



Víctor de Alvarenga Oliveira

**Efeito da pré-redução com hidrogênio,
na presença de NaCl, sobre a lixiviação amoniacal
de um minério saprolítico de Ni**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos.

Orientador: Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Rio de Janeiro
Março de 2018



Víctor de Alvarenga Oliveira

Efeito da pré-redução com hidrogênio, na presença de NaCl, sobre a lixiviação amoniacal de um minério saprolítico de Ni

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – Puc-Rio

Prof. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – Puc-Rio

Dra. Iranildes Daniel dos Santos

Instituto Tecnológico Vale

Dra. Patricia Radino-Rouse

Instituto Tecnológico Vale

Prof. Versiane Albis Leão

Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP

Prof. Marcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial da Pós-Graduação

Centro Técnico Científico - Puc-Rio

Rio de Janeiro, 22 de março de 2018.

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

Victor de Alvarenga Oliveira

Graduado em Química Industrial pela Universidade Federal de Ouro Preto (2004) e mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal de Ouro Preto (2008).

Ficha Catalográfica

Oliveira, Víctor de Alvarenga

Efeito da pré-redução com hidrogênio, na presença de NaCl, sobre a lixiviação amoniacal de um minério saprolítico de Ni / Víctor de Alvarenga Oliveira ; orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi. – 2018.

112 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2018.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de Materiais – Teses. 2. Engenharia Química – Teses. 3. Minério saprolítico. 4. Redução por hidrogênio. 5. Segregação. 6. Redução na presença de NaCl. I. Brocchi, Eduardo de Albuquerque. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Aos meus filhos João Luís e Marcos Vinícius e
à minha esposa Sílvia Lorena.

Agradecimentos

Agradeço à minha família pelo apoio e a todos os profissionais da UFOP e PUC-Rio que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho. À Universidade Federal de Ouro Preto, ao CNPq e à CAPES.

Resumo

Oliveira, Víctor de Alvarenga; Brocchi, Eduardo de Albuquerque. **Efeito da Pré-redução com Hidrogênio, na Presença de NaCl, na Lixiviação Amoniacal de um Minério Saprolítico de Níquel.** Rio de Janeiro, 2018. 112p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A redução por hidrogênio e a decomposição térmica de um minério laterítico saprolítico foram estudadas utilizando a técnica de termogravimetria (TGA). A identificação das fases minerais formadas após o processamento foi feita utilizando as técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectrômetro de energia dispersiva (MEV/EDS). O produto obtido manteve o níquel aprisionado na estrutura do material e forneceu um baixo índice de extração desse metal (em torno de 3%) na etapa de lixiviação amoniacal. Desta forma, novos experimentos de redução foram conduzidos na presença de diferentes reagentes químicos (Na_2CO_3 , S_8 e NaCl) visando a aumentar a solubilidade do níquel. Observou-se que todos os reagentes químicos utilizados viabilizaram o aumento da extração de Ni, sendo o maior deles para os testes utilizando 10% de NaCl . Então, experimentos de redução por hidrogênio e decomposição térmica, do mesmo minério, na presença de NaCl , foram feitos utilizando a técnica de termogravimetria, com as fases minerais e alguns produtos gasosos formados sendo identificados utilizando as técnicas de DRX e MEV/EDS. Tais experimentos e caracterizações sugerem que a presença do NaCl no sistema promove a segregação do níquel, e a sua consequente solubilização posterior, em função da ocorrência das seguintes reações: (1º) Redução do óxido de níquel pelo hidrogênio: $\text{NiO} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$; (2º) Formação de HCl: $\text{Al}_2\text{SiO}_5 + 2\text{NaCl} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g}) + 2\text{NaAlSiO}_4$; (3º) Cloração do níquel metálico pelo HCl: $\text{Ni} + 2\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NiCl}_2 + \text{H}_2(\text{g})$; (4º) Redução do cloreto de níquel pelo hidrogênio: $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ni} + 2\text{HCl}(\text{g})$. A influência da temperatura e da porcentagem de NaCl no forno de redução no rendimento da etapa de lixiviação amoniacal foram avaliadas e os resultados mostraram que a presença de apenas 1% de NaCl aumentou os valores de extração para níveis

próximos de 90%, quando os experimentos de redução foram conduzidos à temperatura de 850°C.

Palavras-chave

Minério Saprolítico; Redução por hidrogênio; Segregação; Redução na presença de NaCl.

Abstract

Oliveira, Víctor de Alvarenga; Brocchi, Eduardo de Albuquerque (Advisor). **Assessing the Influence of NaCl on the Reduction of a Saprolite Laterite Nickel Ore under Caron Process Conditions.** Rio de Janeiro, 2018. 112p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The reduction by hydrogen and the thermal decomposition of a lateritic saprolite nickel ore were studied using the thermogravimetric technique (TGA). The identification of the mineral phases generated after the processing was carried out using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy coupled to a dispersive energy spectrometer (SEM/EDS) techniques. The reduced ore was leached in amoniacal solution and the low value of nickel extraction ($\approx 3\%$) were attributed to the formation of forsterite and enstatite. Thus reduction test were carried out in the presence of chemicals (Na_2CO_3 , NaCl and S_8) and the highest extractions values were found for the tests using 10% NaCl. Finally, reduction tests on H_2 atmosphere in rotary kiln were performed in the presence of NaCl and the product of the reaction was leached in ammoniacal solution. The presence of only 1% of NaCl in the furnace increased the nickel extraction values from $\approx 3\%$ to $\approx 90\%$ when the experiment was carried out at 850°C . According to the results of X ray diffractometry (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA) the presence of NaCl in the system and the reducing atmosphere of H_2 promote the segregation of nickel according to the following steps: 1). Nickel oxide reduction by hydrogen: $\text{NiO} + \text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$. 2) Formation of HCl: $\text{Al}_2\text{SiO}_5 + 2\text{NaCl} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl}_{(\text{g})} + 2\text{NaAlSiO}_4$. 3). Chlorination of metallic nickel by HCl: $\text{Ni} + 2\text{HCl}_{(\text{g})} \rightarrow \text{NiCl}_2 + \text{H}_{2(\text{g})}$. 4). Reduction of nickel chloride by hydrogen: $\text{NiCl}_2 + \text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{Ni} + 2\text{HCl}_{(\text{g})}$.

Keywords

Laterite ore; Saprolite nickel ore; Reduction by hydrogen; Segregation

Sumário

1	Introdução	11
2	Objetivos	13
2.1	Objetivo Geral	13
2.2	Objetivos Específicos	13
3	Revisão Bibliográfica	14
3.1	Minérios de níquel	14
3.2	Os depósitos de minérios lateríticos de níquel	14
3.3	A metalurgia extrativa dos minérios lateríticos de níquel	17
3.4	Os processos de produção de níquel a partir de minérios lateríticos	19
	3.4.1 <i>Processos Pirometalúrgicos</i>	19
	a) <i>Processo RKEF (Rotary Kill Electric Furnace) – Produção de ferro níquel</i>	19
	a.1) Visão Geral	19
	a.2) Considerações Gerais	21
	b) <i>Fusão à mate (Flash Smelting) – Produção de mate de níquel</i>	22
	b.1) Visão Geral	22
	b.2) Considerações Gerais	23
	c) <i>Redução em Alto Forno (Níquel Pig-Iron) - Produção de Gusa de Níquel (NPI)</i>	24
	c.1) Visão Geral	24
	c.2) Considerações Gerais	24
	3.4.2 <i>Processos Hidrometalúrgicos</i>	25
	a) <i>Processo HPAL (High Pressure Acid Leaching)</i>	26
	a.1) Visão Geral	26
	a.2) Considerações Gerais	27
	b) <i>Processo LA (Lixiviação Atmosférica)</i>	28
	b.1) Visão Geral	28
	b.2) Considerações Gerais	28
	3.4.3 <i>Processos Hidrometalúrgicos e Pirometalúrgicos</i>	30
	a) <i>Processo Caron</i>	30
	a.1) Visão Geral	30
	a.2) Considerações Gerais	31

3.5	Minérios lateríticos (Calcinação e Redução)	32
3.5.1	<i>Desidroxilação e Calcinação de minérios lateríticos</i>	32
3.5.2	<i>Redução de minérios lateríticos</i>	34
3.6	A utilização de cloretos como reagente na etapa de pré-redução	39
4	Metodologia	43
4.1.	Análise Química	43
4.2.	Termogravimetria (TGA)	43
4.3.	Porosimetria e Densidade	43
4.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva	44
4.5.	Difração de Raios-X	44
4.6.	Teste de redução	44
4.7.	Testes de Lixiviação	45
	a) <i>Lixiviação em reator encamisado</i>	45
	b) <i>Lixiviação em erlenmeyer</i>	45
4.8.	Dados termodinâmicos	46
5	Resultados	47
5.1	Caracterização e ensaios de análise térmica	47
5.2	Lixiviação dos minérios saprolítico e limonítico em diferentes temperaturas	65
5.3	Redução do minério saprolítico na presença de reagentes químicos	69
5.4	Redução do minério saprolítico na presença de NaCl	70
5.5	Lixiviação do minério saprolítico após redução na presença de NaCl	93
6	Conclusões	99
7	Referências bibliográficas	101
8	Apêndice	109

1 Introdução

As duas principais fontes minerais de níquel são os minérios sulfetados e os minérios lateríticos (Zevgolis *et al.*, 2010; Jiang *et al.*, 2013; Oxley e Barcza, 2013). Os minérios sulfetados de níquel são formados a partir de processos vulcânicos ou hidrotermais e, normalmente, possuem cobre, cobalto e metais preciosos como constituintes. Os minérios lateríticos, por sua vez, são formados a partir do intemperismo de rochas ultrabásicas alcalinas contendo silicatos de magnésio e ferro. Essas rochas são intemperizadas e dão origem a um depósito mineral muito heterogêneo onde o níquel, normalmente, está substituindo o magnésio na rede de minerais silicatados (talco e cloritas) ou substituindo o ferro na rede de minerais oxidados (goethita). Vale destacar que os minérios sulfetados de níquel são os únicos que podem ser concentrados de forma eficiente através das técnicas clássicas de beneficiamento mineral (Onodera *et al.*, 1987; Crundwell *et al.*, 2011)

Minérios lateríticos possuem teores de níquel que podem variar de 1,3% até 3,0%. Uma vez que nesses minérios o níquel está presente como um átomo substitucional na rede de diferentes minerais e não como uma fase mineral bem definida, o beneficiamento desses minérios, visando à concentração dos mesmos para uma etapa pirometalúrgica, torna-se bastante complicado (Jiang *et al.*, 2013). Além disso, os baixos teores de níquel nesses minérios exigem grande eficiência da etapa de beneficiamento para que a viabilidade econômica de pequenos depósitos seja justificada. Finalmente, devido aos fatores associados a sua gênese, os depósitos lateríticos de níquel são extremamente heterogêneos, isto é, normalmente, o mesmo depósito possui vários tipos de minérios, e esses diferentes tipos de minérios possuem constituintes minerais muito diferentes (Burkin, 1987; Crundwell *et al.*, 2011).

Sendo assim, na maioria das vezes apenas parte do depósito mineral pode ser processada devido à grande diferença entre a mineralogia e composição química dos diferentes constituintes minerais presentes no mesmo depósito. Em outras palavras, para que todo o depósito seja aproveitado torna-se necessária a implantação de duas usinas de beneficiamento ou operação e, muitas vezes, o teor

ou o tamanho do depósito do minério com determinada tipologia não viabiliza a implantação de uma usina. Dessa forma, normalmente, grandes pilhas de minério com tipologia diferente daquela processada “pela empresa” podem ser encontradas nas operações mineradoras de níquel laterítico.

O processo Caron consiste em um exemplo típico do que foi mencionado e possui basicamente duas operações principais: i) Pré-redução do minério laterítico limonítico e ii) Lixiviação amoniacal do minério reduzido. Esse foi desenvolvido para o processamento da fração limonítica do depósito laterítico e não se aplica à fração saprolítica do depósito, principalmente devido aos baixos valores de extração obtidos quando se utiliza dessa fração, por isso toda essa parte do depósito não é utilizada quando esse processo é adotado como rota extrativa.

Frente a essa realidade e visando a um melhor aproveitamento dos depósitos lateríticos de níquel, este trabalho mostra os resultados obtidos quando utiliza-se de minério saprolítico e cloreto de sódio, como reagente alternativo, na etapa de pré-redução do processo Caron.

2 **Objetivos**

2.1 **Objetivo Geral**

Investigar a extração de níquel de um minério laterítico saprolítico considerando o efeito de uma etapa de pré-redução com hidrogênio seguida por lixiviação amoniacal.

2.2 **Objetivos Específicos**

Avaliar a influência de NaCl, na etapa de pré-redução, na composição mineralogia da amostra.

Estudar a influência da porcentagem de NaCl adicionado ao minério saprolítico na etapa de redução, na extração de níquel na etapa de lixiviação amoniacal.

Determinar a influência da temperatura de redução na extração de níquel via lixiviação amoniacal.

Identificar as reações envolvidas no processo de redução do minério saprolítico na presença de NaCl.

3

Revisão Bibliográfica

3.1

Minérios de níquel

O níquel é extraído industrialmente a partir de dois tipos de minérios (i) sulfetado e (ii) laterítico. O minério sulfetado contribui com 60% da produção mundial de níquel, mas, por outro lado, o minério laterítico é o mais comum, isto é, aproximadamente 70% das reservas minerais de níquel são de minérios lateríticos (Zevgolis *et al.*, 2010; Kaya e Topkaya, 2011; Norgate e Jahanshahi, 2011). A maior produção de níquel das fontes minerais sulfetadas pode ser atribuída, principalmente, aos grandes desafios no processamento do minério laterítico (Mudd, 2010; Zhai *et al.*, 2010). No entanto, devido ao aumento na demanda mundial de níquel e à redução no número de depósitos sulfetados, a exploração de depósitos lateríticos vem aumentando continuamente nos últimos anos e, projeções indicam que essa fonte mineral será a principal fonte de níquel antes do final dessa década (Sheng-Li *et al.*, 2010; Kaya e Topkaya, 2011; Zhu, D.-Q. *et al.*, 2012; Oxley e Barcza, 2013).

Diferentemente do minério sulfetado que possui, basicamente, uma rota extrativa bem consolidada, os minérios lateríticos são processados por diferentes rotas que irão variar de acordo com as fases minerais presentes nesse minério, isto é, de uma forma geral, pode-se dizer que os minérios lateríticos são minérios compostos por minerais silicatados e oxidados e, devido à grande diferença nos teores de fases silicatadas e oxidadas nos constituintes, a utilização de diferentes rotas processuais deve ser aplicada para que a extração de níquel desses constituintes se torne economicamente viável.

3.2

Os depósitos de minérios lateríticos de níquel

Depósitos lateríticos são encontrados em regiões tropicais e tornam-se economicamente viáveis quando os teores de níquel excedem 1,3%. Esses depósitos são superficiais e, por isso, são explorados em minas a céu aberto o que

reduz o custo de mineração quando comparamos com os depósitos sulfetados que são minerados em minas subterrâneas (Moskalyk e Alfantazi, 2002; Crundwell *et al.*, 2011; Kaya e Topkaya, 2011). É possível encontrar na literatura específica diversos trabalhos onde os autores relatam a existência de usinas industriais, em operação, trabalhando com minérios com o teor de níquel inferior a 1,3%, isso se deve ao fato dos custos de operação e dos processos de extração aplicados por diferentes usinas processuais serem muito influenciados pela localização geográfica da usina e pela matriz energética utilizada pelo país onde a usina se encontra (Agatzini-Leonardou *et al.*, 2004). De qualquer forma, é consensual na literatura que os minérios lateríticos com teores menores que 1,3% são minérios de baixo teor e/ou minérios marginais (Liu *et al.*, 2010; Norgate e Jahanshahi, 2010; Sheng-Li *et al.*, 2010; Zhu, D.-Q. *et al.*, 2012; Zhu, D. Q. *et al.*, 2012; Guo-Lin *et al.*, 2014).

Os depósitos lateríticos são formados a partir do intemperismo de rochas ultrabásicas do leito dos oceanos que foram expostas através de forças tectônicas. Em linhas gerais, as rochas ultrabásicas, compostas principalmente por serpentina ou peridotito, são dissolvidas (lixiviadas) gradualmente por águas ácidas superficiais e a solução contendo íons dos constituintes dessa rocha (ferro, níquel, magnésio e sílica) percola o depósito e se torna gradualmente menos ácida. À medida que a acidez da solução é diminuída, os íons são precipitados formando assim o depósito laterítico de níquel (Mudd, 2010; Zhai *et al.*, 2010).

O processo de dissolução da rocha mãe e precipitação dos diferentes íons constituintes dessa rocha dá origem a um perfil de diferentes minerais que varia da superfície para o fundo do depósito, sendo que normalmente, minerais mais intemperizados são encontrados próximo à superfície e à medida que frações mais profundas do depósito são atingidas, o mesmo se torna menos intemperizado até atingir a rocha mãe (serpentina ou peridotito) situada no fundo do depósito. Devido a esse perfil mineralógico, diferentes zonas do depósito laterítico recebem diferentes denominações de acordo com as fases mineralógicas presentes (Burkin, 1987). As três principais zonas de um depósito laterítico são (Burkin, 1987; Mudd, 2010; Crundwell *et al.*, 2011):

- 1- Zona Limonítica – Essa zona encontra-se próxima à superfície e seu constituinte mineral é principalmente a goethita, α -FeOOH. Essa zona

normalmente possui composição química e mineralógica pouco uniforme e caracteristicamente possui baixos teores de níquel, baixa cristalinidade e tamanho de grão muito fino.

- 2- Zona de transição/Garnierítica – Em maiores profundidades, o hidroxissilicato de magnésio, rico em níquel, é encontrado. A zona da garnierita normalmente contém o minério com a maior concentração de níquel. Por outro lado, esse minério possui composição química e mineralógica extremamente heterogênea.
- 3- Zona Saprolítica – Zona situada entre a zona garnierítica e limonítica constituída de vários silicatos de magnésio. Essa zona também contém um material muito heterogêneo e possui teores intermediários de níquel, ferro, magnésio e sílica.

O minério de níquel da zona Limonítica recebe o nome de minério limonítico, enquanto o minério da zona Saprolítica recebe o nome de minério saprolítico. Esses minérios possuem fases mineralógicas específicas que fazem com que o processo extrativo necessário para a produção de níquel a partir de um tipo de minério, pertencente a uma zona, não seja eficiente para a extração de níquel a partir do minério pertencente à outra. Além disso, vale ressaltar que essa divisão teórica do depósito mineral não deve ser assumida como regra para um depósito real, isto é, em um depósito real as diferentes zonas não estão necessariamente distribuídas em compartimento através do depósito, em alguns casos é possível encontrar bolsões limoníticos dentro da zona da garnierita e vice versa (Norgate e Jahanshahi, 2011).

Sendo assim, devido à ausência de um processo único capaz de processar os dois tipos de minérios gerados pelas diferentes zonas do depósito, os processos industriais para a produção de níquel a partir de um depósito laterítico são projetados para processar apenas uma determinada tipologia mineral pertencente a uma determinada zona do depósito e, por isso, uma boa parte do níquel presente no depósito fica armazenada em pilhas à espera do desenvolvimento de técnicas de processamento que viabilizem o seu processamento e/ou a sua introdução na usina já existente.

Frente a essa realidade, um dos grandes desafios para a indústria do níquel consiste no desenvolvimento de um fluxograma de processos único que seja capaz de produzir níquel a partir de qualquer um dos minérios presentes nas diferentes zonas do depósito laterítico.

3.3

A metalurgia extrativa dos minérios lateríticos de níquel

Apesar de não existir uma rota única para o processamento dos diferentes minérios lateríticos presentes nas diferentes zonas do depósito, algumas rotas clássicas são adotadas para as diferentes tipologias. A Tabela 3.1 mostra algumas das rotas processuais aplicadas aos diferentes tipos de minérios lateríticos.

Tabela 3.1 Rotas processuais clássicas aplicadas aos diferentes tipos de minérios lateríticos.

Processo	Minério	Operação
Caron	Limonítico	Pirometalúrgica e Hidrometalúrgica
HPAL (<i>High Pressure Acid Leaching</i>)	Limonítico	Hidrometalúrgica
RKEF (<i>Rotary Kill Electric Furnace</i>)	Saprolítico	Pirometalúrgica
Fusão à mate[*]	Saprolítico	Pirometalúrgica
LA (<i>Lixiviação Atmosférica</i>)	Limonítico – Saprolítico	Hidrometalúrgica

**Esse processo não deve ser confundido com o processo de fusão à mate para minérios sulfetados.*

Apesar dos teores de níquel nos minérios saprolíticos (<3%) serem maiores do que nos minérios limoníticos, esses valores ainda são muito inferiores àqueles obtidos para minérios sulfetados após concentração, isso acarreta em altos custos energéticos para um processo pirometalúrgico. No entanto, o processo RKEF, que consiste em uma rota pirometalúrgica, já é uma rota consolidada para a extração de níquel dessa fração do depósito (Jiang *et al.*, 2013). Por outro lado, para a fração limonítica, as rotas existentes não se mostram ainda muito eficientes e

várias usinas instaladas para processar essa fração do depósito vêm encontrando problemas para atingirem a produção planejada e/ou até mesmo iniciar a produção (Crundwell *et al.*, 2011; Oxley e Barcza, 2013).

Por serem minérios muito intemperizados, a secagem do minério laterítico é sempre a primeira etapa presente nos fluxogramas onde o níquel será extraído a partir de uma rota pirometalúrgica. Esses minérios podem conter até 40% de água, dependendo da estação do ano, que pode estar na forma de água livre ou água estrutural (Kotzé, 2002; Crundwell *et al.*, 2011). A água estrutural se deve principalmente aos hidróxidos de ferro e hidróxi-silicatos de magnésio.

Além disso, o minério laterítico passa sempre por uma etapa de beneficiamento prévio que consiste em moer o minério e separar a fração mais fina e mais rica em níquel da fração mais grosseira e mais pobre em níquel. Diferentemente do minério sulfetado que pode ser concentrado até obter praticamente uma fase mineral, a etapa de concentração dos minérios lateríticos apenas aumenta os teores de níquel para valores menores que 3%, isto é, a etapa de concentração consiste basicamente em separar a fração do depósito mais friável, mais intemperizada e mais rica em níquel, da fração menos friável, menos intemperizada e mais pobre em níquel (Norgate e Jahanshahi, 2011). A Tabela 3.2 mostra os teores de níquel em minérios limoníticos para algumas usinas antes e após a etapa de concentração.

A Tabela 3.2 mostra que mesmo após a concentração, os teores de níquel nos minérios lateríticos permanecem baixos e isso representa um problema quando o minério deve ser submetido a um processo pirometalúrgico, sendo assim, a concentração de minérios lateríticos ainda é um grande desafio industrial e é objeto de estudo de vários desenvolvimentos recentes (Onodera *et al.*, 1987; Agatzini-Leonardou e Zafiratos, 2004; Agatzini-Leonardou *et al.*, 2004; Zevgolis *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2012; Zhu, D. Q. *et al.*, 2012).

Tabela 3.2 Teores de níquel de alguns minérios lateríticos limoníticos antes e após a etapa de concentração (Crundwell *et al.*, 2011).

Mina	Minério (%)	Concentrado (%)
Austrália (Ravensthorpe)	1	2
República Dominicana (Falcondo)	1,2	1,4
Nova Caledônia (Nepoui e Tiebaghi)	1,8	3
Filipinas (Coral Bay)	1,26	1,5

3.4

Os processos de produção de níquel a partir de minérios lateríticos

3.4.1

Processos Pirometalúrgicos

Uma vez que os minérios lateríticos, mesmo após a etapa de concentração, possuem teores de níquel menores que 3%, uma grande demanda energética sempre está associada ao processamento pirometalúrgico desses minérios, isto é, os baixos teores de níquel levam à produção de grandes quantidades de escória e, conseqüentemente, para fundir uma grande quantidade de material silicatado torna-se necessária a utilização de grandes quantidades de energia (Guo-Lin *et al.*, 2014).

Os produtos dos processos pirometalúrgicos de processamento dos minérios lateríticos de níquel são: (i) Ferro níquel (20%-45% de níquel); (ii) Mate de níquel (60%-75% de níquel) e (iii) Níquel Pig-Iron (1%-15% de níquel) (Crundwell *et al.*, 2011; Rao *et al.*, 2013).

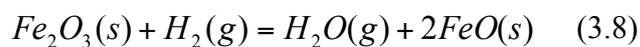
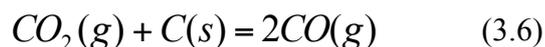
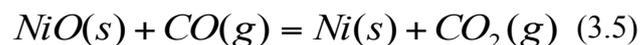
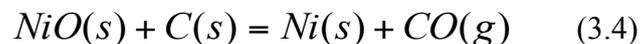
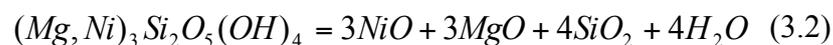
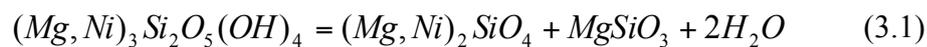
a) Processo RKEF (Rotary Kill Electric Furnace) – Produção de ferro níquel

a.1) Visão Geral

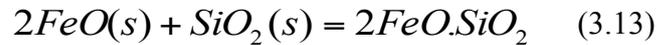
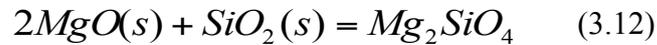
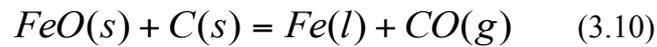
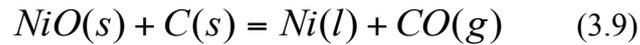
O processo RKEF vem se tornando uma rota processual clássica para a produção de níquel a partir da fração saprolítica do depósito laterítico, o produto

desse processo é uma liga ferro níquel com teor de níquel superior a 20% (Zevgolis *et al.*, 2010). Devido aos elevados teores de ferro na fração limonítica do depósito, essa fração não é utilizada como matéria prima para esse processo. Além disso, como já discutido anteriormente, a fração limonítica possui menores teores de níquel o que contribui para a formação de uma liga mais pobre em níquel (Rao *et al.*, 2013).

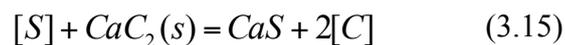
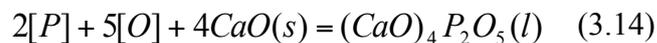
As operações básicas desse processo consistem na secagem do minério em fornos rotativos a 800°C visando à remover água livre do minério. Nessa etapa utiliza-se de óleo ou gás como combustível. O produto seco é desidratado e pré-reduzido em fornos rotativos à temperaturas inferiores a 900°C utilizando hidrocarbonetos como combustível. Na etapa de pré-redução, toda a água estrutural do concentrado saprolítico de níquel é eliminada e, além disso, coque é adicionado ao forno para que o minério seja pré-reduzido. Algumas das reações químicas presentes nessa etapa são (Burkin, 1987; Crundwell *et al.*, 2011):



O produto dessa etapa possui de 1,5% a 3% de níquel e é enviado para a terceira etapa do processo que consiste na redução do minério pré-reduzido em fornos elétricos. A etapa de redução é feita à temperatura de 1500°C e os produtos são escória contendo os constituintes não reduzidos do minério (SiO₂, FeO.SiO₂, MgO, etc) e a liga ferro níquel contendo entre 20% e 40% de níquel. As principais reações químicas que ocorrem nessa etapa são (Burkin, 1987; Crundwell *et al.*, 2011):



Finalmente, a liga ferro níquel produzida na etapa de redução é refinada visando à remoção de P e S. As seguintes equações químicas representam as principais reações químicas que ocorrem nessa etapa do processo (Burkin, 1987; Crundwell *et al.*, 2011).



Essa etapa de refino é feita a 1550°C na própria panela onde a liga ferro níquel foi vertida. A liga ferro níquel assim produzida é destinada para a produção de aço.

a.2) Considerações Gerais

Esse processo não é utilizado para o processamento da fração limonítica do depósito pois a redução de minérios muito ricos em ferro e pobres em níquel acarretará na produção de ferro níquel com teores < 20% (teor praticado pelo mercado) (Rao *et al.*, 2013). Nesse processo, a extração de níquel deve atingir valores maiores que 90% e a razão Fe/Ni no minério deve ser < 12%.

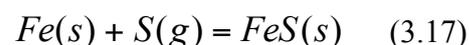
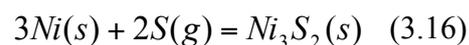
A temperatura de fusão da liga ferro níquel produzida é de $\approx 1450^\circ\text{C}$, isso exige que o forno opere em temperaturas de no mínimo 1500°C para permitir que o metal seja vazado líquido do forno e evitar a solidificação do mesmo durante o transporte na panela. A temperatura de fusão da escória é de $\approx 1500^\circ\text{C}$ e, para garantir uma baixa viscosidade, a escória deve ser mantida à temperaturas de no mínimo 1550°C . Por outro lado, vale destacar que o superaquecimento da escória ($\approx 100^\circ\text{C}$ acima da temperatura de fusão) pode levar à degradação dos refratários,

à contaminação dos refratários e à necessidade de uso de sistemas de refrigeração nas paredes internas do forno (Oxley e Barcza, 2013). Sendo assim, o controle da temperatura do forno é de fundamental importância para que se evite o desgaste excessivo dos refratários e/ou problemas de resfriamento da carga durante as próximas etapas do processo. As altas temperaturas do processo e os baixos teores de níquel nos minérios lateríticos fazem com que a demanda energética do processo RKEF seja muito alta (Crundwell *et al.*, 2011; Oxley e Barcza, 2013).

b) Fusão à mate (Flash Smelting) – Produção de mate de níquel

b.1) Visão Geral

Esse processo é utilizado para produzir níquel a partir da fração saprolítica do depósito laterítico. Assim como no processo RKEF, o minério pré-concentrado é seco em fornos rotativos à temperatura de $\approx 700^\circ\text{C}$. O minério seco é pré-reduzido em fornos rotativos ($\approx 800^\circ\text{C}$), assim como no processo RKEF, no entanto, além da adição de coque, enxofre líquido também é adicionado ao forno (14kg de S por tonelada de produto seco)¹. A adição de enxofre promove a formação de sulfetos metálicos, de acordo com as seguintes equações químicas (Burkin, 1987; Crundwell *et al.*, 2011):



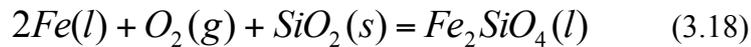
Esses sulfetos metálicos junto com o restante da carga adicionada ao forno rotativo são enviados para o forno elétrico ($\approx 1500^\circ\text{C}$) onde são fundidos. Na temperatura de operação do forno elétrico, a fase sulfetada fundida dá origem à mate e a fase oxidada fundida dá origem à escória. A fase sulfetada (mate de níquel) contendo $\approx 30\%$ de Ni, $\approx 60\%$ de Fe e $\approx 10\%$ de S é enviada para

¹ A empresa Le Nickel produz mate de níquel a partir da injeção de enxofre no convertedor Pierce-Smith e não na etapa de pré-redução.

² O termo ustulação à morte significa ustular todo o sulfeto a óxido.

³ A viabilidade ou não de qualquer processo está diretamente relacionada ao preço de mercado do

convertedores Pierce-Smith onde o ferro é escorificado segundo a seguinte reação (Burkin, 1987; Crundwell *et al.*, 2011):



A adição de ar enriquecido em $O_{2(g)}$ é feita pelas ventaneiras e, conseqüentemente, parte do enxofre e do níquel é oxidada. O níquel oxidado migra para a escória e quando os teores de Ni na escória são maiores que 0,6% a escória é reciclada para o forno rotativo de pré-redução. A mate produzida no convertedor (78% de Ni, 20% de S e 1% de Fe) é granulada e vendida para ser refinada. Os principais processos utilizados para o refino de mate de níquel são: (i) Ustulação à morte² seguida de redução, (ii) Conversão em convertedores *Top Blown Rotary* e (iii) Lixiviação com ácido clorídrico.

b.2) Considerações Gerais

A adição de enxofre para a formação da mate durante esse processo tem como objetivo reduzir a temperatura de operação do forno elétrico, isto é, como a temperatura de fusão da mate é menor que a temperatura de fusão da liga Fe/Ni, o forno pode operar a temperaturas de 1350°C até 1400°C o que acarreta em menor consumo de refratário e de energia. Por outro lado, devido à adição de enxofre os teores de níquel na mate são menores o que torna necessário a etapa de conversão (Oxley e Barcza, 2013). A emissão de $SO_2(g)$ também é um problema associado à essa rota de processamento.

Apenas duas usinas no mundo produzem mate a partir de minérios lateríticos, são elas: (i) PT Inco (Indonésia) e (ii) Le Nickel (Nova Caledônia) (Crundwell *et al.*, 2011).

