

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

**Diferenças nas Respostas à Sulfatação de Óxidos e Hidróxido de Ferro (III) Visando à
Extração Seletiva de Metais Estratégicos em Minérios Ricos em Ferro.**

Autor: Vitor Loureiro Gontijo

Orientadora: Prof^a Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli

Maio/2020

Vitor Loureiro Gontijo

Diferenças nas respostas à sulfatação de óxidos e hidróxido de ferro (III) visando à extração seletiva de minérios estratégicos ricos em ferro.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa e Meio Ambiente

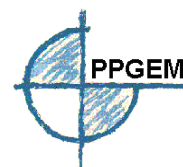
Orientadora: Prof^a Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
2020

G641d	<p>Gontijo, Vitor Loureiro. Diferenças nas respostas à sulfatação de óxidos e hidróxido de ferro (III) visando à extração seletiva de minérios estratégicos ricos em ferro [recurso eletrônico] / Vitor Loureiro Gontijo. - 2020. 1 recurso online (129 f.: il., color.) : pdf.</p> <p>Orientadora: Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Apêndices: f. 94-129.</p> <p>Bibliografia: f. 89-93. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia extrativa - Teses. 3. Sulfatação - Teses. 4. Sulfato de ferro - Teses. I. Ciminelli, V. S. T. (Virginia Sampaio Teixeira). II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 669(043)</p>
-------	--



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



Dissertação intitulada "**Diferenças nas Respostas à Sulfatação de Óxidos e Hidróxido de Ferro (iii) visando à Extração Seletiva de Metais Estratégicos em Minérios Ricos em Ferro**", área de concentração: Tecnologia Mineral, apresentada pelo candidato **Vitor Loureiro Gontijo**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof^a Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli
Orientadora - PhD (UFMG)

Prof. Daniel Majuste
Dr. (UFMG)

Prof^a Ana Cláudia Queiroz Ladeira
Dr^a (CNEN/CDTN)

Eng^o. Leandro Augusto Viana Teixeira
M.Sc. (Vale)

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Coordenador do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 26 de maio de 2020

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à minha família pelo encorajamento, assistência e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho em especial ao meu pai, Márcio, pela coragem e bravura e quem sempre investiu nos sonhos de seus filhos e à minha mãe, Silvana, pela paciência e carinho, e que nos momentos mais difíceis estava presente com palavras de sabedoria e conforto.

À Virginia Ciminelli, professora e orientadora, pela paciência, incentivo, conselhos, palavras de suporte e aprendizado. Seu comprometimento de forma íntegra sempre com foco em qualidade e responsabilidade perante a sociedade acadêmica e ao meio ambiente foi fundamental no meu amadurecimento como cidadão, profissional e pesquisador. Meu muito obrigado!

Ao Leandro Teixeira, por toda contribuição e motivação ao longo da minha pesquisa. Sua vasta experiência profissional associada às suas considerações e o seu apoio demonstram quão rica e importante se faz o intercâmbio de conhecimentos e informações, entre a academia e a indústria.

Aos professores Roberto Galéry (UFMG) e Andréia B. Henriques (UFMG) e ao profissional Hugo Mendes (Anglogold Ashanti), pelo fornecimento das amostras minerais. À colega de trabalho Taiane G. F. de Souza, que durante todo o meu percurso neste trabalho me ajudou a aprofundar as discussões sobre química, técnicas analíticas e muita discussão política.

À Hilda (mestre dos magos), sua presença foi fundamental para todos do laboratório, sua alegria contagia e torna tudo mais leve. Aos técnicos Hellen, Isabel e Samuel pela ajuda nas análises químicas. À Sica (Prof^ª. Maria Sylvia Silva Dantas) pelo aprendizado na técnica Raman. Agradeço ao Prof. Emílio Osório Neto (*in memoriam*) por compartilhar com seu vasto conhecimento e experiência em análises químicas. A todos familiares, amigos, professores, profissionais e colegas de trabalho que participaram da minha trajetória acadêmica.

Finalizo com uma citação de Noam Chomsky que muito me ajudou durante a graduação, e que repito:

“O ensino deve inspirar os estudantes a descobrir por si mesmos, a questionar quando não concordarem, a procurar alternativas se acham que existem outras melhores, a revisar as grandes conquistas do passado e aprender porque algo lhes interessa”.

A todos, meu muito obrigado!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS	iv
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
RESUMO GRÁFICO.....	viii
GRAPHICAL ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Abundância e aplicações	4
2.1.1. Elementos terras raras.....	4
2.1.2. Níquel	6
2.1.3. Titânio.....	8
2.2. Sulfatação e estudos de seletividade.....	9
2.2.1. Sulfatação de Terras Raras.....	9
2.2.2. Sulfatação de níquel.....	17
2.2.3. Sulfatação de titânio.....	22
2.3. Estabilidade termodinâmica e solubilidade dos sulfatos em água	26
2.4. Óxidos e hidróxido de ferro.....	29
2.4.1. Hematita.....	29
2.4.2. Magnetita	33
2.4.3. Goethita.....	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1. Materiais.....	40
3.2. Métodos de Análise.....	41
3.2.1. Espectroscopia de Absorção Atômica (AA) e Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES).....	41
3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
3.2.3. Difração de Raio-X (DRX) e Espectroscopia Raman	42
3.2.4. Microsonda Eletrônica (ME)	43

3.3.	Metodologia de aquisição dos dados termodinâmicos	44
3.4.	Procedimento Experimental.....	45
4.	REVISÃO DOS DADOS TERMODINÂMICOS.....	47
4.1.	Análise dos Dados Termodinâmicos	47
4.2.	Implicações nas simulações dos diagramas Eh-pH.....	56
5.	SULFATAÇÃO DE ÓXIDOS E HIDRÓXIDO DE FERRO.....	62
5.1.	Efeito da razão estequiométrica na sulfatação de óxidos de ferro (III)	62
5.2.	Efeito da temperatura e tempo na sulfatação dos óxidos e hidróxido de ferro..	64
5.3.	Caracterização das amostras não reagidas e reagidas.	70
5.4.	Discussão.....	75
5.4.1.	Goethita.....	75
5.4.2.	Magnetita	79
5.4.3.	Hematita variação especular, do calcinado e granular	80
5.5.	Implicações práticas para a sulfatação de minérios ricos em ferro	84
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	85
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
	Apêndice A: Condições experimentais e resultados de dissolução	94
	Apêndice B: Caracterização das amostras.....	102
	Apêndice C: Parâmetros e resultados do refinamento Rietveld.....	109
	Apêndice D: Tabelas de revisão dos dados termodinâmicos	115
	Apêndice E: Certificados de análise química dos materiais de referência.....	124

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 – Abundância relativa dos elementos químicos na crosta continental superior terrestre (Adaptado: Haxel et al., 2002). 5
- Figura 2.2 – Principais aplicações industriais do níquel (INSG, 2016). 8
- Figura 2.3 – Fluxogramas simplificados dos processos de sulfatação e lixiviação de minérios de ETR. (Adaptado: Demol et al. 2018; Sadri et al., 2017). 13
- Figura 2.4 – Difractogramas dos concentrados de monazita após a cura ácida entre 200 – 800°C e lixiviação em solução 0,9 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (Demol et al., 2018). 15
- Figura 2.5 – Difractogramas dos concentrados de monazita após a cura ácida entre 200 – 800°C (Demol et al., 2018). 16
- Figura 2.6 – Variação da energia livre de Gibbs padrão para várias reações de sulfatação (Bainbridge, 1972). 19
- Figura 2.7 – Efeito da concentração de ácido sulfúrico na dissolução dos ETR de (a) uma amostra de carbonato de TR (RE1) e (b) dos diferentes elementos presentes na amostra (Senanayake et al., 2016). 29
- Figura 2.8 – Estrutura cristalina da hematita ao longo do eixo-c (ICSD-182839). Esferas douradas representam os átomos de ferro e as vermelhas os átomos de oxigênio. 30
- Figura 2.9 – Isotermas de adsorção de sulfato em pH 1,0 e 100°C após envelhecimento por 24h de diferentes formas de α -Fe₂O₃: (a) elipsoidal, (b) pseudocúbica, (c) placar grossa, (d) placar fina (Adaptado de Sugimoto & Wang, 1998). 31
- Figura 2.10 – Micrografia das partículas α -Fe₂O₃ de diferentes formatos utilizadas na medição das isotermas de adsorção: (a) elipsoidal, (b) pseudocúbica, (c) planar grossa, (d) planar fina (Sugimoto & Wang, 1998). 32
- Figura 2.11 – Estrutura cristalina da magnetita ao longo do eixo-c (ICSD-183969). Esferas douradas representam os átomos de ferro (III), verdes os átomos de ferro (II) e as vermelhas os átomos de oxigênio. 33
- Figura 2.12 – Variação da concentração superficial de sulfato (S_{sorb} at.nm⁻²) adsorvido na magnetita para diferentes temperaturas entre 25 e 275°C. Condições iniciais de 10⁻⁴ mol L⁻¹ de Na₂SO₄, 10 g L⁻¹ de Fe₃O₄ e 10⁻³ mol L⁻¹ de KCl. (Mansour et al., 2010). 36
- Figura 2.13 – Ponto de carga zero (PZC) obtido por titulação mássica da amostra de magnetita na faixa de temperatura de 5 a 320°C. (Adaptado de Barale et al., 2008) 36

- Figura 2.14 – Relação entre as orientações das células unitárias da goethita e hematita (Adaptado de Lima de Faria (1963)). 38
- Figura 2.15 – Alterações observadas nas áreas superficiais específicas (quadrados preenchidos) e volume total de poros (valores à esquerda dos quadrados) no processo de decomposição da goethita em hematita (Adaptado de Naono et al., 1987). 39
- Figura 3.1 – Fluxograma das etapas dos ensaios, (A) pré-aquecimento, (B) sulfatação, (C) dissolução e (D) filtragem e análise. 46
- Figura 4.1 – Diferenças percentuais dos dados termodinâmicos para HSC6.1 e HSC9.0 com os dados das fontes primárias, ΔG° (kcal mol⁻¹), ΔH° (kcal mol⁻¹) e S° (cal mol⁻¹ K⁻¹) para as espécies de ferro, lantânio e tório. 52
- Figura 4.2 – Diagrama Eh-pH para o sistema Fe-PO₄-SO₄-H₂O em 25°C, para as simulações utilizando os dados termodinâmicos do (a) HSC 6.1, (b) HSC 9.0 e (c) DP. [Fe]=7,4 x 10⁻² mol L⁻¹; [SO₄] = 3,2 x 10⁻¹ mol L⁻¹ e [PO₄] = 5,2 x 10⁻² mol L⁻¹. 57
- Figura 4.3 – Diagrama Eh-pH para o sistema Fe-H₂O em 25°C, para as simulações utilizando os dados termodinâmicos do HSC 6.1, HSC 9.0 e DP. [Fe] = 7,4 x 10⁻² mol L⁻¹. 58
- Figura 4.4 – Diagramas Eh-pH para o sistema La-PO₄-SO₄-H₂O em 25°C para as simulações utilizando os dados termodinâmicos do (a) HSC 6.1, (b) HSC 9.0 e HSC 6.1 sem a presença da fase LaPO₄, (c) DP, (d) DP sem a fase LaPO₄. [La] = 6,7 x 10⁻³ mol L⁻¹; [SO₄] = 3,2 x 10⁻¹ mol L⁻¹ e [PO₄] = 5,2 x 10⁻² mol L⁻¹. 59
- Figura 4.5 – Diagrama Eh-pH para o sistema Th-PO₄-SO₄-H₂O em 25°C, para as simulações utilizando os dados do HSC 6.1, HSC9.0 e DP. [Th]=1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹; [SO₄] = 3,2 x 10⁻¹ mol L⁻¹ e [PO₄] = 5,2 x 10⁻² mol L⁻¹. 60
- Figura 5.1 – Fração reagida em função da relação estequiométrica de ácido sulfúrico na reação de sulfatação para as amostras de hematita do calcinado e hematita especular. Condições experimentais: 240°C e 15 min, adição de ácido conforme a razão molar H₂SO₄:Fe indicada no gráfico. 63
- Figura 5.2 – Fração reagida em função da relação estequiométrica de ácido sulfúrico e temperatura para a amostra de hematita especular. Condições experimentais: 15 min, adição de ácido conforme a razão molar H₂SO₄:Fe indicada no gráfico. 63
- Figura 5.3 – Fração reagida para diferentes amostras de oxi-hidróxido de ferro. Condição experimental na etapa de sulfatação com razão H₂SO₄:Fe igual a 1,6:1 (mol/mol). 65
- Figura 5.4 – Raman do produto da sulfatação (preto) e do produto da dissolução (amarelo) da hematita do calcinado. Condições experimentais: sulfatação em 160°C, 30 min, H₂SO₄:Fe 1,6:1 (mol/mol), dissolução em solução 0,9 mol L⁻¹ H₂SO₄ por 2 horas e relação inicial sólido:solução (m/m) de 1:20. 67

