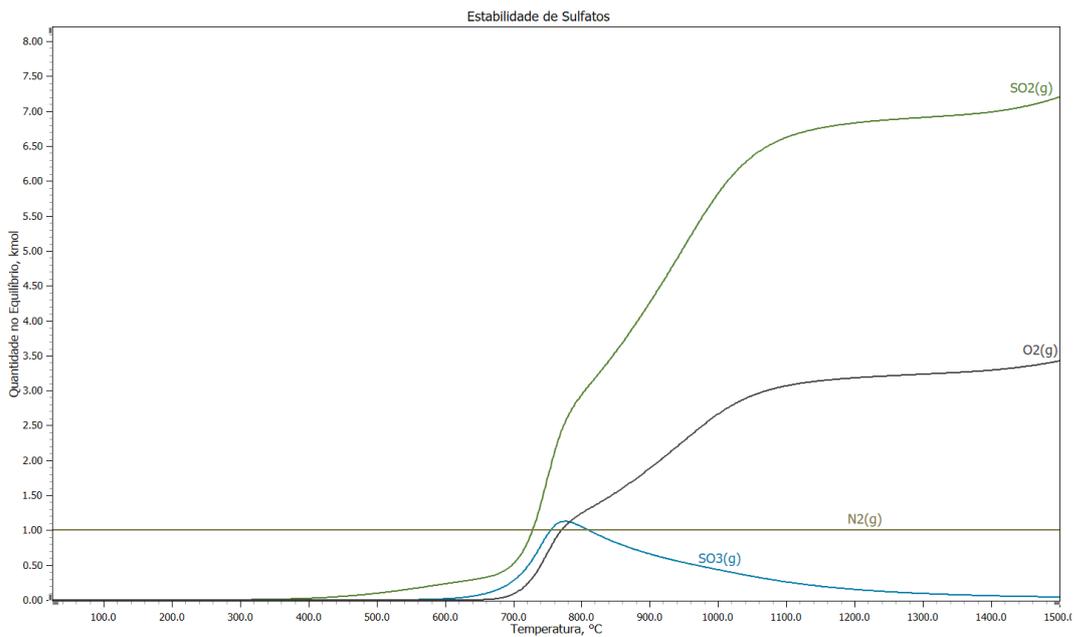


Figura 14: Diagramas de Composição de Equilíbrio para a Fase Gasosa: Estabilidade

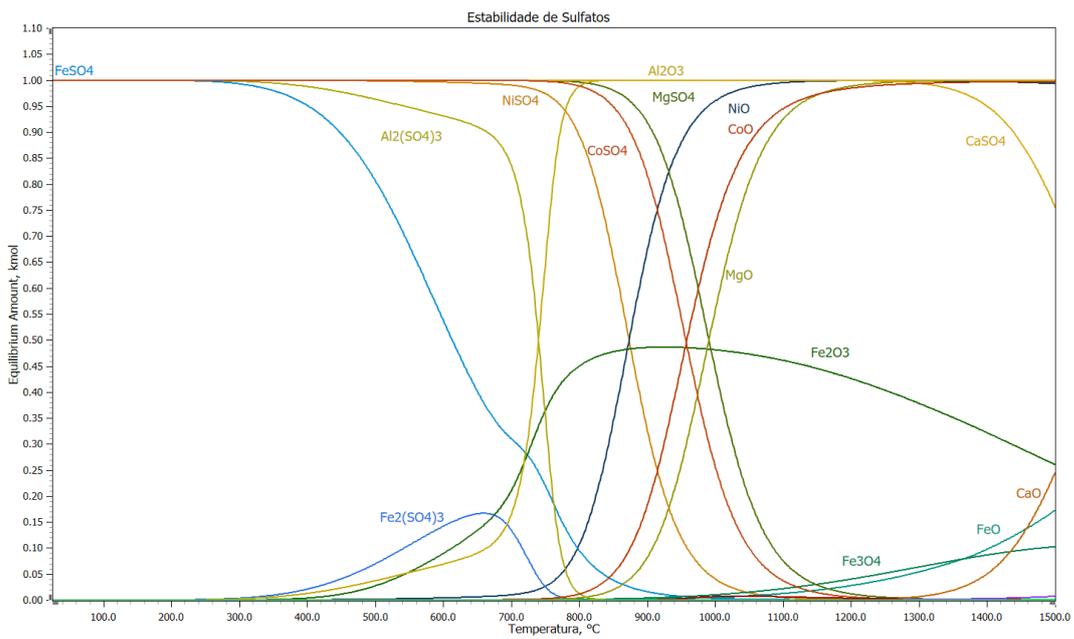


Figura 15: Diagramas de Composição de Equilíbrio para a Fase de Espécies Puras: Estabilidade

Nesse estudo de estabilidade, percebe-se claramente algumas das trocas de íon sulfato que podem ser realizadas nesse sistema. Observa-se que a decomposição do sulfato de ferro 3 é anterior à dos demais sulfatos metálicos, mostrando ser de fato uma possível alternativa para agente de sulfatação em substituição ao ácido sulfúrico. Entre 600°C e 800°C, nota-se a presença mais significativa dos sulfatos de Ni, Al, Co, Mg e Ca, metais de interesse presentes nos minérios lateríticos explorados mais a diante. Nesse particular, entende-se que existe uma janela de temperaturas em que o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ tende a estar preferencialmente decomposto em relação aos seus pares, sugerindo que este tende a oferecer à fase gasosa e aos demais óxidos de enxofre. É interessante ainda destacar a evidente degradação tardia dos sulfatos de magnésio e cálcio.

Por fim, é válido comentar que os resultados aqui apresentados expõem uma tendência teórica do comportamento termoquímico de sistemas reacionais com essas características e devem, por sua vez, ser entendidos como uma ferramenta de interpretação e suporte na análise dos resultados experimentais conduzidos em diferentes temperaturas.

4.

OBJETIVOS DO ESTUDO EXPERIMENTAL

Dentro deste contexto, o estudo experimental da presente dissertação de mestrado dedicou-se a realizar uma avaliação em escala de bancada, com concomitante caracterização dos produtos obtidos, da possibilidade de utilização do sulfato de ferro III como reagente de ustulação sulfatante no processamento químico de uma amostra de um minério laterítico de níquel extraído em território nacional.

Desta forma, para atender aos requisitos gerais definidos para o trabalho, foram definidas as seguintes metas:

- Caracterizar a amostra de laterita recebida em ICP-OES, DRX (Rietveld) e em TGA, assim como os mais relevantes produtos reacionais obtidos nesta proposição de alternativa de pré-processamento químico.
- Avaliar a presença, em diferentes proporções do excesso de uma mistura da amostra com o sulfato de ferro III na seletividade do processamento térmico em forno tipo mufla, considerando a temperatura como uma variável de estudo (500°C a 900°C), assim como o tempo de residência (30 a 60 minutos), tentando identificar uma relação entre as variáveis de trabalho na recuperação/concentração de níquel, cobalto e magnésio, preferencialmente em correntes desprovidas de ferro
- Comparar a tendência termodinâmica evidenciada nas simulações com o comportamento dos ensaios, afim de vislumbrar as reais reações envolvidas.

5.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

5.1. APRESENTAÇÃO DA AMOSTRA DE TRABALHO

Uma amostra de minério laterítico de níquel foi recebida de uma operação mineral localizada no estado do Pará e controlada por uma companhia brasileira de mineração. O material foi amostrado pelo método de cone e quarteamento até a obtenção de uma amostra menor que foi utilizada na condução do estudo.

O aspecto da figura mineral segue apresentado a seguir na Figura 16, onde é possível constatar que, visualmente, a amostra é constituída por partículas de tamanho variado e predominantemente com caráter argiloso. Alguns aglomerados com aparência de rochas rígidas também podem ser notados.



Figura 16: Amostra do minério laterítico recebida.

Na sequência, a amostra foi seca em estufa a 100°C por 24 horas, até o estabelecimento de uma massa constante. Tal operação tem por objetivo eliminar o massivo conteúdo de umidade típico de minérios lateríticos de níquel e evitar interferências desta quantidade de água no desenvolvimento do estudo da rota de processamento químico conduzido nesta dissertação.

5.2. PROCEDIMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO

Esta etapa do estudo experimental foi levada a efeito com o objetivo de contribuir na identificação das características predominantes da amostra recebida, à luz dos requisitos necessários para a definição da referida rota de processamento químico. Sob essa perspectiva, avaliou-se a composição química e mineralógica, o comportamento térmico e a distribuição de tamanho de partícula.

5.2.1. Análise Química Elementar

Para ter-se uma avaliação real da matéria-prima a ser trabalhada, uma amostra representativa do todo foi encaminhada para análise em espectrômetro óptico por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) instalado no Laboratório de Absorção Atômica do Departamento de Química da PUC-Rio, via equipamento Optima 4300 DV (PerkinElmer).

A espectrometria é uma técnica analítica baseada na detecção da radiação eletromagnética emitida por átomos neutros ou íons excitados nas regiões do espectro eletromagnético visível e ultravioleta. A amostra de minério foi fundida à 80°C com bissulfato de potássio, devido a alta presença do ferro.

A partir da quantidade estabelecida para o níquel e magnésio, foi possível avaliar a quantidade de sulfato de ferro III utilizada para os ensaios.

5.2.2. Análise Mineralógica

A fim de apreciar quais fases cristalinas se encontram presentes na amostra mineral, foi realizada uma análise de difração de raios X, incluindo análise pelo método de Rietveld. A análise mineralógica do material seco foi realizada no Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFOP por meio do equipamento D2 Phaser (Bruker).

5.2.3. Análise Termogravimétrica

Os experimentos termogravimétricos foram realizados em um equipamento STA 449 F3 Jupiter (Netzch) disponível para uso no Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio. Foram realizados em meio inerte (Linde Gases – N₂(g) com teor de 99,999%) submetido a um fluxo de 20mL.min⁻¹. Os experimentos foram conduzidos sob uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ na faixa de temperatura entre 25°C e 1200°C.

Esta análise tem como finalidade revelar a real porção existente de água na amostra, e seu comportamento com o crescer da temperatura, a fim de se confirmar compostos suspeitos ao material devido as perdas de massa.

5.2.4. Análise Granulométrica

A análise de distribuição de tamanhos de uma amostra é um recurso bastante utilizado no entendimento das características de um determinado sistema particulado, seja na definição de operações unitárias fluidodinâmicas ou em processos químicos de conversão. No caso deste estudo, foi utilizado um peneirador suspenso do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio. A série de peneiras foi definida de acordo com a Série Tyler.