² O termo ustulação à morte significa ustular todo o sulfeto a óxido.

c) Redução em Alto Forno (Níquel Pig-Iron) - Produção de Gusa de Níquel (NPI)

c.1) Visão Geral

Como uma resposta aos elevados preços do níquel eletrolítico, a técnica de produção de NPI surgiu visando a fornecer uma matéria prima mais barata que pudesse substituir o níquel eletrolítico para abastecer as siderúrgicas chinesas (Rao *et al.*, 2013). Esse processo utiliza minérios das duas frações do depósito de níquel laterítico. Para a produção do gusa de níquel (NPI), adiciona-se coque aos minérios de níquel de baixo teor ($\approx 1\%$ de Ni) e essa mistura é sinterizada para que seja adicionada ao alto forno. Durante a sinterização, o minério é seco e pré-reduzido. Assim como para a produção de ferro gusa, além da adição do minério sinterizado, adiciona-se coque e fundentes à carga. O minério sinterizado pré-reduzido mais os fundentes são adicionados ao Alto Forno onde são fundidos e os óxidos de níquel e de ferro são reduzidos. A liga fundida de NiFe assim produzida é vazada em moldes e denominada gusa de níquel (NPI). As principais reações químicas que ocorrem durante o processo são as mesmas que ocorrem na etapa de redução do processo RKEF. O produto desse processo consiste em uma liga ferro níquel contendo de 1% até 15% de níquel (Crundwell *et al.*, 2011).

c.2) Considerações Gerais

O processo Níquel *Pig-Iron* não é apropriado para produzir FeNi com teor padrão (20%-45% de Ni). No entanto, a temperatura de fusão de NPI com alto teor de carbono e silício permite que o forno opere em menores temperaturas e, sendo assim, escórias com menores pontos de fusão podem ser utilizadas.

Muitos problemas são encontrados na etapa de sinterização desse material como baixa qualidade do sinter, muito retorno de material sinterizado ($>40\%$), baixa produtividade e alto consumo de coque (Agatzini-Leonardou e Zafiratos, 2004; Li, G. *et al.*, 2013). Além disso, a redução desses minérios no alto forno resulta em vários problemas (i) Excessiva quantidade de escória, (ii) Alto consumo energético, (iii) Alta viscosidade da escória (minérios laterítico contêm muito Cr_2O_3), (iv) Altos teores de S e P no produto e (v) Consumo excessivo dos

refratários. Essa rota de processamento de minérios lateríticos é muito sensível aos preços do níquel e só se mostra economicamente viável quando os preços praticados estão altos, como o que ocorreu nos últimos anos. No entanto, é pouco provável que essa rota “sobreviva” por muito tempo principalmente devido à queda nos preços do níquel e às imposições energéticas impostas pelo governo chinês. O processo RKEF é considerado um processo energeticamente mais eficiente e, por isso, o governo chinês vem incentivando a implantação de novas usinas com essa rota no país (Rao *et al.*, 2013).

3.4.2 Processos Hidrometalúrgicos

Os baixos teores de níquel nos minérios lateríticos fazem com que esses sejam vistos como fortes candidatos ao processamento por rotas hidrometalúrgicas. No entanto, devido à necessidade de dissolver toda a goethita presente na fração limonítica do depósito, para que o níquel seja lixiviado, e aos elevados teores de magnésio na fração saprolítica, o consumo de ácido durante o processamento desses minérios torna-se muito elevado. Por isso, uma avaliação básica necessária para viabilizar o processamento hidrometalúrgico de minérios lateríticos é a determinação da quantidade de ácido consumida pelo minério durante a operação de lixiviação. Dessa forma, mais uma vez, a impossibilidade de concentrar esses minérios faz com que grandes quantidades de ácido sejam consumidas para lixiviar a ganga do minério e, conseqüentemente, esses altos consumos promovem a inviabilidade³ de processamento do minério por rotas hidrometalúrgicas.

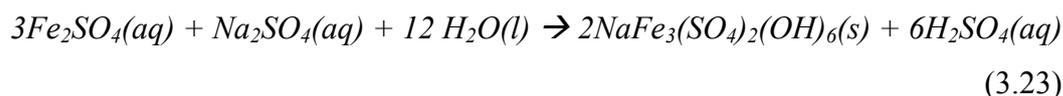
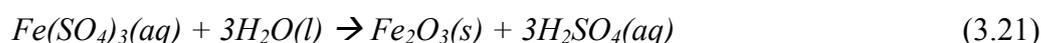
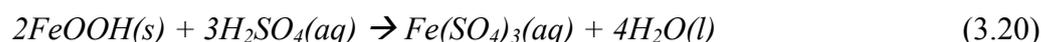
Basicamente, duas tecnologias vêm sendo propostas para a extração de níquel por rotas hidrometalúrgicas são elas: Lixiviação ácida em alta pressão (HPAL) e Lixiviação atmosférica em pilhas ou tanques agitados (LA).

³ A viabilidade ou não de qualquer processo está diretamente relacionada ao preço de mercado do metal de interesse e, por isso, o custo de operação sempre levará em conta esse fator.

a) *Processo HPAL (High Pressure Acid Leaching)*

a.1) Visão Geral

O processo HPAL consiste em uma rota hidrometalúrgica e é utilizada para a extração de níquel a partir do minério limonítico. Em linhas gerais, a rota consiste em lixiviar a fração limonítica do depósito em altas temperaturas utilizando ácido sulfúrico como agente lixiviante. A lixiviação do minério é feita em autoclaves à temperatura de 250°C e pressão de 40 bar, nessas condições o ferro é precipitado como jarosita ou hematita e o níquel continua em solução. As seguintes equações químicas representam as reações químicas que ocorrem nessa etapa do processo (Crundwell *et al.*, 2011).



Nessas condições, menos do que 3% do ferro permanece no licor. O licor de lixiviação possui $\approx 6g/L$ de Ni e de 30 a 50g/L de ácido sulfúrico. Esse licor é pré-neutralizado para $pH \approx 3$ utilizando CaO^4 . O níquel é extraído da solução através de uma das seguintes técnicas:

- i) Precipitação de sulfeto de níquel.
- ii) Precipitação de carbonato de níquel.

⁴ Na usina australiana de Ravensthorpe a pré-neutralização do licor é feita utilizando a fração saprolítica do depósito, isso resulta em extrações de 60% a 70% de Ni dessa fração (Crundwell *et al.*, 2011). Esse processo recebe o nome de EPAL (*Enhanced Pressure Acid Leaching Process*).

- iii) Precipitação de hidróxido de níquel.
- iv) Extração por solvente.

a.2) Considerações Gerais

Essa rota não é utilizada para o processamento da fração saprolítica do depósito, pois essa fração possui altos teores de magnésio o que gera grandes consumos de ácido sulfúrico. Por isso, o processo HPAL está limitado às frações do depósito que possuem < 4% de magnésio e pouco alumínio (Oxley e Barcza, 2013). Uma das grandes vantagens desse processo consiste na precipitação de ferro e alumínio dentro da autoclave, as equações 3.4.21, 3.4.22 e 3.4.23 mostram as reações de precipitação de ferro. Essa precipitação gera acidez que é de fundamental importância para reduzir o consumo de ácido global do processo. Além disso, o licor gerado após a lixiviação está praticamente livre de ferro e alumínio o que acarreta na redução do número de operações de purificação necessárias (McDonald e Whittington, 2008b).

Apesar de ter existido uma tendência para o processamento de minérios lateríticos limoníticos por rotas hidrometalúrgicas, com grande destaque para o processo HPAL, essa tendência parece não se manter uma vez que os custos de instalação das usinas vêm se mostrando muito superiores aos programados, as plantas industriais vêm encontrando dificuldades técnicas para iniciar o processo (*start up*) e o tempo para que a usina alcance a capacidade projetada de produção vem sendo demasiadamente longo (Agatzini-Leonardou e Zafiratos, 2004; Oxley e Barcza, 2013; Wang *et al.*, 2013). Como exemplo, pode-se citar o projeto Goro (Nova Caledônia) que operou com apenas uma fração da capacidade projetada e, após novo start up em 2013, até a data atual não atingiu a capacidade de produção projetada (Oxley e Barcza, 2013). No mundo existem apenas 5 usinas em operação utilizando dessa rota, são elas: Murrin-Murrin e Ravensthorpe (Austrália), Toamasina (Madagascar), Coral Bay (Filipinas) e Goro (Nova Caledônia). A usina cubana de Moa Bay está em operação desde 1959 (Mudd, 2010; Crundwell *et al.*, 2011; Oxley e Barcza, 2013).

b) Processo LA (Lixiviação Atmosférica)

b.1) Visão Geral

A lixiviação atmosférica de minérios lateríticos de níquel surge como uma possível rota para a extração de níquel de minérios lateríticos marginais (teores de Ni menores que 1%), alguns autores sugerem a utilização desse processo para a fração limonítica e/ou saprolítica do depósito (McDonald e Whittington, 2008a; b). Esse processo consiste em lixiviar o minério laterítico em tanques abertos ou em pilhas de lixiviação utilizando ácido sulfúrico e/ou ácido clorídrico como agentes lixiviantes.

b.2) Considerações Gerais

Esse processo surge como uma alternativa ao processo HPAL devido aos menores custos de instalação. No entanto, não existe nenhuma usina no mundo que opera apenas com lixiviação atmosférica em tanques⁵ (Norgate e Jahanshahi, 2011; Wang *et al.*, 2013; Quaiocoe *et al.*, 2014). É possível encontrar na literatura específica vários trabalhos mostrando bons resultados de extração de níquel (>70%) e de cobalto a partir de minérios lateríticos limoníticos de níquel utilizando a técnica de lixiviação atmosférica com diferentes agentes lixiviantes (Agatzini-Leonardou e Zafiratos, 2004; Zhai *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2013; 2014; Guo *et al.*, 2015). No entanto, uma vez que nesses minérios o níquel se encontra substituindo o ferro na rede da goethita, torna-se necessário dissolver toda a goethita para que o níquel seja extraído. Sendo assim, o consumo de ácido no processo e a concentração de ferro no licor de lixiviação são, consideravelmente, muito altos quando comparamos com os valores obtidos quando se utiliza do processo HPAL. Além disso, a velocidade de lixiviação é muito mais lenta quando o processo é feito em tanques de lixiviação (Norgate e Jahanshahi, 2011).

⁵ A neutralização do licor do processo HPAL na usina de Ravensthorpe é feita em tanques abertos, vale destacar que durante essa neutralização parte do níquel presente no minério saprolítico é lixiviada. No entanto, essa etapa de lixiviação não consiste em um processo extrativo que opera apenas com operações de lixiviação atmosférica de minérios lateríticos.

Para a lixiviação de minérios lateríticos em pilhas, as concentrações de níquel no licor são baixas, enquanto que a concentração de ferro é muito alta e, por isso, mais etapas de purificação do licor tornam-se necessárias. Além disso, a velocidade de lixiviação é muito mais lenta do que no processo de lixiviação em tanques (Norgate e Jahanshahi, 2011). Por outro lado, estudos em escala laboratorial mostram que a lixiviação em colunas de minérios lateríticos é altamente seletiva para níquel, Stella Agatzini-Leonardou e Ioannis G. Zafiratos (2004) reduziram as razões Fe/Ni em minérios limoníticos e saprolíticos de 37/1 para 5/1 e 6,8/1 para 1,4/1, respectivamente (Agatzini-Leonardou e Zafiratos, 2004). É importante destacar que devido à presença de argilas em algumas frações do depósito laterítico e à grande diferença entre minérios de diferentes depósitos, problemas de aglomeração do minério, instabilidade das pilhas, criação de caminhos preferenciais e baixos valores de extração nas pilhas ou colunas de lixiviação são relatados por diferentes autores (Agatzini-Leonardou e Zafiratos, 2004; Quast *et al.*, 2013; Quaicoe *et al.*, 2014).

Quando se compara com o processo HPAL, a lixiviação em pilhas de minérios lateríticos é mais sensíveis à mineralogia do minério (Wang *et al.*, 2013). Alguns autores sugerem que um estudo da mineralogia do minério em nano escala deve ser feito para se ter um entendimento das diferenças encontradas na eficiência das pilhas para um mesmo minério (Wang *et al.*, 2013). Xiaodong Wang *et al.* (2013, 2014) mostram que em alguns minérios lateríticos, uma fase amorfa de silício está presente “encapsulando” pequenas partículas de goethita e essa fase impede a lixiviação do minério, experimentos de lixiviação feitos após a dissolução dessa fase amorfa com KOH mostram aumentos consideráveis na cinética e na extração de níquel desses minérios lateríticos (Wang *et al.*, 2013; Quaicoe *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2014). Estudos mostram que os valores de extração de níquel para o minério saprolítico, lixiviado em coluna são, normalmente, maiores que 80%, no entanto o consumo de ácido é muito alto (>450kg/t). Por outro lado, os valores para extração de níquel para experimentos realizados em colunas, com minérios limoníticos, são quase sempre menores que 60% (Quaicoe *et al.*, 2014). Nos trabalhos encontrados na literatura onde se estudou a lixiviação em colunas de minérios lateríticos, os valores de consumo de ácido e extração de níquel foram comparados com os valores da usina de Murrin Murrin (Austrália), uma vez que essa é a única usina em operação no mundo

fazendo lixiviação em pilha de minérios de níquel laterítico (Crundwell *et al.*, 2011; Quaiçoe *et al.*, 2014).

3.4.3

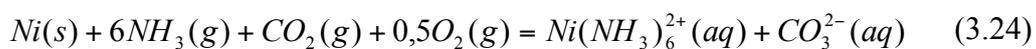
Processos Hidrometalúrgicos e Pirometalúrgicos

a) Processo Caron

a.1) Visão Geral

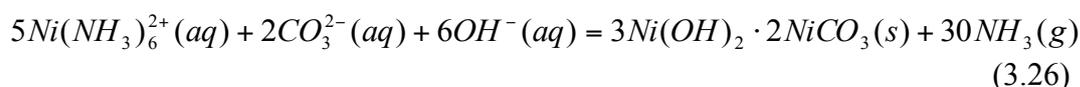
O processo Caron é utilizado para processar a fração limonítica do depósito laterítico. As operações básicas desse processo consistem na pré-redução do minério limonítico utilizando óleo ou gás natural como agente redutor à temperaturas inferiores a 900°C. Nessas condições, o níquel e o ferro presente no minério são reduzidos e formam uma liga metálica enquanto a ganga do minério, constituída principalmente de silicatos de magnésio, permanece inalterada. Essa etapa de redução é feita em fornos de soleiras múltiplas. Na temperatura do processo não ocorre fusão da carga e todo o produto sólido gerado após a redução é enviado para a etapa de lixiviação alcalina.

A etapa de lixiviação alcalina do produto da pré-redução é realizada utilizando de $NH_3(g)$ e $CO_2(g)$ como agentes lixiviantes. Nessas condições o níquel forma amino complexos e o ferro é precipitado como hidróxido de ferro III. As principais reações químicas que ocorrem nessa etapa do processo são:



Os tanques de lixiviação são mantidos à temperatura de $\approx 50^\circ C$ e, após a lixiviação, os produtos são enviados para a etapa de separação sólido/líquido. O licor rico em níquel vindo da etapa de separação sólido/líquido é purificado utilizando-se da técnica de extração por solvente, onde impurezas como Zn^{2+} , Cu^{2+} e o Fe residual são removidas. Após purificação, o níquel é precipitado da solução como carbonato básico de níquel ($3Ni(OH)_2 \cdot 2NiCO_3$) através da remoção

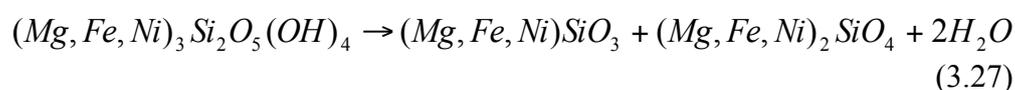
de amônia da solução, a seguinte equação química representa essa etapa do processo.



Toda a amônia é reciclada no processo e o carbonato básico de níquel produzido é calcinado à temperatura de até 1300°C em fornos rotativos. O produto dessa calcinação é um óxido de níquel em pó com teores de níquel de ≈70%. O óxido de níquel assim produzido é reduzido com coque e o produto dessa redução é denominado sinter de níquel (85-90% de Ni). Esse produto é destinado à produção de aço inox.

a.2) Considerações Gerais

O processo Caron se destaca para o processamento de minérios lateríticos pois a etapa de lixiviação amoniacal possui grande eficiência na remoção de ferro e recuperação de níquel, isto é, o processo pode ser aplicado mesmo para minérios com elevados teores de ferro e, além disso, pode ser utilizado para a extração de níquel de minérios com teores < 2% (Sheng-Li *et al.*, 2010). Por outro lado, o processo Caron possui baixa eficiência global < 75%, principalmente, devido à formação de fases minerais contendo níquel, durante a etapa de pré-redução, que não são lixiviadas na etapa de lixiviação amoniacal. Alguns autores atribuem os baixos valores de extração à formação de forsterita (equação 3.27) e, por isso, esse processo não é aplicado para minérios lateríticos com teores de Mg superiores a 15% (Lee *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2010). Além disso, o processo Caron requer grande demanda energética e é pouco provável que novos projetos sejam implementados, apenas 5 usinas industriais foram implantadas no mundo e dessas, apenas 4 se encontram em operação, duas em Cuba, uma na Austrália e uma no Brasil (Mudd, 2010; Crundwell *et al.*, 2011).



3.5 Minérios lateríticos (Calcinação e Redução)

Um problema comum, a todos os processos de extração de níquel a partir de minérios lateríticos discutidos anteriormente, consiste na inexistência de um método eficiente de concentração desses minérios. Dessa forma, mesmo quando o minério é submetido às operações hidrometalúrgicas, isto é, mesmo quando grandes quantidades de energia não serão necessárias para promover o aquecimento da ganga, grandes quantidades de reagentes serão gastas para lixiviar a mesma. Vale destacar que as dimensões dos equipamentos e o gasto energético para o transporte de material dentro da usina tornam-se muito maiores quando os teores de metal de valor no minério são baixos. Sendo assim, muitos trabalhos vêm sendo feitos visando à mesclar operações pirometalúrgicas clássicas como redução, desidratação, secagem e calcinação com algumas operações unitárias de beneficiamento mineral (moagem e separação magnética) visando à promover um aumento nos teores de níquel nesses minérios (Kim *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2012; Zhu, D. Q. *et al.*, 2012; Rao *et al.*, 2013; Guo-Lin *et al.*, 2014).

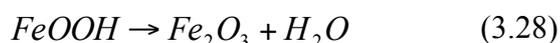
Mesmo quando o objetivo não é preparar o minério para uma etapa de beneficiamento mineral, estudos em escala laboratorial mostram que o controle das etapas pirometalúrgicas de pré-redução e/ou desidratação de minérios lateríticos são de extrema importância para que valores de extração de níquel satisfatórios possam ser encontrados nas etapas seguintes do processo, sejam elas hidro ou pirometalúrgicas (O'connor *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2009; Sheng-Li *et al.*, 2010).

Duas principais linhas de tratamento térmico de minérios lateríticos podem ser encontradas na literatura específica, são elas: (i) desidroxilação/calcinação e (ii) redução.

3.5.1 Desidroxilação e Calcinação de minérios lateríticos

Por ser um minério muito intemperizado, muitos minerais presentes nos minérios lateríticos estão na forma de hidróxidos e carbonatos, por isso, vários estudos visam a identificar as novas fases formadas nos minérios lateríticos após a desidroxilação dos mesmos. Esses trabalhos são feitos em atmosfera inerte (Ar ou

N₂) e em temperaturas inferiores a 1000°C. Durante a desidratação de minérios lateríticos, principalmente os limoníticos, uma das principais reações químicas que ocorre é a desidroxilação da goethita segundo a seguinte reação:

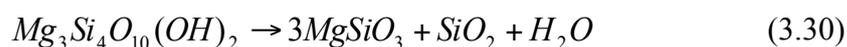
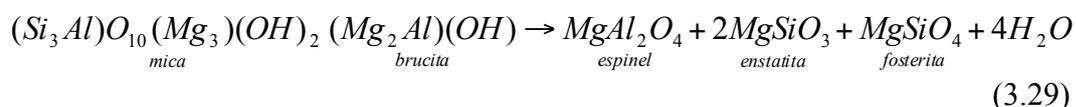


A reação de desidroxilação da goethita geralmente ocorre entre 180°C e 310°C e, em atmosfera inerte, o principal óxido de ferro formado é a hematita (Zevgolis *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2013). A formação de diferentes intermediários durante a desidroxilação da goethita vem sendo relatada por diferentes autores e pode-se afirmar que essa desidroxilação é um processo muito mais complexo do que sugere a equação 3.28 (Landers e Gilkes, 2007; Liu *et al.*, 2013).

Segundo Matthew Lander *et al.* (2009), durante a dissolução de goethitas presentes em minérios limoníticos com ácido sulfúrico, a extração de níquel é congruente com a extração de ferro, isso sugere que o níquel está distribuído uniformemente pela rede da goethita. Por outro lado, para a lixiviação em ácido sulfúrico de hematita formada após a decomposição térmica (600°C até 800°C) de goethitas presentes em minérios limoníticos, a dissolução de ferro e níquel não é mais congruente, o que sugere que após o tratamento térmico o níquel está presente em uma nova fase. Sendo assim, o autor sugere que após a desidroxilação de goethitas niquelíferas, parte do níquel migra para a superfície das partículas da hematita e uma nova fase contendo níquel é formada (Landers e Gilkes, 2007; Landers *et al.*, 2009). A formação de novas fases mais concentradas em níquel após a etapa de desidroxilação pode viabilizar o beneficiamento mineral desses minérios, uma vez que após a desidroxilação o níquel não está mais distribuído uniformemente por todo o minério. Apesar de existirem estudos sugerindo a concentração do níquel durante a etapa de desidroxilação, poucos trabalhos onde se relacionam os parâmetros da etapa de desidroxilação com a eficiência de operações unitárias de beneficiamento mineral aplicadas aos minérios desidroxilados podem ser encontrados na literatura (Kim *et al.*, 2010).

Além da desidroxilação da goethita durante o tratamento térmico de minérios lateríticos cloritas e talco, normalmente presentes nesses minérios,

também são desidroxilados segundo as seguintes equações (Piga *et al.*, 1992; Hršak *et al.*, 2005):



A presença de carbonatos de cálcio e de magnésio em minérios lateríticos é relatada por vários autores (Agatzini-Leonardou *et al.*, 2004; Samouhos *et al.*, 2012) e durante a etapa de tratamento térmico esses carbonatos também são calcinados de acordo com as seguintes equações químicas:



A identificação das fases formadas após a calcinação e desidroxilação de minérios lateríticos é de extrema importância para que se possa propor rotas extrativas e/ou aumentar o rendimento de etapas pirometalúrgicas presentes nos fluxogramas típicos de processamento desse minério. Diferentes trabalhos de tratamento térmico de minérios lateríticos podem ser encontrados na literatura visando a melhorar o rendimento global do processo Caron (Reddy *et al.*, 1995; Sheng-Li *et al.*, 2010; Ma *et al.*, 2013), aumentar a extração de níquel em etapas subsequentes de lixiviação ácida (O'connor *et al.*, 2006; Landers e Gilkes, 2007; Landers *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2009) e identificar as transformações químicas que ocorrem no minério durante o tratamento térmico para que uma rota processual possa ser proposta (Zevgolis *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2013).

3.5.2 Redução de minérios lateríticos

Muitos trabalhos sobre redução de minérios lateríticos, utilizando uma fonte de carbono, monóxido de carbono ou hidrogênio como agentes redutores, podem

ser encontrados na literatura (Watanabe *et al.*, 1987; Utigard *et al.*, 2005; O'connor *et al.*, 2006; Chang *et al.*, 2008; Rhamdhani *et al.*, 2009b; a; Zevgolis *et al.*, 2010; Bunjaku *et al.*, 2012; Samouhos *et al.*, 2012; Li, Y.-J. *et al.*, 2013; Rao *et al.*, 2013; Pickles *et al.*, 2014; Pickles e Elliott, 2015). De uma forma geral, esses trabalhos são realizados em baixas temperaturas (<1000°C) e têm como objetivo pré-reduzir o minério de níquel visando à formação de uma fase metálica mais rica em níquel. A concentração de níquel na fase metálica é esperada, pois, como indicam os resultados de desidroxilação e calcinação, a goethita será decomposta em hematita e o níquel será liberado da rede, provavelmente, como NiO. Dessa forma, ao ser submetido a uma atmosfera redutora, espera-se que, em baixas temperaturas, o óxido de níquel seja completamente reduzido e a hematita seja parcialmente reduzida à magnetita ou wüstita, a fundamentação termodinâmica para essas suposições é apresentada no apêndice.

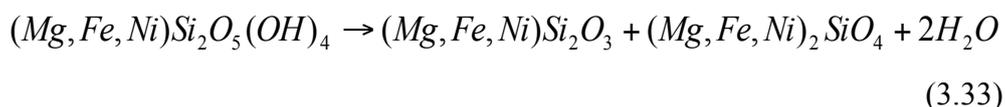
Uma vez confirmada a viabilidade termodinâmica da redução de níquel por hidrogênio e/ou C/CO, a concentração de níquel na fase metálica após a pré-redução de minérios lateríticos deve ser avaliada sobre o ponto de vista cinético. Muitos estudos cinéticos de redução de diferentes óxidos de ferro e de níquel podem ser encontrados na literatura. Nesses estudos os autores utilizam de hidrogênio e/ou C/CO como agentes redutores, bem como diferentes precursores para os óxidos, i. e., NiO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, minérios saprolíticos e limoníticos (Sharma *et al.*, 1996; Lin *et al.*, 2003; Pineau *et al.*, 2006; Pineau *et al.*, 2007; Janković *et al.*, 2008; Yu *et al.*, 2014; Jeong *et al.*, 2015). De uma forma geral, pode-se afirmar que a velocidade de redução do óxido de níquel é maior que a dos óxidos de ferro e que após a sua redução ocorre a formação de ligas metálicas (Bahgat *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2014). Dessa forma, caso os dois óxidos sejam submetidos às mesmas condições redutoras, em baixas temperaturas, é de se esperar que o níquel seja reduzido preferencialmente e mais rapidamente, isso justifica a aplicação de operações de redução aos minérios lateríticos visando à formação de uma fase metálica mais rica em níquel.

Diferente da fração limonítica do depósito laterítico onde, muitas vezes, a maior parte do níquel se encontra na goethita, na fração saprolítica a maior parte do níquel se encontra na rede cristalina de minerais silicatados (cloritas e alumino silicatos de magnésio). Quando esses minerais são decompostos em atmosfera redutora, ocorre a formação de fases refratárias como enstatita e forsterita que

contribuem para baixos valores de recuperação de níquel nos dois principais processos de produção de níquel onde se faz uso de uma etapa de pré-redução, são eles (Crundwell *et al.*, 2011):

- i) Processo RKEF: O níquel fica aprisionado na rede desses minerais e não é liberado para a fase metálica na etapa de redução em fornos elétricos.
- ii) Processo Caron: O níquel presente nessas fases não é lixiviado na etapa de lixiviação amoniacal.

O aprisionamento do níquel nessas fases minerais durante a etapa de pré-redução no processo Caron é tão crítica que a fração saprolítica do depósito laterítico não é utilizada nesse processo. Algumas usinas tentam utilizar um *blend* da fração limonítica com a saprolítica na alimentação do forno com o objetivo de alimentar a usina com uma matéria prima de maior teor, uma vez que os teores de níquel na fração saprolítica são maiores que na fração limonítica. Apesar de aumentar o teor da matéria prima na alimentação do forno, essa prática industrial nem sempre promove um aumento considerável na produção de níquel, pois a maior parte do níquel presente na fração saprolítica não é liberada na etapa de lixiviação amoniacal e, algumas vezes, o níquel presente no minério limonítico é aprisionado na rede dos minerais silicatados do minério saprolítico. Essa prática parece ser empregada apenas quando a fração limonítica do depósito está acabando e os operadores tentam aumentar a vida útil do depósito. A seguinte equação química mostra uma possível reação de formação de fosterita a partir de minerais silicatados presentes no minério saprolítico:



Diferentemente do NiO que é facilmente reduzido, a redução do níquel presente nos silicatos é extremamente mais difícil uma vez que a atividade do níquel nessas fases silicatadas é reduzida (Li, B. *et al.*, 2013; Rao *et al.*, 2013). Banjaku *et. al* (2012) estudaram a redução de três minérios saprolíticos de níquel

utilizando gás hidrogênio como fase redutora e mostraram que a composição mineralógica desses minérios é um fator que influencia diretamente na sua redutibilidade, os autores observaram que a presença de vermiculita em um minério brasileiro tornou o mesmo mais redutível, o que foi atribuído à formação de piroxênios que são minerais mais fáceis de serem reduzidos. No entanto, da quantidade total de ferro e níquel presente nesse mesmo minério, os melhores valores de redutibilidade obtidos foram de apenas 38%, o que é mais uma evidência da grande dificuldade em promover a redução do níquel dessa fração mineralógica do depósito laterítico (Bunjaku *et al.*, 2012). Wang *et al.* (2013) estudaram a redução de um minério laterítico com altos teores de silício (17%) e magnésio (17,4%) pelo carbono sólido e por CO(g). Os autores descrevem o comportamento do ferro durante a redução e mostram que a adição de até 15% de CaO promoveu a liberação do ferro presente como Fe₂SiO₄ e, conseqüentemente, aumentou a conversão de FeO para Fe⁰. Apesar de não descreverem o comportamento do níquel nesse sistema a presença de forsterita nos produtos da redução foi evidenciada pelos autores. Também nesse trabalho as porcentagens de redução de ferro não ultrapassam os 80% (Li, B. *et al.*, 2013).

De uma forma geral, em todos os trabalhos onde minérios lateríticos são submetidos à tratamentos térmicos ou operações de redução, baixas conversões estão sempre associadas à formação de forsterita. Em muitos casos, a presença de um pico exotérmico característico na faixa de temperatura de 700°C até 820°C é mostrado pelos autores na curva de calorimetria diferencial exploratória (DSC), isto é, existe um consenso na literatura de que durante a decomposição térmica dos minerais silicatados ocorre a formação de uma fase amorfa que se cristaliza em forsterita, em temperaturas maiores que 700°C, dando origem ao evento exotérmico nas curvas de DSC (Hršak *et al.*, 2005; Li, G. *et al.*, 2013; Dlugogorski e Balucan, 2014).

Uma vez que a formação de forsterita ocorre em temperaturas maiores que 700°C, estudos vêm sendo feitos com o objetivo de reduzir os minérios lateríticos em baixas temperaturas e, subsequentemente, separar a fase metálica reduzida dos óxidos não reduzidos em uma etapa posterior de separação magnética. Para que se possa separar a fração magnética formada da fração não magnética, torna-se necessário que a fase magnética formada tenha tamanho de partícula suficientemente grande para poder ser eficientemente separada. A temperatura de

trabalho para a redução da fração limonítica do depósito laterítico é escolhida de forma a promover a redução de todo o níquel e reduzir a menor quantidade de ferro possível. Alguns trabalhos podem ser encontrados na literatura específica onde a temperatura de redução escolhida para o trabalho promove a formação de magnetita ou wüstita. Apesar da redução de todo o óxido de ferro a ferro metálico promover uma redução nos teores da liga ferro níquel produzida, vários autores vêm relatando a formação de ferro metálico ao invés de wüstita, mesmo em baixas temperaturas ($\approx 800^{\circ}\text{C}$) (Valix e Cheung, 2002; Li *et al.*, 2012; Ma *et al.*, 2013).

Mais uma vez, a redução da fração saprolítica do depósito é a mais problemática uma vez que a formação de fases silicatadas contendo níquel durante a etapa de redução diminui, consideravelmente, a eficiência da recuperação desse metal após separação magnética. Zheng Guo-lin *et al.* (2014) realizaram estudos em escala piloto de um minério saprolítico de baixo teor (0,923% de Ni) onde o mesmo foi pré-reduzido a 1120°C utilizando carvão como redutor. O produto da pré-redução foi submetido à operação de separação magnética e, dessa forma, os autores conseguiram produzir um concentrado com 3,1% de níquel e foram capazes de recuperar $\approx 84\%$ do níquel presente no minério (Guo-Lin *et al.*, 2014). Em um trabalho de revisão das técnicas pirometalúrgicas aplicadas aos minérios lateríticos, Mingjun *et al.* (2013) relatam três estudos onde os teores de níquel foram aumentados de 1,91% para 2,33%, 1,42% para 5,8% e 1,49% para 3,69% utilizando a técnica de redução seguida por separação magnética, todos os trabalhos utilizaram de material carbonáceo como redutor e as temperaturas de trabalho foram sempre superiores a 1100°C , a recuperação de níquel foi de $\approx 57\%$, 97% e 93%, respectivamente (Rao *et al.*, 2013). Apesar dos trabalhos mostrarem uma elevação nos teores e bons valores de recuperação de níquel, a temperatura de redução utilizada pelos autores foi sempre superior a 1100°C o que pode ser considerado uma temperatura relativamente alta quando se trabalha com matérias primas com teores de níquel tão baixo ($< 1,7\%$).

Diferentes grupos de pesquisa vêm estudando a influência de alguns reagentes químicos na liberação de níquel presente nos minerais silicatados visando a promover um aumento nos teores e na recuperação desse metal. Alguns aditivos utilizados durante a redução são: CaSO_4 (Zhu, D. Q. *et al.*, 2012; Rao *et al.*, 2013), Na_2SO_4 (Li *et al.*, 2012; Jiang *et al.*, 2013; Rao *et al.*, 2013), Na_2S

(Jiang *et al.*, 2013), S₈ (Valix e Cheung, 2002; Jiang *et al.*, 2013), Na₂O (Jiang *et al.*, 2013), NaCl (Liu *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2016) e CaCO₃ (Rao *et al.*, 2013). Alguns autores relatam que a adição de aditivos contendo enxofre promove à formação de FeS e taenita (Fe,Ni) (Zhu, D. Q. *et al.*, 2012).