- Figura 5.5 – Comparação dos difratogramas para as amostras originais de óxido e hidróxido de ferro. Os planos da hematita ^a(104), ^b(110) e ^c(006) estão destacados. 71
- Figura 5.6 – Morfologia da superfície das amostras originais da (a) goethita, (b) magnetita, (c) hematita granular, (d) hematita do calcinado, (e) hematita especular (MEV, 20.000x ampliação), e (f) hematita especular (MEV, 10.000x ampliação). 74
- Figura 5.7 – Difração de raio-X comparativo para a goethita original, após aquecimento em 240°C e do resíduo da lixiviação após sulfatação em 240°C. (a) Formação do plano (104) da hematita, referente ao plano (130) da goethita, (b) (111) da goethita para (110) da hematita, (c) (140) goethita para (113) da hematita, (d) aparecimento do plano (024) da hematita e (e) (221) goethita para (116) da hematita. 76
- Figura 5.8 – Mudança do espectro Raman para a amostra de goethita original (T_{25°C}) e após o aquecimento em 240°C por 2 horas (T_{240°C}). 78
- Figura 5.9 – Comparação dos difratogramas das amostras originais das hematitas variação granular, do calcinado e especular (preto) com os resíduos da dissolução (Reag) provenientes da sulfatação em 160°C (azul) e 240°C (vermelho). Representação dos planos da hematita correspondentes aos planos (a) (006) (2θ = 39,217°) e (b) (024) (2θ = 49,418°). Esferas douradas representam os átomos de ferro e as vermelhas os átomos de oxigênio. 81
- Figura 5.10 – Micrografia (MEV) do resíduo da dissolução da amostra de hematita especular após sulfatação em 240°C. (Superfície plana corresponde ao plano (006) da hematita). 83
- Figura 5.11 – Efeito da remoção da camada do produto (sulfato de ferro) na sulfatação da hematita granular e hematita especular. Os ensaios de sulfatação foram repetidos usando o resíduo de dissolução nas mesmas condições das experiências anteriores em 240°C. 83
- Figura C.1 – Refinamento das amostras da hematita do calcinado: original (preto), CA_0502_02 (verde) e CA_1802_01 (vermelho). 110
- Figura C.2 – Refinamento das amostras da hematita especular: original (preto), ES_2901_02 (verde) e ES_1102_01 (vermelho). 111
- Figura C.3 – Refinamento das amostras de hematita granular: original (preto), HM_2911_01 (vermelho). 112
- Figura C.4 – Refinamento das amostras de goethita: original (preto), GH_1308_02 (verde) e original aquecida em 240°C (vermelho). 113
- Figura C.5 – Refinamento das amostras de magnetita: original (preto) e original aquecida em 240°C. 114

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais aplicações dos ETR (Adaptado: Sousa Filho & Serra, 2014).	6
Tabela 2.2 – Condições utilizadas em processos de sulfatação* para diferentes tipos de minérios de ETR.	11
Tabela 2.3 – Condições experimentais e respectivas extrações de ETR, ferro e tório.	13
Tabela 2.4 – Condições utilizadas em processos de sulfatação* para diferentes tipos de minérios de níquel.	17
Tabela 2.5 – Condições utilizadas em processos de sulfatação* para diferentes tipos de concentrados de titânio.	23
Tabela 2.6 – Valores de solubilidade para os sulfatos de La, Fe e Th em várias temperaturas (g/100g água).	27
Tabela 3.1 – Posições de pico Raman (cm^{-1}) para os óxidos de ferro (Os números em negrito são referentes aos picos ν_1 mais intensos).	43
Tabela 4.1 – Número de espécies analisadas a partir do HSC 6.1, HSC 9.0 e número de espécies cujos dados foram alterados com base na pesquisa das referências primárias.	47
Tabela 4.2 – Banco de dados das espécies revisadas e coletadas diretamente das fontes primárias (DP) para as espécies de ferro (Fe), lantânio (La) e tório (Th) e as espécies da dissociação do ácido sulfúrico e ácido fosfórico utilizadas nas simulações.	49
Tabela 4.3 – Seleção das espécies de ferro, lantânio e tório para a construção dos diagramas Eh-pH.	56
Tabela 5.1 – Taxas iniciais de reação de sulfatação de óxidos e hidróxido de ferro ($\Delta X_{\text{Fe}}/\Delta t _{t=5\text{min}}$) ($\text{s}^{-1} \times 10^2$; $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \times 10^4$).	68
Tabela 5.2 – Tamanho de partículas, área superficial específica (ASE) e volume total de poros (VTP) das amostras estudadas.	68
Tabela 5.3 – Composição química ($\% \text{Me}_x\text{O}_y$) das amostras estudadas.	70
Tabela 5.4 – Elementos traços presentes nos óxidos e hidróxidos de ferro, de acordo com a análise por microsonda eletrônica (% em peso).	73
Tabela A.1 – Condições experimentais e resultados de dissolução de ferro para a hematita do calcinado.	95

Tabela A.2 – Condições experimentais e resultados de dissolução de ferro para a hematita especular.	97
Tabela A.3 – Condições experimentais e resultados de dissolução de ferro para a hematita granular.	99
Tabela A.4 – Condições experimentais e resultados de dissolução de ferro para a goethita.	100
Tabela A.5 – Condições experimentais e resultados de dissolução de ferro para a magnetita.	101
Tabela B.1 – Condições e resultados para área superficial específica (ASE), volume total de poros (VTP) e tamanho médio de poros as amostras de óxido e hidróxido de ferro.	108
Tabela D.1 – Dados de ΔH° (kcal mol ⁻¹) para as espécies de ferro das fontes primárias e das duas versões (6.1 e 9.0) do software HSC. Valores em verde são os escolhidos para compor o banco de dados das espécies revisadas.	116
Tabela D.2 - Dados de S° (cal mol ⁻¹ K ⁻¹) para as espécies de ferro das fontes primárias e das duas versões (6.1 e 9.0) do software HSC. Valores em verde são os escolhidos para compor o banco de dados das espécies revisadas.	117
Tabela D.3 - Dados de ΔG° (kcal mol ⁻¹) para as espécies de ferro das fontes primárias e das duas versões (6.1 e 9.0) do software HSC. Valores em verde são os escolhidos para compor o banco de dados das espécies revisadas.	118
Tabela D.4 - Dados de ΔH° (kcal mol ⁻¹) para as espécies de tório das fontes primárias e das duas versões (6.1 e 9.0) do software HSC. Valores em verde são os escolhidos para compor o banco de dados das espécies revisadas.	119
Tabela D.5 - Dados de S° (cal mol ⁻¹ K ⁻¹) para as espécies de tório das fontes primárias e das duas versões (6.1 e 9.0) do software HSC. Valores em verde são os escolhidos para compor o banco de dados das espécies revisadas.	120
Tabela D.6 - Dados de ΔG° (kcal mol ⁻¹) para as espécies de tório das fontes primárias e das duas versões (6.1 e 9.0) do software HSC. Valores em verde são os escolhidos para compor o banco de dados das espécies revisadas.	121
Tabela D.7 - Dados de ΔH° (kcal mol ⁻¹) para as espécies de lantânio das fontes primárias e das duas versões (6.1 e 9.0) do software HSC. Valores em verde são os escolhidos para compor o banco de dados das espécies revisadas.	122
Tabela D.8 - Dados de S° (cal mol ⁻¹ K ⁻¹) para as espécies de lantânio das fontes primárias e das duas versões (6.1 e 9.0) do software HSC. Valores em verde são os escolhidos para compor o banco de dados das espécies revisadas.	122

RESUMO

A sulfatação é uma técnica aplicada à extração de commodities minerais, como terras raras, níquel e titânio, como um estágio de preparação para a lixiviação. Óxidos e hidróxidos de ferro são constituintes minerais comumente presentes nesses minérios. Assim, a resposta dos compostos de ferro à sulfatação impactará diretamente no consumo de ácido bem como na complexidade e custos relativos às etapas subsequentes de purificação. Neste trabalho, foi investigada a sulfatação de amostras de hematita granular, especular e produzida por ustulação, magnetita e goethita em função do aumento da temperatura (80 – 240°C) e do tempo (5 – 30 min). Os estudos focalizaram, em especial, a influência da transformação de fases, das características físicas e da estrutura cristalina dos minerais na dissolução de ferro. Os resultados evidenciaram o comportamento bastante diferenciado das diferentes amostras. Em 80°C, a fração de ferro solubilizado variou de 2 a 70%, de acordo com a sequência: hematita especular < hematita do calcinado < hematita granular < magnetita << goethita. O aumento da temperatura de 80°C para 160°C resultou no aumento da sulfatação da magnetita (42,0 a 95,0%), da hematita do calcinado (16,0 a 55,5%) e da hematita especular (2,0 a 13,0%), com efeito pequeno ou negativo na sulfatação da goethita (70,0 a 76,0%) e da hematita granular (33,0 a 25,0%). Para todas as amostras a fração reagida cresceu rapidamente com o tempo de sulfatação (5 a 15 minutos), e se estabilizou em um platô, o que foi atribuído à formação da camada de sulfato férrico. A remoção dessa camada permitiu o prosseguimento da sulfatação, com a continuada dissolução de ferro em 22% para a hematita granular e em 11% para a hematita especular, nos estágios subsequentes. As transformações de fases da goethita e magnetita afetam as taxas de sulfatação. A redução da dissolução de ferro da goethita foi atribuída à formação de uma camada superficial de hematita, fase menos reativa à sulfatação. A magnetita, por outro lado, apresentou a maior fração reagida (~95%) na temperatura de 240°C. A formação de vacâncias, favorecida pela transformação de fase a maghemita, aliada à presença de íon ferroso na estrutura cristalina, foram fatores considerados determinantes no aumento da fração reagida da magnetita com a temperatura. A variação hematita especular apresentou frações reagidas inferiores a 13% em todas as condições, devido à predominância do plano (006), menos reativo em meio sulfúrico. Uma revisão detalhada e criteriosa dos dados termodinâmicos do software HSC também foi realizada, visando à seleção de dados para a análise termodinâmica do processo de lixiviação seletiva de lantânio e tório na presença de ferro, em meio contendo as espécies fosfato e sulfato. Ao todo, foram realizadas 1251 comparações dos dados termodinâmicos provenientes de 10 fontes primárias, resultando em um banco de dados revisado com 83 espécies. As inconsistências significativas encontradas foram atribuídas a problemas prováveis de digitação na transposição dos dados, conversão de unidades, bem como à combinação de dados de fontes diferentes. Os riscos de conclusões errôneas nas modelagens e simulações termodinâmicas, sem a prévia averiguação cuidadosa dos dados utilizados, foram ilustrados através de diagramas Eh-pH das espécies selecionadas.

Palavras-chave: cinética de sulfatação; dissolução de oxi-hidróxido de ferro; orientação preferencial; sulfato de ferro; sulfatação em baixa temperatura