No referente teste, foram utilizadas as seguintes aberturas: 24, 42, 60, 80, 100, 120 e 150 mesh. A análise foi conduzida com 10 grama de uma amostra representativa do material.

Os resultados deste tipo de avaliação de características são expressos em termos de distribuição por classes de tamanho ou frações granulométricas locais ou acumuladas (passante e retido), desde as frações mais grosseiras até as frações finas, localizadas ao fundo da série (VIANA, 2007).

5.3. PROCESSAMENTO QUÍMICO

Todos os ensaios foram iniciados com uma preparação preliminar. Após nova secagem, uma amostra representativa de 10g foi macerada com sulfato de ferro III (Isofar) em diferentes concentrações. As proporções de mistura foram as seguintes: estequiométrica, 10% de excesso em massa, 20% de excesso em massa e 30% de excesso em massa, e em seguida transferida para recipientes do tipo cadinho onde se seguiu para a etapa de ustulação sulfatante.

A quantidade aqui apresentada como estequiométrica, que determinou o ponto de partida deste estudo, foi estabelecida de acordo com a reação do sulfato de ferro III com as quantidades de níquel e magnésio estabelecidas pelo ICP-OES, na intenção de que todo o conteúdo desses últimos elementos químicos reagissem no sentido de formar os respectivos sulfatos, no caso NiSO_4 e MgSO_4 .

5.3.1. Ensaios de Ustulação Sulfatante em Forno Mufla

A mistura resultante de minério laterítico com o sulfato de ferro III, obtida via maceração, foi acomodada em um cadinho de porcelana e encaminhado a um forno mufla. Sua localização no interior do forno foi centralizada a fim de minimizar exposições às regiões não isotérmicas.

O estudo foi conduzido para os tempos de residência de 30 e 60 minutos em temperaturas de 500, 600, 700, 800 e 900°C.

Ao final dos ensaios, as amostras foram pesadas em balança de precisão a fim de acompanhar o efeito das referidas variáveis (tempo, temperatura e proporção) sobre a variação mássicas das amostras ustuladas. Os materiais residuais, após atingir temperatura ambiente, foram fracionados em duas metades, uma reservada à caracterização dos produtos reacionais ao passo que a outra foi destinada ao teste de solubilização em água.

5.3.2. Ensaios de Solubilização Seletiva

A etapa de solubilização foi conduzida com água deionizada, ligeiramente aquecida a uma temperatura de 80°C. O volume de 250 mL de solvente acomodado em erlenmeyers junto com o produto da ustulação ficaram sob agitação constante ao longo de todo o ensaio. O tempo de residência desta etapa foi definido em 60 minutos a fim de garantir a plena transferência de massa de todo o conteúdo solúvel. Em seguida, a suspensão sólido-líquido foi submetida à operação unitária de filtração a vácuo tendo em vista a separação do resíduo insolúvel.

As amostras fracionadas do produto reacional, após a ustulação sulfatante, assim como do sólido insolúvel, retido na operação unitária de filtração, foram submetidas à caracterização por meio das mesmas técnicas de análise química elementar e mineralógica que a amostra de trabalho. Neste particular, os mesmos equipamentos foram utilizados nesta etapa do estudo. O mesmo também é válido para casos de análise termogravimétrica de algumas condições de ustulação sulfatante. Todos estes seguem apresentados como parte dos resultados experimentais de rota de pré-processamento químico.

6.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1. CARACTERIZAÇÃO

Aproximadamente 10g da amostra foram deixadas por 24 horas em estufa à temperatura de 100°C, com todos os experimentos sendo feitos em triplicata. Após o período, as amostras apresentaram uma redução de 18% em massa aproximadamente, evidenciando um teor de umidade presente na amostra, o que já era esperado de acordo com a literatura (GOMES, 2010).

Tabela 3: Porcentagem de água presente na amostra.

Massa Inicial(g)	Massa Final(g)	% Água
10	8.13	18.7
10	8.12	18.8
10	8.17	18.3

A partir da análise no ICP-OES, a amostra de minério laterítico de níquel *in natura* apresentou os seguintes constituintes elementares:

Tabela 4: Porcentagem dos metais presentes na amostra.

Metal	Percentual
Ca	0,064 %
Co	0,069 %
Fe	30 %
Mg	3,1 %
Ni	1,7 %
Si	12 %

Os percentuais destes metais sugerem que esta se trata de uma laterita de zona intermediária, de acordo com as definições propostas na Figura 4. Observa-se uma quantidade significativa de silício, indicando que de fato se trata de um minério silicatado. Nota-se ainda que o teor de níquel é expressivo para ocorrências dessa natureza.

A Figura 17, a seguir, exhibe os resultados obtidos após análise de Rietveld do difratograma representativo da amostra mineral enquanto a Tabela 5 expõe a composição determinada pelo Método de Rietveld. A presença do quartzo evidencia se tratar de uma laterita bastante silicatada (19,5%), a goethita [FeO] aparece em grande quantidade (32,7%) comprovando a grande quantidade de ferro que o compõe, junto com a hematita (3,4%) e a magnetita (3,7%).

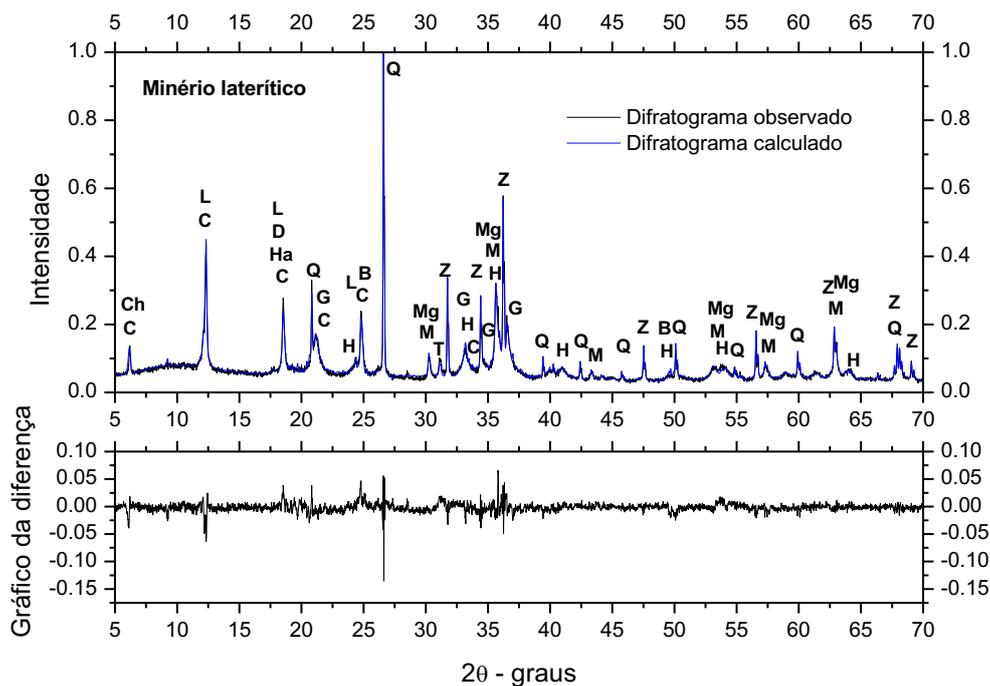


Figura 17: DRX e análise de Rietveld da amostra do minério laterítico.

Tabela 5: Composição mineralógica após análise de Rietveld.

Composto	Percentual	Composto	Percentual
Clinocllore	3,5%	Magnesiocromite	3,8%
Chlorite	3,0%	Goethite	32,7%
Lizardite	12,9%	Halloysite	4,1%
Hematite	3,4%	Doyleite	2,1%
Magnetite	3,7%	Birnessite	2,6%
Quartz	19,5%	Tephroite	1,4%

Além desses óxidos, 7.3% de um material que não apresentaram uma característica cristalina para o ajuste da fase específica, podendo apresentar o ferro, que aparece presente na goethita, hematita e magnetita, mas que para completar os 30% do seu balanço de massa ditos na análise química, também pode estar nesta fase cristalina não específica.

A Figura 18 apresenta os resultados de distribuição de tamanhos de partícula em termos de massa acumulada, em gramas, em função da abertura da peneira. Nota-se que a peneira de 1,2 mm de diâmetro é capaz de reter a maior porção de sólidos, cerca de 20%, enquanto a peneira de 0,106 mm de diâmetro reteve a menor quantidade de partículas, 2%. Enquanto isso, a Figura 19 abaixo permite visualizar o comportamento das frações acumuladas. Observa-se que a laranja representa a fração passante enquanto a curva azul representa a curva retida, ambas em função da abertura onde o material foi retido.