A recuperação de níquel é aumentada consideravelmente quando a reação é feita na presença de aditivos. Os melhores resultados encontrados na literatura foram relatados por Mingjun *et al.* (2013) que citam trabalhos que obtiveram concentrados com teores de níquel de ≈11% e recuperação de ≈89% em experimentos utilizando 10% de Na₂SO₄ como reagente. Finalmente, vale ressaltar que apenas um estudo foi encontrado na literatura específica onde os autores utilizaram de hidrogênio como agente redutor para promover a formação da fase magnética. Nesse trabalho a redução foi feita na presença de Na₂SO₄, a 800°C utilizando uma fase gasosa redutora composta por 70% de H₂ e 30% de N₂, os teores de níquel no concentrado foram de 5,63% e a recuperação de níquel foi de 83,59% (Rao *et al.*, 2013).

Na grande maioria dos trabalhos, os autores visam a produzir uma fase magnética rica em níquel para a adição da mesma em fornos elétricos no processo RKEF a partir de minérios lateríticos de baixo teor.

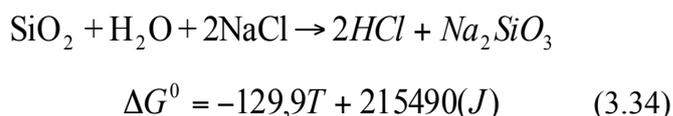
3.6

A utilização de cloretos como reagente na etapa de pré-redução

A utilização de NaCl e cloretos metálicos como reagentes químicos na etapa de pré-redução é estudada por alguns autores (Okamoto *et al.*, 1970a; b; Liu *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2016; Zhou *et al.*, 2016). Vale destacar que em todos os trabalhos a utilização desses reagentes tem como objetivo promover à segregação⁶ da fase metálica reduzida para que o rendimento da etapa de separação magnética seja maior. Além disso, todos os estudos visam à utilização da fração magnética (concentrado) no processo RKEF, isto é, o produto da pré-redução na presença de cloretos é separado magneticamente e o concentrado é enviado para fornos elétricos a fim de produzir ferro níquel.

⁶ O termo segregação significa que a fase metálica formada fica exposta após a redução e não aprisionada dentro das fases silicatadas.

Sabe-se que a presença de cloretos na etapa de pré-redução promove a segregação da fase metálica e, conseqüentemente, melhora o rendimento da etapa de separação magnética. As etapas do processo de redução propostas por Keizo Okamoto (1970) para a segregação da fase metálica na presença de cloreto de sódio são:



O ácido clorídrico formado nessa etapa do processo é responsável pela cloração dos óxidos metálicos presentes no minério:



O vapor de água formado durante a etapa de cloração gera $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$ e $\text{CO}_2(\text{g})$ ao reagir com a fonte de carbono redutora, adicionada ao processo, e reduzem o cloreto de níquel regenerando o ácido clorídrico:



A fase metálica é reduzida na superfície externa das partículas do minério uma vez que os cloretos metálicos são voláteis e migram através dos poros das partículas entrando assim em contato com a fase redutora (Okamoto *et al.*, 1970a; b).

Liu *et al.* (2010) utilizaram de MgCl_2 como agente de cloração para promover a segregação de níquel de um minério laterítico saprolítico (Liu *et al.*, 2010). O mecanismo proposto pelos autores foi:



após gerar ácido clorídrico as etapas propostas são as mesmas do modelo anterior. Nesse trabalho, os valores de recuperação de níquel aumentaram de $\approx 35\%$ para

91,5% mostrando que a presença de cloreto de magnésio na etapa de redução promove a segregação da fase metálica. Jinhui et. al. (2016) estudaram a influencia de diferentes parâmetros na cloração de um minério laterítico utilizando NaCl e MgCl₂. Nesse trabalho, os autores conseguiram extrair até 90% do níquel após lixiviar o produto da cloração com solução ácida (pH=1) à temperatura de 80°C (Li *et al.*, 2016). Chuanlin et. al. (2012) mostram valores de extração de níquel de 91% após a cloração de um minério limonítico utilizando FeCl₂ (Fan *et al.*, 2012).

Destaca-se aqui que além do trabalho de Keizo Okamoto (1970), apenas um estudo foi encontrado na literatura específica onde os autores utilizam apenas NaCl para promover a segregação de níquel de minérios lateríticos. Nesse trabalho, Shiwei et. al. (2016) descrevem a influência da umidade no mecanismo de redução de minérios lateríticos saprolíticos na presença de NaCl (Zhou *et al.*, 2016) segundo os autores, na ausência de umidade, o cloreto de sódio promove a remoção do óxido de níquel da serpentina através da decomposição da olivina, esse óxido de níquel segregado se agrega ao óxido de ferro dando origem à ferrita de níquel (NiFe₂O₄).

Estudos em outras áreas da engenharia relatam à formação de cloretos metálicos a partir da cloração de diferentes materiais utilizando cloreto de sódio como agente de cloração. Um grande destaque pode ser dado para os estudos de tratamento de resíduos urbanos por incineração. Nesses estudos, vários autores relatam à formação de cloretos, principalmente de chumbo, durante a incineração de resíduos urbanos devido à presença de cloretos orgânicos e inorgânicos nesses resíduos. Segundo Hiroki Kageyama (2013) et. al. o processo de cloração-volatilização do chumbo é facilitado pela presença de óxidos metálicos com CaO, SiO₂ e Al₂O₃ nesses resíduos (H. Matsuda, 2005; Jae-Min Yoo, 2005; S. Rio, 2007; Hua Zhang, 2008; Benedikt Nowak, 2012; Hiroki Kageyama, 2013; Jie Yu, 2013; Si-Jia Wang, 2016).

Em todos os estudos onde utilizou-se de NaCl ou MgCl₂ durante a redução de minérios lateríticos na presença de umidade, os autores concordam quanto às etapas de redução mostradas pelas equações 3.34, 3.35 e 3.36 e relatam que o níquel metálico foi segregado e, conseqüentemente, tornou-se exposto para ser separado da fração não magnética durante a etapa de separação magnética.

Um problema que deve ser considerado quando se pretende utilizar da operação de separação magnética após a segregação da fase metálica consiste na grande quantidade de energia necessária para aquecer o minério à temperaturas superiores à 700°C, resfriar o mesmo para que seja submetido à etapa de separação magnética e, em seguida, aquecer o material novamente nos fornos elétricos para a produção da liga metálica ($\approx 1400^\circ\text{C}$).

Frente a essa realidade, a lixiviação da fase metálica segregada de minérios lateríticos saprolíticos em meio amoniacal surge como uma possível rota para a utilização de qualquer fração do depósito laterítico no processo Caron, pois uma vez que a fase metálica é segregada, o aprisionamento de níquel nas fases refratárias silicatadas seria amenizado. Destaca-se aqui que não foi encontrado nenhum estudo na literatura específica onde foi avaliada a influência da presença de NaCl, na redução, na extração de níquel na etapa de lixiviação amoniacal.

Sendo assim, com base na capacidade dos cloretos em promover a segregação da fase metálica durante a redução de minérios lateríticos, este trabalho mostra os resultados obtidos quando um minérios laterítico saprolítico de níquel foi reduzido na presença de NaCl e lixiviado em meio amoniacal.

4

Metodologia

A amostra de minério laterítico saprolítico estudada possui granulometria 100% inferior a 75 μ m. Todos os testes foram feitos após secagem da amostra em estufa por 24h a temperatura de 105°C. Todos os reagentes químicos sólidos utilizados possuíam pureza pró-análise (P.A).

4.1

Análise Química

As aberturas das amostras sólidas foram feitas adicionando \approx 0,2g das mesmas em uma mistura 1:1 de carbonato de sódio : tetraborato de sódio com massa total de 4g. A mistura foi homogeneizada e colocada em cadinho de platina para a fusão à temperatura de 950°C, em forno mufla por 20 min, após fusão a mistura foi dissolvida em solução aquosa de ácido clorídrico (\approx 19%).

A determinação da concentração dos principais elementos químicos presentes na solução foi feita utilizando-se de um espectrômetro de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente da marca Varian, modelo 725-ES.

4.2

Termogravimetria (TGA)

Os experimentos termogravimétricos foram feitos em um equipamento Mettler Toledo, modelo Star System. Todos os testes foram feitos a uma razão de aquecimento de 10°C/min na faixa de temperatura de 50°C até 950°C. Os experimentos de decomposição térmica foram feitos utilizando nitrogênio de alta pureza 99,9990% como gás inerte a um fluxo de 60ml/min. Para os testes de redução, utilizou-se de hidrogênio com pureza de 99,9990% a um fluxo de 60ml/min.

4.3

Porosimetria e Densidade

As medidas de área superficial e porosidade foram feitas em um equipamento da marca QuantaChrome modelo Nova 1200e, utilizando nitrogênio

com pureza de 99,9990%. As medidas de densidade foram feitas utilizando He com pureza de 99,0% em um picnômetro da marca QuantaChrome modelo *multipycnometer*.

4.4

Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva

Todas as imagens de microscopia eletrônica de varredura foram geradas após embutimento das amostras em resina poliéster, polimento da superfície utilizando pasta de alumina ($<75\mu\text{m}$) e metalização da superfície utilizando grafite. Após preparação das amostras, as mesmas foram analisadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) utilizando-se de um equipamento da marca Tescan modelo VEGA 3 LMH, acoplado a um EDS da marca Oxford INCA x-act modelo 51-ADD0007.

4.5

Difração de Raios-X

Os experimentos de difratometria de raios X foram feitos em um equipamento da marca Shimadzu modelo XRD-6100. A análise dos dados foi feita através de comparações com os padrões do banco de dados (fichas do ICDD – *International Committee of Diffraction Data*) com o auxílio do software XRD-6100/7000 versão 7.00.

4.6

Teste de redução

Os testes de redução foram feitos em forno rotativo da marca Jung por 3 horas e a velocidade de rotação utilizada foi de 20rpm. A vazão da fase gasosa foi medida utilizando medidores de fluxo volumétrico e mássico da marca Ômega. O gás redutor utilizado foi H_2 (99,9990%) a uma vazão de 1000ml/min e a massa de minério adicionada ao forno foi de 200g. Após o ensaio de redução, a amostra foi resfriada naturalmente dentro do forno por 10h utilizando uma atmosfera de N_2 a uma vazão de 100ml/min.

Os experimentos de redução na presença de reagentes químicos (Na_2CO_3 , S_8 e NaCl) foram feitos nas mesmas condições descritas acima porém utilizando 10% em massa do reagente químico.

4.7 Testes de Lixiviação

Os testes de lixiviação foram feitos à temperatura de 45°C ⁷. A solução lixiviante foi feita utilizando de bicarbonato de amônio e hidróxido de amônio, essa solução foi padronizada utilizando a técnica de retrotitulação com ácido sulfúrico. A concentração inicial de NH_3 na solução de lixiviação esteve sempre entre os valores de 100g/L e 110g/L. Os valores de pH e Eh medidos foram de 10 e -44mV vs Ag/AgCl, respectivamente⁸.

a) Lixiviação em reator encamisado

O controle da temperatura nos experimentos de lixiviação realizados em reator encamisado foi feito através da utilização de um banho ultratermostato da marca Nova Ética. A porcentagem de sólido na polpa foi de 10%, o tempo de lixiviação foi de 8 horas e a agitação foi de 800rpm. Após a primeira hora de experimento ar sintético (20% O_2 e 80% de N_2) foi insuflado a um fluxo de 100ml/min.

b) Lixiviação em erlenmeyer

Para os experimentos feitos em erlenmeyers o controle da temperatura foi feito utilizando-se de um banho incubador da marca Nova ética. Os experimentos foram feitos utilizando 1% de sólido na polpa, por 3 horas e a agitação foi de 150 rpm.

⁷ Utilizou-se da temperatura de 45°C para os experimentos de lixiviação uma vez que essa é a temperatura de lixiviação empregada nas usinas.

⁸ Para todos os experimentos de lixiviação os valores de pH e Eh dos licores gerados foram medidos no final do experimento. Os valores de pH variaram entre 10,1 e 9,7 e os de Eh variaram entre 46mV e 67mV vs Ag/AgCl.

Após 1 hora de ensaio ar sintético (20% de O₂ e 80% de N₂) foi insuflado a um fluxo de 100ml/min.

4.8

Dados termodinâmicos

Todos os dados termodinâmicos foram obtidos do software HSC Chemistry 6.0.

5 Resultados

5.1 Caracterização e ensaios de análise térmica

A Tabela 5.1 mostra os resultados de análise química do minério saprolítico estudado neste trabalho. Os resultados mostram que o minério possui alto teor de níquel (2,8%), magnésio (9,3%) e silício (12,5%), as principais fases minerais identificadas na amostra foram: Quartzo (SiO_2 - 00-046-1045); Goethita (FeO.OH - 00-018-0639 - 01-089-6096); Goethita Niquelífera (00-014-0556); Hematita (Fe_2O_3 - 00-033-0664); Clinocloro ($(\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ - 00-060-0322); Nimita ($(\text{Ni,Fe,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ - 00-022-0712 - $(\text{Ni}_5\text{Al})_6(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ - 00-038-0424); Óxido de ferro alumínio e magnésio (MgFeAlO_4 - 00-011-009) e Montmorilonita ($\text{Na}_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 00-029-1498 - $(\text{Ca}_{0,2}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 00-013-0259). Os principais picos de difração, característicos de cada um dos minerais citados acima, podem ser observados na Figura 5.1 vale destacar que esses minerais são típicos desse tipo de minério (Zevgolis *et al.*, 2010; Zhai *et al.*, 2010; A. Bunjaku, 2011; B. Li, 2012; Yang *et al.*, 2013; Jennifer Maccarthy, 2016; Li *et al.*, 2016).

Tabela 5.1 Análise química do minério saprolítico de níquel.

Elemento	Al	Ca	Co	Cr	Cu
(%)	3,15	0,87	0,03	4,04	0,21
Elemento	Fe	Mg	Mn	Ni	Si
(%)	15,1	9,28	0,41	2,80	12,5

Na Figura 5.1 é possível observar a presença de material amorfo na amostra uma vez que os picos de difração não são bem definidos e a linha de base no difratograma está muito alta. Isso é uma característica das amostras de minérios

lateríticos pois esses minérios são muito intemperizados e possuem altos teores de água livre (até 40%)⁹ (Burkin, 1987; Crundwell *et al.*, 2011).

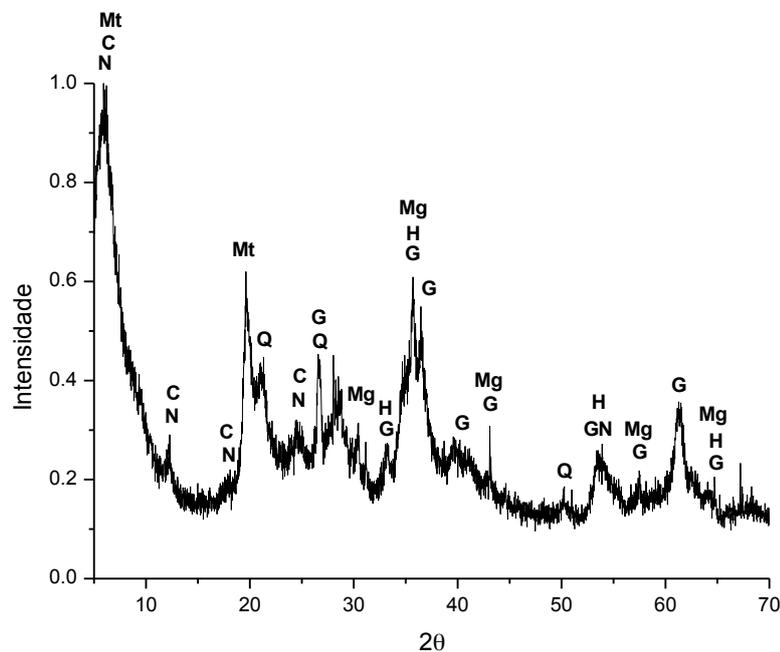


Figura 5. 1 Difratograma de raios X para a amostra de minério saprolítico, Q = Quartzo; GN = Goethita Niquelífera; G = Goethita; H = Hematita; C = Clinocloro; N = Nimita; Mg = MgFeAlO₄ e Mt = Motmorilonita.

As Figuras 5.2 e 5.3 mostram algumas imagens de microscopia eletrônica de varredura e o mapeamento por EDS para o minério saprolítico estudado com aumentos de 850X e 500X, respectivamente. A Figura 5.2 mostra duas partículas mais claras que correspondem à goethita. Como será mostrado neste trabalho, o ferro presente no minério encontra-se principalmente nessa fase mineral. Pode-se observar também que o silício encontra-se distribuído por todo o minério e três principais minerais contendo esse elemento podem ser observados na Figura 5.2, são eles¹⁰: (i) Montmorilonita, (ii) Nimita e clinocloro e (iii) Quartzo. A partícula identificada com a letra M corresponde ao óxido de cromo e alumínio. Os

⁹ O teor de água livre nesse minério foi determinado por TGA e os valores encontrados foram de 7% ±2%.

¹⁰ A identificação desses minerais foi feita utilizando os resultados de DRX e de EDS, isto é, de acordo com as fases minerais identificadas no difratograma de raios-X e os elementos detectados nas imagens de EDS fez-se a identificação de um determinado mineral presente na amostra.

resultados mostram também que o níquel se encontra disperso por toda a amostra sem se concentrar em nenhuma fase mineral.

A Figura 5.3 mostra uma imagem mais ampla da amostra onde mais uma vez não é possível identificar a concentração de níquel em nenhuma fase mineral. Nenhuma nova fase mineral pôde ser identificada nessa imagem.

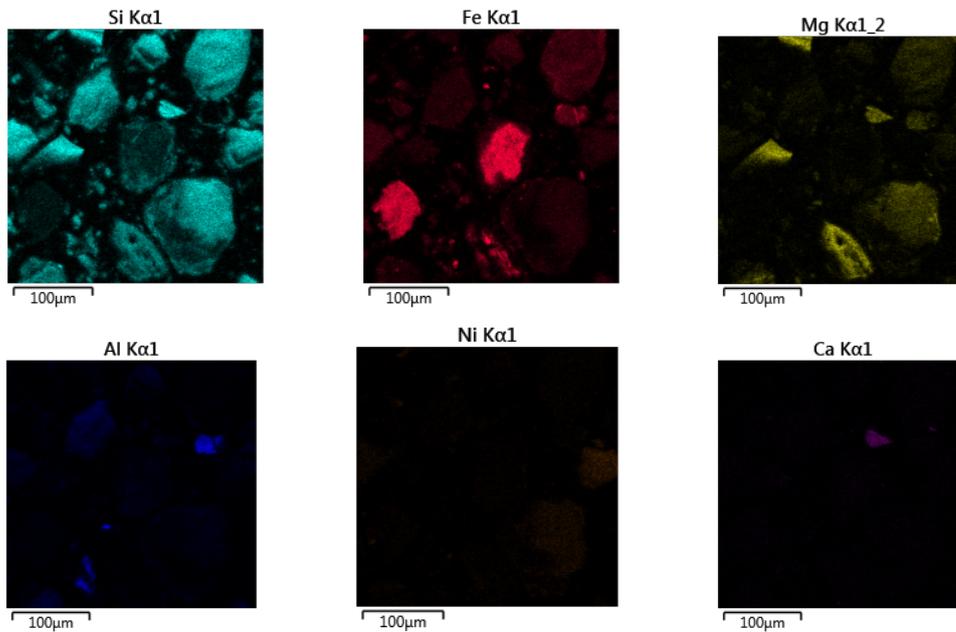
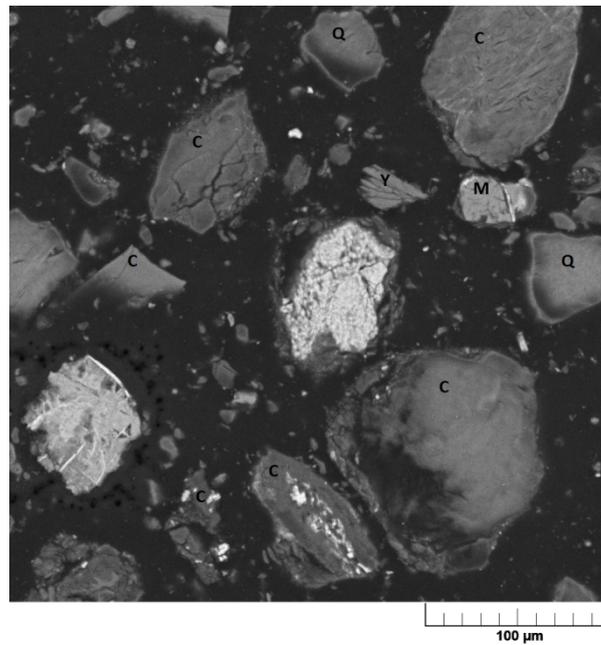


Figura 5.2 Microscopia eletrônica de varredura e mapeamento por EDS para o minério saprolítico (ampliação de 850X) - Q = Quartzo; Y = Montmorilonita; C = Nimita e clinocloro; M = óxido de cromo e alumínio.

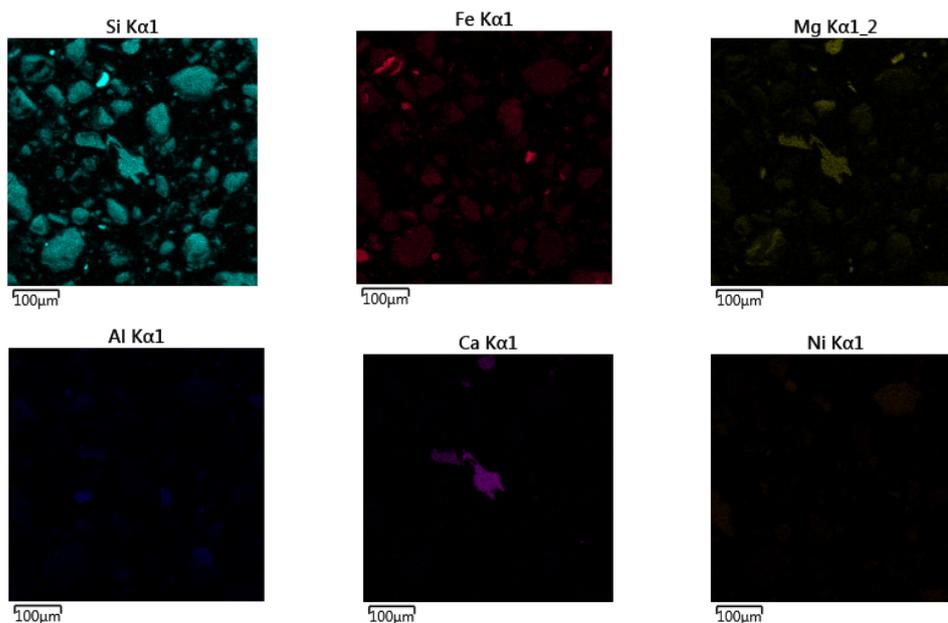
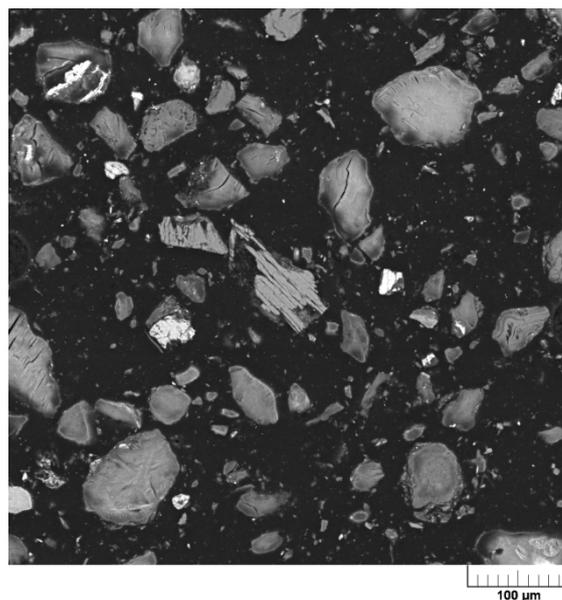


Figura 5.3 Microscopia eletrônica de varredura e mapeamento por EDS para o minério saprolítico (ampliação de 500X).

A Figura 5.4 mostra as curvas TGA e DTG para a decomposição térmica da amostra de minério saprolítico em atmosfera inerte (60 ml/min de N_2) após secagem à temperatura de 105°C, por 24h, em estufa. Quatro eventos de decomposição térmica denominados A, B, C e D na curva TGA e A', B', C' e D' na curva DTG foram identificados.

O evento A com perda de massa de 3,1% se deve à perda de água adsorvida no minério, como pode ser visto, mesmo após secagem os resultados mostram que a linha base para perda de água adsorvida para minérios lateríticos não se estabiliza, esse mesmo comportamento é encontrado em outros trabalhos e é um dos fatores que justificam a baixa cristalinidade do minério (Zevgolis *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2013). O segundo evento de perda de massa (B) pode ser atribuído à desidroxilação da goethita a hematita, conforme mostra a equação:

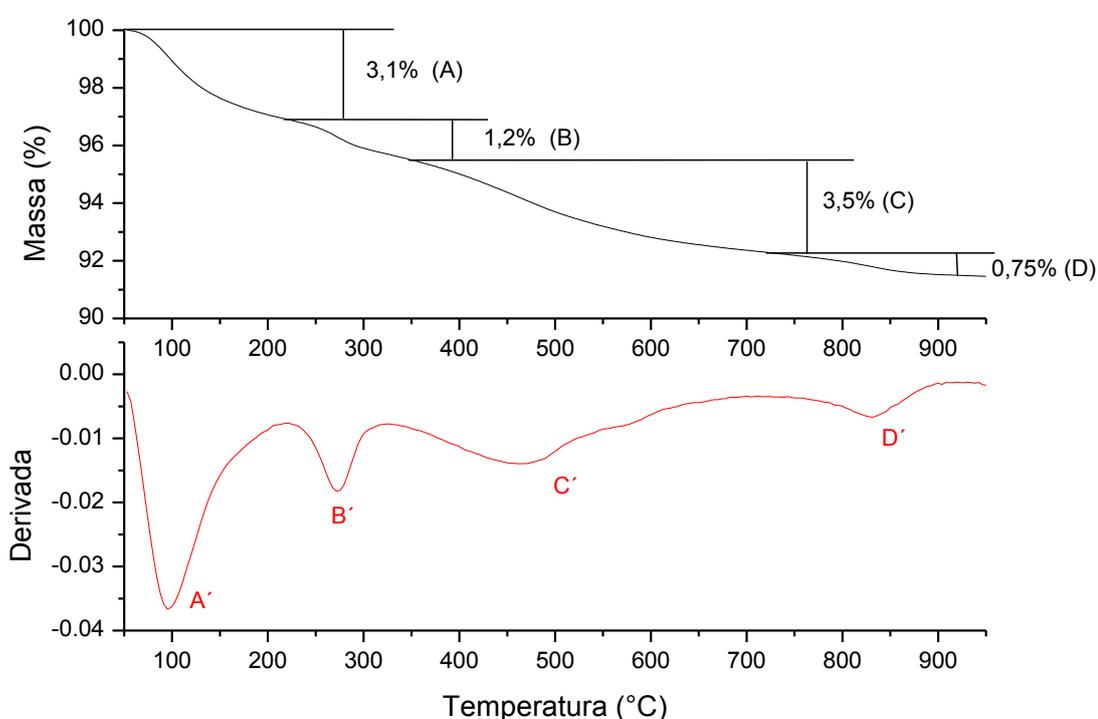
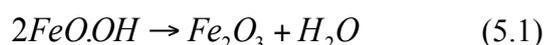


Figura 5.4 Curva TGA e DTG para o minério saprolítico, 10°C/min, N₂ = 60ml/min.

Alguns valores encontrados na literatura específica para a temperatura de decomposição da goethita, 385°C e 337°C, são consideravelmente maiores do que os valores encontrados neste trabalho (220°C). Vale destacar que esses valores estão associados às goethitas muito cristalinas e que os valores encontrados neste trabalho estão de acordo com amostras de goethita muito pouco cristalinas (Li *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2013). Para uma perda de massa de 1,2% pode-se concluir

que o teor de goethita na amostra é de 11,8%. Isso mostra que dos 15,1% de ferro presentes na amostra, apenas 3,3% não estão na forma de goethita. A Figura 5.5(A) mostra a presença de hematita no difratograma de raios X da amostra de minério saprolítico após a decomposição do mesmo o que é uma evidência da ocorrência da reação 5.1.

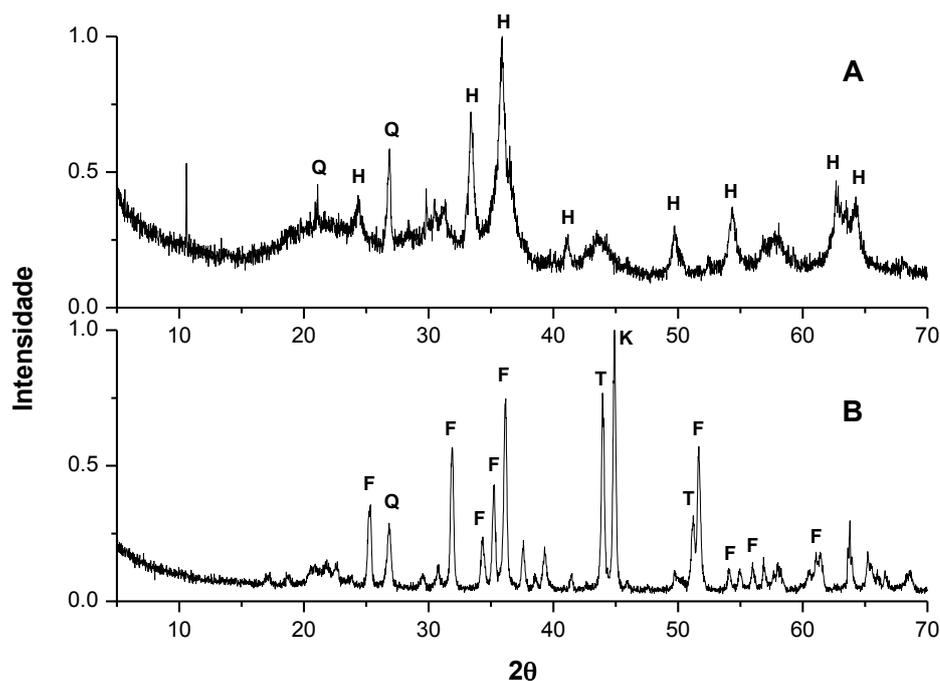
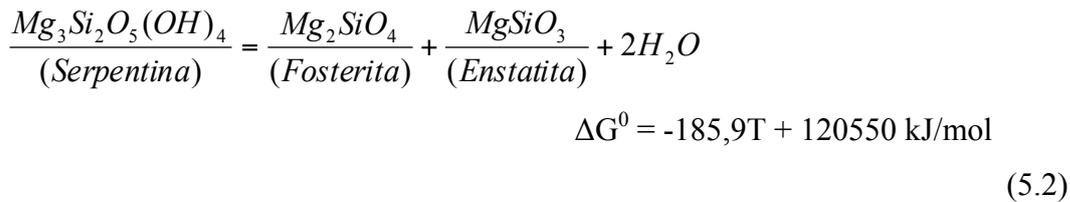


Figura 5.5 DRX da amostra de minério saprolítico após decomposição térmica (A) e redução (B) à temperatura de 850°C. H = hematita; M = magnetita; Q = quartzo; F = fosterita; T = Tetrataenita (Fe:Ni) e K = Camacita (Fe:Ni).

O terceiro evento (C) com perda de massa de 3,5% é atribuído à decomposição térmica das cloritas (clinocloro e nimita), esse evento tem início em 330°C, máximo em 467°C e termina em 720°C. Os picos característicos dessas fases (Figura 5.1) são muito largos mostrando que esses minerais não são muito cristalinos. Vale destacar aqui, que devido a isso, picos de difração referentes ao alumínio silicatos de magnésio não são identificados nesse difratograma (Figura 5.1) e só aparecem quando a amostra é decomposta em temperaturas entre 550°C e 650°C. Nessa faixa de temperatura, ocorre a decomposição das cloritas, mas não ocorre a decomposição dos alumínio silicatos de magnésio e do talco. Os picos de difração referentes aos silicatos de alumínio e magnésio podem ser identificados

na Figura 5.18. Assim como a serpentina, as cloritas pertencem ao grupo dos filossilicatos onde alguns átomos de Si são substituídos por átomos de Al e alguns átomos de magnésio são substituídos por átomos de: Al, Fe e Ni. Sendo assim, será utilizada a serpentina como filossilicato modelo para a reação de decomposição das cloritas. A decomposição térmica da serpentina é dada por (Hršak *et al.*, 2005):



Os valores de ΔG^0 para a reação acima mostram que considerando o sistema no estado padrão, acima de 375°C (648K) a decomposição térmica da serpentina ocorrerá. O valor experimental encontrado para a decomposição térmica das cloritas (evento C) está bem próximo do valor teórico. Vale destacar que os valores experimentais não foram obtidos para uma pressão externa de H₂O de 1 atm. Além disso, a faixa de temperatura de decomposição térmica para as cloritas encontrada neste trabalho está de acordo com os valores encontrados na literatura. Bogdan Z. Dlugogorski *et al.* (2014) mostram que os valores para a decomposição da serpentina variam de acordo com o método de decomposição estudado (isotérmico e não isotérmico) e citam valores variando de 400°C até 820°C (Dlugogorski e Balucan, 2014).