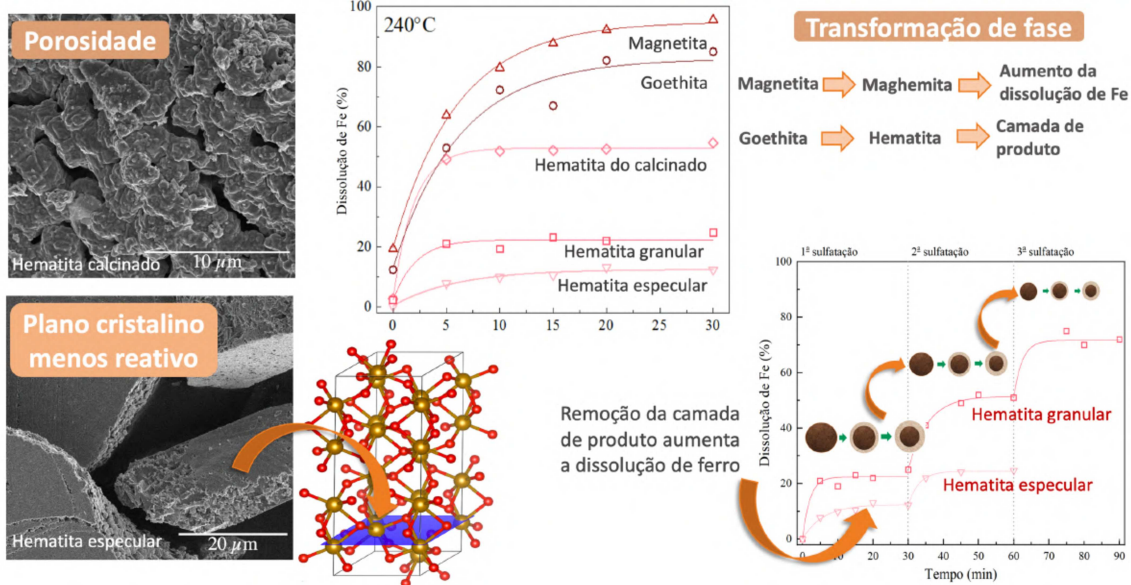
ABSTRACT

Sulfation is a technique applied to the extraction of mineral commodities, such as rare earth, nickel, and titanium, as a preparation stage for leaching. Iron oxides and hydroxides are mineral constituents commonly present in these ores. Thus, the response of iron compounds to sulfation will directly impact acid consumption as well as the complexity and costs related to subsequent purification steps. The sulfation of three hematites (granular, specular and produced by roasting), magnetite and goethite samples were investigated over the increase in temperature (80 - 240 °C) and time (5 - 30 min). This study focused, in particular, on the influence of phase transformation, physical characteristics, and the crystalline structure of minerals on the response of iron dissolution. The samples showed different behavior. At 80°C, the fraction of solubilized iron varied from 2 to 70%, according to the sequence: specular hematite < calcine hematite < granular hematite < magnetite << goethite. The increase in temperature from 80°C to 160°C resulted in increased sulfation of magnetite (42.0 to 95.0%), calcine hematite (16.0 to 55.5%) and specular hematite (2.0 to 13.0%), with little or negative effect on the sulfation of goethite (70.0 to 76.0%) and granular hematite (33.0 to 25.0%). For all samples, the reacted fraction increased rapidly with the sulfation time (5 to 15 minutes) and stabilized on a plateau, which was attributed to the formation of the ferric sulfate layer. The removal of this layer allowed for the sulfation to proceed and increase in iron dissolution in 22% for the granular hematite and in 11% for the specular hematite in the subsequent stages. The phase transformations of goethite and magnetite affected sulfation rates. The reduction of iron dissolution from goethite was attributed to the formation of a superficial layer of hematite, a less reactive phase over sulfation. Magnetite, on the other hand, showed the highest reacted fraction (~95%) at 240°C. The formation of vacancies, favored by phase transformation to maghemite, combined with the presence of ferrous ion in the crystalline structure, were considered key factors in the increase of reacted fraction over temperature. The specular hematite showed reacted fractions below 13% in all experimental conditions, due the predominance of the less reactive (006) plane in a sulfuric medium. A detailed and thorough review of the thermodynamic data of the HSC software was also undertaken, to select data for the selective leaching process analysis of lanthanum and thorium in the presence of iron, in a medium containing phosphate and sulfate species. Overall, 1251 comparisons of thermodynamic data from 10 primary sources were evaluated, resulting in a revised database with 83 species. The significant inconsistencies found were attributed to probable typing problems when transposing the data, unit conversion, as well as the combination of data from different sources. The risks of erroneous conclusions in modeling and thermodynamic simulations, without previous careful investigation of the data used, were illustrated through Eh-pH diagrams of the selected species.

Key-words: sulfation kinetics; iron oxy-hydroxide dissolution; preferred orientation; iron sulfates; low-temperature sulfation.

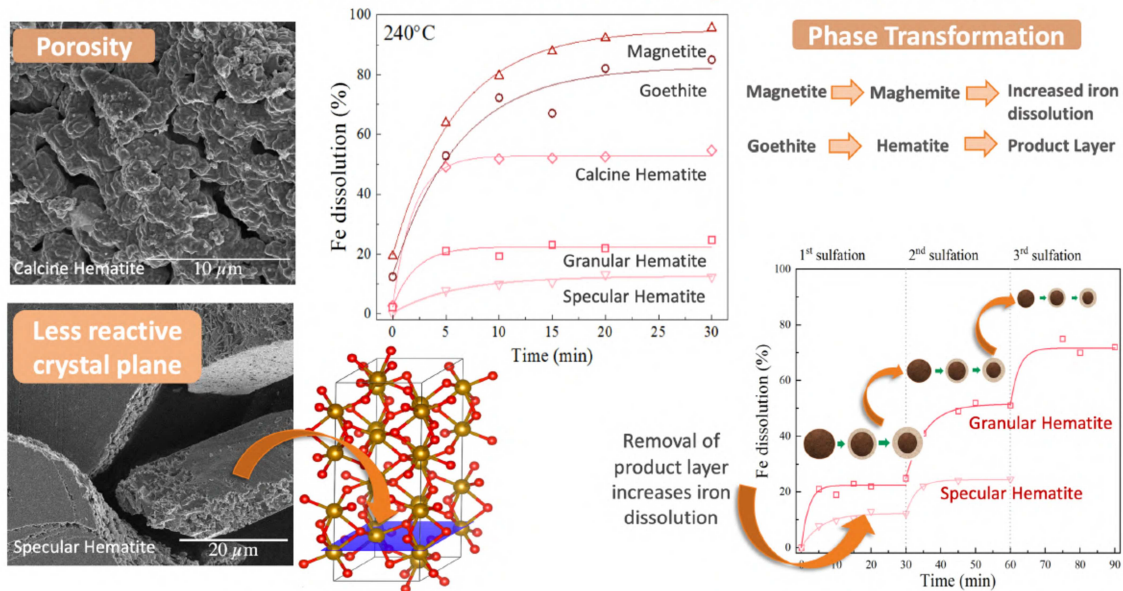
RESUMO GRÁFICO

A diferença do comportamento de minerais de ferro durante a sulfatação é relacionada à:



GRAPHICAL ABSTRACT

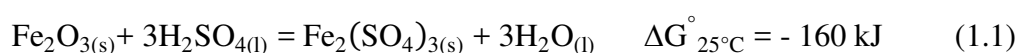
The different behavior of iron minerals during sulfation is related to



1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda de materiais para setores de alta tecnologia e para aplicações ambientais motivou as comunidades acadêmicas e industriais a aprofundar as investigações acerca dos materiais e minerais então designados como estratégicos. Estes incluem os elementos terras raras (ETR), lítio, níquel e titânio, entre outros metais. A sulfatação é uma etapa comumente encontrada no fluxograma de extração dessas commodities minerais (Salakjani et al., 2019; Teixeira et al., 2019; Krishnamurthy & Gupta, 2016; Braga & France, 2011; Kar & Swamy, 2000). Esta técnica visa transformar o composto contendo o metal de interesse em uma fase de sulfato solúvel, como uma preparação prévia para a dissolução aquosa subsequente. O processo envolve a adição direta de ácido sulfúrico concentrado a um minério ou concentrado, geralmente sob agitação e em temperatura que varia de ambiente até 300°C (Demol et al., 2019; Sadri et al., 2017; Wang & Wang, 2010; Sukla et al., 1986). Observa-se uma grande variedade na nomenclatura utilizada para designar o processo envolvendo a adição de ácido sulfúrico seguido ou não de aquecimento. O presente trabalho adotou o termo sulfatação para o processo que ocorre na faixa de temperatura até 300°C, ou seja, abaixo do ponto de ebulição do ácido sulfúrico (Haynes, 2014). Para os processos que envolvem o aquecimento acima de 300°C, adotou-se o termo ustulação (Teixeira et al., 2019; 2020). A terminologia adotada nos diferentes trabalhos será também indicada.

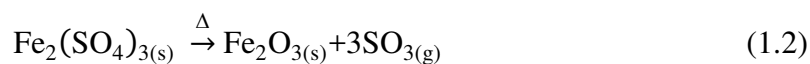
Óxidos e hidróxidos de ferro são constituintes minerais importantes de vários minérios. Portanto, a resposta dos compostos de ferro à sulfatação impactará diretamente na complexidade e nos custos associados ao consumo de ácido e nas etapas subsequentes de purificação, após a extração do metal de interesse. Assim, a seletividade durante a sulfatação é fortemente desejável. A Eq. (1.1) representa a sulfatação da hematita:



A reação é espontânea ($\Delta G = \Delta G^\circ_{25^\circ\text{C}} < 0$) e fortemente exotérmica ($\Delta H^\circ_{25^\circ\text{C}} = -172 \text{ kJ}$) em condições padrão e temperatura ambiente. A análise termodinâmica com base em dados da literatura (Lemire et al., 2013; Barin, 1995) demonstra que a reação é mais favorável em temperatura ambiente ($\log K_{25^\circ\text{C}} = 28,0$) do que em temperaturas superiores a 160°C ($\log K_{160^\circ\text{C}} = 18,6$) e 240°C ($\log K_{240^\circ\text{C}} = 15,5$). A taxa e a extensão da reação, por

outro lado, dependem da cinética da reação e, portanto, de fatores como variação de temperatura durante o processo, características do sólido reagente (e.g., área superficial específica, porosidade e estrutura cristalina) e do produto da reação, entre outros.

Krishnamurthy & Gupta (2016) discutem a sulfatação (designada como *acid treatment* pelos autores) aplicada ao processo de extração de terras raras (TR) com vista à formação dos sais solúveis. Estes, ao serem lixiviados, geram o licor rico em ETR. Entretanto, outros constituintes dos minérios podem também formar sulfatos solúveis e serem lixiviados concomitantemente, como os sulfatos de ferro e tório. O tratamento do sólido sulfatado em alta temperatura (ustulação) pode melhorar a seletividade durante a lixiviação. Estudos mostraram que a sulfatação seguida de aquecimento entre 700 - 780°C resulta em uma dissolução mais seletiva de ETR (Teixeira et al., 2019) e níquel (Ribeiro et al., 2019; Kar & Swamy, 2000; Bainbridge, 1972) relativamente ao ferro. Como grande parte da conversão dos ETR em sulfatos ocorre na etapa de mistura com ácido sulfúrico, a principal função da etapa de ustulação é favorecer a decomposição dos sulfatos de ferro (Eq. 1.2) em óxidos, ou seja, a reação inversa da sulfatação. Dessa forma, a ustulação favorece uma lixiviação mais seletiva dos ETR.



Apesar da sulfatação ser um processo amplamente utilizado e consolidado pela indústria mineral, o conhecimento da técnica se baseia fortemente em práticas operacionais. Observa-se assim uma lacuna na fundamentação teórica voltada a melhorar a extração seletiva do metal alvo em relação ao ferro. A influência da natureza do composto de ferro, sua estrutura cristalina e eventual transformação de fase durante a sulfatação, entre outros fatores, ainda não são claramente entendidas. A busca pela seletividade torna-se cada vez mais relevante em um cenário em que o processamento de minérios de baixo teor deve ser conciliado com processos ambientalmente amigáveis, e com o uso mais eficiente dos recursos naturais.

O presente trabalho investigou o comportamento de diferentes óxidos (hematita variação especular, granular e produzida a partir da ustulação de piritas auríferas e magnetita) e hidróxido (goethita) de ferro durante a sulfatação. Foram focalizados o efeito das principais características mineralógicas destes minerais (*i.e.*, orientação preferencial

e cristalinidade) e das condições operacionais (*i.e.*, tempo e temperatura) na dissolução do ferro. Com base na maior compreensão das reações de sulfatação destes compostos de ferro pretende-se contribuir para o melhor aproveitamento de ETR, níquel, titânio e de outros minérios submetidos à sulfatação, em especial, daqueles ricos em ferro (Ribeiro et al., 2019; Teixeira et al., 2019; Lages & Dantas, 2016; Tassinari et al., 2001). De forma mais específica pretende-se contribuir para:

- (i) a redução do consumo de ácido sulfúrico pela impureza ferro na etapa de sulfatação;
- (ii) a redução da quantidade de sulfato férrico produzido na sulfatação, minimizando assim a complexidade e o número de etapas de purificação de licores industriais; e
- (ii) a maior seletividade da lixiviação de metais como ETR, níquel e titânio em relação ao ferro.

O presente trabalho está organizado em seis capítulos. O Capítulo 1 é composto por uma breve introdução sobre o processo de sulfatação e a relevância deste estudo para a extração de minérios estratégicos com alto teor de ferro.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica detalhada e crítica sobre os principais estudos na literatura. A divisão deste capítulo é compreendida por uma abordagem inicial das principais ocorrências e aplicações dos ETR, níquel e titânio. Em seguida, é discutida a seletividade dos processos de sulfatação, em relação ao ferro, para cada *commodity* mencionada. Uma breve discussão sobre a estabilidade termodinâmica e solubilidade dos sais de sulfato também é apresentada. Finalmente, as principais características dos óxidos e hidróxido de ferro são discutidas, bem como estudos que envolvem o comportamento destes compostos em meio sulfúrico, suas transformações de fase e o efeito da orientação preferencial na reatividade.

O Capítulo 3 apresenta de forma detalhada e minuciosa os métodos utilizados durante os ensaios experimentais. São descritas as amostras utilizadas assim como as condições experimentais de cada técnica.

Os Capítulos 4 e 5 abordam os resultados encontrados neste trabalho. No capítulo 4 discute-se o comportamento dos óxidos e hidróxido de ferro frente à sulfatação. O Capítulo 5 apresenta uma revisão dos dados termodinâmicos para o ferro, tório e lantânio em meio aquoso, na presença das espécies fosfato e sulfato. Finalmente, o Capítulo 6 apresenta as conclusões do trabalho e o Capítulo 7 as sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Abundância e aplicações

A seguir uma breve apresentação da abundância, as principais ocorrências dos minérios detentores de elementos terra rara (ETR), níquel e titânio e suas aplicações industriais, selecionados com base na importância da sulfatação na extração desses metais.