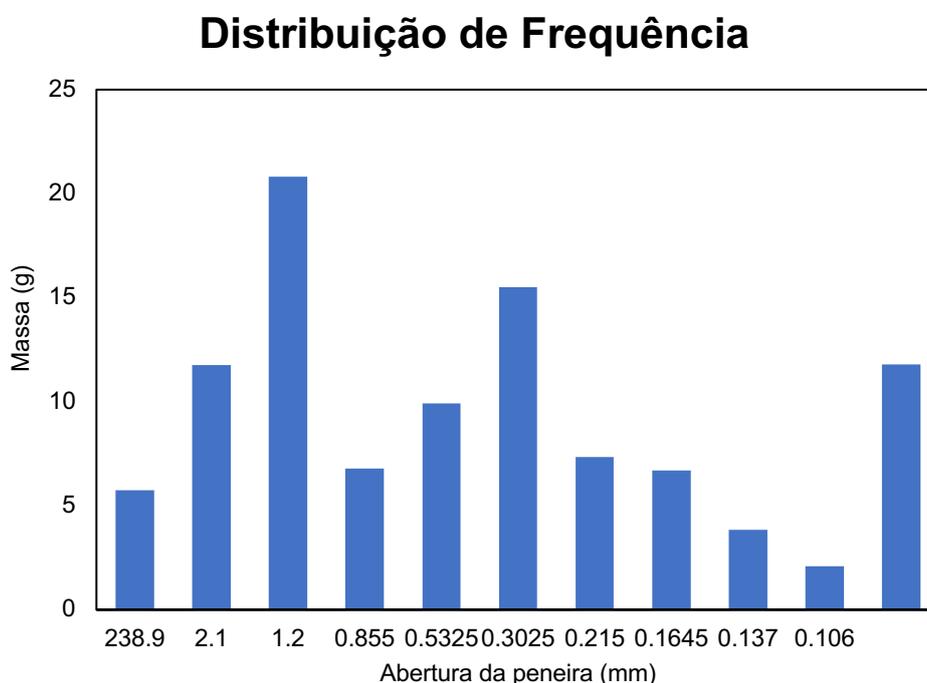


Figura 18: Histograma da Distribuição de Frequência

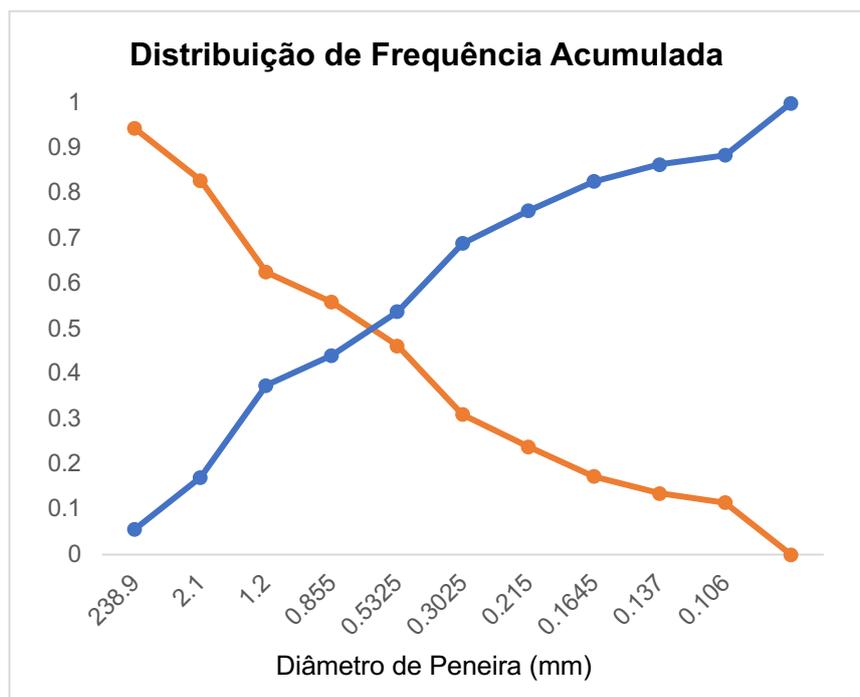


Figura 19: Distribuição de Frequência Acumulada.

É possível constatar que a frequência de acúmulo de tamanhos é, aparentemente, linear sem nenhuma significativa variação nas inclinações nas aberturas de peneiras utilizadas nessa etapa do estudo experimental.

Por outro lado, dando continuidade ao estudo de características da amostra de minério recebida, a Figura 20 apresenta os resultados para a análise termogravimétrica do minério laterítico em atmosfera inerte. Esta etapa tem por objetivo apreciar possíveis evoluções de material volátil assim como potenciais eventos de decomposição em função da temperatura.

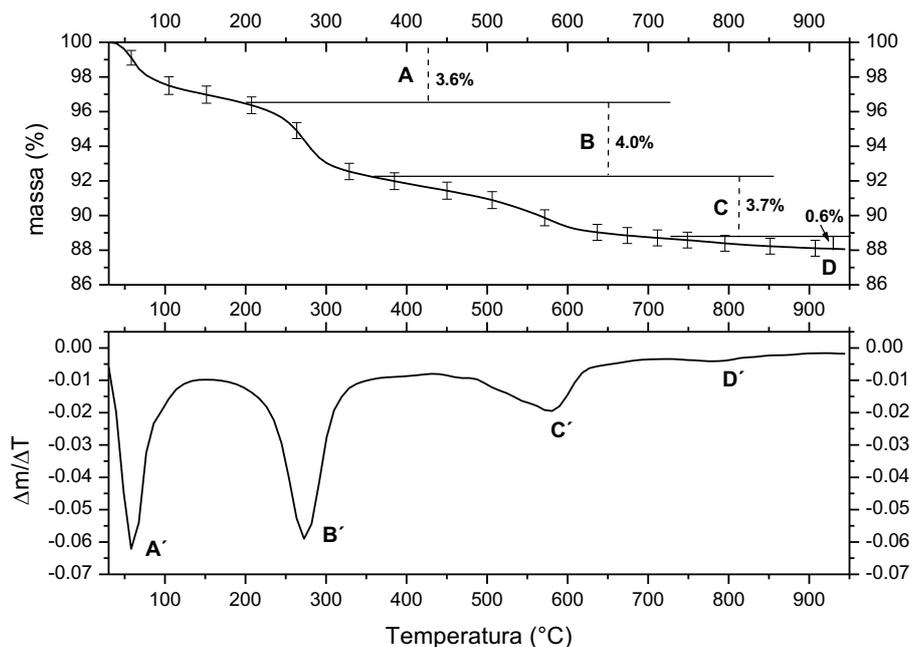
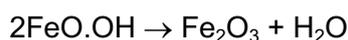


Figura 20: Curva TG e DTG de minério laterítico.

O evento A apresenta uma perda de 3.6% foi atribuído a água adsorvida no minério, mesmo já tendo sido eliminado quase 18% de água referente ao armazenamento captado pela umidade do ar. O evento B foi referente a água de decomposição da goethita, de acordo com a reação:



(Equação 16)

Embora a literatura mostre que a temperatura de decomposição seja maior do que 250°C, também pode ser justificado pela sua baixa cristalinidade comparada às demais goethitas já estudadas em outras pesquisas (OLIVEIRA,2019).

O terceiro evento térmico (C), por sua vez, corresponde a decomposição das cloritas. A faixa térmica desse mineral é correspondente ao registrado na literatura. E finalmente o quarto evento (D) entre 700°C e 850°C, trata-se da decomposição do talco e perda de grupos hidroxila restante na estrutura cristalina dos minerais cloritos.

6.2. ROTA DE PRÉ-PROCESSAMENTO QUÍMICO

Foram realizados um total de 40 ensaios de ustulação sulfatante, variando o tempo de residência, temperatura de processamento e proporções em massa de sulfatos de ferro III. Os resultados seguem estruturados na forma de duplas que avaliam o tempo de residência para a fração estequiométrica (Figuras 21 e 22), 10% de excesso (Figuras 23 e 24), 20% de excesso (Figuras 25 e 26) e 30% de excesso (Figuras 27 e 28).

Os resultados foram avaliados em termos da porcentagem de perda de massa do produto reacional, aqui listado como calcinado, em comparação com o original (curvas laranjas) e perda de massa decorrente da solubilização do material oriundo da ustulação sulfatante (curvas azuis).

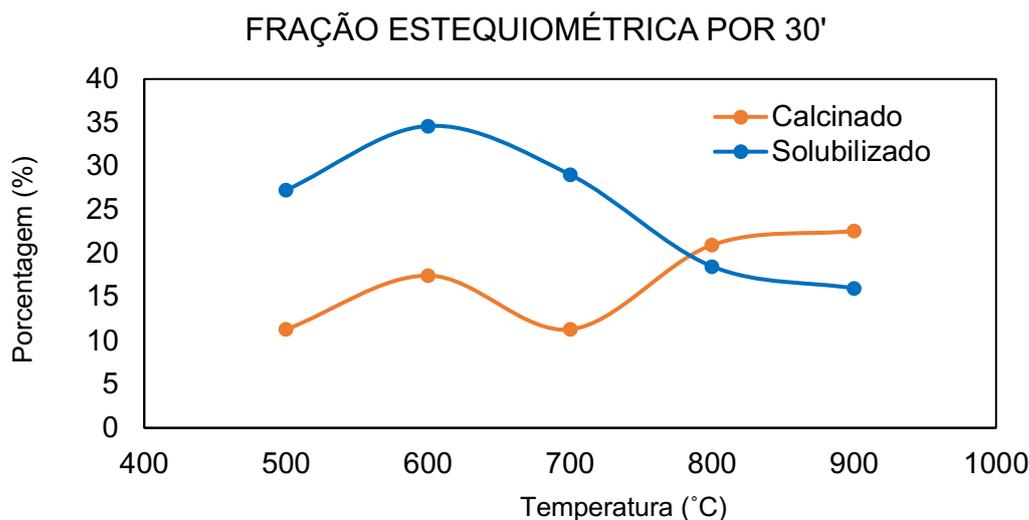


Figura 21: Perda de massa do minério com uma fração estequiométrica de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ durante a ustulação por 30 minutos e lixiviação em água a 80°C por 1 hora.

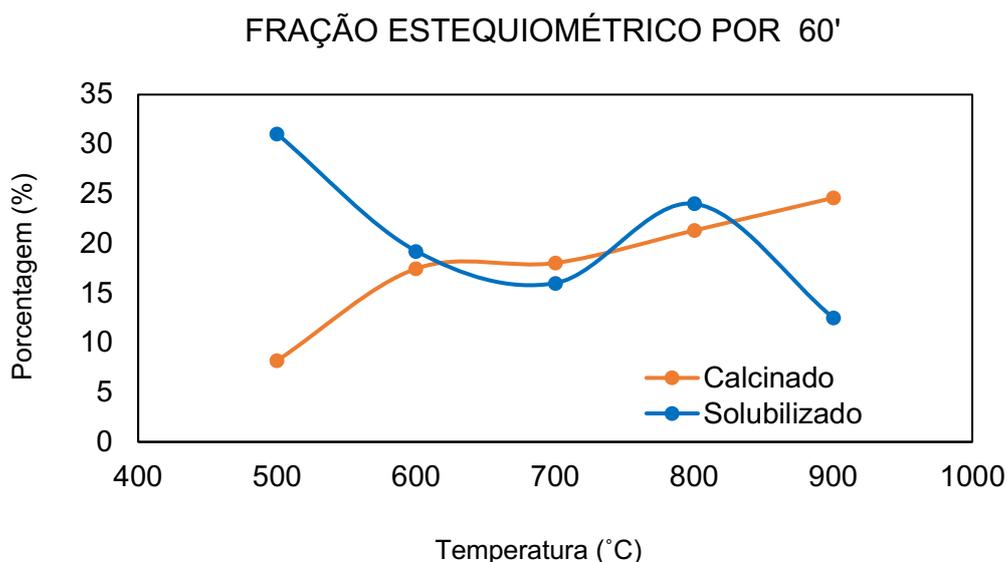


Figura 22: Perda de massa do minério com uma fração estequiométrica de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ durante a ustulação por 60 minutos e lixiviação em água a 80°C por 1 hora.