Finalmente, o quarto evento de perda de massa entre 650°C e 850°C se deve à decomposição do talco, às perdas de grupos hidroxilas remanescentes na estrutura cristalina dos minerais do grupo das cloritas e à perda de grupos hidroxilas não estequiométricos presentes nesses minerais (Liu *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2013).

Após a decomposição em atmosfera inerte testes de redução, com o produto de decomposição foram feitos. A Figura 5.6 mostra a curva TGA e a curva DTG obtidas para um desses experimentos.

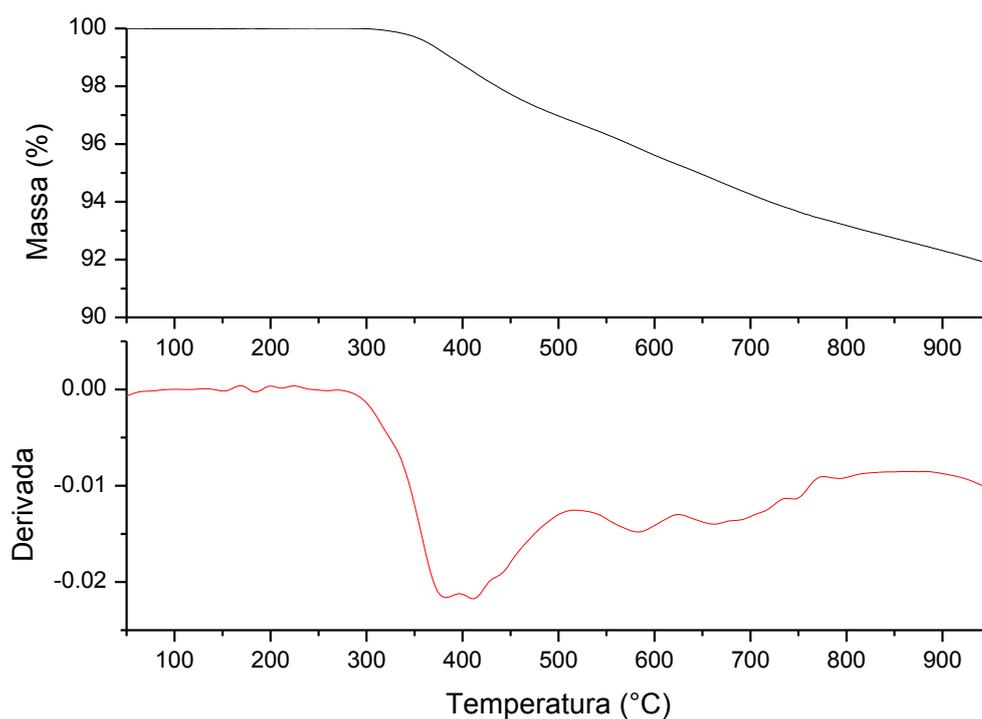


Figura 5.6 Curvas TGA e DTG de redução para a amostra de minério saprolítico após a decomposição térmica. Atmosfera de H_2 com vazão de 60ml/min e taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$

Os resultados mostram que a redução do minério pelo hidrogênio tem início à temperatura de $270^\circ C$ e ocorre de forma contínua durante todo o experimento. Diferente das curvas de TGA típicas para a redução de óxidos metálicos, onde a reação de redução ocorre de forma acentuada em um pequeno intervalo de temperatura, assim que o sistema atinge a temperatura mínima para que a reação de redução se torne espontânea ou a temperatura mínima necessária para que o impedimento cinético promovido pela energia de ativação possa ser superado, os resultados da Figura 5.6 mostram que a amostra é reduzida de forma contínua durante toda a faixa de temperatura estudada. Isso pode ser atribuído às características intrínsecas dos minérios lateríticos onde os elementos que podem ser reduzidos pelo H_2 , isto é, níquel, ferro e cobalto, para o minério aqui estudado, estão distribuídos em diferentes fases minerais e/ou estão substituindo outros elementos na rede de minerais silicatados. Como consequência, a atividade desses elementos será diferente nos diferentes minerais e, por isso, a redução não ocorrerá em uma pequena faixa de temperatura.

Uma vez que a amostra foi reduzida após decomposição em atmosfera de N_2 e a literatura mostra que nessas condições toda a goethita é convertida à hematita, pode-se assumir que o teor de ferro na amostra aumentou de 15,08% para 16,49%, devido à perda de água, e, por isso, a perda de massa esperada para a redução de toda a hematita presente na amostra (23,57%) seria de $\approx 7,1\%$. A curva TGA mostra uma perda de massa de 8% indicando que além da hematita outras espécies também foram reduzidas. A Figura 5.5 mostra os difratogramas de raios X para a amostra antes e após ser submetida à redução. Na Figura 5.5(B) é possível identificar os picos referentes à liga metálica Fe/Ni formada no difratograma da amostra reduzida e o desaparecimento dos picos característicos da hematita presentes no difratograma da amostra após decomposição térmica. Dessa forma, considerando que todo o níquel presente na amostra está na forma de NiO e que após a desidratação da amostra o teor de níquel aumentou de 2,8% para 3,06%, caso todo o óxido de níquel presente na amostra seja reduzido, a redução de massa teórica esperada é de 0,89%. Sendo assim, a perda de massa teórica total esperada após a redução de todo níquel e de todo ferro presentes na amostra será de $7,1\% + 0,89\% = 7,9\%$ valor bem próximo ao valor de perda de massa encontrado na prática (8,15%).

A Figura 5.7 mostra os diagramas $\log pO_2$ em função da temperatura para a reação de formação do óxido de cobalto, do óxido de níquel, do óxido de ferro e da ferrita de níquel. Esses diagramas mostram que todos esses óxidos serão reduzidos, às suas respectivas espécies metálicas, caso estejam presentes no minério saprolítico e sejam submetidos à uma atmosfera de $H_2(g)$ (99,9990%), isto é, a linha pontilhada $\log(pH_2O/H_2) = -5$, que representa a pressão de O_2 gerada em uma atmosfera com 99,9990% de H_2 e 0,001% de H_2O , está dentro do campo de estabilidade da espécie metálica, para todos esses óxidos, na faixa de temperatura de interesse neste trabalho. Isso significa que a pressão de O_2 gerada pela atmosfera gasosa é menor que a pressão de O_2 para o óxido no equilíbrio e, por isso, esses óxidos serão reduzidos. Esses diagramas dão fundamentação teórica para as reações de redução propostas para os resultados de TGA mostrados na Figura 5.6.

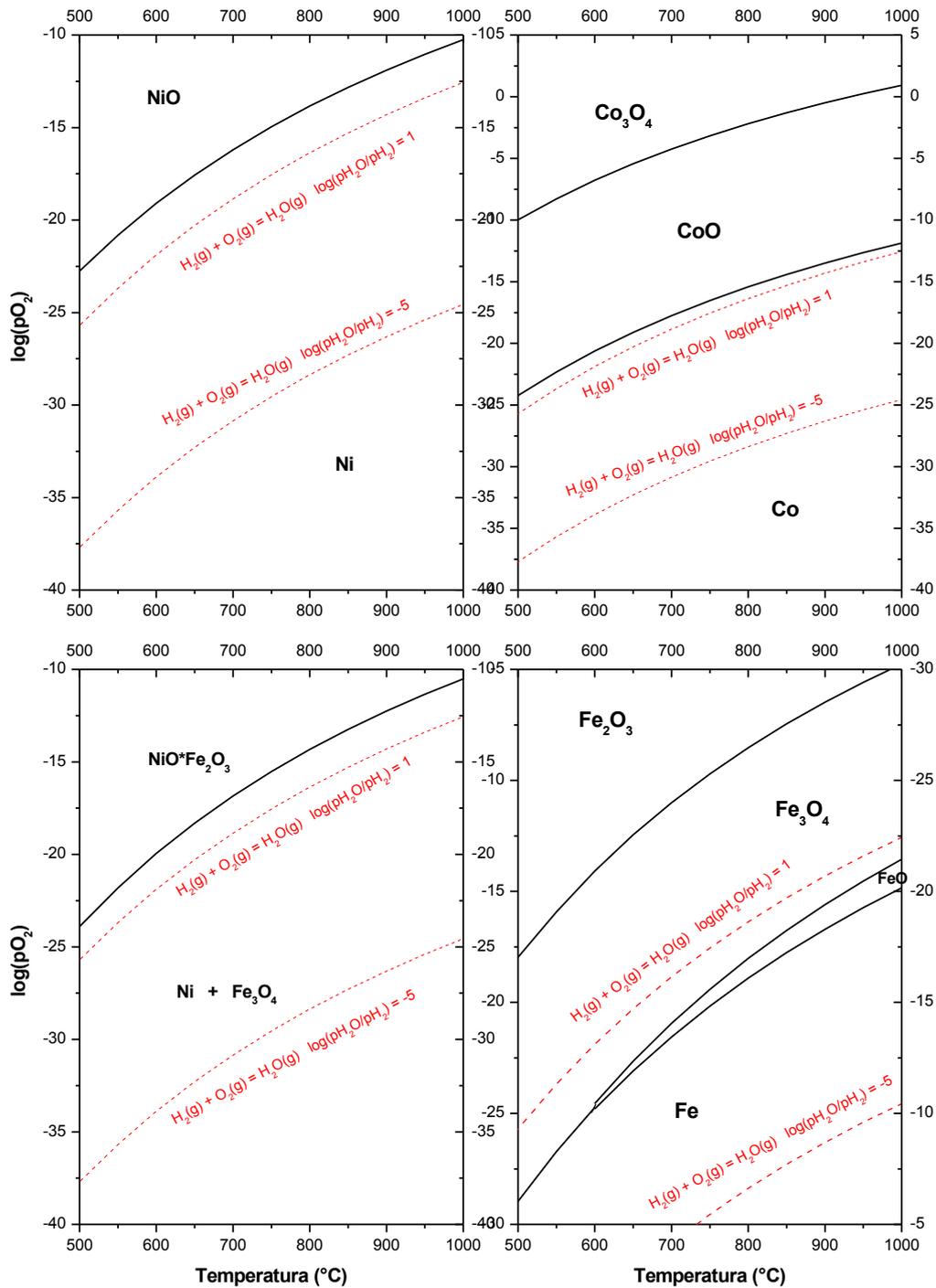


Figura 5.7 Diagramas $\log pO_2$ em função da temperatura para os diferentes óxidos presentes na amostra de minério saprolítico após decomposição térmica.

A Figura 5.8 mostra o resultado de microscopia eletrônica de varredura e o mapeamento por EDS da amostra após ser reduzida à temperatura de 850°C em atmosfera de $H_2(g)$ com ampliação de 200X. Os resultados mostram uma redução

no tamanho das partículas o que acarretou no aumento da área superficial do minério conforme mostram os resultados de porosimetria (Tabela 5.2), as imagens indicam que durante o processo de redução as partículas são fraturadas o que explica a redução no tamanho das mesmas e o aumento na área superficial (*c. f.* Figura 5.3 e Figura 5.9).

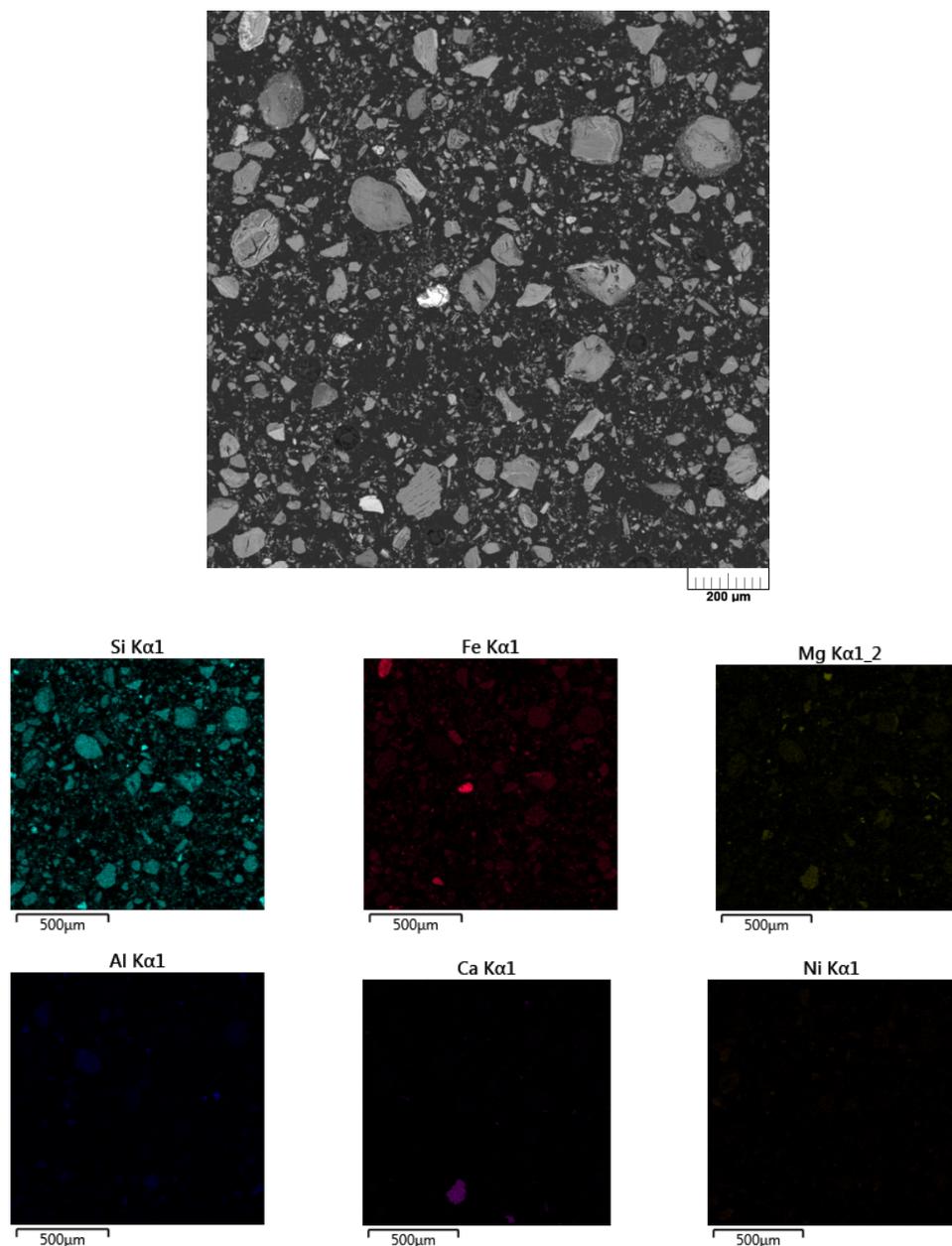


Figura 5.5 Microscopia eletrônica de varredura e mapeamento por EDS para o minério saprolítico após redução à temperatura de 850°C utilizando H₂ como redutor (ampliação de 200X).

O aumento da área específica e do volume dos poros pode ser atribuído à liberação de água estrutural e produtos voláteis durante a decomposição térmica do minério.

Tabela 5.2 Resultados de porosimetria para o minério saprolítico antes e após redução à temperatura de 850°C utilizando hidrogênio gasoso como agente redutor.

Amostra	Densidade (g/cm³)	Superfície Específica BET (m²/g)	Volume total dos poros (cm³/g)
Minério Saprolítico	2,97	8,726	$2,77 \times 10^{-2}$
Minério Reduzido	2,99	19,783	$7,52 \times 10^{-2}$

A Figura 5.9 mostra os resultados de microscopia eletrônica de varredura e o mapeamento por EDS da mesma amostra com ampliação de 500X. Nessa imagem pode-se observar a presença das seguintes fases minerais, (1) talco; (2) Enstatita; (3) Forsterita e (4) ferro metálico. A figura mostra um elevado teor de níquel nas fases enstatita e forsterita o que está de acordo com a literatura específica que relata que o níquel fica aprisionado nessas fases minerais após o tratamento térmico de minerais silicatados em temperaturas superiores a 700°C (Burkin, 1987; Crundwell *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2013). A análise química pontual para a partícula de enstatita é mostrada na Figura 5.10 e a imagem mostra que essas partículas possuem muitas cavidades. O teor médio dos elementos químicos presentes na partícula, mostrado ao lado da figura, corresponde ao valor médio percentual dos teores dos elementos de interesse medidos nos pontos (asteriscos) marcados na própria partícula.

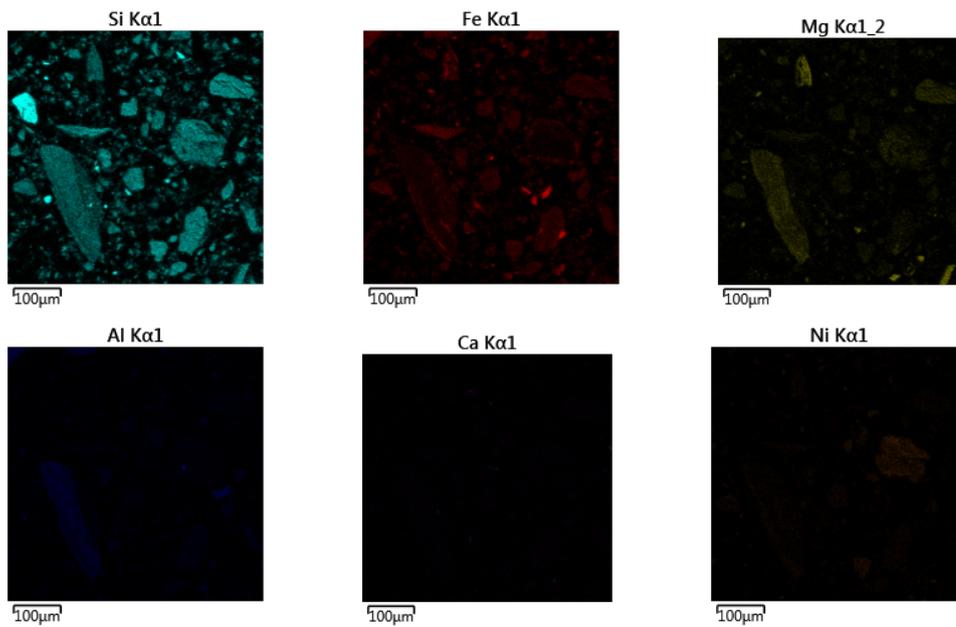
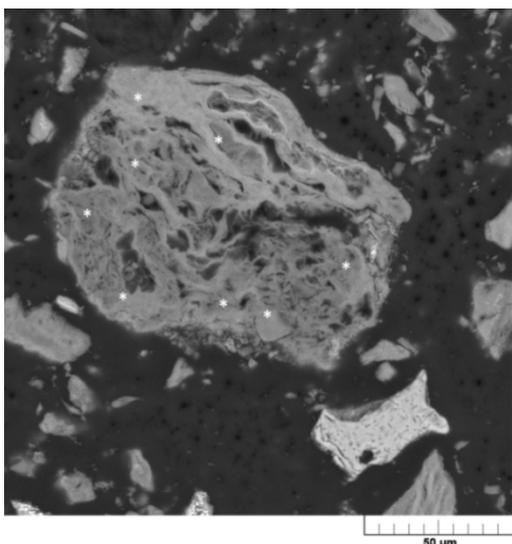


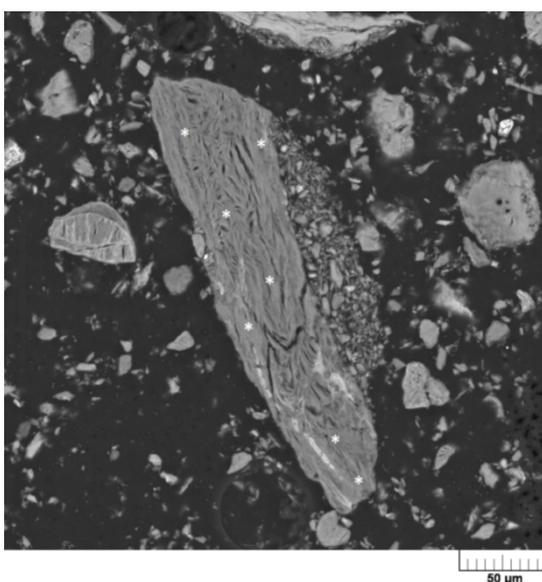
Figura 5.6 Microscopia eletrônica de varredura e mapeamento por EDS para o minério saprolítico após redução à temperatura de 850°C utilizando H_2 como redutor (ampliação de 500X).



Elemento	Teor (%)	Variação
Si	30,6	1,9
Mg	8,4	2,6
Fe	6,3	1,4
Al	1,6	0,2
Ni	16,8	3,1

Figura 5.7 Imagem de MEV e análise pontual para uma partícula de enstatita após redução à temperatura de 850°C utilizando H₂ como redutor (ampliação de 1600X).

A análise química pontual para a partícula de talco é mostrada na Figura 5.11. A imagem mostra que essas partículas são fibrosas e que os teores de níquel nessas fases minerais (cloritas e talco) são muito maiores que os teores no minério e nas partículas de goethita reduzidas (Figura 5.13). Esses resultados são evidências que os teores de níquel nos minerais silicatados são maiores que nos minerais pertencentes à fração oxidada (goethita) e, por isso, caso o níquel presente nessas partículas não seja lixiviado, o rendimento do processo Caron será comprometido.



Elemento	Teor (%)	Variação
Si	25,6	3,1
Mg	11,2	2,6
Fe	10,7	1,4
Al	10,3	1,6
Ni	3,6	1,6

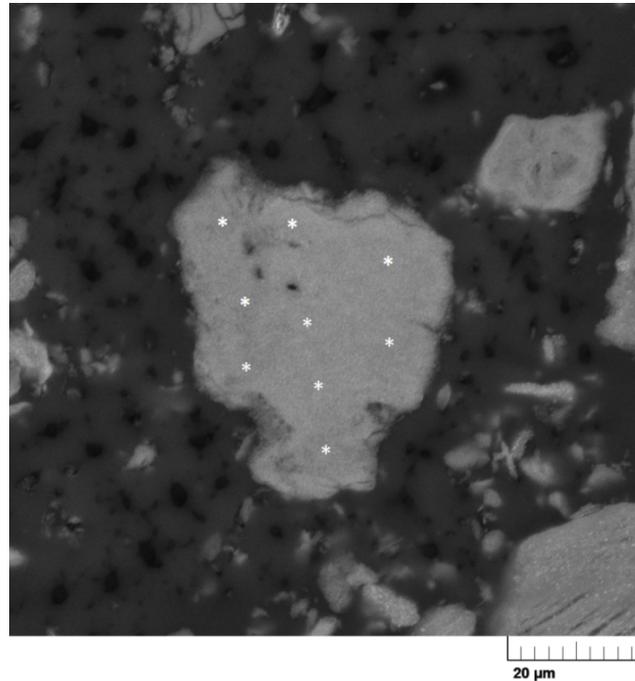
Figura 5.8 Imagem de MEV e análise pontual para uma partícula de talco após redução à temperatura de 850°C utilizando H₂ como redutor (ampliação de 880X).

A Figura 5.12 mostra a imagem ampliada da partícula 3 (forsterita) identificada na Figura 5.9. Como pode ser visto, essa partícula é bastante compacta e também possui alto teor de níquel ($\approx 9\%$). Mais uma vez, caso essa fase mineral não seja lixiviada na etapa de lixiviação amoniacal do processo Caron, o rendimento do processo pode ser comprometido. Destaca-se aqui que diferente das partículas de talco e enstatita, após a redução as partículas de forsterita são densas e compactas o que pode comprometer a dissolução da mesma em uma etapa posterior de lixiviação.

A Figura 5.13 mostra os resultados de análise pontual para as partículas marcadas com o número 4 na Figura 5.9. Essas partículas são o produto da redução da goethita e de acordo com os diagramas da Figura 5.7, espera-se que o produto da reação seja ferro metálico. No entanto, os resultados mostram que as partículas possuem $\text{Fe} < 73\%$. Sendo assim, a hipótese de formação de wustita (FeO) poderia ser levantada uma vez que o teor de ferro nesse mineral é de $77,7\%$. Por outro lado, deve-se verificar que outros elementos que permanecerão como óxidos estão presentes na partícula, são eles: Al, Si, Cr e Mn.

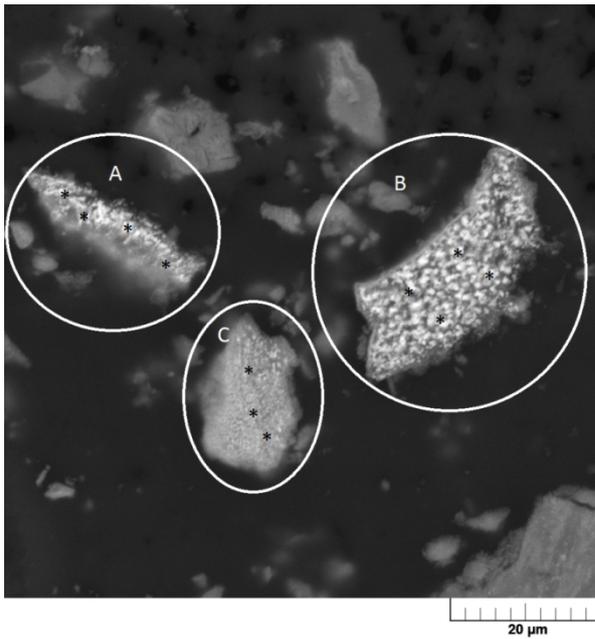
As Figuras 5.14, 5.15 e 5.16 mostram os diagramas $\log(p\text{O}_2)$ em função da temperatura para esses óxidos e, como pode ser visto, a pressão de O_2 gerada pela atmosfera de H_2 está dentro da região de estabilidade para os seguintes óxidos Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , Cr_2O_3 e MnO . Além disso, essas figuras mostram que os principais elementos presentes no minério que poderiam ser reduzidos à forma metálica são o níquel e o ferro. Dessa forma, considerando que as formas minerais para os óxidos não reduzidos são aquelas indicadas nos diagramas e que apenas o ferro e o níquel se encontram na forma metálica, a porcentagem de oxigênio nas partículas A, B e C seriam de $11,44\%$, $7,22\%$ e $14,19\%$, respectivamente. Para essas porcentagens de oxigênio e as porcentagens dos outros elementos presentes nas partículas A, B e C, os resultados mostram que esses elementos representam $96,7\%$, $98,92\%$ e $94,49\%$ dos constituintes das amostras, respectivamente. Se considerarmos o ferro como wustita o fechamento de massa percentual para cada uma das partículas será de $117,5\%$, $121,7\%$ e $112,29\%$ para as partículas A, B e C, respectivamente. Esses resultados mostram que as partículas são partículas de ferro metálico e não de wustita. Destaca-se aqui que todas essas fases minerais identificadas no MEV foram detectadas nos difratogramas de raios X para o

minério reduzido, isto é, o difratograma da amostra reduzida mostra a presença das fases metálicas camacita e tetrataenita (Figura 5.6(B)).



Elemento	Teor (%)	Variação
Si	28,5	0,5
Mg	4,7	0,3
Fe	16,4	0,9
Al	0,6	0,1
Ni	8,9	0,4

Figura 5.9 Imagem de MEV e análise pontual para uma partícula de forsterita após redução à temperatura de 850°C utilizando H₂ como redutor (ampliação de 3500X).



Partícula A		
Elemento	Teor (%)	Variação
Si	8,6	1,8
Mg	1,8	0,3
Fe	72,6	3,2
Al	0,46	0,05
Ni	1,8	0,2

Partícula B		
Elemento	Teor (%)	Variação
Si	3,4	0,4
Mn	6,6	0,3
Fe	79,5	1,1
Al	1,6	0,1
Ni	0,60	0,01

Partícula C		
Elemento	Teor (%)	Variação
Si	6,5	0,7
Cr	2,9	0,6
Fe	62,1	2,7
Al	6,1	1,3
Ni	2,7	0,9

Figura 5.10 Microscopia eletrônica de varredura e análise pontual para partículas de ferro metálico após redução à temperatura de 850°C utilizando H₂ como redutor (ampliação de 3500X).

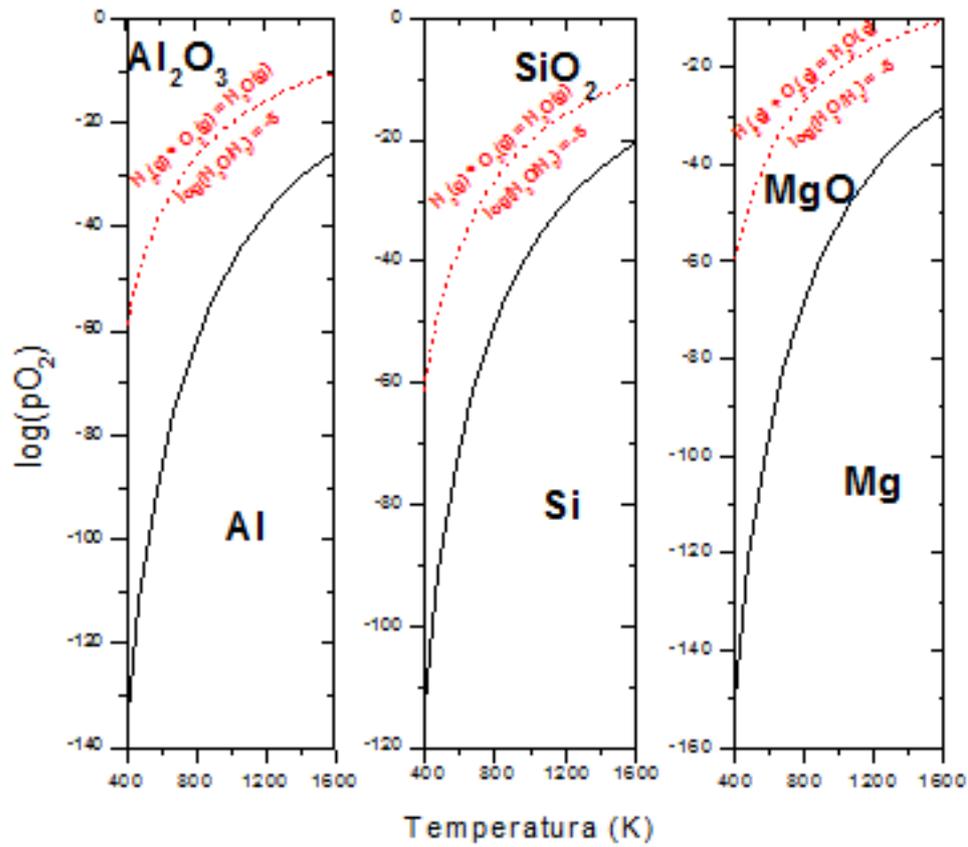


Figura 5.11 Diagrama $\log(pO_2)$ em função da temperatura para os sistemas Al-O-H; Si-O-H e Mg-O-H.

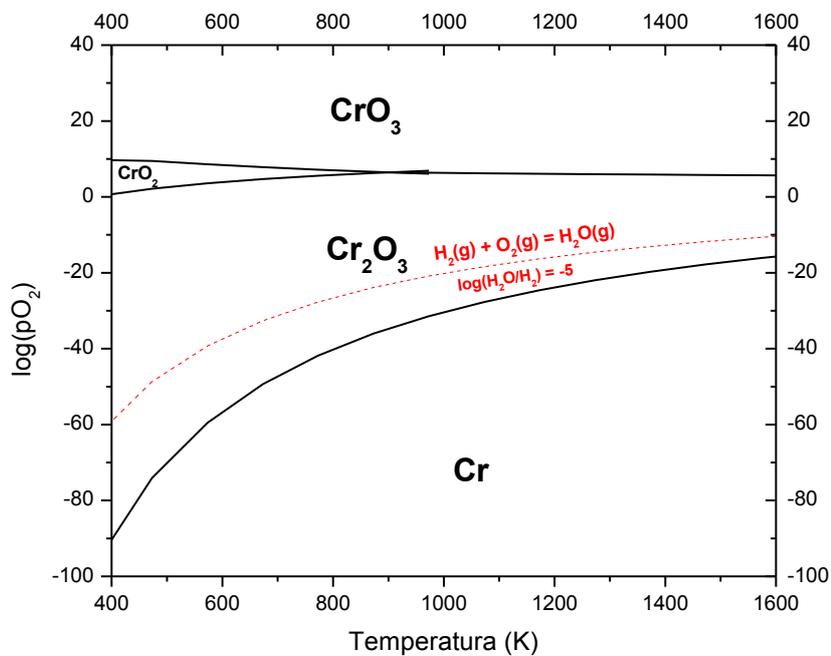


Figura 5.12 Diagrama $\log(pO_2)$ em função da temperatura para o sistema Cr-O-H.