2.1.1. Elementos terras raras

Os ETR se apresentam, predominantemente, no estado trivalente e possuem raios iônicos bastante próximos, portanto a substituição de ETR por outro é observada. Deste modo, é possível encontrar simultaneamente vários ETR em um mesmo mineral (Sousa Filho & Serra, 2014). Estes elementos são geralmente classificados em dois subgrupos, denominados: subgrupo do cério (La – Gd) e subgrupo do ítrio (Tb – Lu, Sc e Y). Essa divisão separa os elementos em leves e pesados, respectivamente, sendo o escândio e ítrio incluídos no último grupo. Os ETR estão presentes em aproximadamente 200 minerais, sendo a bastnasita ((Ce,La,Y)CO₃F), monazita ((Ce,La,Pr,Nd,Th,Y)PO₄) e xenotima (YPO₄), os minerais-minério mais comuns. Segundo Haxel et al. (2002), os elementos leves correspondem a 80 – 99% do total dos ETR nos depósitos minerais. Conforme a gênese destes depósitos, as principais reservas de minério lavrável são de formações carbonáticas alcalinas, graníticas ou *placers* marinhos. As fontes de ETR pesados estão associadas, principalmente, à xenotima e às argilas de adsorção iônica. A formação da xenotima é associada a incorporação dos ETR pesados aos minerais em pegmatitos intrudidos em rochas ígneas (Krishnamurthv & Gupta, 2016).

Como é observado na Figura 2.1 os ETR mais abundantes possuem concentração crustal similar a elementos de ampla utilização industrial como cromo, níquel, cobre, zinco, estanho e chumbo. Comparativamente, a abundância do ouro é aproximadamente 600 vezes menor do que o túlio e o lutécio, dois elementos mais escassos dentre os ETR. O ítrio (Y) é o metal mais abundante (Figura 2.1) dentre os ETR pesados. Apesar de ser um metal mais leve que os lantanídeos, esse foi classificado como pesado devido à similaridade da camada de valência e de seu raio atômico com os ETR pesados, como resultado do efeito denominado por contração lantanídica. O aumento do número atômico

leva ao preenchimento dos orbitais 4f, os quais possuem menor capacidade de blindagem do que os orbitais s, p ou d. A atração do núcleo se torna mais intensa nos elétrons mais externos, ocasionando a diminuição progressiva dos raios atômicos/iônicos dos ETR (Moeller, 1973). Dessa forma, torna-se favorável a presença dos íons dos ETR pesados na estrutura cristalina dos minerais de fosfato de ítrio, o que explica a ocorrência natural deste metal em associação aos ETR pesados. Devido a estas similaridades o ítrio e os ETR pesados (1) sempre se concentram juntos; (2) apresentam dificuldade considerável de separação, e (3) apresentam semelhanças gerais de solubilidade, arranjo da estrutura cristalina e propriedades químicas (Krishnamurthy & Gupta, 2016).

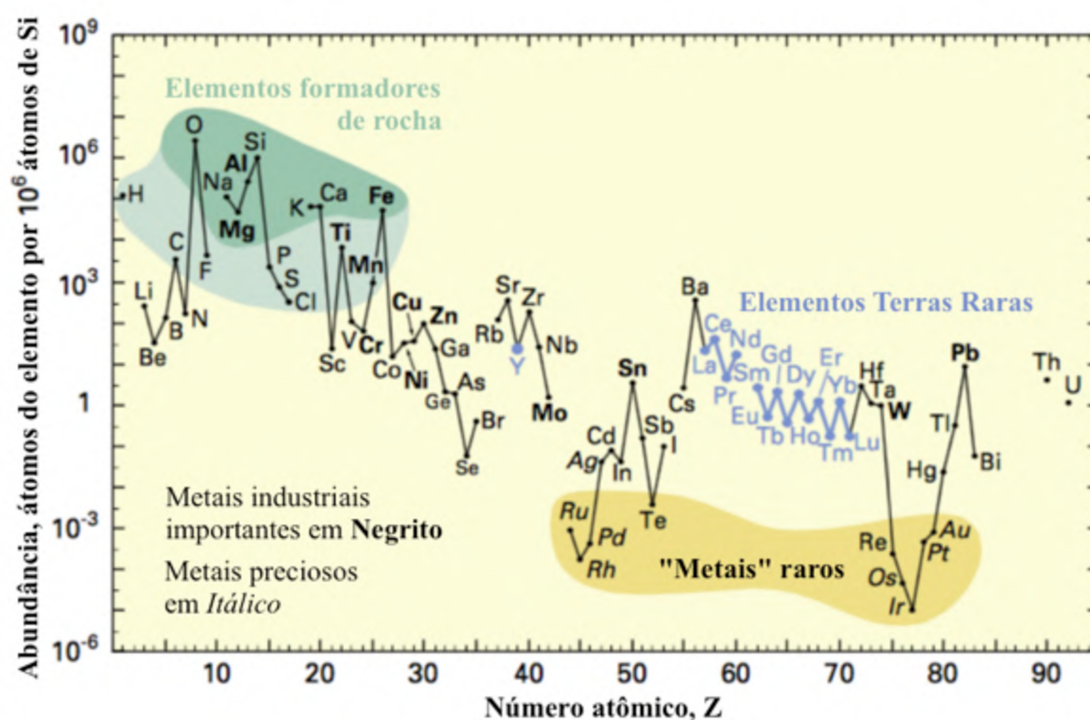


Figura 2.1 – Abundância relativa dos elementos químicos na crosta continental superior terrestre (Adaptado: Haxel et al., 2002).

A incompreensão das diversas propriedades dos ETR estendeu-se até o início da década de 1950, principalmente por consequência da complexidade de obtenção de seus compostos puros (Sousa Filho & Serra, 2014). Entretanto, com o avanço das técnicas de separação (extração por solventes e troca iônica) tornou-se possível a obtenção de compostos de ETR de alta pureza. Em decorrência disso, diversas propriedades foram evidenciadas, o que culminou no aumento de aplicações tecnológicas nos setores mais

variados. De maneira geral, a utilização dos ETR advém de propriedades intrínsecas aos seus elementos, sendo estas químicas, catalíticas, elétricas, magnéticas e ópticas (Sadri et al., 2017). A Tabela 2.1 resume os principais ETR utilizados nas diversas aplicações tecnológicas.

Tabela 2.1 – Principais aplicações dos ETR (Adaptado: Sousa Filho & Serra, 2014).

Catálise Automotiva	Ce	La	Nd	Pr		
Craqueamento de petróleo	La	Ce				
Vidros	Ce	La	Nd	Pr		
Polimentos	Ce	La	Pr			
Ligas para baterias Ni-MH	Ce	La	Nd	Pr	Sm	
Ímãs permanentes	Nd	Pr	Dy	Gd	Tb	Sm
Luminóforos	Ce	Y	La	Eu	Tb	Gd
Cerâmicas de alta resistência e dielétricos	Y	La	Ce	Nd	Pr	

As maiores contribuições dos ETR estão na produção de ímãs permanentes, luminóforos, catálise automotiva, craqueamento de petróleo, ligas metálicas para baterias recarregáveis e materiais cerâmicos (Krishnamurthy & Gupta, 2016; Lucas et al., 2015; Sousa Filho & Serra, 2014). Suas propriedades características tornam os ETR únicos em diversas aplicações tecnológicas. Como consequência, observa-se uma crescente importância estratégica e econômica desses elementos, por exemplo do Nd e o Pr, na geração de energia eólica (Teixeira et al., 2019).

2.1.2. Níquel

As fontes de níquel advêm de dois tipos de minérios: sulfetados e lateríticos. As diferenças entre estes minérios estão relacionadas à mineralogia dos depósitos bem como as suas ocorrências. No minério sulfetado, os principais constituintes são representados

tipicamente por pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ – x variando de 0 a 0,2), mineral que contém até 5% de níquel; associado à pentlandita ($(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$) e calcopirita (CuFeS_2) (DNPM, 2009). Em relação aos depósitos lateríticos, os principais constituintes estão na forma de óxidos, hidróxidos e silicatos de ferro, magnésio e alumínio (Queneau, 1986). Em relação as ocorrências, os minérios sulfetados se encontram em grandes profundidades (*i.e.*, disseminado, corpos maciços, veias ou bandas em rochas ígneas), enquanto os minérios lateríticos estão próximos a superfície, oriundos do intemperismo. Dessa forma, o impacto da lavra nos custos de investimento e de operação está associado à facilidade de acesso e a infraestrutura necessária para a recuperação deste metal. Enquanto um é necessário aplicar tecnologias de mineração subterrânea, o outro apenas requer movimentação seletiva de terra utilizando caminhões e escavadeiras.

Os minérios lateríticos se encontram geralmente em regiões equatoriais, visto que são ambientes com condições favoráveis ao intemperismo e com a consequente concentração de níquel por enriquecimento supergênico. Segundo o relatório das commodities minerais da *United States Geological Survey* (USGS) de 2019, os recursos globais terrestres de níquel (teor $\geq 1\%$ Ni) se encontram em 60% em minérios lateríticos e 40% em minérios sulfetados, totalizando uma reserva de, aproximadamente, 89 milhões de toneladas de metal contido.

A Figura 2.2 apresenta as principais aplicações industriais para o níquel. Em virtude da elevada resistência à corrosão e oxidação, sua principal destinação está voltada para a produção de aços inoxidáveis. Segundo o *International Nickel Study Group* (INSG, 2016), esta aplicação representa mais de dois terços do total consumido para esta commodity. Outras aplicações incluem a produção de ligas, galvanização, produção de baterias recarregáveis e fundição. Portanto, o níquel está presente nos principais processos produtivos de materiais que são destinados aos setores de bens de consumos duráveis, industriais, transportes, militares, marítimo, aeroespacial e aplicações arquitetônicas. Além da sua importância como material de elevada resistência à corrosão, outras características como moderada condutividade térmica e elétrica, maleabilidade e ductilidade, bem como elevada resistência e tenacidade em altas temperaturas valem a pena serem mencionadas (Everhart, 1971).

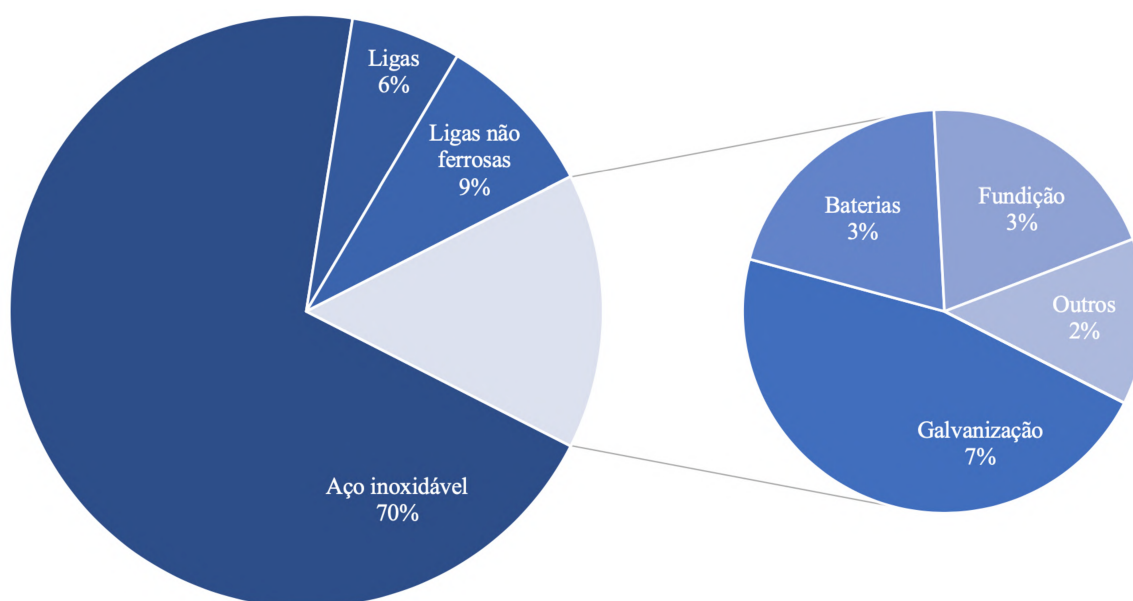


Figura 2.2 – Principais aplicações industriais do níquel (INSG, 2016).

2.1.3. Titânio

O titânio é o nono elemento mais abundante na crosta terrestre (Figura 2.1). A ocorrência deste metal está principalmente associada aos minerais que se apresentam na forma de óxido, rutilo (TiO_2) e anastásio (TiO_2); ou associado ao ferro, ilmenita (FeO.TiO_2) e leucoxênio ($\text{Fe}_2\text{O}_3.n\text{TiO}_2$) (Zhang et al., 2011). Os *placers* (areia de praia) são considerados reservas com importante contribuição na produção mundial de titânio (Baltar et al., 2008), sendo a Austrália, África do Sul, Índia, Estados Unidos e Sri Lanka os maiores produtores. Geralmente a ilmenita e o rutilo são os minerais minério deste tipo de depósito os quais estão associados ao zircão (ZrSiO_4), xenotima, monazita, magnetita (Fe_3O_4) dentre outros. Segundo a USGS, em 2019 uma parcela de 89% do consumo mundial de titânio foi proveniente de reservas de ilmenita, sendo o Canadá e a Índia os maiores produtores desta tipologia.