Pelo primeiro par de gráficos, a mistura mais simples entre o minério e o sulfato de ferro III apresentou um padrão muito superficial de seu comportamento. Com o aumento da temperatura, o material ustulado tende a perder massa e lixiviar menos. As mudanças entre o tempo de 30 e 60 minutos não ultrapassam os 5%, não tendendo a ser uma variável significativamente diferencial.

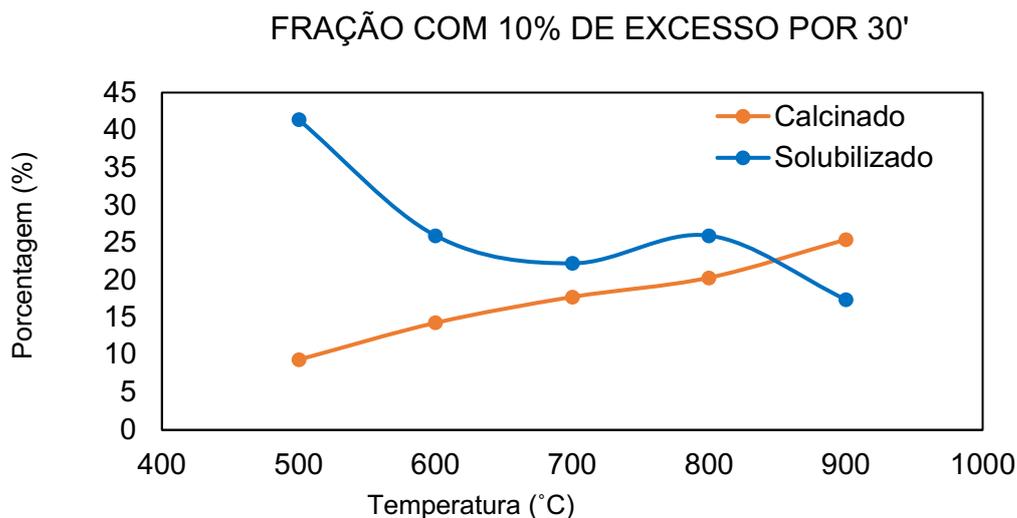


Figura 23: Perda de massa do minério com uma fração de 10% de excesso de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ durante a ustulação por 30 minutos e lixiviação em água a 80°C por 1 hora.

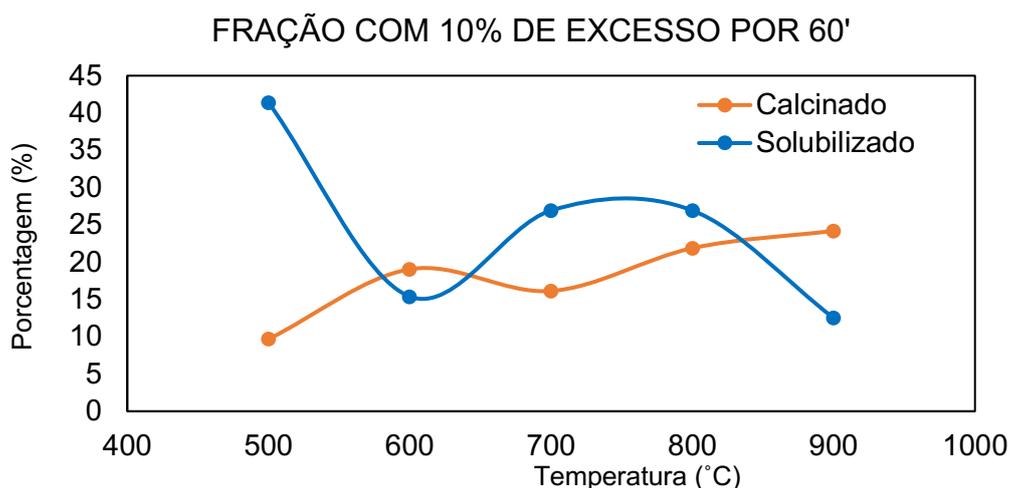


Figura 24: Perda de massa do minério com uma fração de 10% de excesso de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ durante a ustulação por 60 minutos e lixiviação em água a 80°C por 1 hora.

Com o aumento da fração de sulfato, percebe-se um comportamento mais acentuado e de oposição, à medida que a fração de material ustulado diminui, o lixiviado aumenta. A porcentagem de perda de massa de calcinado não se alterou muito, entretanto o material solubilizado cresceu em quase 10%.

Outro ponto em destaque é ao redor de 700°C e 800°C , em que há um crescimento do lixiviado. Pode-se imaginar que os metais lixiviados em 500°C sejam diferentes dos de 800°C , para que haja o gap na temperatura de 600°C .

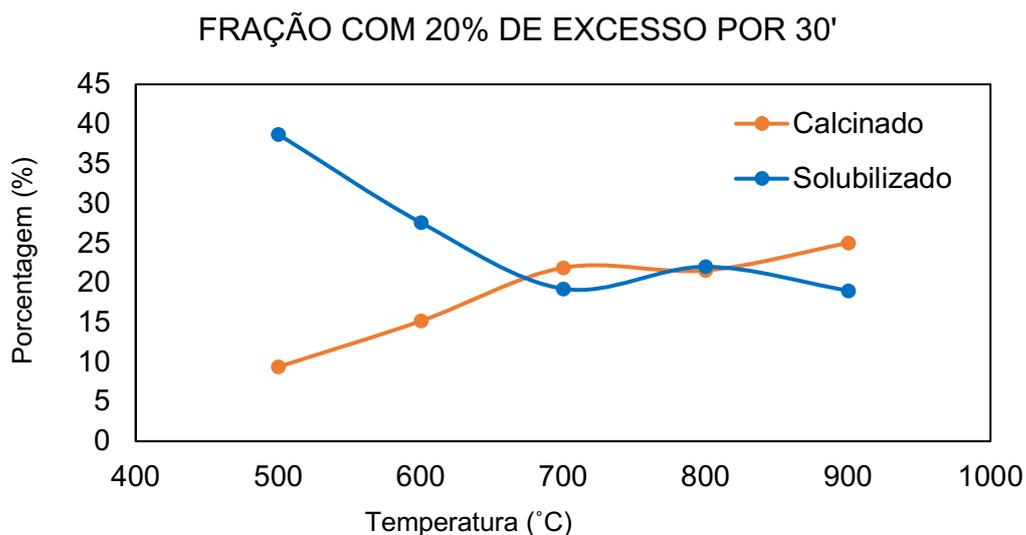


Figura 25: Perda de massa do minério com uma fração de 20% de excesso de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ durante a ustulação por 30 minutos e lixiviação em água a 80°C por 1 hora.

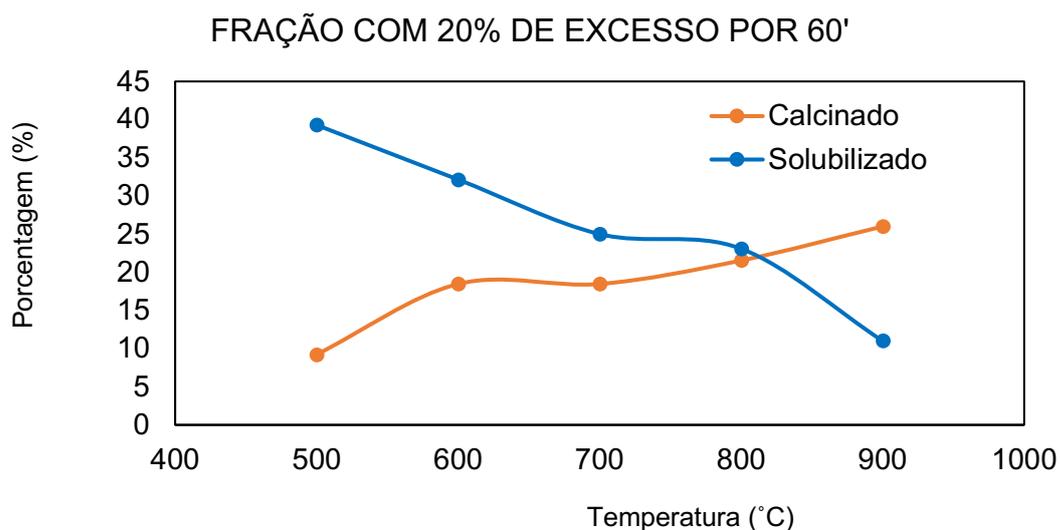


Figura 26: Perda de massa do minério com uma fração de 20% de excesso de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ durante a ustulação por 60 minutos e lixiviação em água a 80°C por 1 hora.

Os testes para a mistura de 20% em excesso de sulfato não apresentaram dados novos ou mudanças substanciais aos resultados e comportamentos já obtidos nos testes iniciais. A oscilação em 800°C se mostrou mais sutil, mas ainda presente.

As análises para 30% de excesso foram feitas para averiguar se este comportamento estável iria continuar.

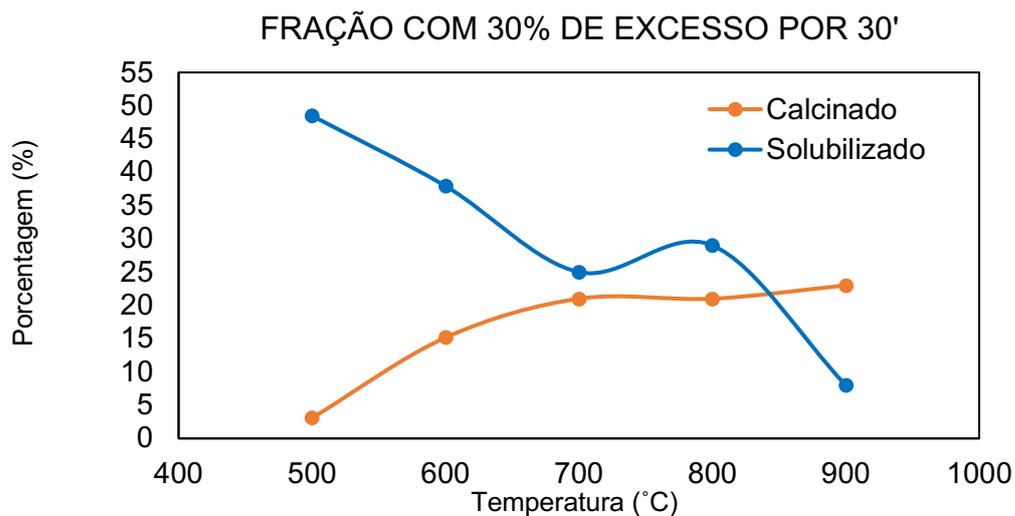


Figura 27: Perda de massa do minério com uma fração de 30% de excesso de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ durante a ustulação por 30 minutos e lixiviação em água a 80°C por 1 hora.