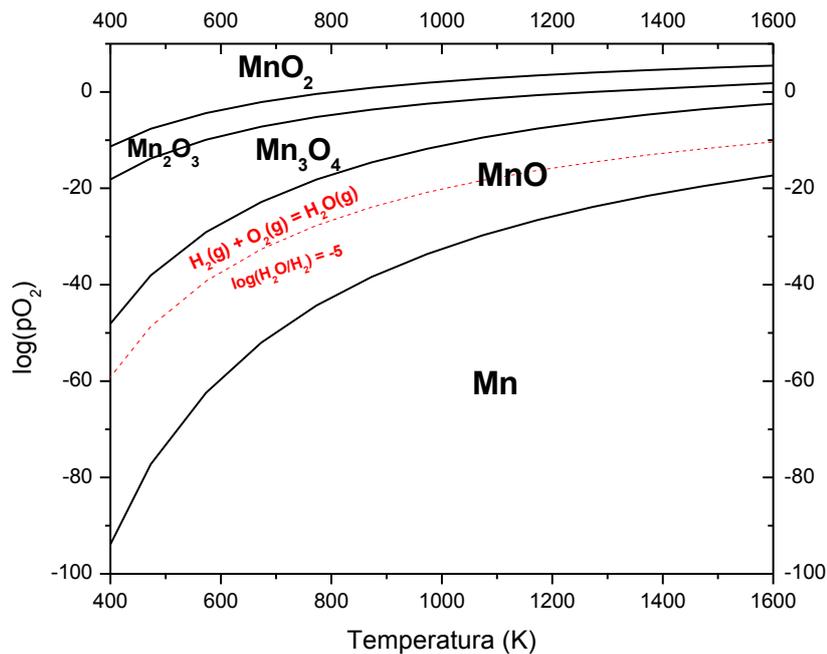


Figura 5.13 Diagrama $\log(pO_2)$ em função da temperatura para o sistema Mn-O-H.

5.2 Lixiviação dos minérios saprolítico e limonítico em diferentes temperaturas

O processo Caron é um processo aplicado ao minério laterítico limonítico, pois a presença de minerais silicatados nesse minério promove a formação de fases minerais refratárias (fosterita e enstatita) que serão responsáveis pelo baixo rendimento da etapa de lixiviação amoniacal. Sendo assim, os valores de extração de níquel para minérios saprolíticos são muito baixos quando comparados com os minérios limoníticos devido à grande quantidade de silicatos presente nessa fração do depósito laterítico. A literatura mostra que a formação de fases refratárias ocorre em temperaturas maiores que $\approx 710^\circ\text{C}$. Sendo assim, amostras de 200g do minério saprolítico e uma amostra de um minério laterítico limonítico com teor de níquel de 0,92% foram submetidas à redução em forno rotativo. Após a etapa de redução as amostras foram lixiviadas em solução amoniacal em reator encamisado. A amostra de minério limonítico foi moída até garantir granulometria 100% $< 75\mu\text{m}$, a mesma utilizada para os testes com o minério saprolítico.

A Figura 5.17 mostra os resultados de extração de níquel para os dois diferentes minérios em diferentes temperaturas. Os resultados mostram que para o minério limonítico, a temperatura ótima de redução foi de 750°C, nessa temperatura foi possível extrair 90,7% do níquel, no entanto para o minério saprolítico os valores de extração foram de 2%, as Figuras 5.18 e 5.19 mostram os difratogramas de raios X para os dois minérios após a redução. Como pode ser visto, nessa temperatura houve formação de forsterita para os dois minérios. No entanto, como a quantidade de minerais silicatados no minério limonítico é menor, a quantidade de níquel aprisionado pela forsterita será menor. Também é possível observar a formação de fases metálicas contendo níquel para os dois minérios, são elas: (i) Camacita (10% Ni : 90% Fe) e (ii) Tetrataenita (50% Ni : 50% Fe) o que mostra que o níquel foi reduzido e, conseqüentemente, para os dois minérios, esse elemento encontra-se na forma exigida para ser lixiviado no processo Caron.

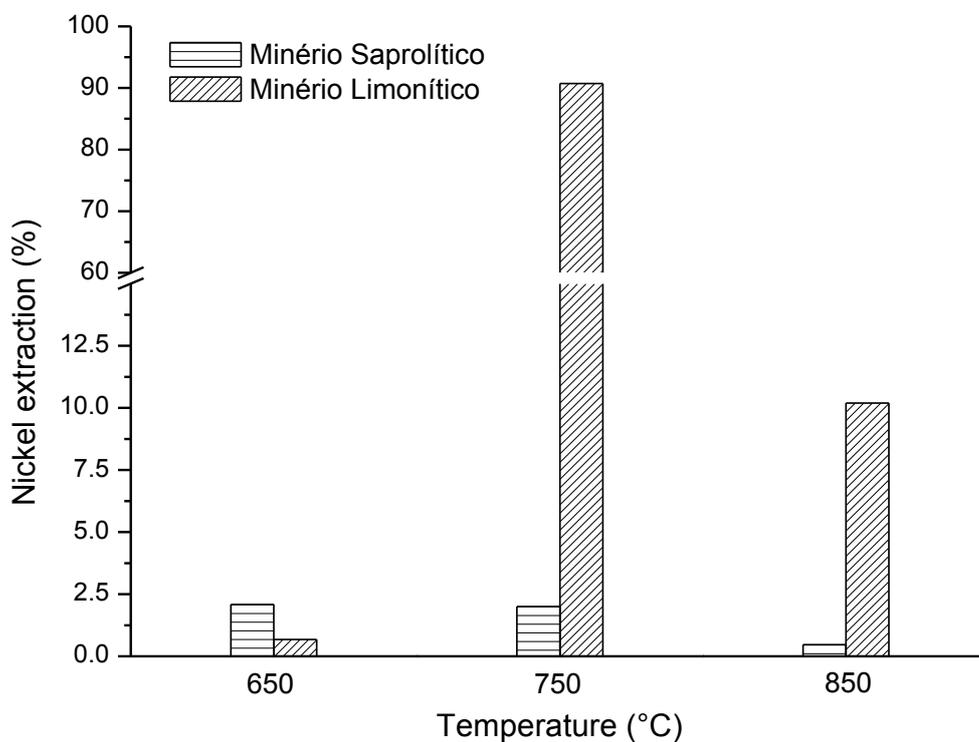


Figura 5.14 Extração de níquel na etapa de lixiviação para os minérios limonítico e saprolítico quando submetidos à redução em diferentes temperaturas.

Para os experimentos em que a temperatura de redução foi de 650°C, os valores de extração foram consideravelmente menores para os dois minérios. Nessa temperatura acredita-se que para o minério saprolítico, os silicatos de alumínio e magnésio, o talco e as cloritas não são completamente decompostos e, por isso, o níquel presente nessas fases minerais não é reduzido. Para o minério limonítico, é possível observar que à temperatura de 650°C a goethita é decomposta mas não é reduzida completamente à ferro metálico, conseqüentemente, parte do níquel presente na goethita ficará preso na rede da magnetita e/ou hematita, produtos intermediários da redução e decomposição da goethita, e não será lixiviado.

Os resultados de DRX (Figuras 5.18 e 5.19) mostram a presença de picos característicos da hematita e magnetita no minério limonítico reduzido à temperatura de 650°C bem como a presença de picos de difração característicos de silicatos de alumínio e magnésio (nimitas) no minério saprolítico, esses resultados são evidências de que nessa temperatura esses minérios não são completamente reduzidos e, por isso, os valores de extração de níquel na etapa de lixiviação amoniacal são baixos. Vale destacar que de acordo com os diagramas da Figura 5.7, a hematita e/ou magnetita formadas após a decomposição térmica da goethita seriam reduzidas à ferro metálico ao utilizar-se de uma atmosfera redutora com 99,9990% de hidrogênio. No entanto, a partir desses resultados não se pode dizer nada quanto à cinética desse processo, isto é, apesar dos dados termodinâmicos informarem que a fase termodinamicamente estável nessas condições é o ferro metálico, os resultados experimentais, difratogramas de raios X, mostram que os produtos da redução são hematita e magnetita. Sendo assim, pode-se concluir que nessas condições experimentais não temos energia suficiente para superar a energia de ativação para a reação e, por isso, os reagentes não são convertidos a produtos, isto é, apesar de ser termodinamicamente favorável a cinética da reação é muito lenta. As curvas de TGA e DTG para a decomposição térmica do minério saprolítico e para a redução com H₂ do produto de decomposição térmica também mostram que nessa temperatura os minerais contendo níquel e ferro não serão completamente reduzidos e os minerais silicatados não serão completamente decompostos (Figura 5.4 e Figura 5.6).

Finalmente, quando a temperatura de redução foi aumentada para 850°C uma maior quantidade de forsterita e enstatita foi formada nos dois minérios o que promoveu a redução nos valores de extração de níquel. Pode-se observar na Figura 5.18 que à temperatura de 850°C, os picos característicos da forsterita estão mais definidos. Além disso, como mostra a curva TGA para o minério saprolítico, na temperatura de 850°C o último evento de perda de massa desse minério ocorre, por isso, acredita-se que toda a fração silicatada do minério limonítico e todo o minério saprolítico foram decompostos dando origem a uma maior quantidade de forsterita e enstatita, conseqüentemente, os resultados de extração na etapa de lixiviação amoniacal foram menores, isto é, 10,2% de extração para o minério limonítico e 0,5% para o minério saprolítico.

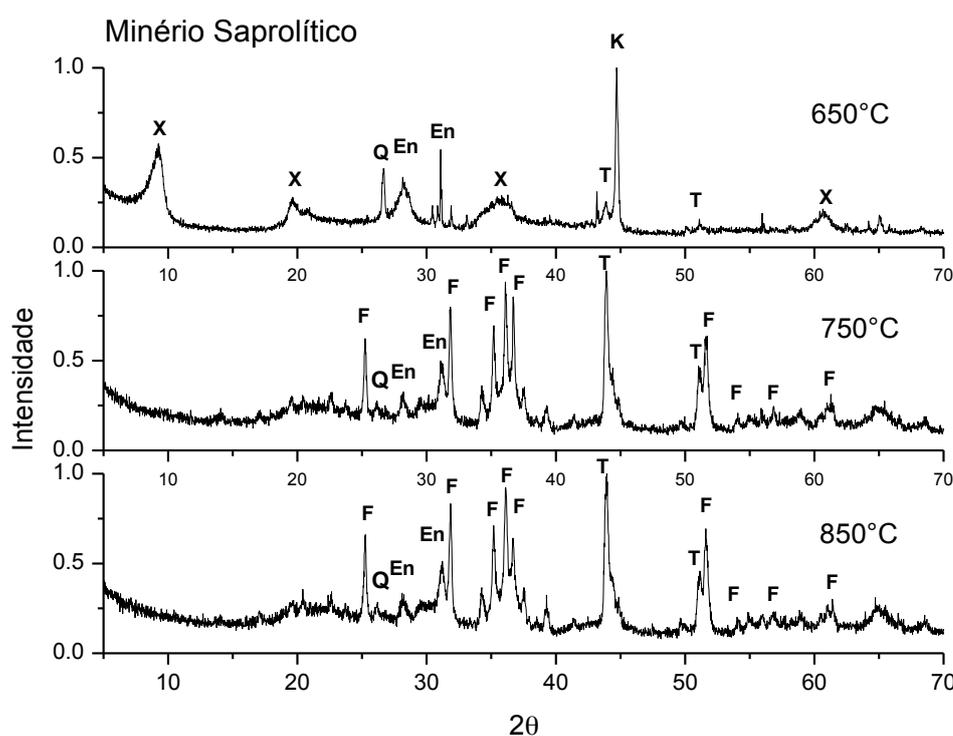


Figura 5.15 DRX para a amostra de minério saprolítico reduzida em diferentes temperaturas (X) Silicato de alumínio - $Al_2Si_4O_{10}$; Haloisita - $Al_2Si_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ (00-009-0451); Piropo - $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$; (Q) Quartzo; (En) Enstatita; (K) Camacita - (10Fe:1Ni); (T) Tetraenaite - (1Fe:1Ni); F = Forsterita.

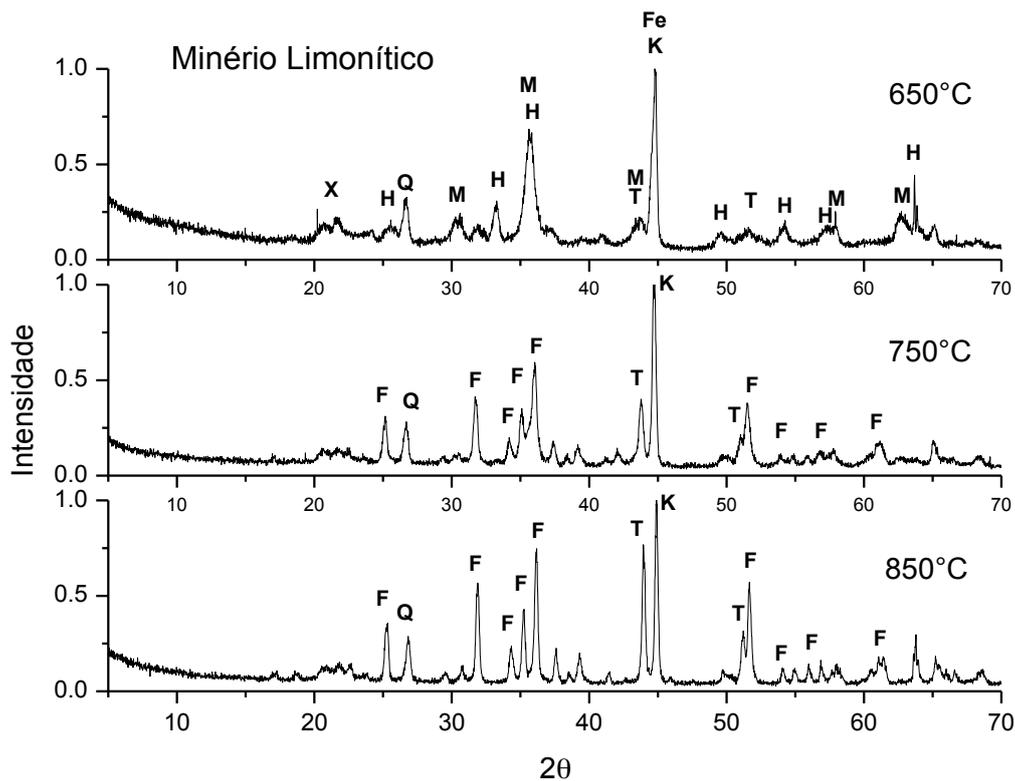


Figura 5.16 DRX para a amostra de minério limonítico reduzida em diferentes temperaturas (X) Silicato de alumínio - $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$; Haloisita - $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Piropo - $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$; (Q) Quartzo - SiO_2 ; (K) Camacita - $\text{Ni,Fe} - (10\text{Fe}:1\text{Ni})$; (T) Tetrataenita - $\text{Ni,Fe} - (1\text{Fe}:1\text{Ni})$; F = Forsterita - $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - (\text{Mg}_{1,791}\text{Fe}_{0,202}\text{Ni}_{0,007})\text{SiO}_4 - (\text{Mg}_{0,985}\text{Fe}_{0,015})_2\text{SiO}_4 - (\text{Mg}_{1,77}\text{Fe}_{0,23})\text{SiO}_4$; (H) Hematita - Fe_2O_3 ; (M) Magnetita - Fe_3O_4 ; (Fe) Ferro Metálico.

5.3

Redução do minério saprolítico na presença de reagentes químicos

Diferentes estudos podem ser encontrados na literatura específica onde se utiliza de diferentes reagentes, i. e., Na_2CO_3 , S_8 , FeS_2 e NaCl durante a etapa de redução de minérios lateríticos visando a evitar a formação de forsterita e assim reduzir a quantidade de níquel aprisionado nessas fases minerais durante o processo de redução. Testes de redução foram feitos em forno rotativo à temperatura de 850°C , com 10% em massa dos seguintes reagentes: Na_2CO_3 ; NaCl e S_8 . As amostras reduzidas foram lixiviadas em erlenmeyers. Os resultados de extração de níquel são mostrados na Figura 5.20.

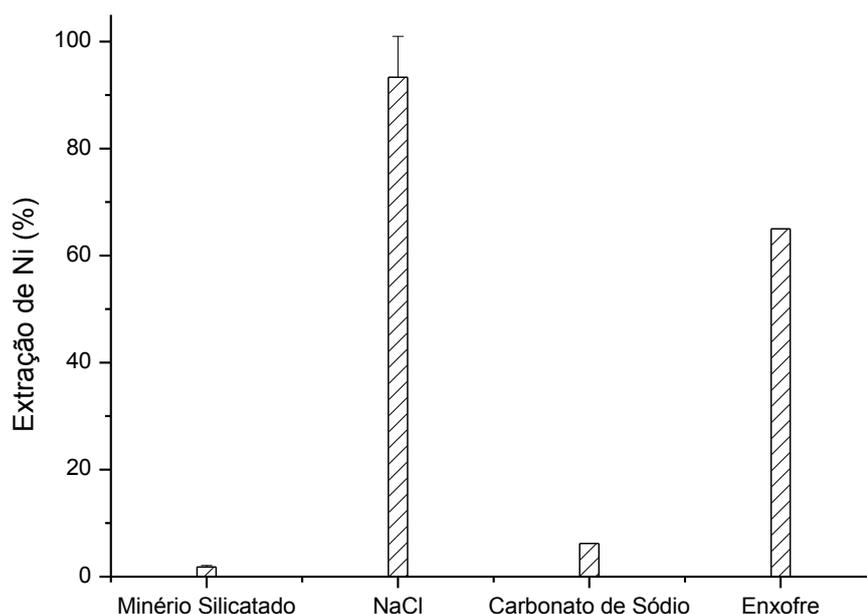


Figura 5.17 Extração de níquel na etapa de lixiviação amoniacal para o minério saprolítico reduzido na presença de 10% de diferentes reagentes químicos à temperatura de 850°C.

Os resultados mostram que todos os reagentes promoveram um aumento na extração de níquel e que entre os diferentes reagentes utilizados os melhores valores de extração foram obtidos para os experimentos onde se utilizou de 10% de NaCl. Outros trabalhos podem ser encontrados na literatura onde os autores relatam uma melhora nos valores de extração de níquel em minérios lateríticos quando esses são reduzidos na presença de cloretos metálicos. Vale destacar que, nesses trabalhos, os valores de extração de níquel são atribuídos aos rendimentos em etapas de concentração magnética, isto é, o rendimento se refere à recuperação da etapa de separação magnética (Liu *et al.*, 2010; Zhu, D. Q. *et al.*, 2012; Rao *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2016; Si-Jia Wang, 2016).

5.4

Redução do minério saprolítico na presença de NaCl

Experimentos de análise termogravimétrica foram feitos para a amostra de minérios saprolítico, após decomposição térmica, com 10% de NaCl. A Figura 5.21 mostra as curvas TGA e DTG obtidas para esse experimento. Os resultados

mostram que a presença de NaCl no meio reacional promove um aumento na perda de massa para o sistema e que acima de 800°C o comportamento da curva termogravimétrica muda consideravelmente quando se compara a mesma com os resultados obtidos para a redução do minério sem a presença de NaCl. A curva de DSC (Figura 5.22) para esses experimentos mostra um evento endotérmico à temperatura de 810°C que se deve à fusão do NaCl. As curvas DTG e DSC mostram que a principal alteração nas curvas termogravimétricas ocorre após a fusão desse reagente.

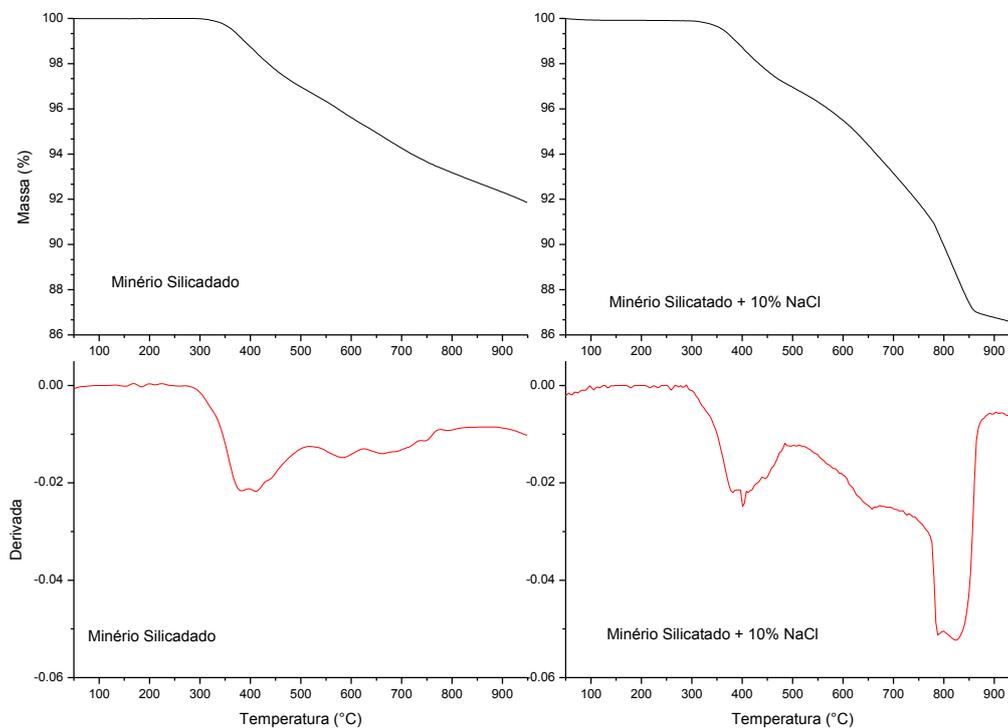


Figura 5.18 Influência da presença de NaCl nas curvas TGA e DTG para a redução do minério saprolítico após decomposição térmica.

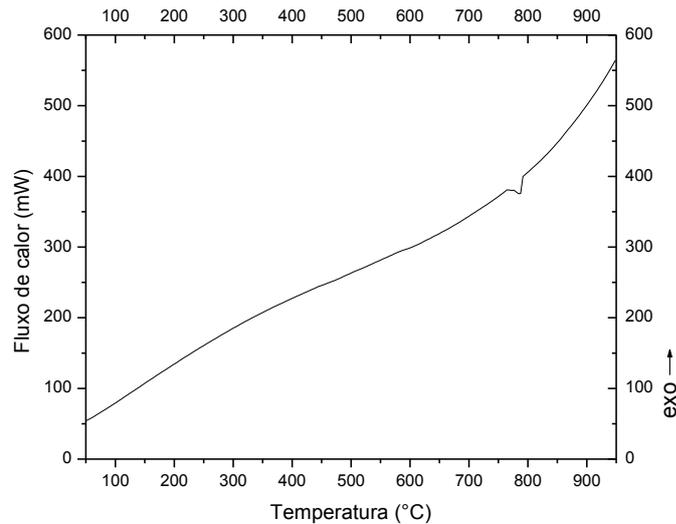
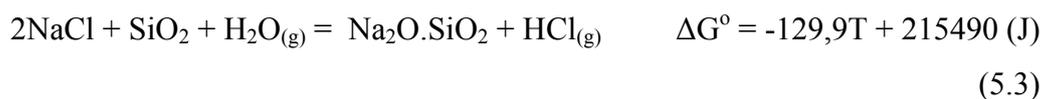


Figura 5.19 Curva de DSC para a amostra reduzida na presença de 10% de NaCl.

Como já foi discutido anteriormente, a perda de massa esperada para a redução de todo o ferro e níquel presentes no minério é de 7,1%, considerando a redução da hematita, e de 0,89%, considerando que todo o níquel presente na amostra se encontra na forma de NiO. A curva TGA mostra uma perda de massa de 13,5% após a adição de NaCl, essa perda de massa não pode ser justificada pela redução do minério, uma vez que, os óxidos presentes no minério que podem ser reduzidos nas condições experimentais são os óxidos de ferro, níquel e cobalto. Sendo assim, a perda de massa mostrada nesse experimento foi atribuída à (i) volatilização do NaCl e (ii) volatilização de cloretos metálicos como será explicado nos próximos parágrafos.

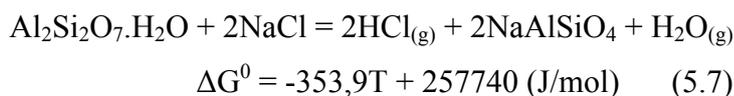
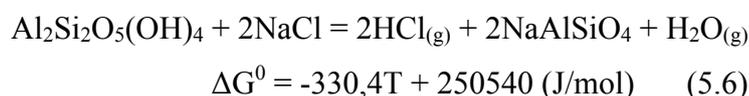
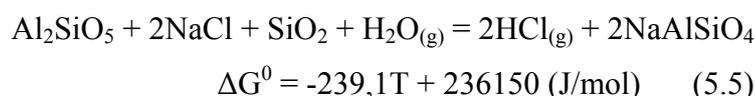
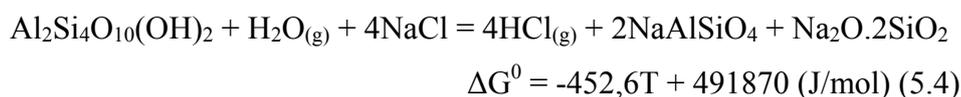
De acordo com as etapas do processo proposto para a redução de minérios lateríticos na presença de NaCl, a formação de HCl se dá através da seguinte equação química (Okamoto *et al.*, 1970a; b; Li *et al.*, 2016; Si-Jia Wang, 2016):



Vale destacar que segundo a reação acima, o cloreto de sódio adicionado ao sistema reage com a sílica presente no minério e forma ácido clorídrico. No entanto, os valores de ΔG° mostram que essa reação só será espontânea em

temperaturas maiores que 1385°C. Sendo assim, essa etapa reacional não pode ser utilizada para explicar a formação de HCl para os experimentos realizados neste trabalho uma vez que os mesmos foram feitos à temperatura de 850°C.

Acredita-se que as seguintes reações são responsáveis pela formação de HCl durante o processo:



As equações 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7 mostram que as temperaturas mínimas para a geração de HCl a partir da reação entre os diferentes silicatos de alumínio e o cloreto de sódio são de 811,85°C, 799,85°C, 484,85 e 454,85°C, respectivamente. A Figura 5.23 mostra o diagrama de Ellingham para as reações acima e os valores de temperatura a partir das quais as reações tornam-se favoráveis considerando o sistema a partir do estado padrão.

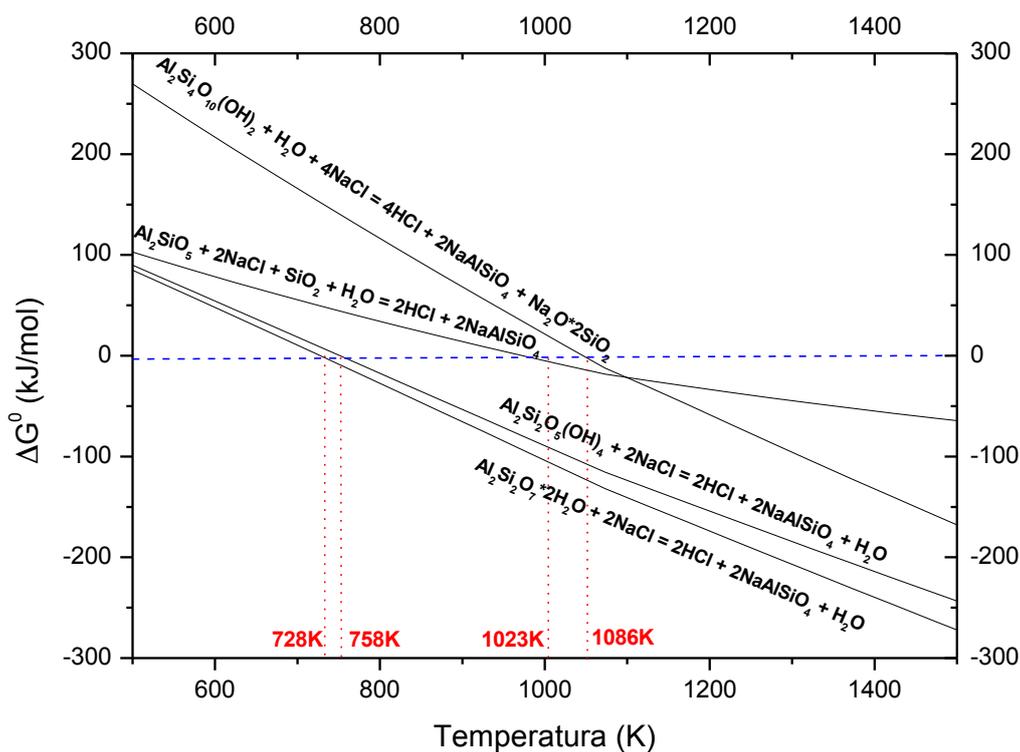
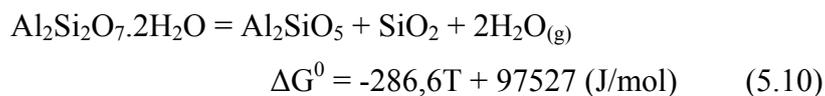
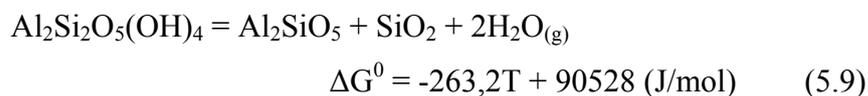
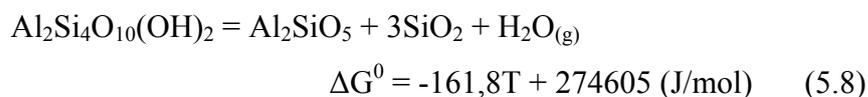


Figura 5.20 Diagrama de Ellingham para as reações de formação de HCl a partir das reações entre os alumino silicatos e o cloreto de sódio.

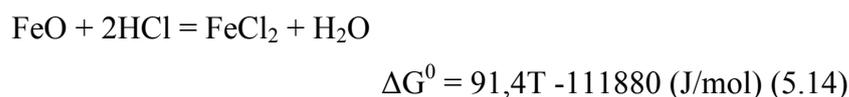
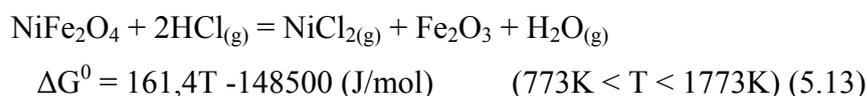
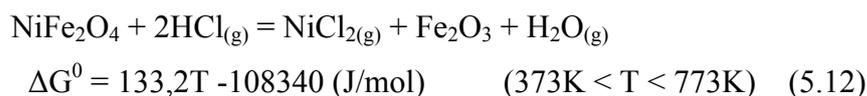
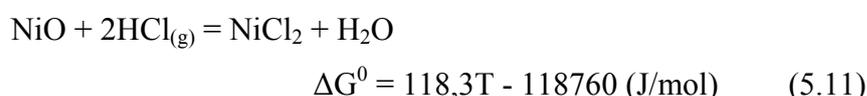
Sendo assim, as etapas propostas para a formação de HCl a partir da reação entre o cloreto de sódio e os silicatos de alumínio existentes no minério saprolítico podem ser descritas através das seguintes equações químicas:



As equações 5.8, 5.9 e 5.10 representam as reações de decomposição térmica dos silicatos de alumínio que ocorrem em temperaturas superiores a

270°C como mostram os resultados de TGA e DRX. Vale destacar que de acordo com os dados termodinâmicos a desidratação desses minerais é termodinamicamente favorável em baixas temperaturas ($T < 200^\circ\text{C}$) e a não decomposição térmica dos mesmos em baixas temperaturas pode ser atribuída aos fatores cinéticos. Após a decomposição térmica desses minerais, o cloreto de sódio reage com a andaluzita (Al_2SiO_5) e a formação de HCl se dá através da reação 5.5. De acordo com essa reação, a temperatura termodinâmica mínima para que a reação ocorra é de $\approx 750^\circ\text{C}$, por outro lado, as curvas TGA e DTG da Figura 5.21 mostram que para que a reação ocorra torna-se necessária a fusão do cloreto de sódio o que mostra que à temperatura de 750°C tem-se um impedimento cinético da reação. Os resultados mostram que acima de 780°C o cloreto de sódio adicionado ao sistema começa a fundir melhorando assim o contato entre os reagentes e favorecendo a cinética da reação.

Após a formação de ácido clorídrico, as etapas reacionais propostas pela literatura específica seguem o caminho proposto pelas equações 3.35 e 3.36, isto é, o ácido clorídrico formado promove a cloração dos óxidos metálicos presentes no minério (Okamoto *et al.*, 1970a; b; Li *et al.*, 2016; Si-Jia Wang, 2016):



Ainda segundo as etapas propostas pela literatura, os cloretos de ferro e de níquel formados são volatilizados e migram para a superfície da partícula e/ou para os poros presentes nas partículas. A Figura 5.24 mostra que na temperatura

de processo (850°C) a pressão de vapor do cloreto de níquel é maior que 0,5atm, a figura mostra que os cloretos de ferro formados também serão volatilizados.