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2017), as ocorrências de titânio no Brasil se encontram principalmente nos estados de Minas Gerais, Paraíba, Goiás, Pernambuco e Rio de Janeiro. Minas Gerais possui a maior reserva de titânio do país, com aproximadamente 111 milhões de toneladas em reservas de minério contido (DNPM, 2009). Esta reserva é associada ao minério fosfático de Tapira, a qual se encontra nos depósitos de carbonatito, sendo o anatásio o mineral minério para o titânio.

O produto de titânio mais amplamente utilizado é o dióxido de titânio (TiO_2), sendo utilizado para a indústria de tintas, plástico, papel, borracha, cosméticos e fluxo na fabricação de vidro. A utilização de TiO_2 na indústria de tintas está relacionado às características imprimidas ao produto final, como alvura, luminosidade e opacidade. Quando este composto está em forma de nanopartículas, estas são frequentemente utilizadas nas indústrias de cosméticos, porcelanas e cerâmica como material de revestimento e aditivos. Outras aplicações potenciais para este produto estão vinculadas à produção de catalisadores e materiais fotoeletroquímicos (Zhang et al., 2011; Baltar et al., 2008).

As principais propriedades do titânio são: elevada relação resistência-peso, elevado ponto de fusão, resistência à corrosão, baixa condutividade térmica, baixo coeficiente de expansão e elevada resistividade elétrica. De acordo com DNPM (2009), 40% do uso de titânio no Brasil foi em siderurgia e na produção de ferro-ligas. Devido à importância das propriedades mencionadas, este metal é muito utilizado na fabricação de motores a jato, de mísseis, veículos espaciais e estrutura de aviões (Baltar *et al.*, 2008).

2.2. Sulfatação e estudos de seletividade

A sulfatação é um método utilizado em processos de extração seletiva de metais oriundos de uma fonte primária ou secundária (*i.e.*, minério, rejeito e sucata). A seletividade ocorre por meio da formação de espécies sulfatadas solúveis dos constituintes de interesse (*e.g.*, ETR, Ni, Li, Ti) enquanto outros (*e.g.*, Fe, Al, Th) permanecem ou são transformados em fases insolúveis (Carlson & Taylor, 2017). De forma geral, o processo pode utilizar o ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou o gás trióxido de enxofre ($\text{SO}_{3(g)}$) como agentes sulfatantes. A adição de H_2SO_4 concentrado (93% – 98% m/v) ou $\text{SO}_{3(g)}$ ao material de interesse é realizada sob condições específicas de temperatura (Tabela 2.2 a 2.5) e pressão (Tabela 2.4). Dessa forma, os compostos de origem (*i.e.*, óxidos, fosfatos, carbonatos ou sulfetos) são transformados em sulfatos pela reação com o ácido sulfúrico ou com o trióxido de enxofre.

2.2.1. Sulfatação de Terras Raras

A extração dos ETR de minérios monazíticos baseia-se em processos bem consolidados na indústria e envolvem duas vertentes, a alcalina e a ácida. No processo

alcalino, as condições operacionais utilizadas na indústria envolvem o contato do sólido com uma solução de hidróxido de sódio (60 – 70%) em 140 – 180°C, geralmente em autoclaves (Krishnamurthy & Gupta, 2016; Lucas et al., 2015). Devido ao elevado preço da soda caustica (NaOH) em relação ao H₂SO₄, o primeiro método é mais utilizado no tratamento de concentrados de elevado teor de monazita (Lucas et al., 2015). Já em relação à vertente ácida, o processo envolve normalmente uma etapa de sulfatação, que é realizada utilizando-se ácido sulfúrico 98%, em temperaturas variando de ambiente a 300°C e com razão ácido:concentrado de 1:1 a 2,5:1.

A recuperação de ETR a partir de minérios ricos em monazita, bastnaesita e xenotima através do processo em meio ácido, compreende usualmente as seguintes etapas: (i) sulfatação, (ii) lixiviação aquosa, (iii) separação sólido-líquido e (iv) purificação. A sulfatação é considerado o principal processo de decomposição dos minerais de ETR de forma a favorecer a lixiviação pela conversão em seus respectivos compostos sulfato solúveis. Zhang & Zhao (2016) classificam o processo sulfatação em duas categorias: (i) de baixa temperatura (< 300°C) e (ii) de alta temperatura (> 300°C). O processo em baixas temperaturas foi utilizado originalmente para minérios de baixos teores. Os processos em alta temperatura surgiram com o intuito de favorecer a seletividade pela formação da espécie insolúvel de metafosfato de tório (Th(PO₃)₄). Demol et al. (2019) apontaram que “estudos chineses recentes se concentraram no processo inicial de *baking* em baixas temperaturas” em vista de preocupações, principalmente ambientais, relacionadas ao *baking* ácido em alta temperatura.

A Tabela 2.2 apresenta dados de condições operacionais utilizadas em processos de sulfatação. Diferentes terminologias são utilizadas para se definir este processo (*i.e.*, ataque ácido, *baking* ou cura, *acid digestion* ou digestão ácida e *roasting* ou ustulação). Os processos foram divididos de acordo com a definição encontrada na literatura, porém, o presente trabalho irá utilizar apenas o termo sulfatação. Dessa maneira, para efeitos de padronização, as reações que envolvem o uso de ácido sulfúrico concentrado na faixa de temperatura ambiente até 300°C, abaixo da temperatura de ebulição do ácido sulfúrico (Haynes, 2014), serão classificadas por sulfatação.

Tabela 2.2 – Condições utilizadas em processos de sulfatação* para diferentes tipos de minérios de ETR.

Temperatura	Concentração do ácido	Tempo de Residência	Ácido: Concentrado (m/m)	Observações	Referências
200 - 800°C	97,5%	30 min, depois 2 horas	0,21 - 0,34:1	Minério carbonatítico de ETR	[1] ^c
200 - 250°C	93 - 98%	3 - 4 horas	1:1 - 2,5:1	Concentrado de monazita e xenotima	[3] ^a
200 - 220°C	98%	-	-	Concentrado de monazita.	[4] ^b
155 - 200°C	93%	-	-	Concentrado de monazita.	[6] ^b
190 - 250°C	93%	1 - 2 horas	-	Concentrado de xenotima.	[4] ^b
200°C	98%	2 horas	0,9:1	Concentrado de bastnasita.	[4] ^a
180 - 300°C	98%	2 - 4 horas	1:1 - 2:1	Concentrado de Terras Raras.	[5] ^c
200 - 800°C	98%	2 horas	1,7:1	Areia monazítica.	[2] ^a
200°C	-	2 - 4 horas	2:1 - 2,5:1	Areia monazítica.	[7] ^b

*Terminologia empregada pelos autores: ^a *Baking* com H₂SO₄, ^b *Digestion* com H₂SO₄, ^c *Sulfation-Roasting* com H₂SO₄.

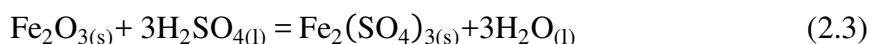
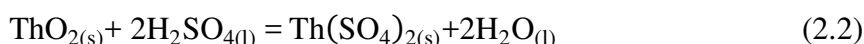
[1] Teixeira et al. (2019), [2] Demol et al. (2018), [3] Sadri et al. (2017), [4] Krishnamurthv & Gupta (2016), [5] Zhang & Zhao (2016), [6] Gupta & Mukherjee (1990), [7] Shaw (1953).

Observa-se que para os concentrados de ETR os parâmetros indicados na Tabela 2.2 são consistentes e mostram pouca diferença entre os autores. De forma geral, a temperatura de sulfatação situa-se na faixa de 155 – 300°C, a concentração do ácido entre 93 – 98%, o tempo de residência de 1 – 4 horas e a relação mássica ácido:concentrado de 1:1 – 2,5:1. Para os casos estudados, os tipos de minérios são, principalmente, areias monazíticas (Demol et al., 2018; Krishnamurthv & Gupta, 2016; Gupta & Mukherjee, 1990; Shaw, 1953) e carbonatitos (Teixeira et al., 2019; Sadri et al., 2017; Zhang & Zhao, 2016).

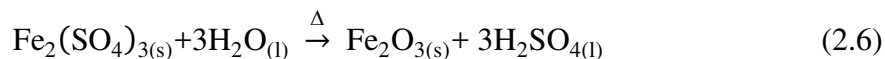
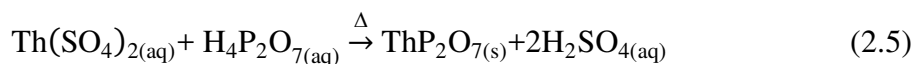
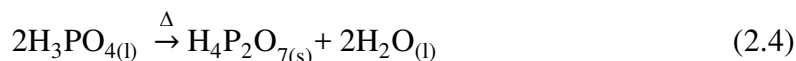
A Figura 2.3 apresenta um resumo dos fluxogramas dos processos de sulfatação para areia monazítica e minérios carbonatitos com base nos trabalhos de Demol et al. (2018) (areia monazítica), Sadri et al. (2017) (concentrado de monazita e xenotima, e

concentrado de bastnasita). As condições utilizadas em cada etapa de processo são similares apesar de serem aplicadas a diferentes tipos de minérios. As variações estão relacionadas às relações ácido:concentrado (m/m) (0,9:1 – 1,7:1), tempo de sulfatação (2 – 4 horas) e rejeitos formados (*i.e.*, barita (BaSO_4), gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sílica (SiO_2), zircão, pirofosfato de tório (ThP_2O_7)). Para os minérios carbonatíticos os concentrados podem ser tratados em separado ou em conjunto, dependendo do processo utilizado e das características dos minérios.

Considerando as reações para um minério monazítico, os ETR, tório e o ferro são convertidos em sulfatos sólidos, mas altamente higroscópicos, que serão posteriormente solubilizados em meio aquoso (Zhang & Zhao; 2016):



Em temperaturas acima de 300°C, relata-se a formação do pirofosfato de tório (Demol et al., 2018), insolúvel em meio aquoso e, acima de 700°C, a conversão do sulfato férrico em óxido de ferro (III) (Teixeira et al., 2019):



Teixeira et al. (2019) e Demol et al. (2018) avaliaram o efeito da temperatura de sulfatação/ustulação na extração de tório e de ferro (Tabela 2.3). Em relação ao tratamento térmico, ambos utilizaram a faixa de 200 – 800°C e minérios de diferentes origens e características, como areia monazítica e carbonatitos, respectivamente.

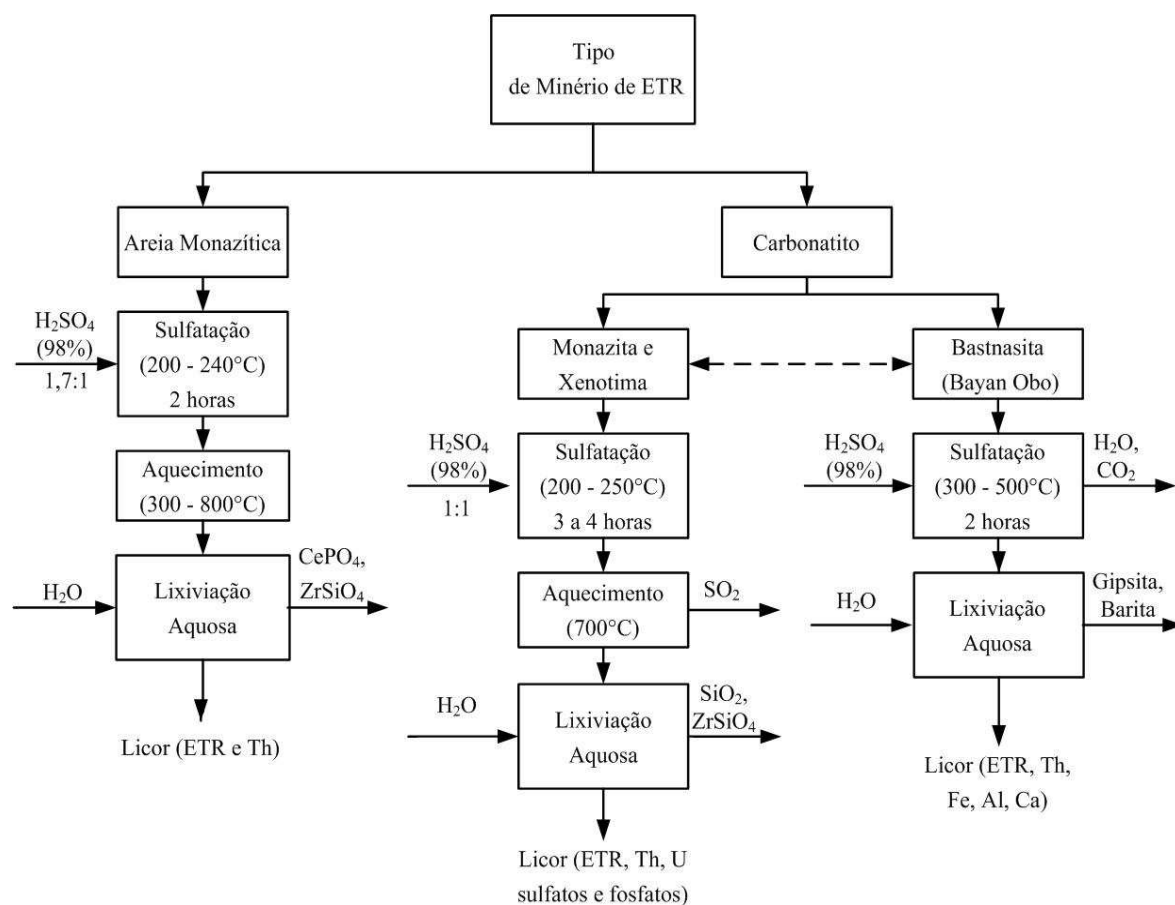


Figura 2.3 – Fluxogramas simplificados dos processos de sulfatação e lixiviação de minérios de ETR. (Adaptado: Demol et al. 2018; Sadri et al., 2017).