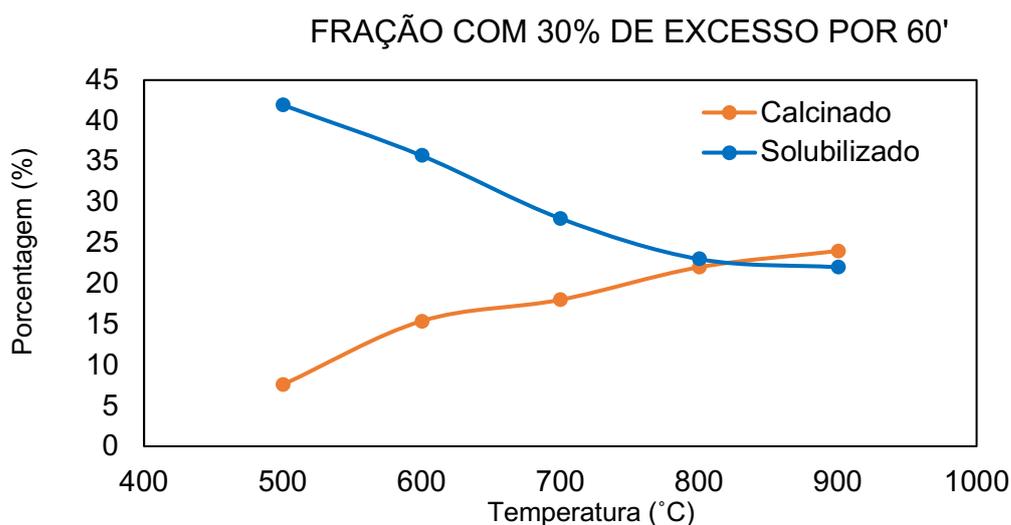


Figura 28: Perda de massa do minério com uma fração de 30% de excesso de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ durante a ustulação por 60 minutos e lixiviação em água a 80°C por 1 hora.

Após análise de todos os gráficos e todas as suas variáveis, reparou-se de início que o tempo de ustulação não interferia significativamente nas reações que ocorriam, portanto foi dada maior atenção aos resultados no tempo de 30 minutos. Este primeiro ponto já se torna positivo por economia em gasto de energia.

De forma subsequente, verificou-se que as condições em que se conseguia a maior quantidade em massa solubilizada na lixiviação, com a expectativa em que ou o níquel ou o magnésio tenha sido lixiviado. Neste particular, as amostras com 30% de excesso obtiveram quase 50% de sua massa solubilizada e pouca massa sendo perdida na ustulação.

Frente a isso, estas amostras foram estudadas com maior riqueza em detalhes, seguindo o lixiviado para análise em ICP-OES, e o resíduo da lixiviação para análise no Rietveld, principalmente as de 500°C, 600°C e 700°C, porque devido a termodinâmica, os possíveis sulfatos formados se decompõem após esta faixa de temperatura. Assim, antes de proceder para a caracterização dos produtos reacionais da reação do material laterítico com 30% de excesso de sulfato de ferro III, a mistura inicial foi apreciada em termos de análise termogravimétrica com intuito de se verificar como essa mistura se comporta ao longo de um aumento desta temperatura e compreende-la de acordo com sua termodinâmica.

Desta forma, as Figuras 29 e 30 apresentam os resultados associados, respectivamente, com as análises termogravimétricas da mistura e para fins comparativos com o sulfato de ferro III, onde se nota que existe uma perda de 17% em massa de água proveniente da umidade do ar e 45% de perda de massa associada com a decomposição propriamente dita.

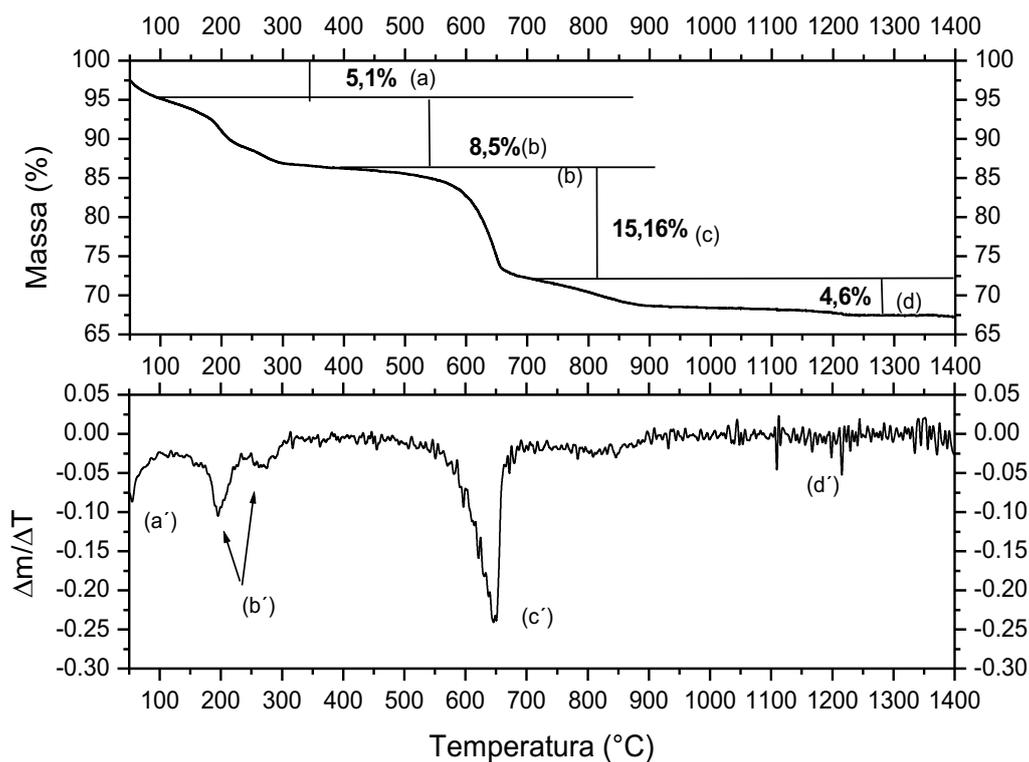


Figura 29: Curva TG e DTG para a mistura de minério laterítico (70%) e sulfato de ferro (III) (30%).

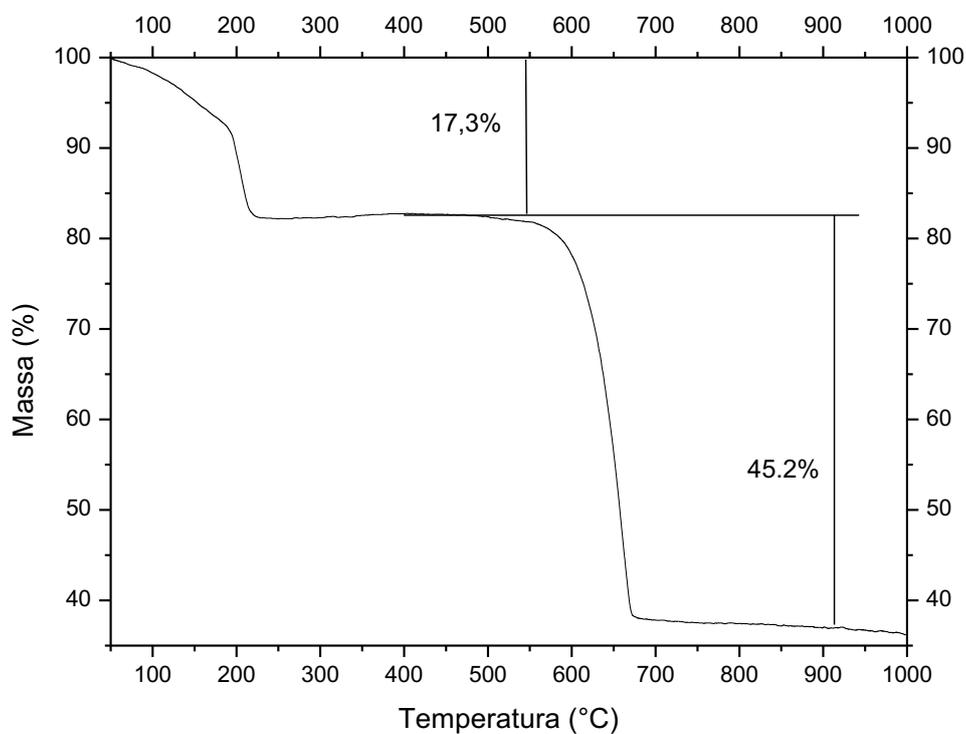


Figura 30: Curva TG para a amostra de sulfato de ferro (III).

O evento (a) representa a perda de água residual adsorvida pelo minério que não foi totalmente eliminada na secagem. Já no evento (b) tem-se a perda de água do sulfato de ferro III e a decomposição térmica da goethita. Para 30% de sulfato de ferro III na amostra a perda de massa esperada seria de 5,2% de perda de massa devido à decomposição do sulfato e 2,8% devido à decomposição da goethita. O total de perda de massa seria 8% do valor bem próximo ao encontrado (evento (b)). No evento (c) há a decomposição térmica das cloritas e mais uma vez uma perda de massa do sulfato de ferro (III). De acordo com o estudo termodinâmico, acredita-se que esta perda de massa esteja envolvida com a formação dos sulfatos de interesse, como o sulfato de níquel e sulfato de magnésio. O último evento de menor massa, tende a ser a decomposição do talco, previamente descrito.

Os resultados obtidos no ICP estão expressos a seguir na Tabela 6 e a partir destes dados foram calculados a porcentagem que cada metal registrava de acordo com as massas iniciais que foram para a lixiviação e quantidade de cada na lateria original, montando assim a Tabela 7.

Tabela 6: Quantidade dos metais em cada temperatura de ustulação.

	500 °C	600 °C	700 °C
Ca (mg.L⁻¹)	4.4	4,6	4,5
Co (mg.L⁻¹)	11	9,8	11
Fe (mg.L⁻¹)	289	70	34
Mg (mg.L⁻¹)	158	266	430
Ni (mg.L⁻¹)	109	109	137
Si (mg.L⁻¹)	61	70	46

Tabela 7: Porcentagens presentes dos metais no lixiviado.