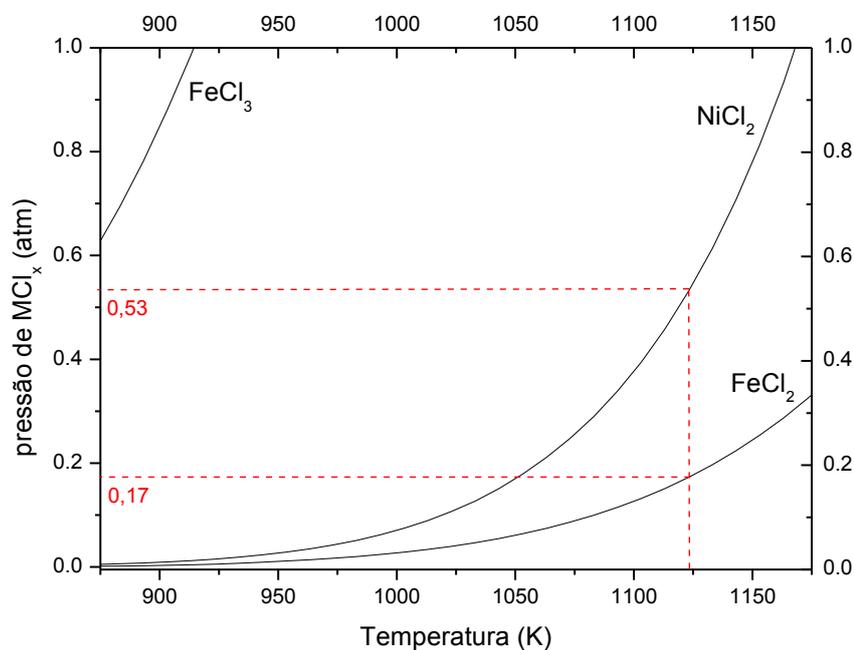


Figura 5.21 Pressão de vapor para os cloretos de ferro e o cloreto de níquel como função da temperatura.

Vale destacar que nos estudos onde se utilizou das etapas de cloração dos óxidos metálicos descrita acima, a temperatura utilizada no sistema foi sempre superior a 1000°C e, além disso, o óxido de ferro considerado como reagente na cloração foi o FeO (Okamoto *et al.*, 1970a; b; Li *et al.*, 2016; Si-Jia Wang, 2016). No entanto, para os experimentos realizados neste trabalho, a temperatura utilizada foi de 850°C e, nessa temperatura, sem a presença de um gás redutor, os óxidos de ferro presentes no minério saprolítico são a hematita e a magnetita (Figura 5.6(B)). A cloração desses óxidos de ferro não é termodinamicamente favorável à temperatura de 850°C.

As Figuras 5.25 e 5.26 mostram as curvas de TGA/DTG para a redução do minério saprolítico, após decomposição térmica à 950°C, na presença de 10% de NaCl e para o tratamento térmico do minério saprolítico na presença de 10% de NaCl.

A curva TGA da Figura 5.25 mostra a presença de três eventos térmicos associados à redução do minério saprolítico na presença de NaCl, esses eventos foram denominados de A', B' e C' na curva DTG. O evento C' está presente nas duas curvas enquanto que os eventos A' e B' estão presentes apenas na curva onde se utilizou de H₂ como fase gasosa. Sendo assim, atribuiu-se esses eventos à redução dos óxidos de ferro e de níquel presentes no minério (*c. f.* Figura 5.5). Os valores de perda de massa associados à esses dois eventos estão de acordo com os valores esperados, para a perda de massa teórica, para a reação de redução desses elementos.

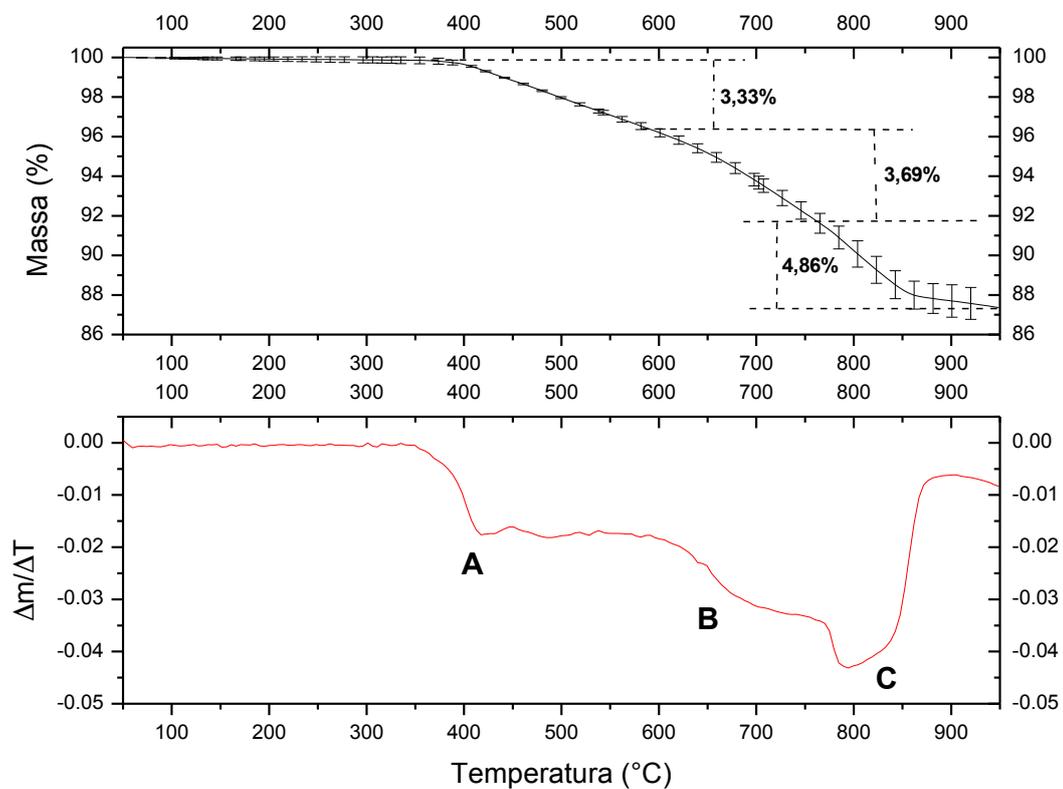


Figura 5.22 Curva TGA/DTG para o minérios saprolítico reduzido em atmosfera de H₂ na presença de 10% de NaCl.

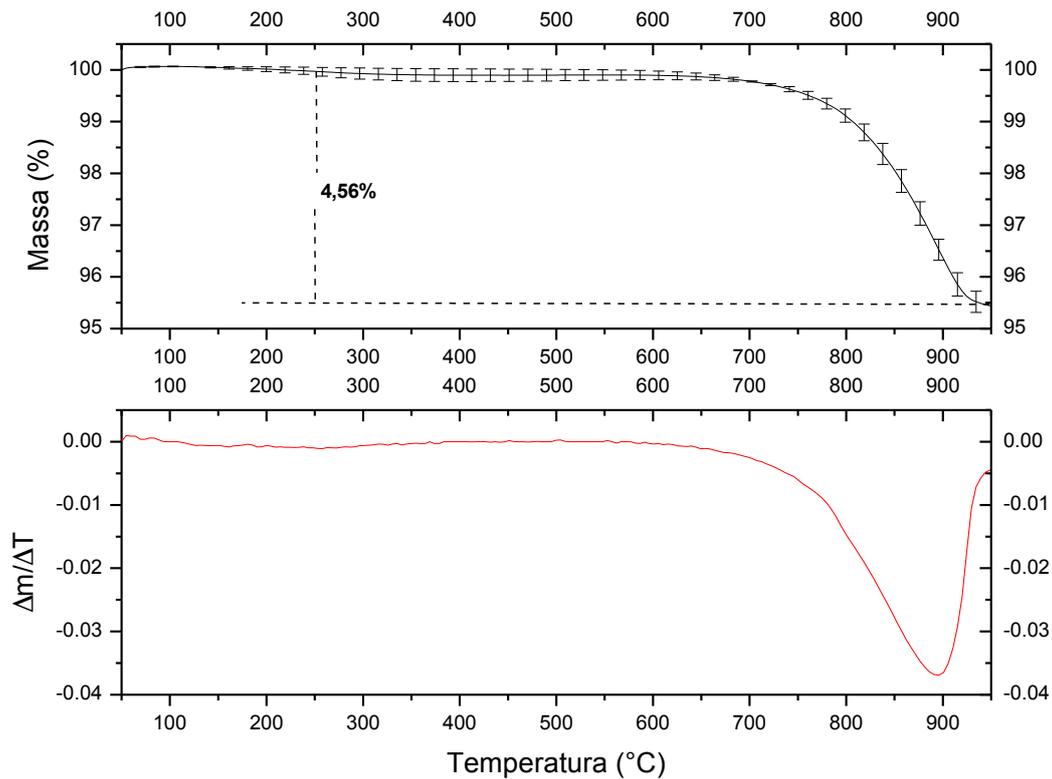


Figura 5.23 Curva TGA/DTG para o tratamento térmico com atmosfera de N_2 e 10% de NaCl da amostra de minério saprolítico após decomposição térmica.

A Figura 5.27 mostra a curva TGA e DTG para uma amostra de cloreto de sódio (NaCl) em atmosfera de N_2 . A figura mostra que o evento C' presente nas curvas de TGA mostradas nas Figuras 5.25 e 5.26 também está presentes na Figura 5.27. Sendo assim, acredita-se que esse evento está associado à decomposição térmica e/ou evaporação do cloreto de sódio, vários autores relatam que esse sal quando fundido possui uma alta pressão de vapor. A Figura 5.27 mostra que a perda de massa associada à decomposição e evaporação do cloreto de sódio corresponde a 8%. Uma vez que as curvas de TGA mostradas nas Figuras 5.25 e 5.26 foram feitas utilizando uma mistura com 10% em massa de NaCl, a perda de massa esperada caso o mesmo não esteja reagindo com o minério saprolítico será de 0,8%. As duas curvas mostram que os valores de perda de massa medidos foram superiores ao valor teórico esperado para a simples decomposição e evaporação do NaCl.

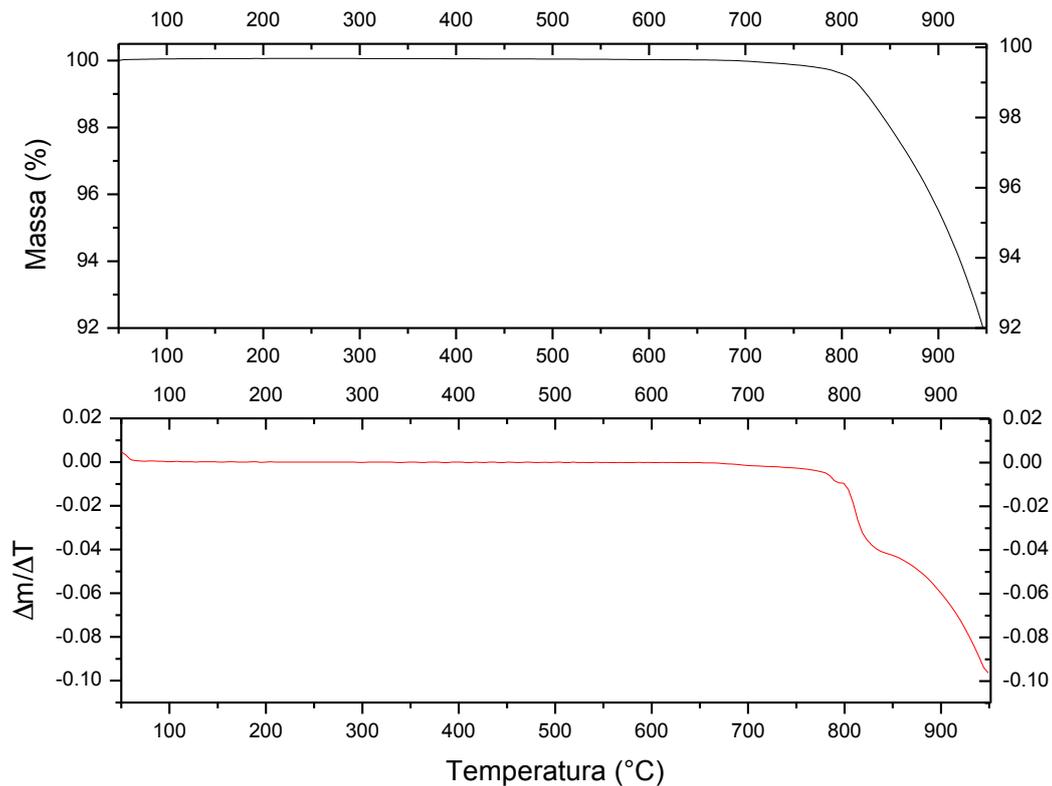


Figura 5.24 Curva TGA/DTG para uma amostra de NaCl em atmosfera de N₂.

Considerando que todo o HCl gerado no sistema é obtido através da equação 5.5. Para uma pressão total de 1atm e considerando a reação 5.5 em equilíbrio à temperatura de 850°C, tem-se:

$$\Delta G^0 = -32605 = -2,303 \times R \times 1123,15 \log\left(\frac{p_{HCl}^2}{p_{H_2O}}\right)$$

$$\log\left(\frac{p_{HCl}^2}{p_{H_2O}}\right) = 1,52$$

Considerando $p_{HCl} + p_{H_2O} = 1$, tem-se: $p_{H_2O} = 0,028$ atm e $p_{HCl} = 0,972$ atm.

A Figura 5.28 mostra o diagrama de Ellingham para as reações de cloração da hematita, da magnetita e do óxido de níquel na condição padrão e em uma atmosfera com $p_{H_2O} = 0,028$ atm e $p_{HCl} = 0,972$ atm. Os resultados mostram que apenas o óxido de níquel será clorado caso as pressões dos reagentes gasosos,

H_2O e HCl , no leito reacional sejam de 0,028atm e 0,972atm, respectivamente. A Figura 5.29 mostra os valores para $\log(p\text{HCl}/p\text{H}_2\text{O})$ em função da temperatura para as reações de cloração da hematita, da magnetita e do óxido de níquel. A linha pontilhada em vermelho mostra os valores de $\log(p\text{HCl}/p\text{H}_2\text{O})$ no leito do forno caso a reação 5.5 esteja em equilíbrio. Como pode ser visto, apenas o óxido de níquel será clorado à temperatura de 850°C.

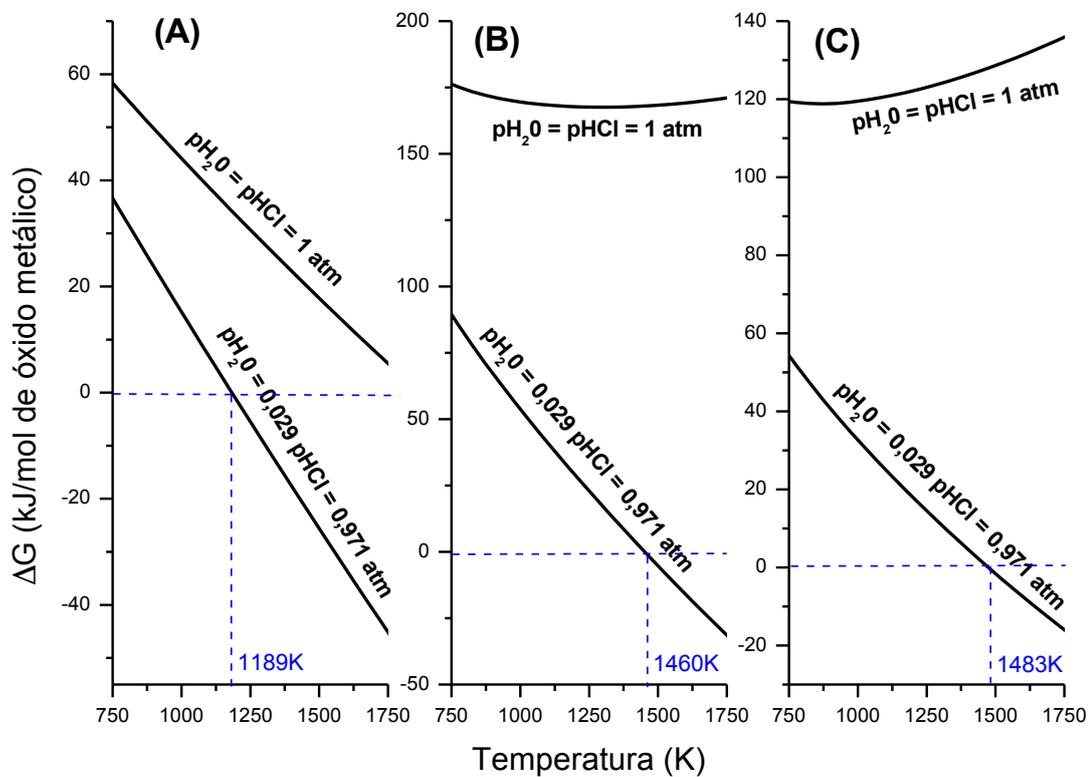
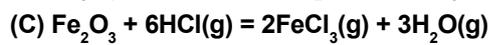
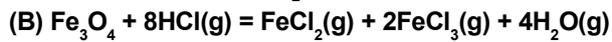
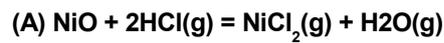


Figura 5.25 Diagrama de Ellingham para as reações de cloração (A) do óxido de níquel, (B) da hematita e (C) da magnetita.

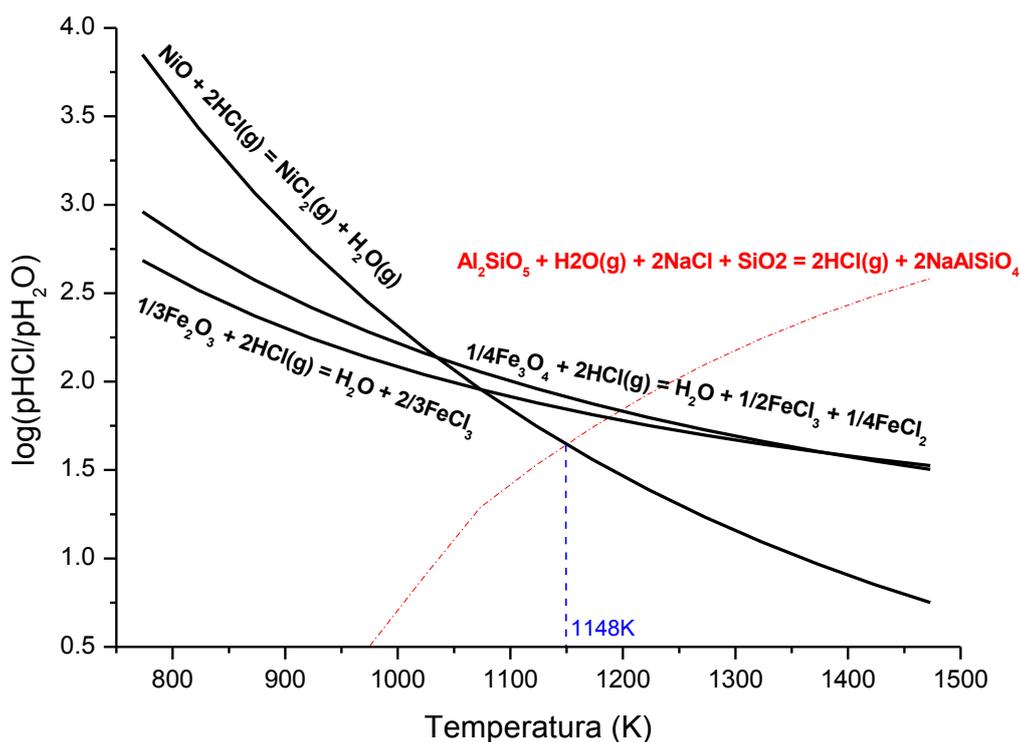
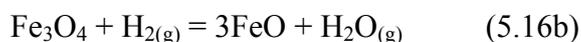
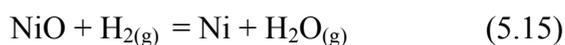


Figura 5.26 Diagrama $\log(p_{\text{HCl}}/p_{\text{H}_2\text{O}})$ em função da temperatura.

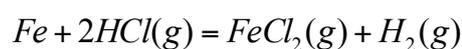
Os resultados mostrados na Figura 5.26 estão de acordo com os dados termodinâmicos da Figura 5.29, isto é, sem a presença de um agente redutor a perda de massa encontrada para o minério saprolítico na presença de 10% de NaCl foi de 4,56%. Os resultados indicam que a perda de massa pode ser atribuída à decomposição e vaporização do NaCl ($\approx 0,8\%$) e cloração do óxido de níquel presente no minério ($\approx 3,56\%$). O valor total de perda de massa teórico esperado é de 4,36% valor bem próximo ao valor experimental (4,56%).

Quando um gás redutor foi adicionado ao sistema os óxidos de níquel e ferro foram reduzidos (Figura 5.25 - eventos A' e B') levando à um aumento na perda de massa. Os resultados mostram que o sistema perdeu 15,45% de massa quando foi submetido à uma atmosfera redutora. É importante destacar que quando se utiliza de uma atmosfera redutora, os óxidos metálicos são reduzidos e, conseqüentemente, as espécies metálicas serão cloradas e não os óxidos metálicos. Sendo assim, as seguintes equações químicas são propostas como etapas para o processo de cloração para este trabalho:



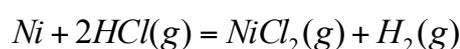
Os resultados de TGA, DRX (Figura 5.5) e os diagramas mostrados na Figura 5.7 são evidências de que as reações acima ocorrerão durante o processo de redução e cloração.

Após a redução dos óxidos metálicos, o HCl gerado através da reação 5.5 promove a cloração das fases metálicas formadas, essas reações são representadas pelas seguintes equações químicas:



$$\Delta G_{1123K} = \Delta G^0 + 2,303RT \log\left(\frac{pH_2}{pHCl^2}\right) \quad (5.17)$$

$$\Delta G_{1123K} = 8892 + 21505,1 \log\left(\frac{pH_2}{pHCl^2}\right)$$



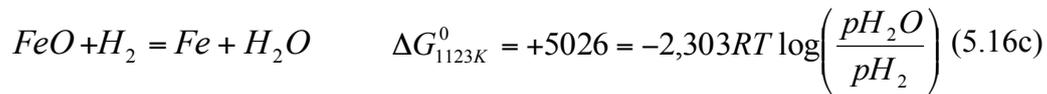
$$\Delta G_{1123K} = \Delta G^0 + 2,303RT \log\left(\frac{pH_2}{pHCl^2}\right) \quad (5.18)$$

$$\Delta G_{1123K} = 64637 + 21505,1 \log\left(\frac{pH_2}{pHCl^2}\right)$$

Considerando que no leito reacional a $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,028$ e que a p_{H_2} é determinada pelo equilíbrio da reação de redução do óxido metálico pelo

hidrogênio, pode-se calcular os valores de energia livre para as reações de cloração dos metais através das seguintes equações:

i) Para o ferro metálico,

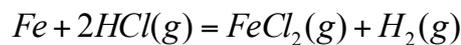


Para o valor de p_{H_2O} no leito do forno imposto pelo equilíbrio 5.5, tem-se:

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 0,58$$

$$p_{H_2} = \frac{0,028}{0,58} = 0,047 atm$$

Para essa pressão de hidrogênio, tem-se:

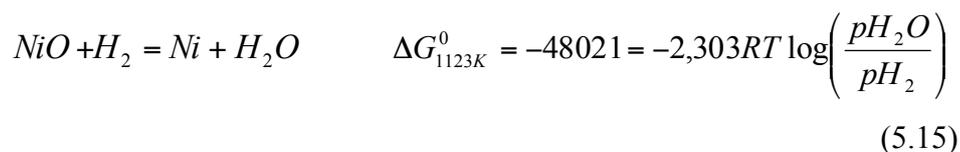


$$\Delta G_{1123K} = 8892 + 2,303RT \log\left(\frac{0,047}{0,972^2}\right)$$

$$\Delta G_{1123K} = 8892 - 28026,2 \quad (5.17)$$

$$\Delta G_{1123K} = -19134,2 J / mol$$

ii) Para o níquel metálico,

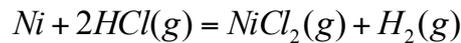


Para o valor de p_{H_2O} no leito do forno imposto pelo equilíbrio 5.5, tem-se:

$$\frac{pH_2O}{pH_2} = 171$$

$$pH_2 = \frac{0,028}{171} = 1,64 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

Para essa pressão de hidrogênio, tem-se:



$$\Delta G_{1123K} = 64637 + 2,303RT \log\left(\frac{1,64 \times 10^{-4}}{0,972^2}\right)$$

$$\Delta G_{1123K} = 64637 - 80869,7$$

$$\Delta G_{1123K} = -16232,7 J / mol$$

(5.18)

Os resultados acima mostram que a formação dos cloretos de níquel e de ferro é termodinamicamente favorável nas condições impostas pelo leito de minério saprolítico e NaCl. Dessa forma, durante o processo de redução e cloração do minério saprolítico o leito do sistema passa de um estado redutor $pO_2 \approx 10^{-27}$ (fase gasosa com $\log(pH_2O/pH_2) = -5$) para um estado com altas pressões de HCl. A mudança nas condições do leito de minério dentro do forno de redução é mostrada na Figura 5.30 nos diagramas $\log(pH_2)$ em função de $\log(pHCl)$ pela linha pontilhada azul saindo do ponto A até o ponto B.

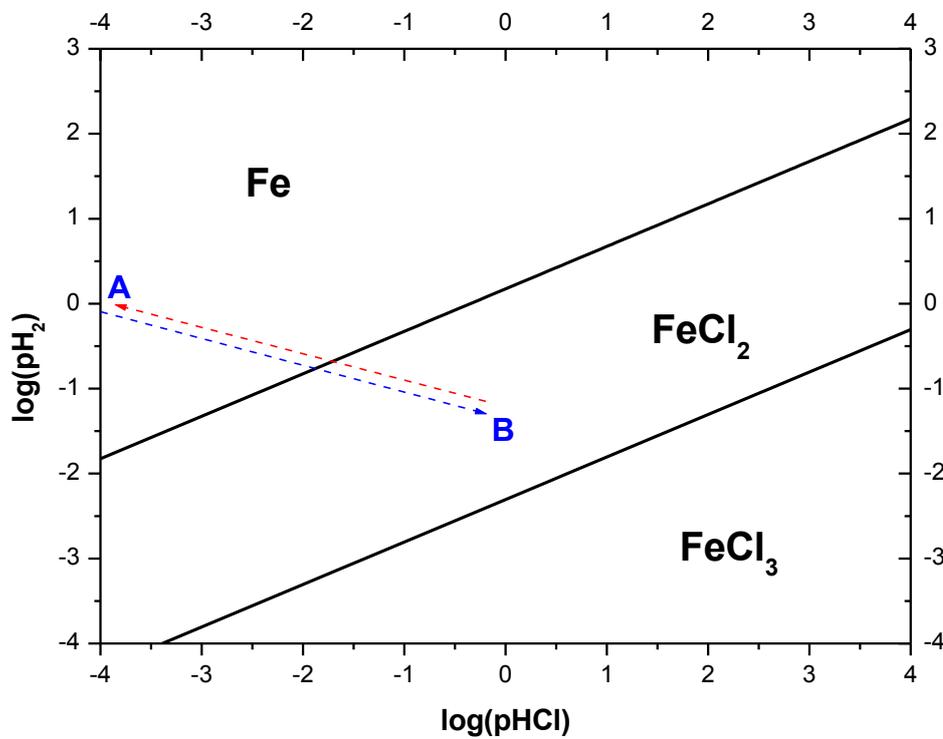
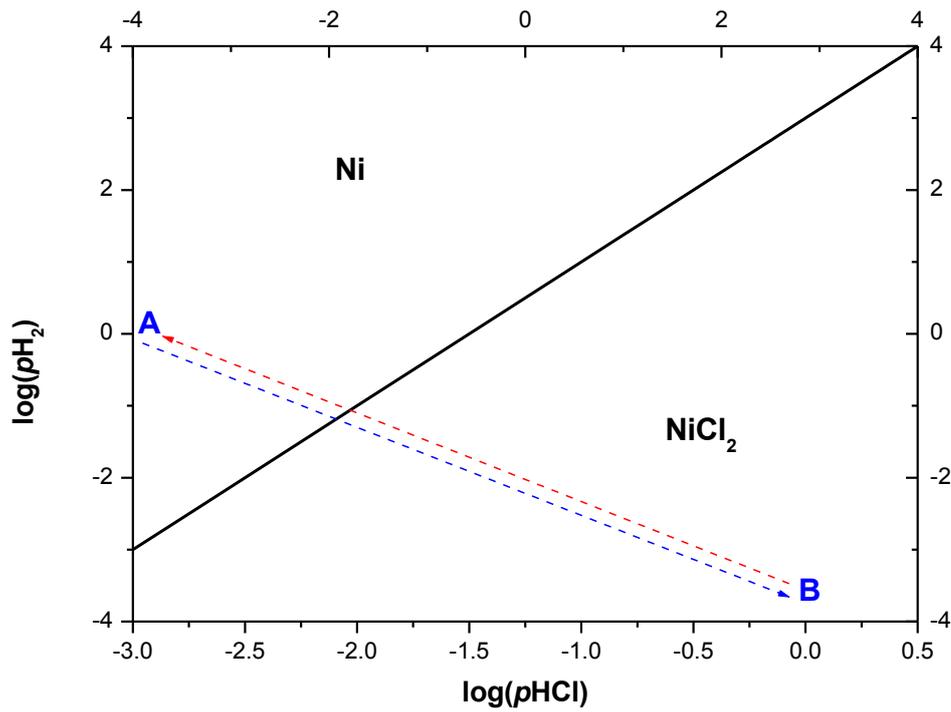
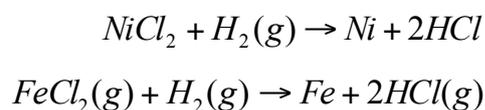
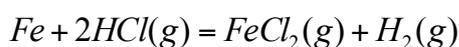


Figura 5. 27 Diagrama log($p\text{H}_2$) em função de log($p\text{HCl}$) para os sistemas Fe-Cl-H e Ni-Cl-H à temperatura de 850°C. As letras A e B no diagrama representam a condição imposta pela atmosfera reductora do forno (A) e o leito gerando HCl (B).

Os cloretos metálicos formados através das reações 5.17 e 5.18 migram para a superfície das partículas e, uma vez que a atmosfera gasosa em contato com o leito é muito redutora, os cloretos são reduzidos de acordo com as seguintes equações:



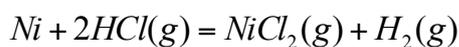
A mudança nas condições imposta aos cloretos metálicos ao entrarem em contato com a fase gasosa redutora sobre o leito é mostrada na Figura 5.30 pelas linhas pontilhadas vermelhas saindo do ponto B e indo até o ponto A. Essas etapas reacionais explicam a cloração dos óxidos de ferro presentes no minério e, conseqüentemente, a diferença de massa observada entre as curvas TGA das Figuras 5.25 e 5.26. Na condição redutora da fase gasosa os cálculos para a energia livre para as reações 5.17 e 5.18 serão:



$$\Delta G_{1123K} = 8892 + 2,303RT \log \left(\frac{0,999990}{(1,0 \times 10^{-5})^2} \right)$$

$$\Delta G_{1123K} = 8892 + 107525,5 \quad (5.19)$$

$$\Delta G_{1123K} = +116417,5J / mol$$



$$\Delta G_{1123K} = 64637 + 2,303RT \log \left(\frac{0,999990}{(1,0 \times 10^{-5})^2} \right)$$

$$\Delta G_{1123K} = 64637 + 107525,5 \quad (5.20)$$

$$\Delta G_{1123K} = +172162,5J / mol$$

As equações 5.19 e 5.20 mostram que a formação de cloretos metálicos não será termodinamicamente favorável na atmosfera gasosa do forno.

A Figura 5.31 mostra os difratogramas de raios X para o minério saprolítico reduzido em forno rotativo à temperatura de 850°C com 5% NaCl e sem a presença de NaCl. Os resultados mostram que os picos de difração característicos dos minerais forsterita não estão presentes no difratograma da amostra após redução na presença de NaCl. O desaparecimento dos picos de difração característicos da forsterita se deve à redução e cloração do ferro presente na rede desse mineral, isto é, com a remoção do ferro da rede dos minerais silicatados através da cloração e redução desse elemento, o silicato de magnésio cristalizado passa a ser a enstatita (MgSiO_3).

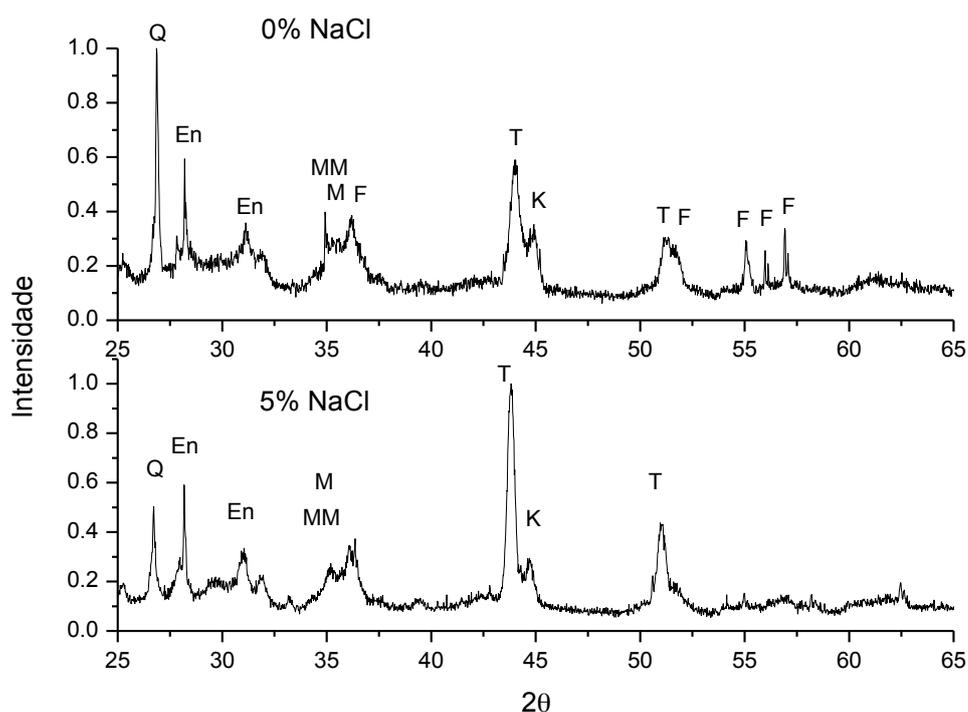


Figura 5.28 DRX para a amostra de minério saprolítico reduzida com NaCl e sem NaCl. Q = Quartzo; En = Enstatita; M = Magnetita; MM = MgFe_2O_4 ; T = Tetraenaite; K = Camacita e F = Forsterita.