Tabela 2.3 – Condições experimentais e respectivas extrações de ETR, ferro e tório.

Referência	Condições				%Extração (Dissolução)		
	Tipo de minério	Temperatura	Ácido: Concentrado (m/m)	Solução lixivante	ETR	Fe	Th
Demol <i>et al.</i> (2018)	Areia monazítica	300°C	1,7:1	0,9 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	100%	-	35%
Teixeira <i>et al.</i> (2019)	Carbonatito	300°C	(0,21 – 0,34):1	pH 1,5 - 2	55 - 70%	22 - 26%	40 - 48%

As diferenças nas extrações observadas na Tabela 2.3 podem ser correlacionadas à relação ácido:concentrado (m/m), ao tipo de minério que foi utilizado e ao pH da solução de lixiviação. Para Demol et al. (2018), a adição de ácido sulfúrico é equivalente a 2,7 vezes a razão estequiométrica, sendo observada uma conversão total da monazita a sulfato em 300°C. Como a amostra utilizada pelos autores, um concentrado de monazita

de alto grau de pureza, não apresentava outras fases consumidoras de ácido sulfúrico, todo ácido estava disponível para a reação com a monazita. Em relação ao pH da solução de lixiviação, os autores utilizaram uma concentração igual a $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Segundo Senanayake et al. (2016), a solubilidade dos sais sulfatos de ETR é maior em concentrações próximas a 1 mol L^{-1} de ácido sulfúrico (Tópico 2.3). Teixeira et al. (2019), em contrapartida, utilizaram uma razão mássica 7 vezes menor de ácido sulfúrico. O pH inicial da solução de lixiviação foi mantido entre 1,5 – 2, de forma a evitar a dissolução concomitante dos óxidos de ferro. A amostra de carbonatito apresentava teores expressivos de elementos consumidores de ácido. A relação estequiométrica ácido sulfúrico foi calculada mediante os resultados apresentados pelos autores, sendo: 30% em relação aos óxidos de ferro (representado por Fe_2O_3), 40% para ilmenita, 39% para crandalita e 83% para monazita. Comparativamente a Demol et al. (2018), os resultados de extração de 55-70% de ETR são consequência do consumo de ácido por outros constituintes da amostra, reduzindo assim a extração de ETR.

A redução de extração de tório da sulfatação em temperaturas superiores a 300°C é associada à decomposição dos sulfatos de tório em poli ($\text{Th}_n(\text{PO}_3)_{4n}$) ou pirofosfatos (ThP_2O_7). Demol et al. (2018) e Wang et al. (2010) sugerem que a formação destas fases ocorre entre 300 e 350°C . Os autores postularam ainda que a redução da dissolução de tório ocorre pela precipitação dos compostos de piro e polifosfatos durante a lixiviação aquosa em solução $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e temperatura ambiente e não durante a etapa prévia em alta temperatura. Entretanto, os autores não apresentaram evidências diretas da formação de fases cristalinas insolúveis de tório em temperaturas entre $300 - 350^\circ\text{C}$. O que foi observado pelos autores foi a presença de um sólido contendo tório, ETR e fósforo via análise elementar por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) associada à microscopia eletrônica de varredura (MEV) e picos característicos do grupo pirofosfato em espectroscopia de infravermelho (IR).

A Figura 2.4 apresenta os difratogramas das fases presentes nos sólidos residuais da lixiviação. Cada difratograma corresponde a uma temperatura aplicada durante o tratamento térmico (denominado *acid bake* pelos autores ou cura ácida).

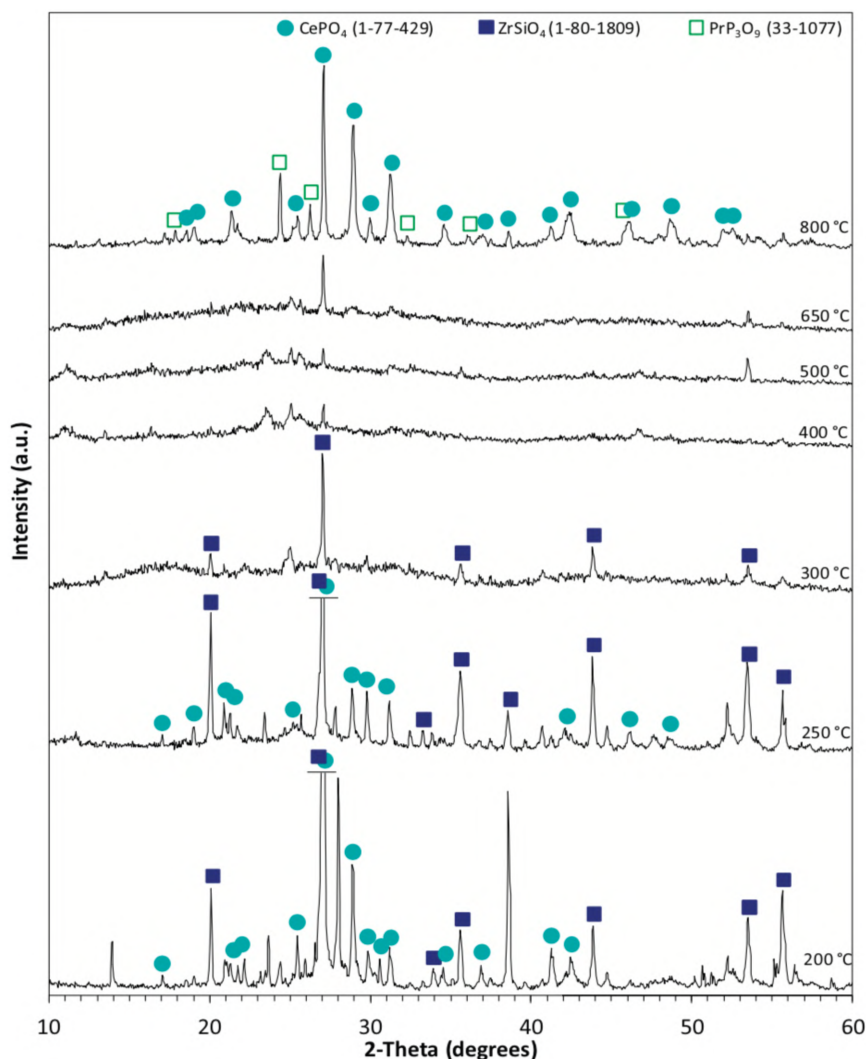


Figura 2.4 – Difratomogramas dos concentrados de monazita após a cura ácida entre 200 – 800°C e lixiviação em solução $0,9 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 (Demol et al., 2018).

Os autores observaram que acima de 300°C toda monazita presente na amostra sofreu o efeito da sulfatação, visto que não foram detectados fosfatos de ETR referente à sulfatação incompleta deste composto nos resíduos da lixiviação acima desta temperatura. A fase de CePO_4 detectada em 800°C é referente à recrystalização de uma fase amorfa de monazita formada no sistema durante a lixiviação dos sulfatos. Essa fase não foi identificada como monazita não reagida pois as condições de sulfatação utilizadas (2,7 vezes a relação estequiométrica de H_2SO_4) mostraram garantir a total transformação da monazita nos seus respectivos sais sulfatados (Tabela 2.3). Entretanto, pode-se correlacioná-la à reconversão a fosfato de ETR, em função da elevada concentração de fósforo no sistema e da elevada estabilidade dos fosfatos de ETR. Outra constatação foi a ausência de picos característicos dos sulfatos de ETR. Dessa forma, pode-se concluir

que a condição utilizada na etapa de lixiviação garantiu a solubilização de todo sulfato formado. Em 300 – 650°C não foram observadas fases cristalinas de ETR ou tório.

A Figura 2.5 apresenta os difratogramas dos produtos da sulfatação de cada temperatura utilizada. Em todas as temperaturas utilizadas houve a formação dos sais de sulfato com diferentes números de águas de hidratação. A diferença entre esses números foi explicada pelos autores pela característica higroscópica. Porém, essa diferença pode ter sido ocasionada pelo manuseamento das amostras e exposições distintas à umidade do ar. Em 500 – 800°C foi identificado sulfato anidro e, em 800°C, a presença de fosfato de cério, o qual foi discutido anteriormente.

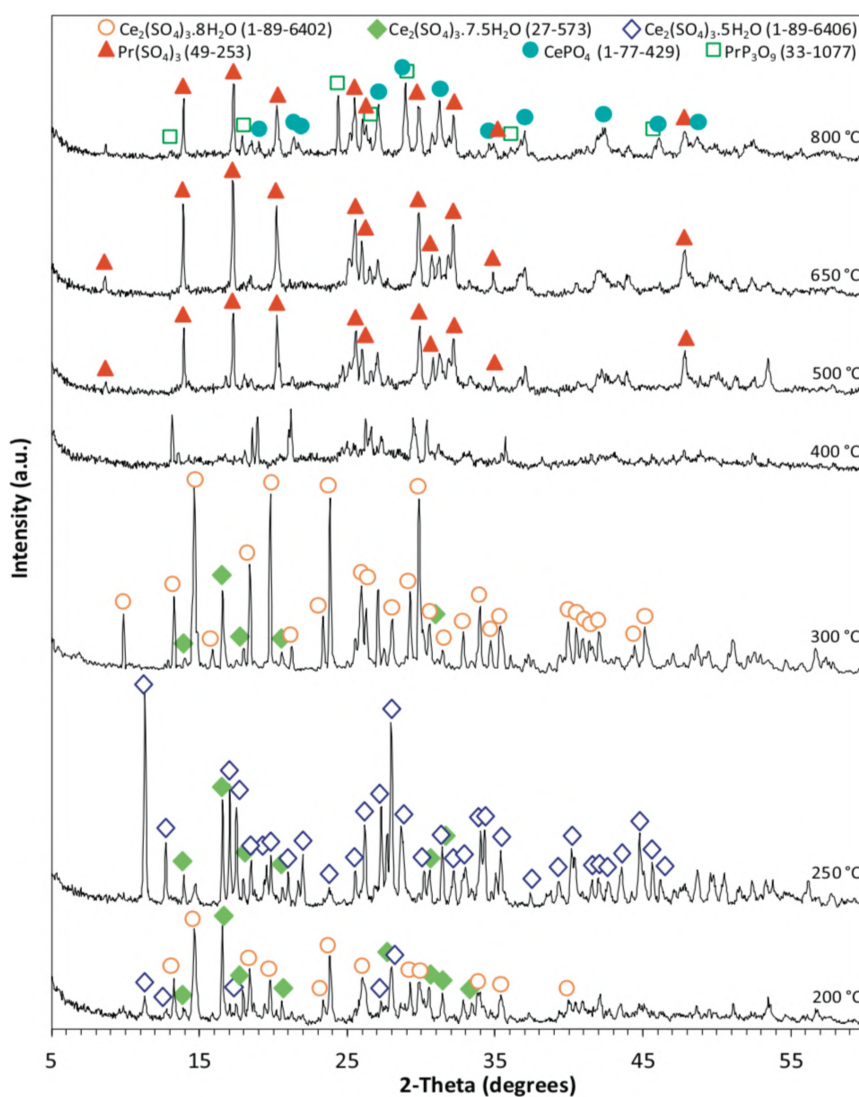


Figura 2.5 – Difratogramas dos concentrados de monazita após a cura ácida entre 200 – 800°C (Demol et al., 2018).

2.2.2. Sulfatação de níquel

Assim como é utilizado para os ETR, a sulfatação está presente nos processos de extração de níquel de minério laterítico (Ribeiro et al., 2019; Guo et al., 2012; Guo et al., 2009; Kar & Swamy, 2000; Bainbridge, 1972), de molibdênio e níquel em minério de xisto carbonoso (Wang & Wang, 2010) e de cobalto, níquel e cobre de escória de convertedor (Sukla et al., 1986). A Tabela 2.4 apresenta um sumário das condições dos estudos que se encontram na literatura para o processo de sulfatação de minérios portadores de níquel, e que serão discutidos a seguir. Dentre as principais diferenças em relação às condições mostradas na Tabela 2.2 para os ETR, observa-se as temperaturas mais elevadas no limite superior e menores relações ácido:concentrado.

Tabela 2.4 – Condições utilizadas em processos de sulfatação* para diferentes tipos de minérios de níquel.