	500°C	600°C	700°C
Ca (%)	31	26	30
Co (%)	73	53	68
Fe (%)	4	1	0
Mg (%)	23	32	58
Ni (%)	29	24	34
Si (%)	2	2	2

De acordo com os dados apresentados, e se inserindo a parte extra de ferro proveniente do sulfato de ferro III, a quantidade de ferro lixiviada foi baixa, chegando a zerar na temperatura de 700°C. O níquel e o magnésio foram melhores recuperados também na temperatura de 700°C, o que é coerente com o já registrado na literatura como entre 700°C e 750°C uma temperatura ótima para a extração. O conteúdo de silício foi reduzido, porém não retirado completamente, o cobalto teve sua melhor recuperação em 500°C, porém mesmo em 700°C sua recuperação foi próxima, e o cálcio manteve uma média quase linear em 30%.

No que tange às Difrações de Raios-X de produtos reacionais, as Figuras 31, 32 e 33 apresentam os resultados associados com os produtos reacionais da ustulação sulfatante a 500°C, 600°C e 700°C, respectivamente, ao passo que as Figuras 34, 35 e 36 expõem o mesmo tipo de resultado para, da mesma maneira, aos ensaios de solubilização dos materiais obtidos a 600 e 700°C.

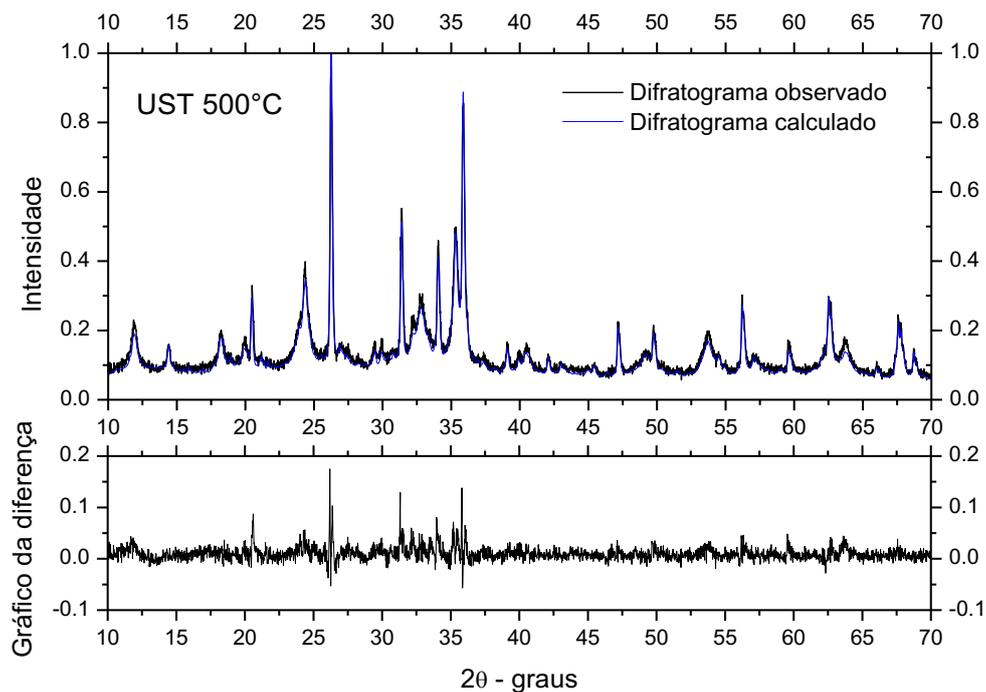


Figura 31: Rietveld da amostra ustulada à 500°C.

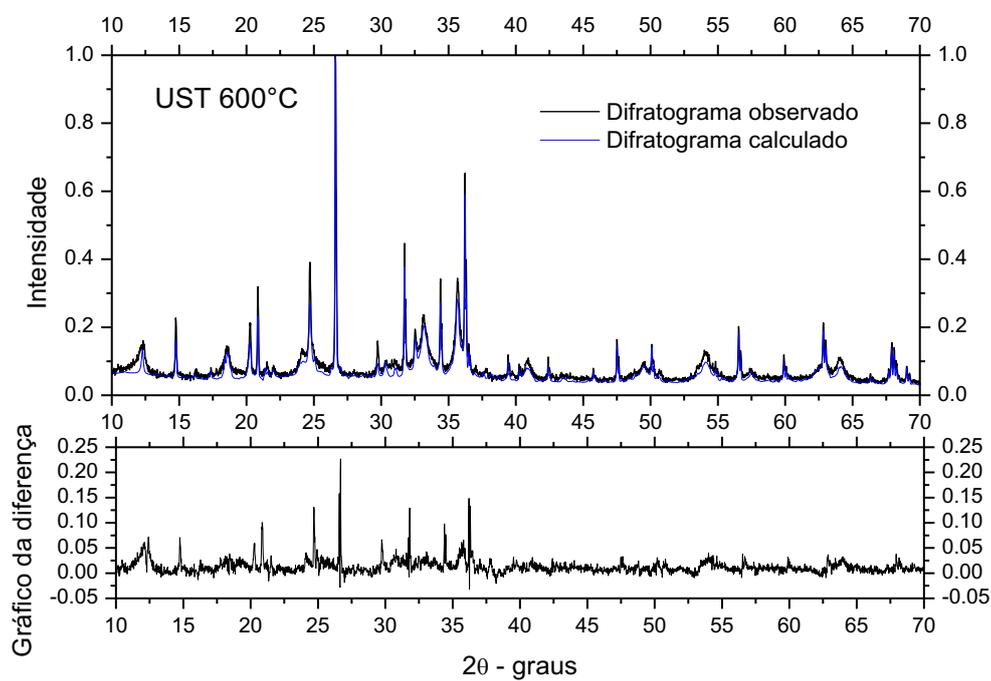


Figura 32: Rietveld da amostra ustulada à 600°C.

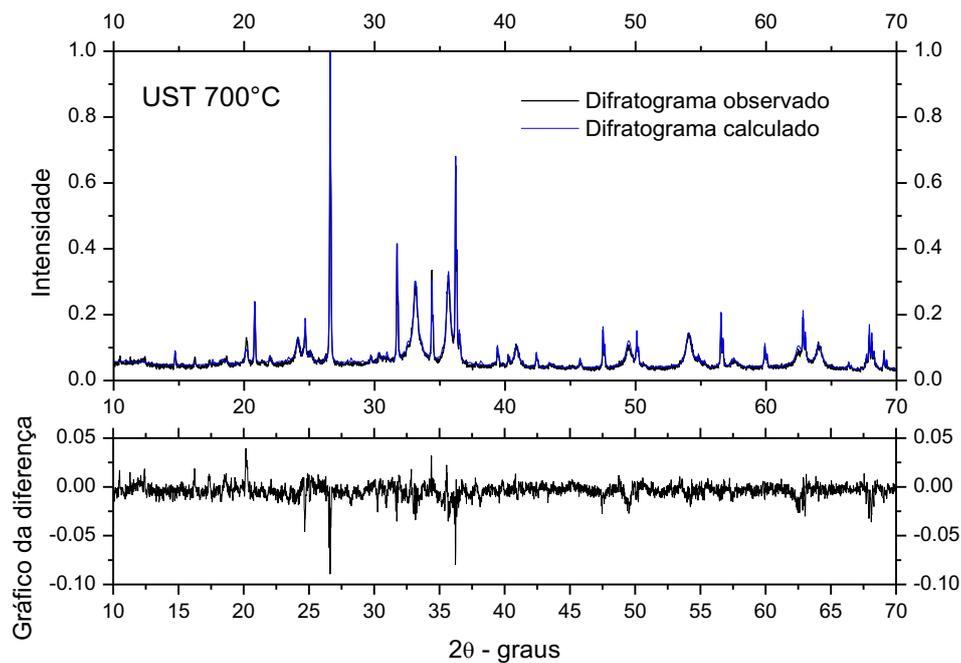


Figura 33: Rietveld da amostra ustulada à 700°C.

Considerando as difrações em raio-X do material ustulado, a amostra de 700°C apresentou uma semelhança um pouco menor em relação aos outros realizados, porém nada extremamente diferente. Nota-se um comportamento teórico podendo estar acontecendo na realidade.

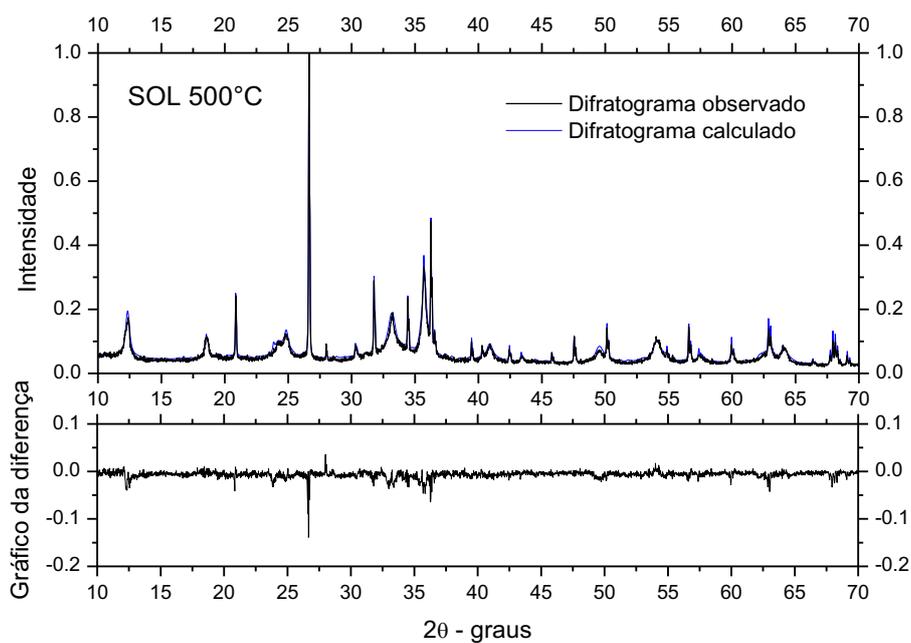


Figura 34: Rietveld do resíduo da lixiviação após ustulação à 500°C.