Com o objetivo de evidenciar a formação de cloretos metálicos durante a redução do minério saprolítico na presença de NaCl, a fase gasosa gerada no forno foi condensada em um tubo de vidro e analisada por DRX, a Figura 5.32 mostra

que o produto da reação consiste basicamente em $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A presença de FeCl_2 na fase gasosa é mais um indício de que a hipótese assumida para os valores de $p\text{H}_2$, $p\text{H}_2\text{O}$ e $p\text{HCl}$ no leito do forno estão corretos. Vale destacar que a presença de cloretos voláteis na fase gasosa não é esperada uma vez que os mesmos deveriam ser reduzidos ao entrarem em contato com o $\text{H}_2(\text{g})$, os resultados obtidos para os experimentos realizados em forno rotativo com 5% de NaCl mostraram que muito material é evolado do leito quando esse é introduzido ao forno pré-aquecido, sendo assim, é sempre possível identificar a formação de um pó esverdeado na parte fria do revestimento refratário do forno, esse pó consiste em $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

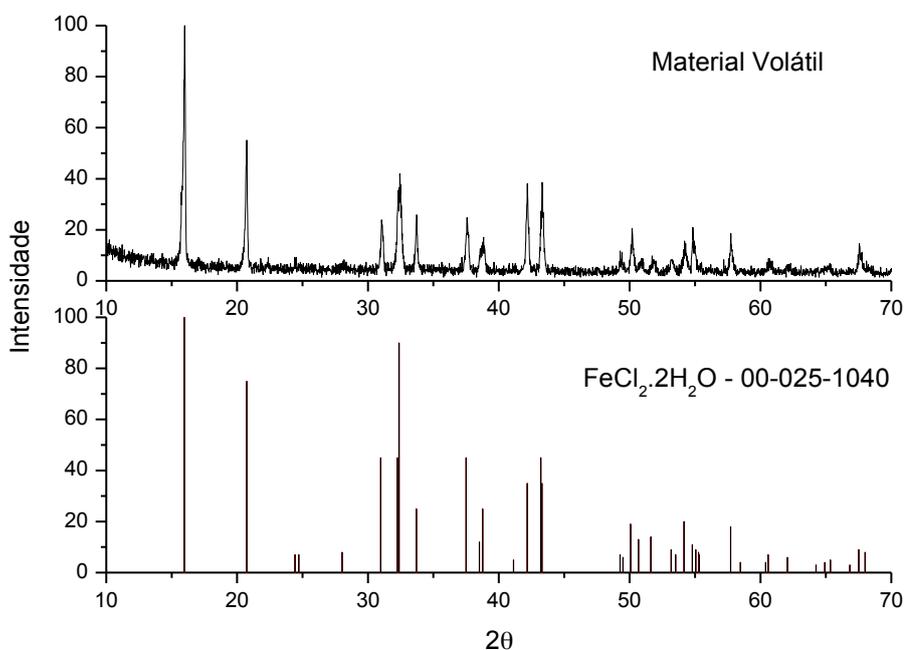


Figura 5.29 Difratoograma de raios X para o produto volátil gerado no forno rotativo após condensação.

A Figura 5.33 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura para a amostra reduzida na presença de 5% de NaCl . A presença de pontos claros principalmente nas trincas das partículas é a única diferença observada quando se compara a imagem da amostra reduzida na presença de NaCl e sem a presença de NaCl . A Figura 5.34 mostra imagens com diferentes ampliações de uma determinada região da amostra reduzida na presença de NaCl . Essas imagens

mostram claramente a presença de pequenos pontos distribuídos por toda a partícula. Os resultados de análise pontual indicam que as partículas em destaque são nimitas e os teores de níquel nas mesmas permanecem altos.

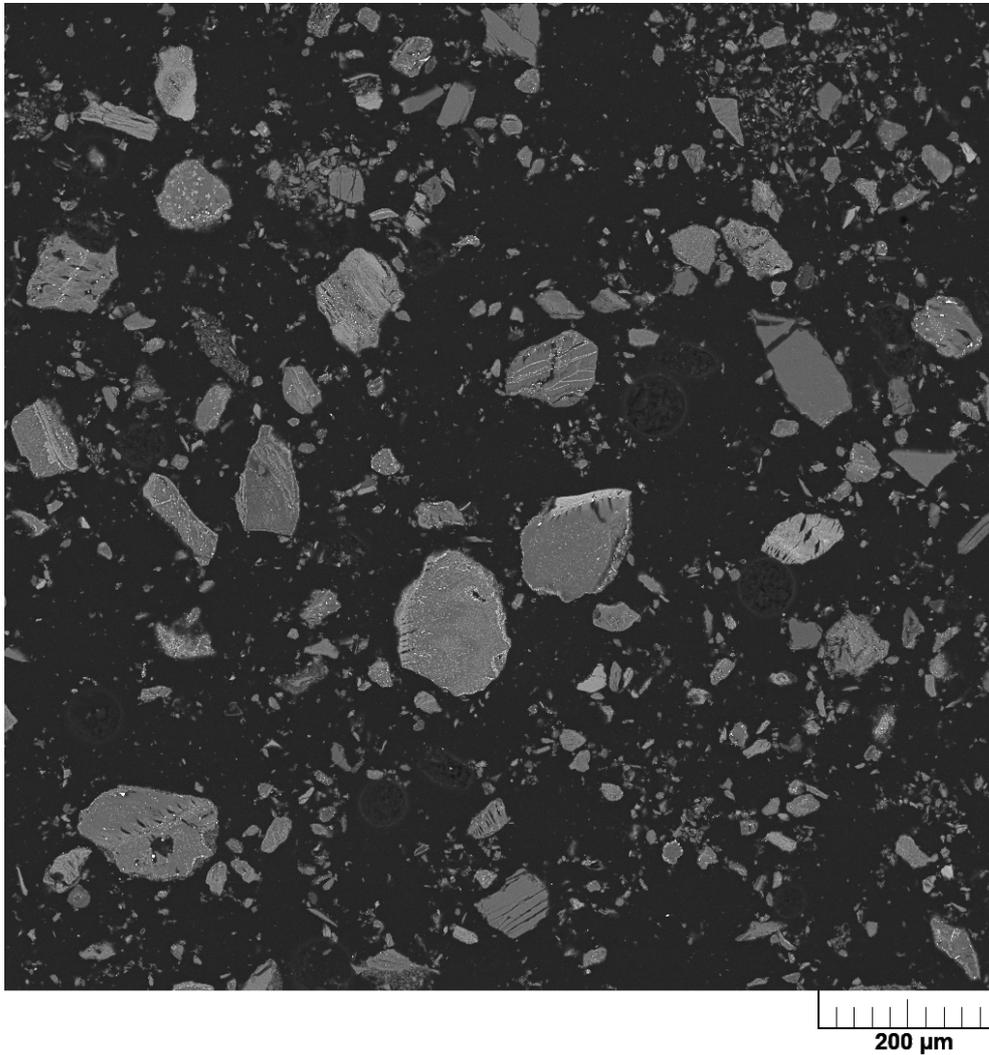
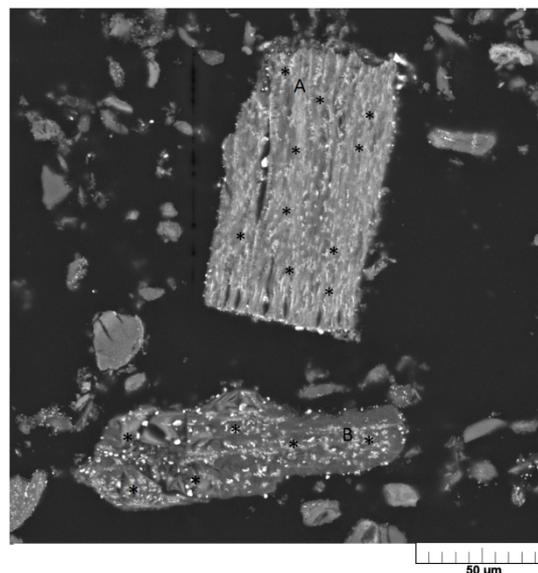
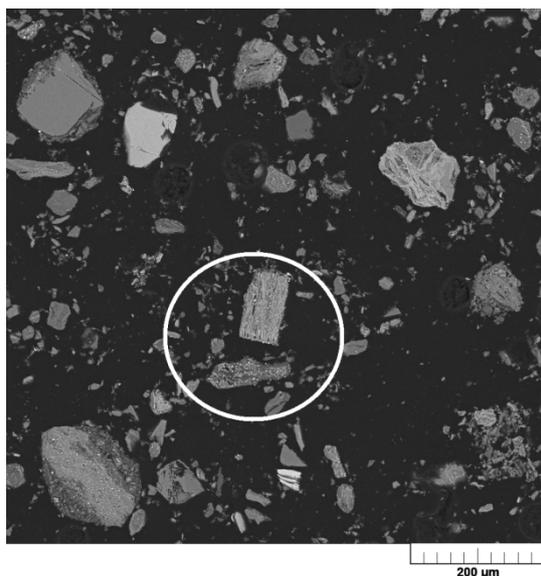


Figura 5.30 Microscopia eletrônica de varredura para o minério saprolítico após redução na presença de 5% de NaCl (ampliação 250X).



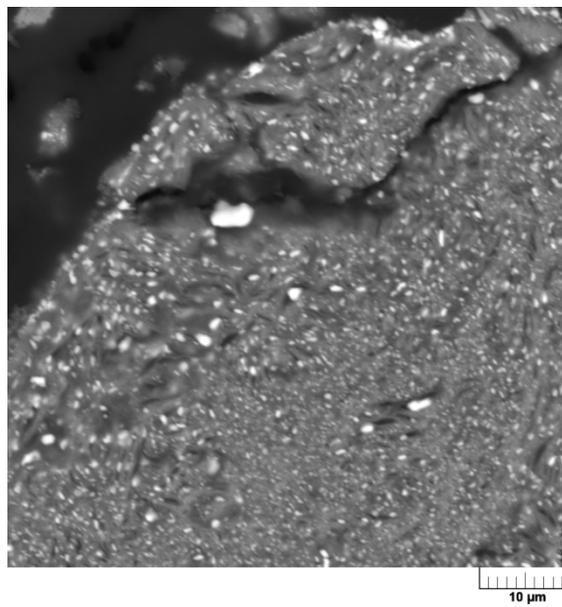
Partícula A		
Elemento	Teor (%)	Variação
Si	23,3	2,5
Mg	2,9	0,7
Fe	16,2	2,2
Al	2,2	0,4
Ni	12,3	4,6

Partícula B		
Elemento	Teor (%)	Variação
Si	29,4	3,4
Mg	4,3	0,3
Fe	15,4	4,2
Al	2,9	0,4
Ni	7,4	3,7

Figura 5.31 Microscopia eletrônica de varredura e análise pontual para o minério saprolítico após redução à temperatura de 850°C utilizando H₂ como redutor na presença de 5% de NaCl (ampliação de 350X e 1400X).

A Figura 5.35 mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura e o mapeamento por EDS para uma partícula após redução na presença de NaCl. A imagem mostra claramente que os pontos brilhantes que surgem nas imagens de

MEV após a redução da amostra na presença de NaCl são ligas metálicas de ferro e níquel.



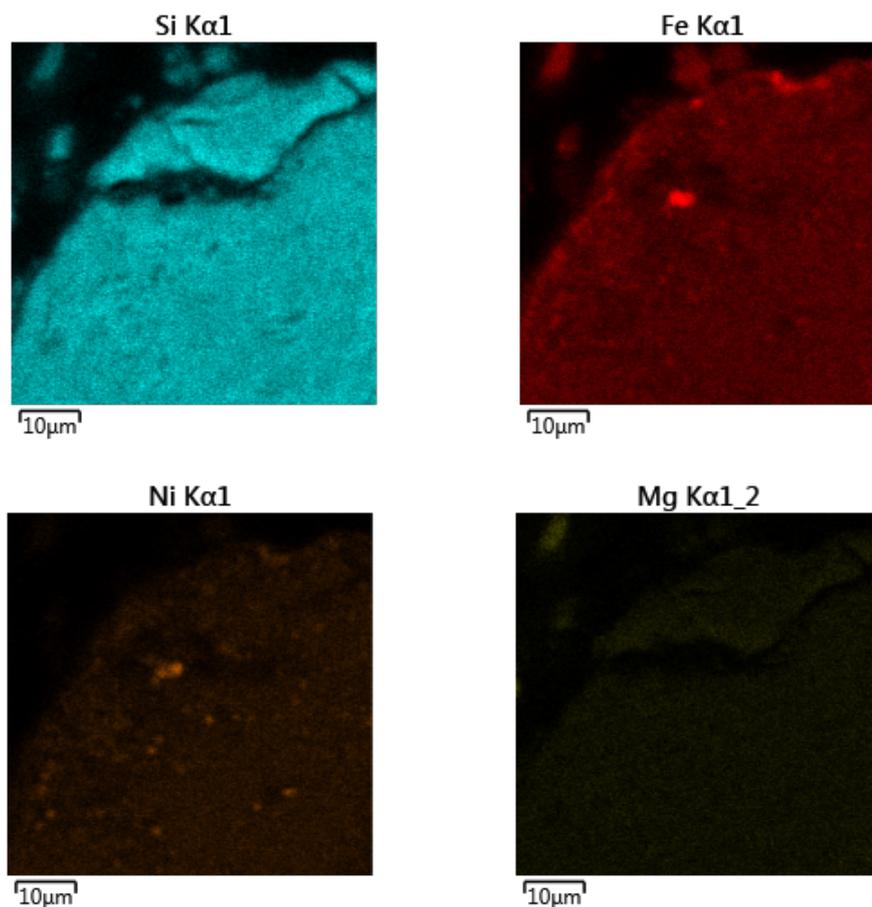


Figura 5.32 Microscopia eletrônica de varredura e mapeamento por EDS para a amostra de minério saprolítico após redução na presença de 5% de NaCl (2000X e 4500X).

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura (Figuras 5.33, 5.34 e 5.35) mostram que a fase metálica é reduzida na superfície externa e nos poros das partículas do minério dando origem aos pontos brilhantes identificados nas imagens. Após a redução do cloreto metálico o ácido clorídrico é regenerado e atua como agente de cloração nas reações representadas pelas equações 5.19 e 5.20 iniciando novamente o ciclo de segregação da fase metálica.

Finalmente, os resultados experimentais mostram que a segregação da fase metálica durante a etapa de cloração e redução de minérios lateríticos utilizando NaCl como agente de cloração e H_2 como gás redutor ocorre através de quatro etapas principais, são elas:

1° - Redução dos óxidos de níquel e ferro pelo hidrogênio gasoso. Essa redução é uma etapa fundamental do processo pois a cloração dos óxidos metálicos não é termodinamicamente favorável em baixas temperaturas ($850^{\circ}C$).

2° - Geração de ácido clorídrico pelo leito de mineral silicatado contendo NaCl. O ácido clorídrico gerado é responsável pela cloração das fases metálicas geradas na 1ª etapa.

3° - Vaporização dos cloretos metálicos pelas trincas e poros das partículas. Essa etapa permite que o níquel migre para fora da partícula.

4° - Redução dos cloretos metálicos na superfície das partículas ao entrar em contato com a fase gasosa redutora. Essa reação regenera o ácido clorídrico e permite que o processo se inicie novamente.

5.5

Lixiviação do minério saprolítico após redução na presença de NaCl

O mecanismo de reação proposto para a segregação do níquel sugere que apenas uma pequena quantidade de cloreto de sódio é necessária para promover a segregação da fase metálica uma vez que o HCl gerado a partir desse reagente é regenerado. Dessa forma, testes de redução foram feitos na presença de 0,5%, 1,0%, 2,5% e 5% de NaCl à temperatura de 850°C. O produto da redução foi lixiviado em solução amoniacal, por 8 horas, à temperatura de 45°C, utilizando agitação magnética e 10% de sólido na polpa. A Figura 5.36 mostra que a adição de apenas 1% de NaCl ao minério saprolítico durante a etapa de redução permitiu que o percentual de extração de níquel fosse maior que 90%.

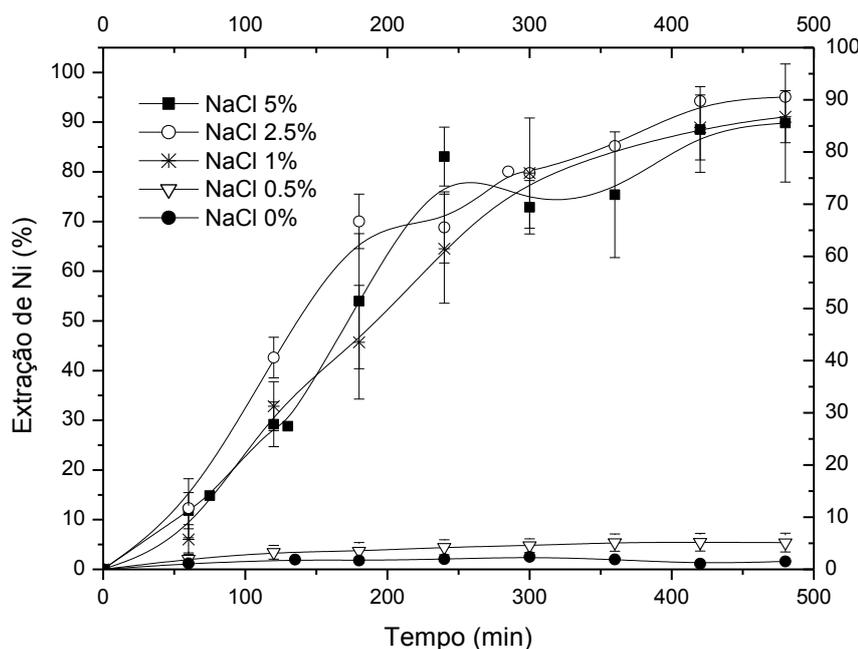


Figura 5.33 Influência da porcentagem de NaCl no forno de redução na etapa de lixiviação amoniacal.

Esse resultado aponta uma possível alternativa para o tratamento de minérios lateríticos saprolíticos, isto é, os resultados sugerem que a adição de apenas 1% de NaCl à fração saprolítica do depósito laterítico permite que esse minério seja utilizado como matéria prima para o processo Caron. Além disso, os resultados mostram claramente que a presença de NaCl durante a etapa de redução promoveu a segregação da fase metálica pois a mesma ficou completamente exposta após a etapa de redução e, por isso, foi lixiviada. Finalmente, a pequena quantidade de cloreto de sódio necessária para promover a segregação da fase metálica também dá suporte às etapas de redução e cloração (segregação) propostas neste trabalho.

A Figura 5.37 mostra a influência da temperatura de operação do forno de redução na eficiência da etapa de lixiviação amoniacal. Nesses experimentos adicionou-se 1% de NaCl ao minério saprolítico e as condições de redução e de lixiviação foram as mesmas utilizadas para determinar a influência da porcentagem de NaCl. Os resultados mostram que nas temperaturas de 550°C e 650°C as fases contendo níquel não foram completamente reduzidas e, por isso, os valores de extração são baixos (Figura 5.38). Na temperatura de 750°C ocorre a

formação de forsterita e enstatita que promovem a queda observada nos valores de extração na etapa de lixiviação, à temperatura de 850°C o cloreto de sódio presente no sistema funde e promove a geração de HCl no leito reacional, consequentemente, o níquel é segregado e fica disponível para ser lixiviado. Esses resultados estão de acordo com os resultados de TGA/DTG que mostram que é necessário fundir o NaCl para que a segregação dos óxidos presentes no minério ocorra.

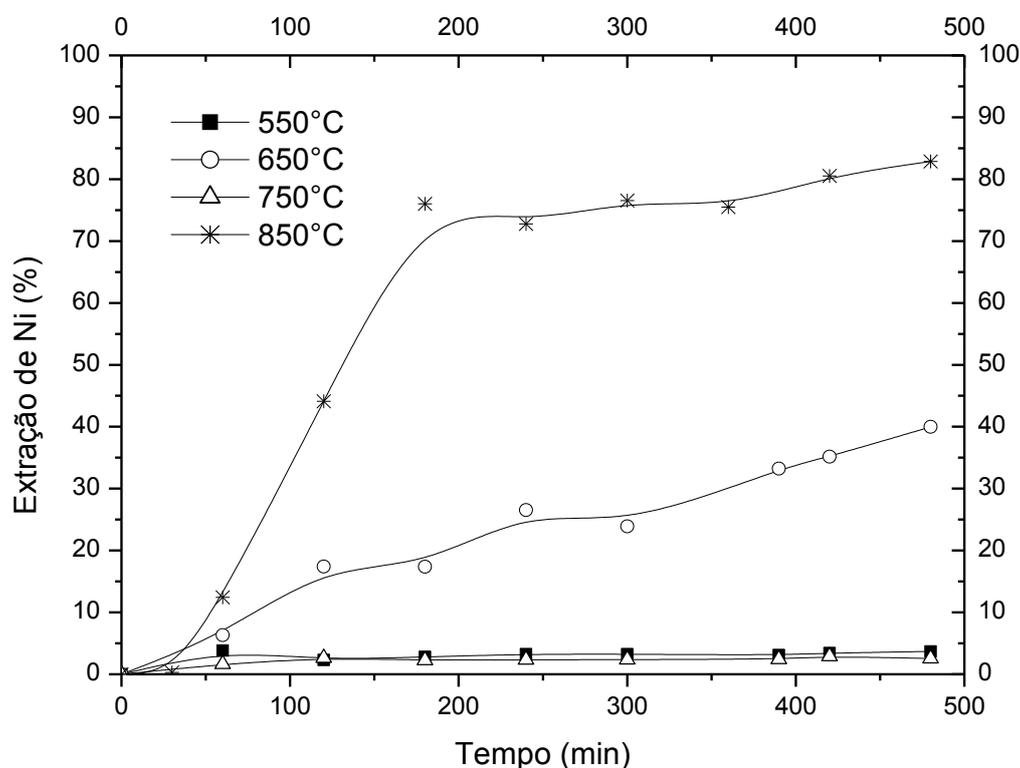


Figura 5.34 Influência da temperatura de operação do forno de redução na etapa de lixiviação amoniacal¹¹. Os testes de redução foram feitos utilizando 1% de NaCl em massa.

Os difratogramas de raios X para os sólidos gerados após redução com 1% de NaCl em diferentes temperaturas são mostrados na Figura 5.38. Esses

¹¹ A figura 5.17 mostra valores de extração de níquel, à temperatura de 650°C, muito inferiores dos valores mostrados na figura 5.37. Destaca-se aqui que aqueles experimentos foram realizados em condições experimentais diferentes daquelas mostradas na figura 5.37.

difratogramas mostram que nas temperaturas de 550°C, 650°C e 750°C nem todos os silicatos de alumínio presentes na amostra foram decompostos e, conseqüentemente, nem todo o níquel aprisionado nessa fase foi liberado. Como conseqüência, ocorre a formação de camacita uma fase metálica mais rica em ferro do que em níquel, é possível observar que à medida que a temperatura de redução é aumentada os picos de difração característicos da camacita vão desaparecendo e os picos característicos da tetrataenita (fase metálica mais rica em níquel) vão ficando mais evidentes. Além disso, quanto mais os picos de difração característicos dos silicatos de alumínio desaparecem, mais definidos ficam os picos característicos da tetrataenita. Isso sugere que o níquel presente nos silicatos de alumínio é reduzido e promove um aumento no teor de níquel na fase metálica, sendo assim, à medida que a temperatura de redução aumenta mais níquel é reduzido e a fase metálica torna-se mais rica nesse metal, conseqüentemente, era de se esperar que uma maior quantidade de níquel seria extraída na etapa de lixiviação.

No entanto, a Figura 5.37 mostra que quando o forno opera à temperatura de 750°C a extração de níquel é quase nula. Os difratogramas da Figura 5.38 mostram que à temperatura de 750°C ocorre a formação da fase mineral forsterita e, por isso, nessa temperatura parte do níquel fica aprisionado na rede cristalina dessa fase mineral e, conseqüentemente, não é extraído na etapa de lixiviação amoniacal. Isso justifica os baixos valores de extração de níquel obtidos quando esse produto da redução e cloração foi lixiviado. Destaca-se aqui que na temperatura de 750°C ocorre a formação de forsterita mas a fusão e, conseqüentemente, a geração de HCl pela reação 5.5 não ocorre, por isso, a maior parte do níquel fica aprisionada nessa fase não lixiviável.

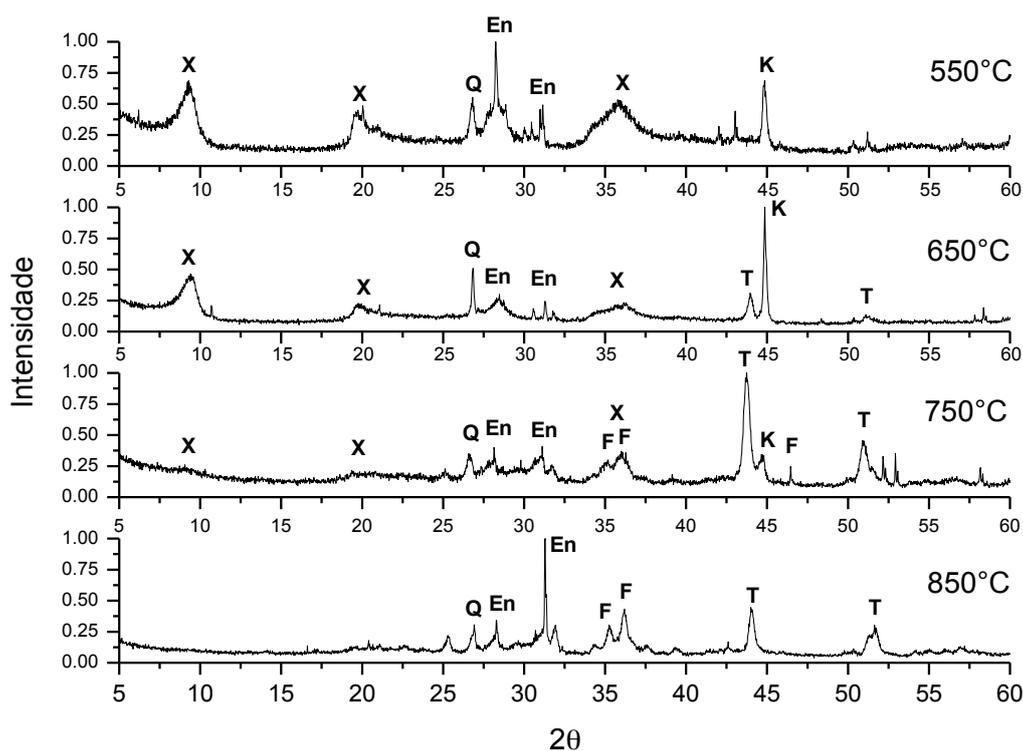


Figura 5.35 DRX para a amostra de minério saprolítico reduzido em diferentes temperaturas na presença de 1% de NaCl: (X) Silicato de alumínio - $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$; Haloisita - $\text{Al}_2\text{Si}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Piropo - $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$; (Q) Quartzo - SiO_2 ; (K) Camacita - Ni,Fe (10Fe:1Ni); (T) Tetrataenita - Ni,Fe; F = Forsterita - $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - (\text{Mg}_{1,791}\text{Fe}_{0,202}\text{Ni}_{0,007})\text{SiO}_4 - (\text{Mg}_{0,985}\text{Fe}_{0,015})_2\text{SiO}_4 - (\text{Mg}_{1,77}\text{Fe}_{0,23})\text{SiO}_4$.

Para o material reduzido à temperatura de 850°C ocorre a formação de HCl, de acordo com as etapas propostas, e conseqüentemente o ferro e o níquel presentes na forsterita são clorados de acordo com as equações 5.17 e 5.18. Sendo assim, após a fusão do cloreto de sódio, as fases metálicas aprisionadas na forsterita são atacadas pelo HCl o que promove a liberação de todo o níquel presente no minério saprolítico. Como os valores de extração de níquel encontrados para o ensaio de redução realizado à temperatura de 850°C foram menores que 90% e, nessas condições o difratograma de raios X (Figura 5.38) mostra que houve a formação de forsterita, pode-se afirmar que pouco NaCl foi utilizado nos experimentos onde a temperatura de operação do forno foi avaliada e, conseqüentemente, uma menor quantidade de ferro e níquel foi segregada.

A Figura 5.39 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura para o resíduo gerado após a lixiviação amoniacal do minério saprolítico reduzido

à temperatura de 850°C em forno rotativo com 1% de NaCl. A imagem mostra claramente o desaparecimento da fase metálica presente nas Figuras 5.33, 5.34 e 5.35.

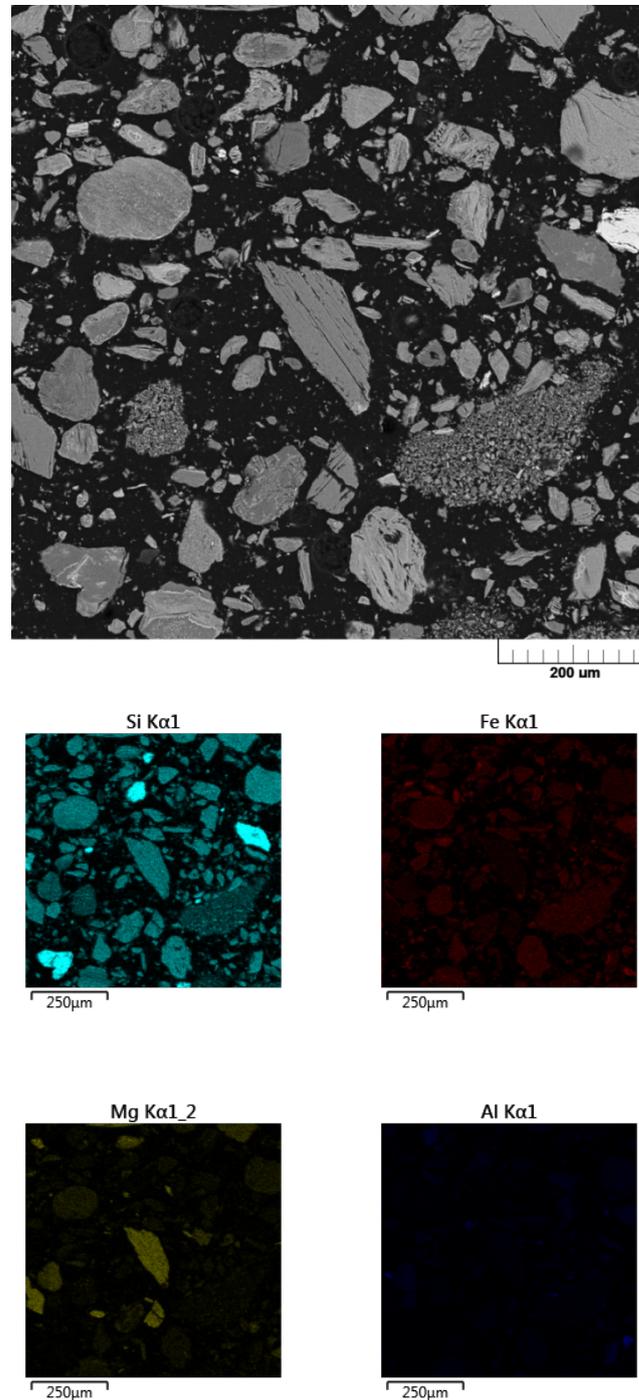


Figura 5.36 Microscopia eletrônica de varredura e mapeamento por EDS para o resíduo da lixiviação amoniacal do minério saprolítico reduzido à temperatura de 850°C com 1% de NaCl..

6 Conclusões

A influência das condições de operação e da presença de diferentes reagentes químicos no forno de redução, na etapa de lixiviação amoniacal, para um minério laterítico saprolítico de níquel foi avaliada neste trabalho. Os valores de extração de níquel obtidos para esse minério foram sempre baixos (<5%) independente da temperatura de operação do forno. As baixas extrações obtidas foram atribuídas à formação de fases (forsterita e enstatita) não lixiviáveis contendo níquel.

A adição de diferentes reagentes químicos (Na_2CO_3 , S_8 ou NaCl) promoveu uma melhora nos valores de extração e os melhores resultados foram obtidos quando utilizou-se de NaCl para esse fim, isto é, a utilização de 10% desse reagente, no forno de redução à temperatura de 850°C , aumentou a extração de níquel de 0,5% (experimento sem NaCl) para $\approx 95\%$.

A influência da quantidade de NaCl e da temperatura de operação do forno de redução foram avaliadas e os melhores valores de extração de níquel foram obtidos para os experimentos feitos à temperatura de 850°C utilizando porcentagens de NaCl maiores ou iguais a 1%.