Temperatura	Concentração do ácido	Tempo de Residência	Ácido: Concentrado (m/m)	Observações	Referências
500 – 800°C	SO _{3(g)}	-	0,2 atm	Minério laterítico de níquel	[1] ^c
200 – 800°C ¹	95 – 98%	5 – 120 min	0,4:1	Minério laterítico de níquel ²	[2] ^c
110 – 800°C ¹	95 – 98%	15 – 60 min	0,25:1	Minério laterítico de níquel ²	[3] ^c
265°C seguido de 780°C	50%	1 h seguido de 20 min	0,5:1	Minério laterítico de níquel	[4] ^c
100 – 300°C	95 – 98%	15 – 120 min	0,2:1 – 2:1	Escória Conversor (Co, Ni e Cu).	[5] ^c
100 – 310°C	95 – 98%	1 h	0,6:1	Molibdênio e Níquel de Xisto Carbonoso.	[6] ^c

*Terminologia empregada pelos autores: ^a *Baking* com H₂SO₄, ^b *Digestion* com H₂SO₄, ^c *Sulfation-Roasting* com H₂SO₄.

¹ Foi utilizado SO_{3(g)} em temperaturas acima de 300°C, ² Sulfatação com 20% umidade.

[1] Bainbridge (1972), [2] Guo et al. (2009), [3] Kar & Swamy (2000), [4] Ribeiro *et al.* (2019), [5] Sukla et al. (1986), [6] Wang & Wang (2010).

Kar & Swamy (2000) e Bainbridge (1972) analisaram o efeito da sulfatação na recuperação de níquel de minério laterítico. Os minérios utilizados eram provenientes de províncias mineralógicas distintas e foram submetidos a diferentes agentes sulfatantes. Apesar das divergências entre as metodologias utilizadas, os dois trabalhos obtiveram resultados similares de extração de níquel e seletividade em relação à extração de ferro, que serão discutidos a seguir. Bainbridge (1972) avaliou o processo de sulfatação utilizando o trióxido de enxofre (0,2 atm) em temperaturas de 500 – 800°C. De acordo com os dados termodinâmicos (Figura 2.6), a transformação do óxido de níquel (NiO) à sulfato é favorecida em todo o intervalo de temperatura ($\Delta G^{\circ}_{1000^{\circ}\text{C}} < 0$), enquanto a transformação do óxido de ferro (Fe₂O₃) a sulfato é favorecida em temperaturas abaixo de, aproximadamente, 790°C. Na faixa entre 600-700°C a extração de níquel (94%), cobalto (98%) e ferro (69%) foi máxima. Foi inferido pelos autores que ao realizar o processo em duas etapas: (i) sulfatação com 0,2 atm (SO₃) em 700°C seguido de (ii) sulfatação com 0,1 atm (SO₃) em 780°C o processo se torna seletivo em relação à extração de ferro. A justificativa utilizada pelos autores é que em 700°C o óxido de níquel é sulfatado rapidamente atingindo o seu máximo na transformação ao sal sulfato. Entretanto, a presença de 69% de ferro na forma de sulfato é ainda observada em 700°C. Dessa forma, a aplicação de uma nova etapa em 780°C visa decompor o sulfato de ferro à óxido, a qual é favorável termodinamicamente nesta temperatura. Apesar de ser possível uma boa recuperação de níquel e cobalto e de seletividade em relação ao ferro em uma etapa em 750°C, os autores postularam que a reação de sulfatação é lenta, e as condições operacionais do processo são de difícil controle. Dessa forma, ao aplicar o processo em duas etapas a seletividade é alcançada e um melhor controle das condições operacionais é possibilitado. Observou-se um decréscimo significativo da extração de ferro quando aplicado este processo em duas etapas, sendo a extração total para o ferro de 2% e de 87% para o níquel. Na faixa de 780 – 980°C as fases estáveis ($\Delta G = \Delta G^{\circ} < 0$) são o óxido de ferro e o sulfato de níquel, o que favorece a extração seletiva do níquel. Entretanto, a seletividade é alcançada às custas de temperaturas bastante elevadas e envolve a sulfatação dos minerais de ferro com posterior reconversão a óxidos.

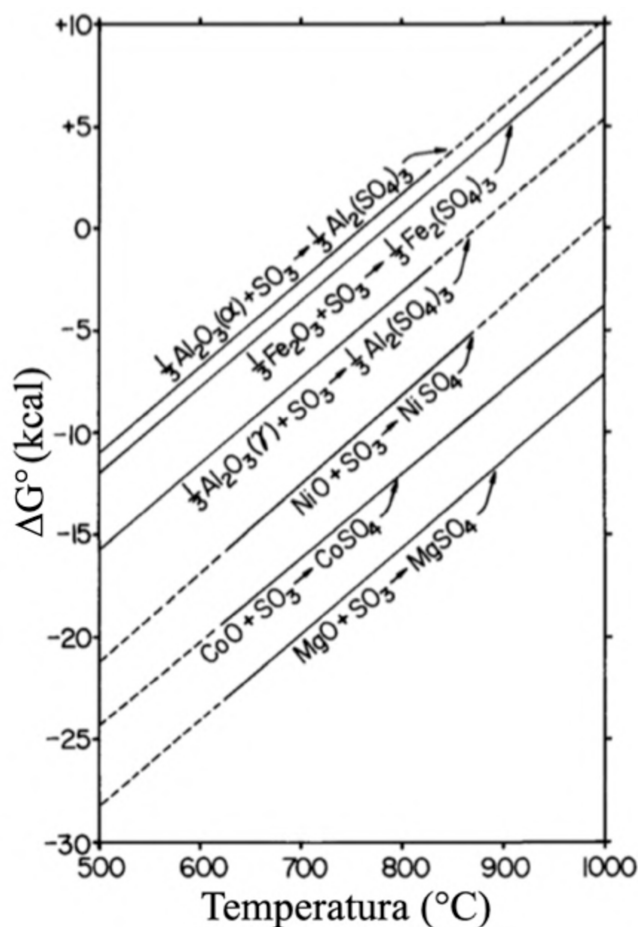


Figura 2.6 – Variação da energia livre de Gibbs padrão para várias reações de sulfatação (Bainbridge, 1972).

Kar & Swamy (2000) utilizaram ácido sulfúrico concentrado para realizar ensaios de sulfatação. Os autores avaliaram o efeito da temperatura da sulfatação, da umidade do minério e da adição de sais de sulfato de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Foi observado que uma relação ácido:concentrado de 0,25:1 m/m foi o suficiente para extração de 83% de níquel. Dosagens maiores de ácido não resultaram no aumento da extração de níquel, entretanto para o ferro o aumento foi de aproximadamente 33%, atingindo o patamar de 40% de ferro sulfatado. A importância da umidade original (20% m/m) do minério foi discutida pelos autores em relação ao seu papel na seletividade do processo. Os autores observaram que em 450°C parte dos sulfatos férricos ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) foram decompostos a sulfatos básicos de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$), que são insolúveis. A formação desta fase foi atribuída à umidade original de 20% presente na etapa de pre-sulfatação em 450°C. Resultados similares foram relatados por Guo et al. (2009). Ao se atingir 700°C o restante dos compostos de sulfato de ferro foi transformado em óxidos

férricos (Fe_2O_3). Entretanto, esperar-se-ia que a umidade no minério alimentado na pre-sulfatação em 450°C seria rapidamente retirada devido a elevada temperatura. Assim como sugerido por Demol et al. (2018), a remoção do ferro pela formação da fase de sulfato básico pode ser atribuída à precipitação deste composto durante a etapa de lixiviação, e não pela etapa de sulfatação em si. Em relação aos sais de sulfato de metais alcalinos e alcalinos terrosos, a adição destes sais resultou em um acréscimo de 10% da extração de níquel. Em elevadas temperaturas ($> 700^\circ\text{C}$) os sais são decompostos à pirossulfatos. A faixa de temperatura em questão está acima do ponto de fusão destes sais. Dessa forma estas fases se apresentam na forma líquida, a qual percola pelo material e em contato com a camada sulfatada, estas fases tornam a superfície reagente muito porosa. Dessa forma, as condições são favorecidas para a penetração do gás SO_3 (proveniente da volatilização do ácido sulfúrico) no interior do núcleo não reagido, garantindo melhoria na extração de níquel.

Guo et al. (2012) realizaram simulações mediante a metodologia da superfície de resposta (MSR) para avaliar a melhor condição de sulfatação seletiva para um minério laterítico de níquel. As simulações avaliaram o efeito do tempo, temperatura e adição de ácido na extração de níquel e dissolução de ferro. Os valores calculados estatisticamente por esses autores demonstram boa correlação com os resultados experimentais. A condição encontrada pelos autores de maior seletividade foi de $720 - 740^\circ\text{C}$, 55% H_2SO_4 e 50 min. Os resultados demonstraram uma extração de aproximadamente 80% de níquel e dissolução de ferro abaixo de 5%. Os resultados de dissolução de ferro encontrados por Kar & Swamy (2000) foram utilizados a fim de averiguar a simulação realizada por Guo et al. (2012). Sob as mesmas condições experimentais (25% H_2SO_4 , 700°C , 15 min e 20% umidade), os resultados confirmaram a simulação realizada pelos autores.

Wang & Wang (2010) estudaram o efeito da temperatura de sulfatação na extração de molibdênio e níquel em minério de xisto carbonoso na faixa de 100 a 310°C , por 1 h (Tabela 2.4). Os resultados demonstraram que a reação do ácido sulfúrico com o minério é favorecida na faixa de temperatura de $100 - 240^\circ\text{C}$. Os autores postularam que acima de 240°C a decomposição do ácido sulfúrico afeta a extração dos metais devido à diminuição da eficiência do processo. Estudos que utilizaram uma etapa de aquecimento em temperaturas acima de 450°C (Guo et al., 2009; Kar & Swamy, 2000; Bainbridge, 1972) observaram um aumento da extração de níquel e redução da dissolução de ferro.

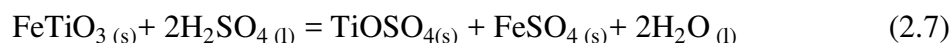
As condições de sulfatação em relação à variação de volume de ácido, tempo e temperatura foi avaliada para maximizar a extração dos metais de interesse, entretanto não foi avaliado a dissolução de ferro no sistema. Considera-se, portanto, relevante um estudo mais detalhado para a identificação das transformações dos óxidos de ferro durante a sulfatação e como os produtos formados resultam em maior ou menor solubilização na etapa de lixiviação.

Outro exemplo da utilização da sulfatação como processo seletivo para recuperação de metais foi desenvolvido por Sukla et al. (1986). O objetivo foi na recuperação de cobre, níquel e cobalto de escória do convertedor de cobre. Foram utilizados dois agentes sulfatantes: (i) sulfato de amônio e (ii) ácido sulfúrico. As condições utilizadas para o ácido sulfúrico foram: relação estequiométrica de ácido sulfúrico e temperatura em 150°C. Visando à seletividade em relação à extração do ferro foi proposta a inclusão de uma etapa de ustulação, em 650°C. Segundo Sukla et al. (1986) a utilização desta etapa sucedeu na recuperação de 95% de cobre, 100% cobalto, 75% de níquel e redução de extração de ferro para 1,5%.

McDonald & Whittington (2008) realizaram um trabalho de revisão para os principais processos que utilizam ácido sulfúrico para recuperação de níquel em minérios lateríticos. Uma das tecnologias abordadas é a utilização de lixiviação ácida em pressão atmosférica, como uma forma de substituição do processo HPAL (*High Pressure Acid Leaching*). A baixa cinética de extração do níquel é uma desvantagem desse processo assim como a presença de elevadas concentrações de ferro e alumínio no licor de lixiviação. Como discutido anteriormente, diversos processos utilizam a ustulação como método para remoção seletiva de ferro em relação ao níquel (Guo et al., 2012; Kar & Swamy, 2000; Bainbridge, 1972). McDonald & Whittington (2008) discutiram as vantagens da utilização de uma etapa de pre-tratamento térmico visando à redução de ferro na etapa de lixiviação. Este método mostrou ser eficiente devido às transformações de fases durante o aquecimento. Um dos exemplos citados é a conversão da goethita em hematita em minérios limoníticos, a qual foi apresentada como benéfica para a extração de níquel e cobalto no processo de lixiviação ácida em pressão atmosférica.

2.2.3. Sulfatação de titânio

A produção de dióxido de titânio é composta por duas vertentes industriais, a sulfatação e a cloretação (Zhang et al., 2011; Baltar et al., 2008; Freitas & Brocchi, 1995). A sulfatação é considerado o primeiro método utilizado na produção de TiO_2 e as principais fontes são provenientes da ilmenita ou escória titanífera. Este método é mais aplicado na indústria pois permite a utilização de matérias-primas de titânio de baixo teor, diferentemente da cloretação, para a qual o elevado teor de titânio é fundamental para o processo. As principais desvantagens do uso da sulfatação no processo produtivo de TiO_2 , são: a qualidade do produto final (*i.e.*, possui uma qualidade inferior à necessária para as principais aplicações) e a elevada produção de resíduos, para cada tonelada de TiO_2 é gerado o equivalente a 7 toneladas de sulfato ferroso. Como os processos de sulfatação descritos anteriormente, a reação consiste na mistura do mineral/minério, neste caso a ilmenita; com ácido sulfúrico concentrado (Eq. 2.7).