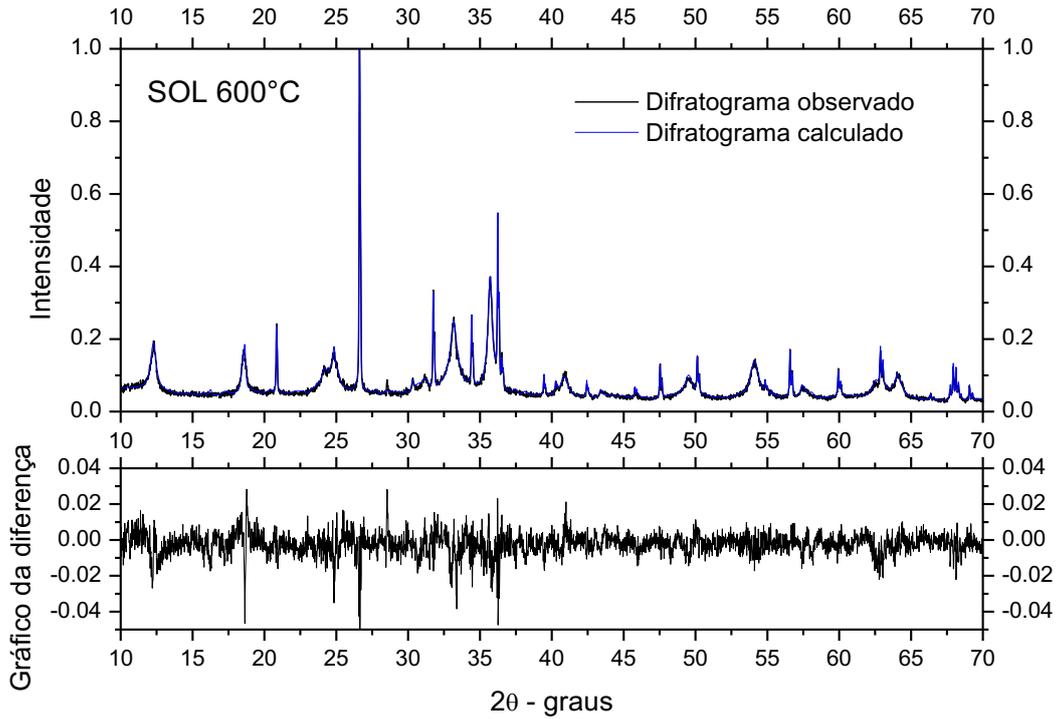


Figura 35: Rietveld do resíduo da lixiviação após ustulação à 600°C.

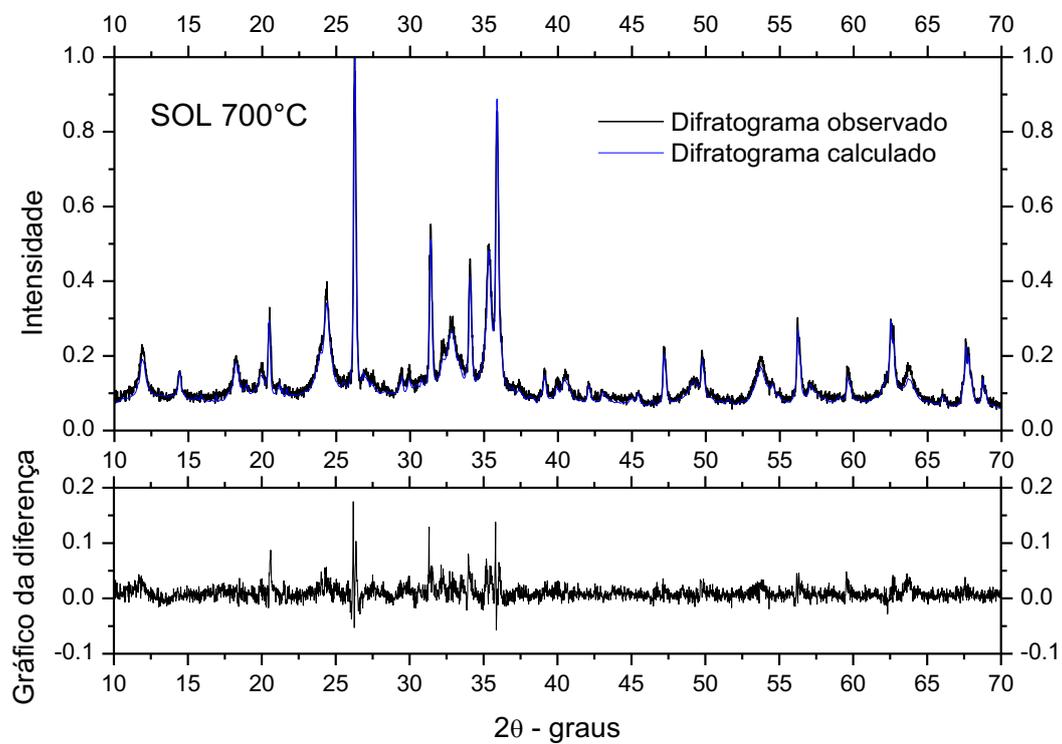


Figura 36: Rietveld do resíduo da lixiviação após ustulação à 700°C.

Notando agora os resultados do material lixiviado, temos o oposto, a temperatura que melhor igualou os resultados calculados foi a de 700°C. Isso aparece como um bom sinal, podendo os metais de interesse estarem realmente sendo lixiviados, além do fato desta temperatura ser considerada a melhor para a extração, de acordo com a literatura.

Na Tabela 8, subsequente, compara-se as porcentagens dos óxidos após a ustulação e após a lixiviação. Confrontando com a composição inicial, percebe-se que a goethita é completamente decomposta, não mais aparecendo no meio, e o sulfato de ferro III, aparece em baixa ou já quase em nenhuma quantidade após a ustulação, com a perspectiva de que tenha reagido com os metais de interesse e também uma parte ter formado hematita que teve um aumento de proporção.

Observando agora as amostras já lixiviadas, vê-se um aumento na quantidade de hematita, magnetita e quartzo principalmente, entretanto também há uma queda da porcentagem do material que não apresenta uma característica cristalina de fase específica, o que poderia indicar a desintegração desta fase em minerais já existentes no meio e a liberação do níquel que antes complexado, agora aparece na parte lixiviada anteriormente exibida na Tabela 7.

Tabela 8: Porcentagem dos minerais presentes em cada etapa do processo.

Amostra	UST	SOL	UST	SOL	UST	SOL
	500°C	500°C	600°C	600°C	700°C	700°C
Hematita (%)	21,02	47,5	38,40	43,44	33,01	44,84
Magnetita (%)	2,75	4,70	0,86	5,01	2,33	3,01
Quartzo (%)	15,2	27,8	20,07	23,51	20,15	24,97

Magnesiocromita (%)	-	1,38	-	0,12	0,13	0,16
Cromita(%)	1,33	0,44	0,22	-	0,60	0,43
Clinocloro(%)	2,49	2,90	6,68	6,01	1,38	10,69
Melanterita (%)	2,75	4,31	9,71	11,54	-	4,40
Na_{7.5}Al₆Si₆O₂₄S_{4.5}(%)	4,73	5,90	6,86	2,97	1,44	0,64
Halloysita (%)	2,53	1,90	4,45	-	3,12	-
Lepidocrocita (%)	1,36	-	1,83	-	0,37	-
Fe₂(SO₄)₃*3H₂O	0,87	-	5,53	-	1,56	-
Fe₂(SO₄)₃*FeSO₄*2H₂O (%)	2,03	-	-	-	3,01	-
Lizardita (%)	1,74	-	1,52	-	-	-
Fase Não Específica (%)	41,22	5,07	3,87	7,36	32,83	10,85

Após uma análise superficial dos óxidos e substâncias presentes tanto após a ustulação como no resíduo da lixiviação, as amostras foram fundidas e enviadas ao ICP-OES para verificar de fato a porcentagem que cada metal apresenta e compara-las com o registrado da lixiviação para um balanço de massa adequado.

Observando a Tabela 9 e, comparando-a com a Tabela 8, nota-se um leve aumento da porção de ferro após a lixiviação. No começo a amostra contava com aproximadamente 30% de ferro, porém ainda havia 7% do material que não apresenta uma característica cristalina de fase específica que pode não ter sido devidamente fundido e detectado pelo ICP.

Tabela 9: Porcentagem dos metais na ustulação e no resíduo da lixiviação.

	UST500°C	UST600°C	UST700°C	RL500°C	RL600°C	RL700°C
Al (%)	1,00	1,05	1,02	1,09	1,23	1,17
Ca (%)	0,20	0,36	0,20	2,79	0,13	0,16
Cd (%)	0,30	0,31	0,32	0,25	0,30	0,23
Cr (%)	0,29	0,68	0,60	0,85	0,96	0,85
Fe (%)	27,38	27,78	27,91	29,31	36,33	34,78
Mg (%)	2,21	2,72	2,89	2,10	2,18	1,56
Mn (%)	0,26	0,28	0,28	0,12	0,16	0,06
Ni (%)	0,95	1,06	1,02	0,79	0,98	0,74

Acredita-se que o ferro presente pode ter se dissolvido na lixiviação, devido a cor amarelada presente, e com um pH ácido, ter se recristalizado, provocando assim este aumento de concentração. Destacando que na parte lixiviada a porção de ferro tende a nula. As quantidades de magnésio, principalmente em 700°C correspondem ao esperado, assim como o níquel. Porém cerca de 25% do níquel fica em falta no balanço total, mais uma vez acreditando que uma parte pode ter sido complexada no material de fase cristalina não específica não ter sido lixiviado. Um ponto interessante a se destacar é o alumínio, que por todo o processo não possui alteração significativa sua porção, apenas uma porcentagem talvez vinda do material que não apresenta uma característica cristalina de fase específica.

Devido aos resultados observados entre 500°C e 700°C, os testes foram enviados para análise química e as amostras processadas a 900°C para avaliação e comparação do efeito da temperatura no processo.

A Tabela 10, por sua vez, mostra valores surpreendentes com resultados de apenas dois metais: cálcio e magnésio, mostrando ser um bom potencial para um pré-processamento deste minério laterítico, particularmente devido ao fato de o conteúdo ferro ter sido totalmente removido.