Resultados de TGA, DRX e MEV mostraram que a presença de NaCl no forno de redução promoveu a segregação da fase metálica e que essa segregação ocorreu de acordo com as seguintes etapas:

1° - Redução dos óxidos de níquel e ferro pelo hidrogênio gasoso.

2° - Geração de ácido clorídrico pelo leito de mineral silicatado contendo NaCl segundo a equação 5.5. O ácido clorídrico gerado é responsável pela cloração das fases metálicas geradas na 1ª etapa.

3° - Vaporização dos cloretos metálicos pelas trincas e poros da partícula. Essa etapa permite que o níquel migre para fora das partículas.

4° - Redução dos cloretos metálicos na superfície das partículas ao entrar em contato com a fase gasosa redutora. Essa reação regenera o ácido clorídrico e permite que o processo se inicie novamente.

Após segregação da fase metálica, o níquel que se encontrava preso na rede cristalina de minerais não lixiviáveis, ficou exposto e isso levou à melhoras significativas na extração de níquel por lixiviação amoniacal.

7

Referências bibliográficas

A. BUNJAKU, M. K., P. TASKINEN, L. HOLAPPA. Thermal behaviour of hydrous nickel-magnesium silicates when heating up to 750°C. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy** v. 120, p. 139-146, 2011.

AGATZINI-LEONARDOU, S.; ZAFIRATOS, I. G. Beneficiation of a Greek serpentinitic nickeliferous ore Part II. Sulphuric acid heap and agitation leaching. **Hydrometallurgy**, v. 74, n. 3-4, p. 267-275, 2004. ISSN 0304-386X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X04001100> >.

AGATZINI-LEONARDOU, S.; ZAFIRATOS, I. G.; SPATHIS, D. Beneficiation of a Greek serpentinitic nickeliferous ore: Part I. Mineral processing. **Hydrometallurgy**, v. 74, n. 3-4, p. 259-265, 2004. ISSN 0304-386X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X04001094> >.

B. LI, H. W., Y. G. WEI. Kinetic analysis for non-isothermal solid state reduction of nickel laterite ore by carbon monoxide. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy** v. 121, p. 178-184, 2012.

BAHGAT, M.; PAEK, M.-K.; PAK, J.-J. Comparative synthesis of nanocrystalline Fe-Ni and Fe-Ni-Co alloys during hydrogen reduction of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, p. 59-66, 2008.

BENEDIKT NOWAK, S. F. R., PHILIPP ASCHENBRENNER, HELMUT RECHBERGER, FRANZ WINTER. Heavy metal removal from MSW fly ash by means of chlorination and thermal treatment: Influence of the chloride type. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p. 178-185, 2012.

BUNJAKU, A.; KEKKONEN, M.; TASKINEN, P. Effect of mineralogy on reducibility of calcined nickel saprolite ore by hydrogen. **Minerals Processing and Extractive Metallurgy**, v. 121, p. 16-22, 2012.

BURKIN, A. R. **Extractive metallurgy of nickel**. New York: John Wiley & Sons, 1987. 150.

CHANG, Y.-F. et al. Phase transformation in reductive roasting of laterite ore with microwave heating. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 18, n. 4, p. 969-973, 2008. ISSN 1003-6326. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003632608601673> >.

CRUNDWELL, F. et al. **Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals**. 1st. Elsevier, 2011. 622 ISBN 978-0-08-096809-4.

DLUGOGORSKI, B. Z.; BALUCAN, R. D. Dehydroxylation of serpentine minerals: Implications for mineral carbonation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 353-367, 2014.

FAN, C. et al. Leaching behavior of metals from chlorinated limonitic nickel laterite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 110-111, p. 117-120, 2012.

GUO-LIN, Z. et al. Pilot scale test of producing nickel concentrate from low-grade saprolitic laterite by direct reduction-magnetic separation. **Journal of Central South University Technology**, v. 21, p. 1771-1777, 2014.

GUO, Q. et al. Innovative technology for processing saprolitic laterite ores by hydrochloric acid atmospheric pressure leaching. **Minerals Engineering**, v. 71, n. 0, p. 1-6, 2015. ISSN 0892-6875. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687514002635>>.

H. MATSUDA, S. O., K. NARUSE, K. ITO, Y. KOJIMA, T. YANASE. Kinetics of HCl emission from inorganic chlorides in simulated municipal wastes incineration conditions. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 545-552, 2005.

HIROKI KAGEYAMA, S. O., HIROYUKI NAKATA, MITSUHIRO KUBOTA, HITOKI MATSUDA. Effect of coexisting inorganic chlorides on lead volatilization from CaO-SiO₂-Al₂O₃ molten slag under municipal solid waste gasification and melting conditions. **Fuel**, v. 103, p. 94-100, 2013.

HRŠAK, D.; MALINA, J.; HADŽIPAŠIĆ, A. B. THE DECOMPOSITION OF SERPENTINE BY THERMAL TREATMENT. **MATERIALI IN TEHNOLOGIJE**, v. 39, n. 6, p. 225-227, 2005. ISSN 1580-2949.

HUA ZHANG, P.-J. H., LI-MING SHAO. Fate of Heavy metals during municipal solid waste incineration in Shanghai. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, p. 365-373, 2008.

JAE-MIN YOO, B.-S. K., JAE-CHUN LEE, MIN-SEUK KIM AND CHUL-WOO NAM. Kinetics of the Volatilization Removal of Lead in Electric Arc Furnace Dust. **Materials Transactions**, v. 46, p. 323-328, 2005.

JANKOVIĆ, B.; ADNAĐEVIĆ, B.; MENTUS, S. The kinetic study of temperature-programmed reduction of nickel oxide in hydrogen atmosphere. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 567-575, 2008.

JENNIFER MACCARTHY, A. N., WILLIAM SKINNER, JONAS ADDAI-MENSAH. Atmospheric acid leaching mechanisms and kinetics and rheological studies of a low grade saprolitic nickel laterite ore. **Hydrometallurgy**, v. 160, p. 26-37, 2016.

JEONG, M. H.; LEE, D. H.; BAE, J. W. Reduction and oxidation kinetics of different phases of iron oxides. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 2613-2620, 2015.

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, n. 0, p. 32-38, 2013. ISSN 0301-7516. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751613000999> >.

JIE YU, L. S., JUN XIANG, SONG HU, SHENG SU. Kinetic vaporization of heavy metals during fluidized bed thermal treatment of municipal solid waste. **Waste Management**, v. 33, p. 340-346, 2013.

KAYA, Ş.; TOPKAYA, Y. A. High pressure acid leaching of a refractory lateritic nickel ore. **Minerals Engineering**, v. 24, n. 11, p. 1188-1197, 2011. ISSN 0892-6875. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687511001786> >.

KIM, J. et al. Calcination of low-grade laterite for concentration of Ni by magnetic separation. **Minerals Engineering**, v. 23, n. 4, p. 282-288, 2010. ISSN 0892-6875. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687510000063> >.

KOTZÉ, I. J. Pilot plant production of ferronickel from nickel oxide ores and dust in a DC arc furnace. **Minerals Engineering**, v. 15, p. 1017-1022, 2002.

LANDERS, M.; GILKES, R. J. Dehydroxylation and dissolution of nickeliferous goethite in New Caledonian lateritic Ni ore. **Applied Clay Science**, v. 35, n. 3-4, p. 162-172, 2007. ISSN 0169-1317. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131706001773> >.

LANDERS, M.; GILKES, R. J.; WELLS, M. Dissolution kinetics of dehydroxylated nickeliferous goethite from limonitic lateritic nickel ore. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3-4, p. 615-624, 2009. ISSN 0169-1317. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131708001002> >.

LEE, H. Y.; KIM, G. S.; OH, J. K. Electrochemical leaching of nickel from low-grade laterites. **Hydrometallurgy**, v. 77, n. 3-4, p. 263-268, 2005. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X05000046> >.

LI, B.; WEI, Y.-G.; WANG, H. Non-isothermal reduction kinetics of Fe₂O₃-NiO composites for formation of Fe-Ni alloy using carbon monoxide. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 24, p. 3710-3715, 2014.

_____; _____. The reduction behaviour of iron from low grade nickel laterite ore using a solid state deoxidisation method. **Minerals Processing and Extractive Metallurgy**, v. 122, p. 249-257, 2013.

LI, G. et al. Beneficiation of nickeliferous laterite by reduction roasting in the presence of sodium sulfate. **Minerals Engineering**, v. 32, n. 0, p. 19-26, 2012. ISSN 0892-6875. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687512001033> >.

_____. Effect of basicity on sintering behavior of saprolitic nickel laterite in air. **Powder Technology**, v. 249, p. 212-219, 2013.

LI, J. et al. Effect of pre-roasting on leaching of laterite. **Hydrometallurgy**, v. 99, n. 1–2, p. 84-88, 2009. ISSN 0304-386X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X09001820> >.

LI, J. et al. Chlorination roasting of laterite using salt chloride. **International Journal of Mineral Processing**, v. 148, p. 23-31, 2016.

LI, Y.-J. et al. Coal-based reduction mechanism of low-grade laterite ore. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 23, n. 11, p. 3428-3433, 2013. ISSN 1003-6326. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003632613628848> >.

LIN, H.-Y.; CHEN, Y.-W.; LI, C. The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen. **Thermochimica Acta**, v. 400, p. 61-67, 2003.

LIU, H. et al. Thermal treatment of natural goethite: Thermal transformation and physical properties. **Thermochimica Acta**, v. 568, n. 0, p. 115-121, 2013. ISSN 0040-6031. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603113003389> >.

LIU, W.-R. et al. Pretreatment study on chloridizing segregation and magnetic separation of low-grade nickel laterites. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 20, Supplement 1, n. 0, p. s82-s86, 2010. ISSN 1003-6326. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003632610600179> >.

MA, B. et al. Screening and reduction roasting of limonitic laterite and ammonia-carbonate leaching of nickel–cobalt to produce a high-grade iron concentrate. **Minerals Engineering**, v. 50–51, n. 0, p. 106-113, 2013. ISSN 0892-6875. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687513002112> >.

MCDONALD, R. G.; WHITTINGTON, B. I. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part II. Chloride and bio-technologies. **Hydrometallurgy**, v. 91, n. 1–4, p. 56-69, 2008a. ISSN 0304-386X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X0700254X> >.

_____. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review: Part I. Sulphuric acid technologies. **Hydrometallurgy**, v. 91, n. 1–4, p. 35-55, 2008b. ISSN 0304-386X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X07002538> >.

MOSKALYK, R. R.; ALFANTAZI, A. M. Nickel laterite processing and electrowinning practice. **Minerals Engineering**, v. 15, n. 8, p. 593-605, 2002. ISSN 0892-6875. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687502000833> >.

MUDD, G. M. Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites. **Ore Geology Reviews**, v. 38, n. 1–2, p. 9-26, 2010. ISSN 0169-

1368. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169136810000569> >.

NORGATE, T.; JAHANSHAHI, S. Low grade ores – Smelt, leach or concentrate? **Minerals Engineering**, v. 23, n. 2, p. 65-73, 2010. ISSN 0892-6875. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687509002568> >.

_____. Assessing the energy and greenhouse gas footprints of nickel laterite processing. **Minerals Engineering**, v. 24, n. 7, p. 698-707, 2011. ISSN 0892-6875. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687510002803> >.

O'CONNOR, F.; CHEUNG, W. H.; VALIX, M. Reduction roasting of limonite ores: effect of dehydroxylation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 80, n. 2-4, p. 88-99, 2006. ISSN 0301-7516. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751604000742> >.

OKAMOTO, K.; UEDA, Y.; NOGUCHI, F. Extraction of nickel from garnierite ore by the segregation-magnetic separation process. **Kyushu Institute of Technology Academic Repository**, p. 41-61, 1970a.

_____. On the mechanism of nickel segregation from garnierite ore. **Kyushu Institute of Technology Academic Repository**, p. 23-40, 1970b.

ONODERA, J.; INOUE, T.; IMAIZUMI, T. Attempts at the beneficiation of lateritic nickel ore. **International Journal of Mineral Processing**, v. 19, n. 1-4, p. 25-42, 1987. ISSN 0301-7516. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0301751687900305> >.

OXLEY, A.; BARCZA, N. Hydro-pyro integration in the processing of nickel laterites. **Minerals Engineering**, v. 54, n. 0, p. 2-13, 2013. ISSN 0892-6875. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687513000691> >.

PICKLES, C. A.; ELLIOTT, R. Thermodynamic analysis of selective reduction of nickeliferous limonitic laterite ore by carbon monoxide. **Minerals Processing and Extractive Metallurgy**, v. 00, p. 1-9, 2015.

PICKLES, C. A.; FORSTER, J.; ELLIOTT, R. Thermodynamic analysis of the carbothermic reduction roasting of a nickeliferous limonitic laterite ore. **Minerals Engineering**, v. 65, p. 33-40, 2014.

PIGA, L.; VILLIERAS, F.; YVON, J. Thermogravimetric analysis of a talc mixture. **Thermochimica Acta**, v. 211, n. 0, p. 155-162, 1992. ISSN 0040-6031. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040603192870153> >.

PINEAU, A.; KANARI, N.; GABALLAH, I. Kinetics of reduction of iron oxides by H₂ Part I: Low temperature reduction of hematite. **Thermochimica Acta**, v. 447, p. 89-100, 2006.

PINEAU, A.; KAYA, Ş.; GABALLAH, I. Kinetics of reduction of iron oxides by H₂ Part II: Low temperature reduction of magnetite. **Thermochimica Acta**, v. 456, p. 75-88, 2007.

QUAICOE, I. et al. Agglomeration and column leaching behaviour of goethitic and saprolitic nickel laterite ores. **Minerals Engineering**, v. 65, n. 0, p. 1-8, 2014. ISSN 0892-6875. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687514001095> >.

QUAST, K. et al. Column leaching of nickel laterite agglomerates: Effect of feed size. **Hydrometallurgy**, v. 134–135, n. 0, p. 144-149, 2013. ISSN 0304-386X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X13000285> >.

RAO, M. et al. Carbothermic Reduction of Nickeliferous Laterite Ores for Nickel Pig Iron Production in China: A Review. **The Minerals, Metals & Materials Society**, v. 65, n. 11, p. 1573-1583, 2013.

REDDY, B. R. et al. Correlation of nickel extraction with iron reduction in oxidic nickel ore by thermogravimetric method. **Thermochimica Acta**, v. 264, p. 185-192, 1995.

RHAMDHANI, M. A.; HAYES, P. C.; JAK, E. Nickel laterite part 1 - microstructure and phase characterisations during reduction roasting and leaching. **Minerals Processing and Extractive Metallurgy**, v. 118, p. 129-145, 2009a.

_____. Nickel laterite part 2 - thermodynamic analysis of phase transformations occurring during reduction roasting. **Minerals Processing and Extractive Metallurgy**, v. 118, p. 146-155, 2009b.

S. RIO, C. V., J. RAMAROSON, A. NZIHO, P. SHARROCK. Heavy metal vaporization and abatement during thermal treatment of modified wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 521-528, 2007.

SAMOUHOS, M. et al. Microwave reduction of a nickeliferous laterite ore. **Minerals Engineering**, v. 34, n. 0, p. 19-29, 2012. ISSN 0892-6875. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687512001550> >.

SHARMA, S. K.; VASTOLA, F. J.; WALKER JR, P. L. Reduction of nickel oxide by carbon: I. Interaction between nickel oxide and pyrolytic graphite. **Carbon**, v. 34, n. 11, p. 1407-1412, 1996. ISSN 0008-6223. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622396000905> >.

SHENG-LI, C. et al. Extraction of valuable metals from low-grade nickeliferous laterite ore by reduction roasting-ammonia leaching method. **Journal of Central South University Technology**, v. 17, p. 765-769, 2010.

SI-JIA WANG, P.-J. H., YI XIA, WEN-TAO LU, LI-MING SHAO, HUA ZHANG. Role of sodium chloride and mineral matrixes in the chlorination and volatilization of lead during waste thermal treatment. **Fuel Processing Technology**, v. 143, p. 130-139, 2016.

UTIGARD, T. A. et al. Reduction kinetics of Goro nickel oxide using hydrogen. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 2061-2068, 2005.

VALIX, M.; CHEUNG, W. H. Effect of sulfur on the mineral phases of laterite ores at high temperature reduction. **Minerals Engineering**, v. 15, n. 7, p. 523-530, 2002. ISSN 0892-6875. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687502000699> >.

WANG, X. et al. Acid resistance of goethite in nickel laterite ore from Western Australia. Part I. The relationship between goethite morphologies and acid leaching performance. **Hydrometallurgy**, v. 140, n. 0, p. 48-58, 2013. ISSN 0304-386X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X13001771> >.

_____. Acid resistance of goethite in nickel laterite ore from Western Australia. Part II. Effect of liberating cementations on acid leaching performance. **Hydrometallurgy**, v. 141, n. 0, p. 49-58, 2014. ISSN 0304-386X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X13002156> >.

WATANABE, T. et al. Direct reduction of garnierite ore for production of ferro-nickel with a rotary kiln at Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd., Oheyama Works. **International Journal of Mineral Processing**, v. 19, n. 1-4, p. 173-187, 1987. ISSN 0301-7516. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0301751687900391> >.

YANG, J. et al. Changes in an Australian laterite ore in the process of heat treatment. **Minerals Engineering**, v. 54, n. 0, p. 110-115, 2013. ISSN 0892-6875. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687513001593> >.

YU, D. et al. TG/DTA study on the carbon monoxide and graphite thermal reduction of a high-grade iron nickel oxide residue with the presence of siliceous gangue. **Thermochimica Acta**, v. 575, p. 1-11, 2014.

ZEVGOLIS, N. E. et al. Phase transformations of nickeliferous laterites during preheating and reduction with carbon monoxide **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 100, p. 133-139, 2010.

ZHAI, Y.-C. et al. A green process for recovering nickel from nickeliferous laterite ores. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 20, Supplement 1, n. 0, p. s65-s70, 2010. ISSN 1003-6326. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003632610600143> >.

ZHOU, S. et al. Mechanism of sodium chloride in promoting reduction of high-magnesium low-nickel oxide ore. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1-11, 2016.

ZHU, D.-Q. et al. Mineralogy and crystal chemistry of a low grade nickel laterite ore. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 22, n. 4, p. 907-916, 2012. ISSN 1003-6326. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003632611612648>>.

_____. Upgrading low nickel content laterite ores using selective reduction followed by magnetic separation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 106–109, n. 0, p. 1-7, 2012. ISSN 0301-7516. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751612000051>>.

8 Apêndice

As Figuras A.1, A.2 e A.3 mostram os diagramas de $\log(pO_2)$ em função da temperatura para o óxido de níquel e de ferro. Esses diagramas mostram também os valores de pO_2 gerados por diferentes atmosferas de hidrogênio e de monóxido de carbono, bem como a pressão de O_2 gerada pelo equilíbrio de Bourdouard em diferentes temperaturas para $pCO + pCO_2 = 1$. Como pode ser visto, a redução do óxido de níquel por uma atmosfera de $pH_2O/pH_2 = 1$, $pCO_2/pCO = 1$ ou pelo carbono sólido é termodinamicamente favorável em toda a faixa de temperatura mostrada nas figuras. Para a redução da hematita utilizando uma atmosfera gasosa de $pH_2O/pH_2 = 1$ o produto da reação será a wurstita (FeO). No entanto, o diagrama mostra também que uma pequena redução na razão pH_2O/pH_2 faz com que a redução da hematita à ferro metálico se torne termodinamicamente favorável. Como exemplo, o digrama mostra a pressão de O_2 gerada por atmosferas com $pH_2O/pH_2 = 10^{-2}$. Para a redução da hematita utilizando uma atmosfera de $pCO_2/pCO = 1$ os diagramas mostram que abaixo de 873K a hematita será reduzida à ferro metálico, enquanto que acima dessa temperatura a espécie termodinamicamente estável será a wurstita (FeO). Para a redução da hematita utilizando carbono sólido, a Figura A.3 mostra que a formação de ferro metálico será termodinamicamente favorável acima de 993K. Destaca-se aqui que as linhas que representam os equilíbrios entre os diferentes óxidos metálicos levam em consideração fases puras com atividade igual a 1.

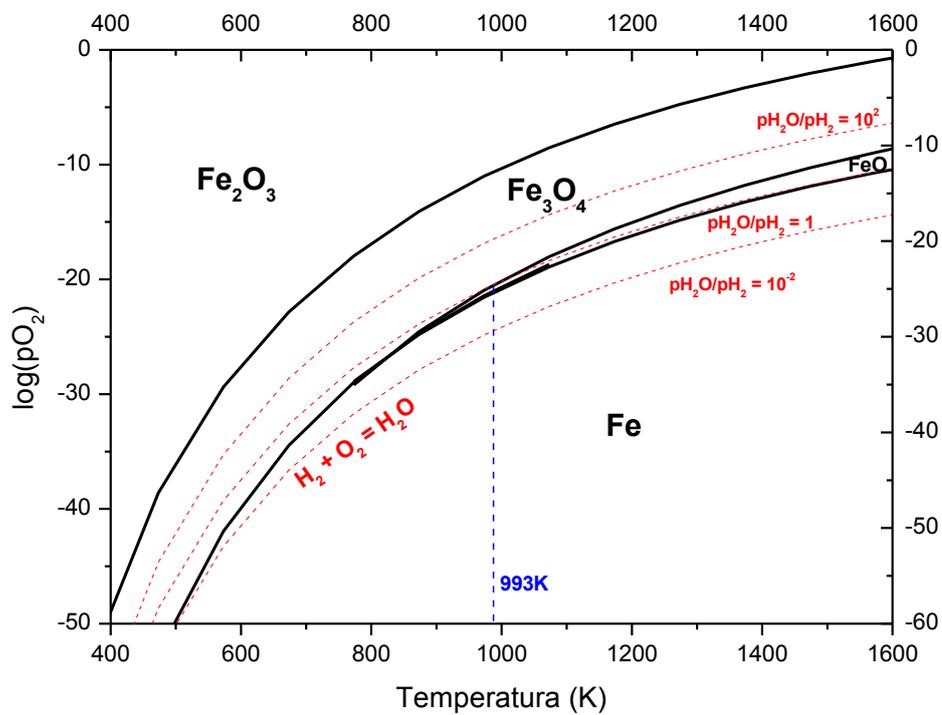
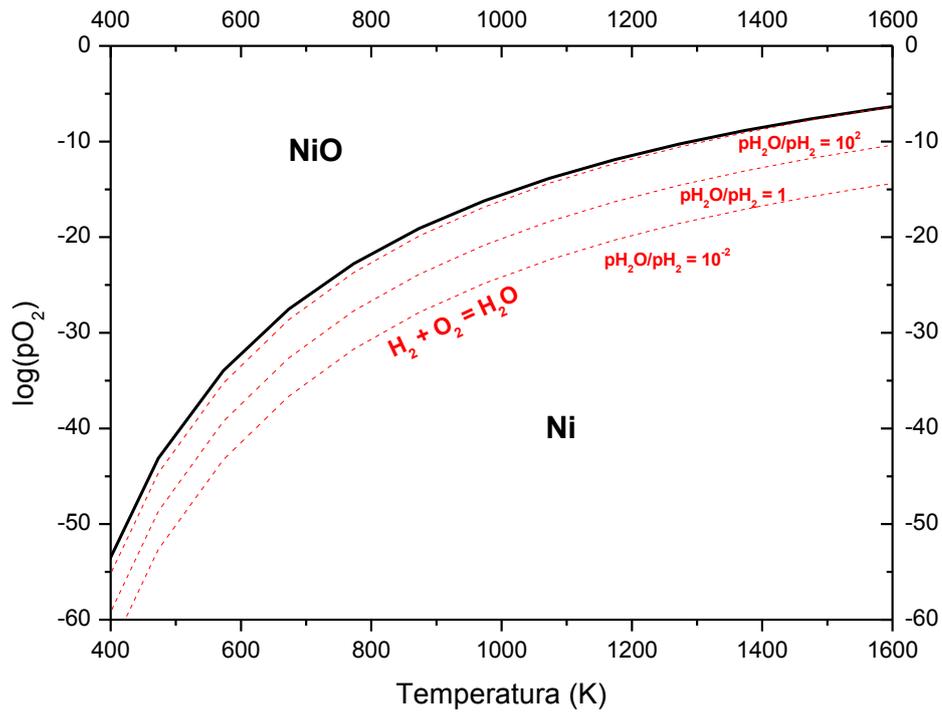


Figura A.1 Diagrama $\log(pO_2)$ em função da temperatura para a redução do óxido de níquel e de ferro utilizando hidrogênio gasoso como agente redutor.

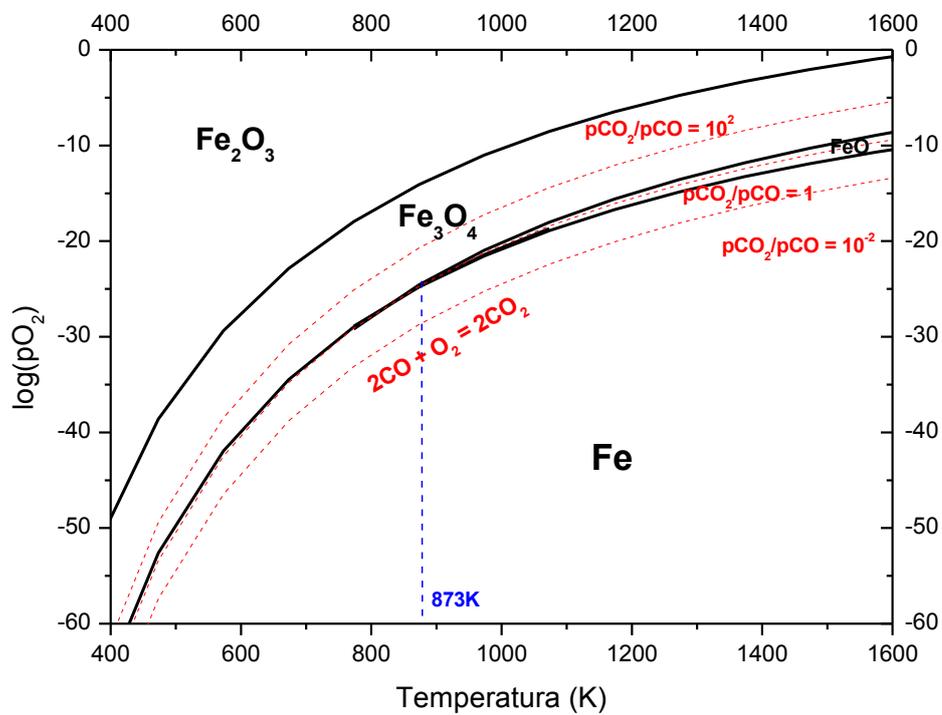
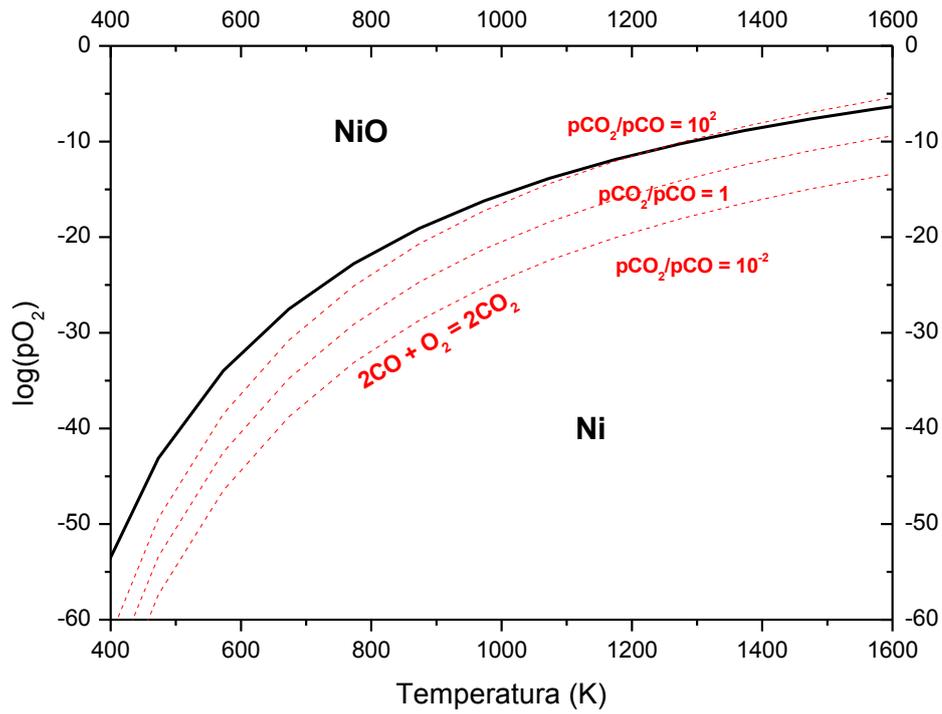


Figura A.2 Diagrama $\log(pO_2)$ em função da temperatura para a redução do óxido de níquel e de ferro utilizando o monóxido de carbono como agente redutor.

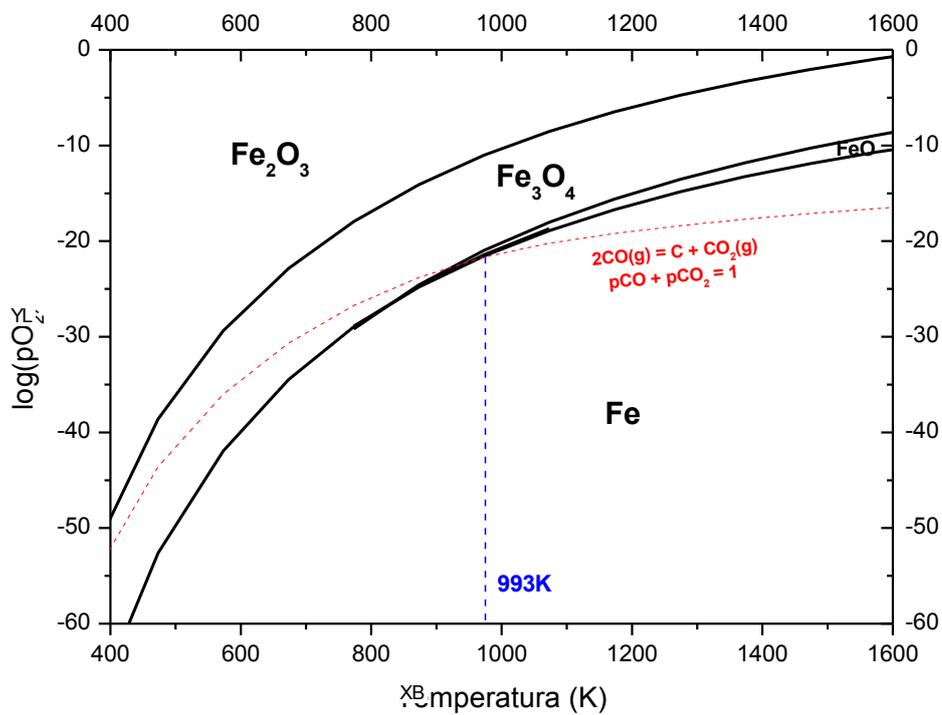
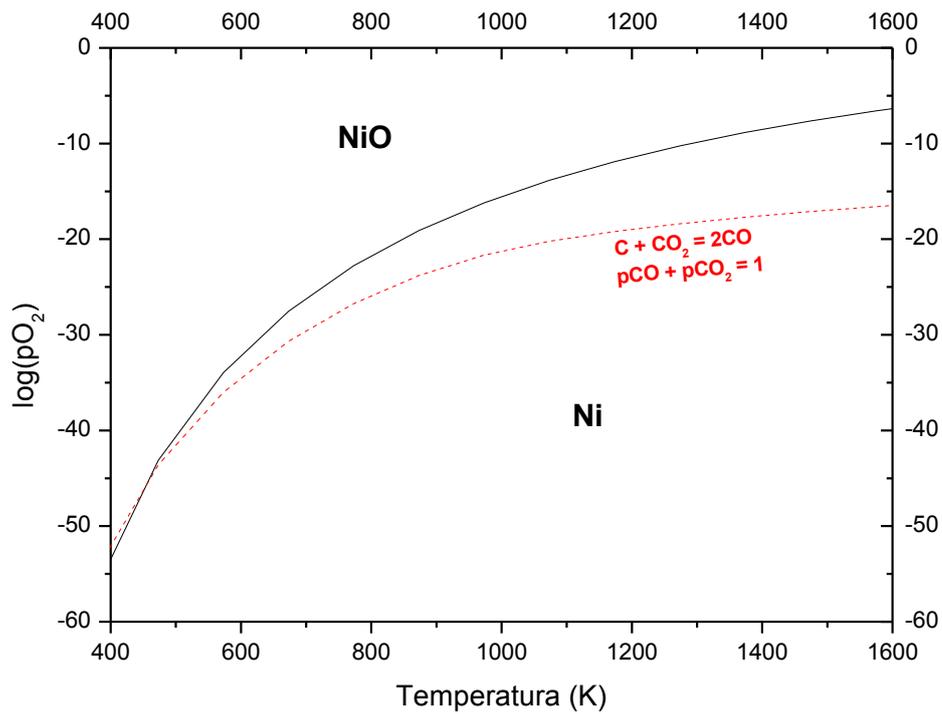


Figura A.3 Diagrama $\log(pO_2)$ em função da temperatura para a redução do óxido de níquel e de ferro utilizando carbono sólido como agente redutor.