Tabela 10: Porcentagem de metais em temperaturas mais elevadas

	900°C 30'	900°C 60'
Ca (%)	28,9	30,6
Co (%)	0,0	0,3
Fe (%)	0,0	0,0
Mg (%)	45,5	39,3
Ni (%)	0,0	0,1

7.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O minério estudado apresentou segundo análises, cerca de 1,7% de níquel, indicando ser uma laterita de zona intermediária. Possui também 30% de ferro, 12% de silício, 3% de magnésio dentre outros metais. Vale destacar a presença de 7% de material que não apresenta uma característica cristalina de fase específica, podendo conter metais não inicialmente identificados ou até mesmo uma quantidade superior a estas citadas.

Tratando-se de uma rota do tipo *roast-leach*, com caráter de pré-processamento químico, obteve-se um nível de recuperação de metais de interesse tecnológico que pode ser promissor. Neste particular, destacam-se os níveis de recuperação de cerca de 34% de níquel, 68% de cobalto, 58% de magnésio e 30% de cálcio na temperatura de ustulação à 700°C, com ferro ausente, mesmo sendo este o elemento químico mais relevante na amostra de trabalho. Destaca-se que o nível de silício também foi consideravelmente reduzido de 12% para 2%. Na temperatura de 900°C, a fração indica apenas magnésio e cálcio, mostrando-se uma rota extremamente promissora na extração destes materiais, mesmo que em quantidades não tão elevadas de 45% e 30%.

O tempo de residência não se mostrou significativamente importante na formação e decomposição de sulfatos, não expressando mudanças na recuperação. Deste modo, 30 minutos de ustulação são o suficiente para a consolidação da seletividade do processo.

Dando atenção maior a proporção da mistura, as amostras com 30% de excesso mostraram-se com uma maior parte da massa sendo lixiviada pelo meio, sendo então enviada para análise em ICP-OES e Rietveld. A rota de tratamento foi considerada eficiente como um pré-tratamento deste minério devido a boa separação do ferro com os outros metais de interesse.

8.**ALGUMAS PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS**

Tendo em vista o desenvolvimento exposto recomenda-se a sua continuidade por meio das seguintes ações:

- Complementar a caracterização dos materiais envolvidos com estudos de aspecto morfológico das partículas via Microscopia Eletrônica de Varredura.
- Desenvolvimento de um estudo cinético dedicado à identificação de grandezas que podem ser relevantes para o entendimento do comportamento do sistema reacional (ex: Energia de Ativação).
- Considerar a utilização de $\text{SO}_2(\text{g})$ como reagente de ustulação a fim de evitar a incorporação de Fe em uma das correntes materiais do processo.
- Realizar um planejamento fatorial de experimentos com o intuito de contribuir na determinação das condições ótimas de processamento químico, particularmente no sentido de apreciar os consumos de reagente de ustulação e de energia da rota de pré-processamento cuja proposta aqui se inicia.
- Avaliação de outros solventes na etapa de solubilização do material ustulado, tais como o ácido sulfúrico, a fim de, possivelmente, proporcionar extrações mais eficientes devido ao seu pH mais ácido.

9.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCOCK, R. A. **The Character And Resources Available To The Nickel Industry, Extractive Metallurgy Of Nickel And Cobalt: Proceedings Of A Symposium.** The Metallurgical Society C.P. Tyroler and C. A. Landolt Ed., Arizona, pp 67-89, 1988.

ALVARENGA, V. **Efeito Da Pré-Redução Com Hidrogênio, Na Presença De NaCl, Sobre A Lixiviação Amoniacal De Um Minério Silicatado De Ni.** Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. PUC-Rio, 2018.

AUGUSTIN, C. H. R. R. et al **Lateritas: Um Conceito Ainda Em Construção.** Revista Brasileira de Geomorfologia, v.14, n.3, pp. 241-257, 2013.

BASTURKCU, H., ACARKAN, N. **Separation Of Nickel And Iron From Lateritic Ore Using A Digestion – Roasting – Leaching – Precipitation Process.** Physicochem. Probl. Miner. Process, V.52, pp. 564–574, 2016.

BELLO, S. D. et al. **Effect Of The CAO Addition In The Fusion Process Of Nickeliferous Laterites For Ferronickel Production.** The Minerals, Metals & Materials Society, 2016.

BURKIN, A. R. **Extrative Metallurgy Of Nickel, Critical Reports On Applied Chemistry,** 1987.

CARVALHO, P. et al. **Panorama E Tendências Do Mercado De Níquel: Estudo Realizado Em Junho De 2015.** Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. Mineração e Metais. BNDES setorial 42, pp. 245-296, 2015.

CRUNDWELL, F. et al. **Extractive Metallurgy Of Nickel, Cobalt And Platinum-Group Metals.** 1st ed. Elsevier, 2011.

DALVI, A.D.; BACON, W.G.; OSBORNE, R.C. **The Past And The Future Of Nickel Laterites**, PDAC 2004 International Conventional, pp. 1-27, 2004.

DONG, L. et al. **Response Surface Design For Nickel Recovery From Laterite By Sulfation-Roasting-Leaching Process**. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, V. 19 pp.92-96, 2010.

ESPINDOLA, C.R; DANIEL, L.A. **Laterita E Solos Lateríticos No Brasil**. Boletim Técnico da FATECSP BT/ 24 – pp.21 a 24, 2008.

GOMES, R. **Aumento Da Recuperação De Níquel, Cobalto E Cobre Nas Etapas De Pirometalurgia E Hidrometalurgia Da Votorantim Metais Níquel - Níquelândia**. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

GUO, X. et al. **Leaching Behavior Of Metals From A Limonitic Nickel Laterite Using A Sulfation–Roasting–Leaching Process**. Hydrometallurgy, V. 99, pp.144–150, 2009.

INSG. **The World Nickel Factbook**, 2018.

JIANG, M., 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, pp.32-38, 2013.

JUNIOR, A. **Recuperação De Níquel E Cobalto A Partir De Lixiviado De Níquel Laterítico Utilizando Resinas Quelantes E Processo De Pré-Redução**. Tese de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2019.

KIM, J. et al. **Calcination Of Low-Grade Laterite For Concentration Of Ni By Magnetic Separation**. Minerals Engineering, V. 23, pp. 282-288, 2010.

KORKMAZ, K. et al. **Recoveries Of Valuable Metals From Spent Nickel Metal Hydride Vehicle Batteries Via Sulfation, Selective Roasting, And Water Leaching**. Journal of Sustainable Metallurgy, V. 4, pp. 313–325, 2018.

KOTZÉ, I.J. **Pilot Plant Production Of Ferronickel From Nickel Oxide Ores And Dust In A Dc Arc Furnace**. Minerals Engineering, V.15, pp. 1017-1022, 2002.

LEE, H.Y., KIM, G.S., OH, J.K. **Electrochemical Leaching Of Nickel From Low-Grade Laterites**. Hydrometallurgy, V. 77, pp. 263-268, 2005.

LI, G. et al. **Mechanism Of Na₂SO₄ Promoting Nickel Extraction From Sulfide Concentrates By Sulfation Roasting–Water Leaching**. Metallurgical and Materials transaction B, vol. 49, 1139-1148, 2018.

MCDONALD, R.G., WHITTINGTON, B.I. **Atmospheric Acid Leaching Of Nickel Laterites Review Part I. Sulphuric Acid Technologies**. Hydrometallurgy, V.91, pp. 35–55, 2008.

NORGATE, T.; JAHASHAHI S. **Assessing The Energy And Greenhouse Gas Footprints Of Nickel Laterite Processing**. Minerals Engineering, V.24, pp. 698–707, 2011.

OLIVEIRA, T.F. **Análise Das Incertezas Da Quantificação De Fase Pelo Método De Rietveld Em Análise De Pó Por Difração De Raios X**. Tese De Doutorado. Departamento De Engenharia Industrial, PUC-Rio, 2005.

OLIVEIRA, V. et al. **Assessing The Influence Of NaCl On The Reduction Of A Siliceous Laterite Nickel Ore Under Caron Process Conditions**. Metallurgical and Materials transaction B, V. 50B, pp.1309-1321, 2019.

OXLEY, A.; BARCZA, N. **Hydro–Pyro Integration In The Processing Of Nickel Laterites**. Minerals Engineering, V. 54, pp. 2-13, 2013.

RAO, M. et al. **Carbothermic Reduction Of Nickeliferous Laterite Ores For Nickel Pig Iron Production In China: A Review**. The Minerals, Metals & Materials Society 65, pp. 1573-1583, 2013.

RIBEIRO, P. **Sulfatação Seletiva De Minério De Níquel Laterítico**. Tese de Mestrado. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materias. UFRJ, 2016.

RIBEIRO, P. P. M. et al. **Nickel Carriers In Laterite Ores And Their Influence On The Mechanism Of Nickel Extraction By Sulfation-Roasting-Leaching Process**. Minerals Engineering, V. 130, pp. 90–97, 2019.

ROINE, A. **HSC Chemistry® [Software]**. Outotec, Pori, Finland, 2018.

SOUZA, R. F. M. **Ustulação Seletiva De Um Concentrado Com Baixo Teor De Cobre**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia de Materiais. PUC-Rio, 2012.

SOUZA, R., QUEIROZ, C., BRANT, J., BROCCHI, E. **Pyrometallurgical processing of a low copper content concentrate based on a thermodynamic assessment**. Minerals Engineering, V. 130, pp. 156-164, 2019.

SWAMY, Y.V., KAR, B.B., MOHANTY, J.K. **Some Aspects Of Nickel Extraction From Chromiferous Overburden By Sulphatization Roasting**. Minerals Engineering, V. 13, No. 14, pp. 1635-1640, 2000.

USGS **Commodity Yearly Report – Nickel**. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/>> Acesso em: 15 agosto de 2019.

VALIX, M., CHEUNG, W.H. **Effect Of Sulfur On The Mineral Phases Of Laterite Ores At High Temperature Reduction**. Minerals Engineering, V.15, pp. 523- 530, 2002.

VIANA, J.H.M, FERREIRA, R.O. **Análise Granulométrica E Problemas De Dispersão: Resultados Preliminares Na Determinação E Caracterização Da Fração Silte**. Embrapa, 2007.

WHITTINGTON, B.I., MUIR, D. **Pressure Acid Leaching Of Nickel Laterites: A Review**. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, V. 21, pp. 527–600, 2000.

YOUNG, R.A. **The Rietveld Method**. I.U.Cr. New York, Oxford University Press Inc.,1995.

ZHU, D.Q. et al. **Upgrading Low Nickel Content Laterite Ores Using Selective Reduction Followed By Magnetic Separation.** International Journal of Mineral Processing, pp.1–7, 2012.