Freitas & Brocchi (1995) postularam duas premissas fundamentais para se levar em consideração anteriormente à escolha das matérias primas para o processo de sulfatação, as quais são:

- (i) O minério utilizado deve possuir alta reatividade com o ácido sulfúrico;
- (ii) A exotermicidade da reação deve ser suficiente para manter a reação de sulfatação após a temperatura de ignição ser alcançada.

A ampla utilização da ilmenita (45 – 55 % TiO_2) neste processo, dá-se pelo cumprimento dos dois requisitos mencionados anteriormente. O leucoxênio e rutilo, em contrapartida, não podem ser usados neste processo por serem poucos reativos ao H_2SO_4 (Pownceby, 2014). Associado às premissas acima mencionadas, o autor complementa os pré-requisitos para a escolha das materiais primas, os quais são: (i) elevado teor de íons ferrosos na estrutura cristalina do mineral-minério de titânio (favorecer a reação com o ácido sulfúrico), (ii) baixa quantidade de rutilo (altamente insolúvel em H_2SO_4), (iii) baixo teor de cálcio e fósforo, assim como (iv) a ausência de elementos que possam interferir na coloração do pigmento (TiO_2) (e.g., crômio e vanádio).

Freitas & Brocchi (1995) observaram que ao se atingir a temperatura de 180 – 220°C, o reator de sulfatação deve ser mantido por 2 a 6 horas nesta faixa a fim de permitir a cura do produto final. Após a reação de sulfatação, os sulfatos são solubilizados em água e submetidos aos processos subsequentes de retirada das impurezas e hidrólise do titânio. A precipitação do sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) é favorecida ao reduzir a temperatura da solução que, posteriormente, por meio de centrifugação, é retirado do sistema (Zhang et al., 2011). Por meio da adição de soda cáustica (NaOH), a reação de hidrólise ocorre produzindo hidróxido de titânio que posteriormente é calcinado para obtenção do TiO_2 purificado. Apesar da sulfatação de minérios de titânio ser muito empregada na indústria, poucos estudos foram encontrados. A Tabela 2.5 apresenta um compilado das condições deste processo, as quais foram encontradas na literatura.

Freitas & Brocchi (1995) realizaram um estudo de sulfatação (designada pelos autores por digestão sulfúrica) para três amostras de diferentes procedências à base de titânio: (i) escória de Sorel, (ii) ilmenitas (pseudo-rutilo ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$) e ilmenita) e (iii) concentrado de anatásio.

Tabela 2.5 – Condições utilizadas em processos de sulfatação* para diferentes tipos de concentrados de titânio.

Temperatura	Concentração do ácido	Tempo de Residência	Ácido: Concentrado (m/m)	Observações	Referências
			1,7:1	Escória de Sorel	
190°C ¹	93%	4 horas	1,6:1	Ilmenita de areia de praia	[1] ^b
			2,0:1	Concentrado de anatásio	
170 – 180°C	90 – 91%	-	1,6:1	Concentrado de Ilmenita	[2] ^b
250 – 310°C	98%	50 min	2:1	Escória titanífera	[3] ^c

*Terminologia empregada pelos autores: ^a *Baking* com H_2SO_4 , ^b *Digestion* com H_2SO_4 , ^c *Sulfation-Roasting* com H_2SO_4 .¹ Temperatura de cura após a sulfatação.

[1] Freitas & Brocchi (1995); [2] Pownceby (2014); [3] Sui & Zhai (2014).

A composição química da amostra de escória de Sorel demonstrou um elevado teor de TiO_2 (79,2%), e dentre todas as amostras utilizadas, esta foi a que se observou os maiores teores de magnésio (5,4% MgO), alumínio (3,3% Al_2O_3) e vanádio (0,6% V_2O_5). Apesar dos resultados de sulfatação para essa amostra serem satisfatórios (> 92% extração), não foram mencionados o efeito das impurezas no sistema, uma vez que estes são elementos consumidores de H_2SO_4 , e os impactos das etapas de purificação subsequente. Os autores mencionam que a escória possui um comportamento mais refratário ao ataque ácido do que a ilmenita, requerem condições mais enérgicas para o prosseguimento da reação de sulfatação. Entretanto, os resultados mostram que ambas as amostras apresentaram temperatura de ignição e temperatura máxima de 120°C e 210°C, respectivamente. O efeito da concentração do ácido também foi avaliada e observou-se resultados semelhantes de rendimento de sulfatação quando utilizado H_2SO_4 84% e 91% para a amostra de escória. Entretanto, em 84% a temperatura máxima atingida foi próxima da temperatura de cura, o que torna inviável em processos industriais.

As amostras de ilmenita foram divididas em pseudo-rutilo e ilmenita (dita normal pelos autores) e ambas são provenientes de areia de praia. A amostra de pseudo-rutilo apresentou um grau de intemperismo maior do que a ilmenita normal. A relação ácido:concentrado para ambas amostras foram semelhantes, e o pseudo-rutilo possui uma temperatura de ignição maior. Os autores correlacionaram esse comportamento à característica refratária desta amostra, semelhantemente à escória Sorel. Em relação aos rendimentos da sulfatação, sob as mesmas condições experimentais, a amostra de ilmenita normal resultou em um rendimento 15% inferior ao pseudo-rutilo. Este efeito foi justificado pela distribuição granulométrica mais grosseira da ilmenita. Entretanto, o efeito da presença de impurezas no sistema não foi abordado. Comparativamente, a presença de FeO na ilmenita normal é 53% maior do que a do pseudo-rutilo e de Fe_2O_3 15% menor. Estas implicações podem resultar em uma redução do rendimento de sulfatação pelo aumento do consumo de ácido no processo de dissolução destes compostos. Dessa forma, a concentração de ácido livre para a reação de sulfatação para os compostos de interesse seria, conseqüentemente, menor, reduzindo a eficiência do processo. Entretanto, esta análise necessita de um aprofundamento que não é possível ser realizado com base nos resultados expostos pelos autores.

Por fim, as amostras de concentrado de anatásio foram utilizadas de duas formas: (i) não reduzida (*i.e.*, preparada como tal do minério de procedência) e (ii) reduzida (*i.e.*, redução carbotérmica). As condições de redução deste composto não foram apresentadas pelos autores. Mesmo em temperaturas elevadas (120 – 140°C), a amostra não reduzida não apresentou exotermicidade, ou seja, a temperatura de ignição não foi atingida. Em relação a amostra reduzida, foi observado comportamento semelhante à escória, sendo a temperatura de ignição atingida em 140°C. Entretanto, os resultados de rendimento de sulfatação demonstram que para o anatásio o grau de sulfatação não ultrapassa 75%.

Pownceby (2014) realizou um estudo da dissolução de minerais do tipo espinélio (ricos em crômio) presentes em um minério de ilmenita quando submetidos à sulfatação. A importância deste estudo refere-se à seletividade do processo em relação ao crômio, e no comportamento de estruturas do tipo espinélio frente à sulfatação. A aplicação deste estudo se estende para processos que possuem magnetita (espinélio inverso) na sua assembleia mineralógica, por exemplo, e nas condições experimentais que são utilizadas no processo de sulfatação de titânio. O procedimento experimental utilizado pelo autor é composto do aquecimento prévio de H₂SO₄ (98%) em 60°C seguido da adição da amostra de concentrado de ilmenita na proporção 1,6:1 (ácido:concentrado) (Tabela 2.5). Após 20 minutos de agitação do sistema, aproximadamente 10 mL de uma solução 10% de H₂SO₄ foi adicionada a fim de diluir o ácido concentrado e dar início à reação de digestão ácida (sulfatação). Após esse processo o material foi mantido na temperatura máxima (170 – 180°C) de sulfatação por 1 hora para o processo de *baking* (cura). O produto resultante foi moído e peneirado em 2 mm para seguir para a etapa de lixiviação.

Segundo Pownceby (2014), grande parte dos espinélios presentes na bacia de Murray são altamente resistentes ao processo de sulfatação, entretanto aqueles com elevado teor de ferro (e.g. Fe₃O₄ e Fe(Al,Cr)₂O₄) devem ser minimizados anteriormente a etapa de sulfatação. O estudo demonstrou que estas fases são altamente reativas no meio sulfato, o que implica em uma maior dissolução de crômio e ferro no sistema, conseqüentemente um aumento do consumo de ácido sulfúrico e de gasto na purificação subsequente. O autor menciona dois fatores que devem ser observados durante este processo: (i) a formação de rutilo (TiO₂) (*i.e.*, baixa reatividade em meio sulfúrico) e (ii) o aumento do teor de magnetita, os quais devem ser evitados.

2.3. Estabilidade termodinâmica e solubilidade dos sulfatos em água

A seletividade do processo de sulfatação em relação às impurezas presentes no sistema (Fe, Th, Al dentre outros) é desejada. Assim, o produto sulfatado é geralmente, submetido de ustulação em temperaturas que variam de 450°C a 800°C (Demol et al., 2019; Teixeira et al., 2019; Guo et al., 2009; Kar & Swamy, 2000; Bainbridge, 1972), de forma a favorecer a decomposição seletiva dos sais sulfato das impurezas em suas respectivas fases insolúveis. Os processos que envolvem elevadas temperaturas para garantir a seletividade do sistema são bem discutidos na literatura. Entretanto, estudos de seletividade em processos que utilizam temperaturas mais baixas (< 450°C) apresentam uma aparente lacuna científica.

De acordo com a Figura 2.6, a temperatura de decomposição dos sulfatos de níquel e ferro são, aproximadamente, de 980°C e 780°, respectivamente. Dessa forma, existe uma janela operacional termodinâmica de 200°C a qual pode ser utilizada para a decomposição seletiva dos compostos de ferro em relação ao níquel. Teixeira et al. (2019) avaliaram a decomposição dos sais sulfato de ferro e lantânio em seus respectivos óxidos via análise termogravimétrica (TGA). Os resultados demonstraram que o patamar da decomposição dos sulfatos foi atingido em 710°C e 1100°C, respectivamente, valores próximos aos encontrados pela simulação termodinâmica. Entretanto, ao submeter o produto da sulfatação de três tipologias de minério de ETR diferentes ao processo de ustulação os autores observaram uma queda na extração de ETR de 80% em 700°C para <10% em 800°C. Este resultado é contrário ao observado pela análise de TGA e pelas simulações termodinâmicas. Demol et al. (2019) (Tópico 2.2.1) uma similar queda na extração pela formação de uma fase cristalina insolúvel de fosfato de ETR em temperaturas acima de 800°C. Teixeira et al. (2020) demonstrou a instabilidade dos sulfatos de ETR em sistemas que apresentam alta concentração de fósforo, coerente com sua característica de formação de cadeia e a elevada estabilidade do fosfato de ETR (e.g. monazita) (Jackson & Christiansen, 1993).

Segundo Teixeira et al., (2020), há duas possibilidades para o decréscimo da extração de ETR: (i) a formação de uma fase intermediária e insolúvel de oxissulfato de ETR ($\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$) e (ii) a formação de um fosfato de ETR proveniente da reação do sal sulfato com o excesso de fósforo presente no minério monazítico. Os resultados observados por Teixeira et al. (2020) evidenciam que a pressão parcial relativamente alta

de P_2O_5 do sistema é proveniente da decomposição dos compostos de fósforo presentes na amostra. A adição de ácido sulfúrico, por exemplo, provoca a formação de compostos como o fosfato monocálcio ($Ca(H_2PO_4)_2$) e ácido fosfórico (H_3PO_4) (Eq. 2.1) que, quando aquecidos, podem liberar P_2O_5 (g). O mecanismo gás-sólido foi considerado o mais adequado devido ao acesso mais fácil da fase gasosa ao interior das partículas de sulfato de ETR. A redução drástica na extração de REE, observada em $800^\circ C$, foi atribuída à formação do polifosfato de ETR ($ETR(PO_3)_3$).

Após a etapa de ustulação, o produto final é destinado à etapa de dissolução em meio aquoso. Dessa forma, as condições de dissolução dos sais sulfatados podem ser ajustadas a fim de favorecer a seletividade do processo. A Tabela 2.6 apresenta os valores de solubilidade para os sais sulfato anidro e n-hidratado para o lantânio (representando os ETR), tório, ferro (II) e níquel. Os valores correspondentes às espécies de sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$), fase esperada como predominante no processo de sulfatação em função da variação de temperatura e oxossulfato de titânio ($TiOSO_4$), não foram encontrados. Cada valor representa gramas das espécies solubilizadas em 100g de água, em uma solução saturada na temperatura indicada.

Tabela 2.6 – Valores de solubilidade para os sulfatos de La, Fe e Th em várias temperaturas (g/100g água).

Espécie	Formula	Temperatura ($^\circ C$)				
		0	20	30	60	100
Sulfato de lantânio [1]	$La_2(SO_4)_3$	3,0	2,3	1,9	1,3	0,7
Sulfato de lantânio [3]		3,0	-	1,9	-	0,7
Sulfato de tório ennea-hidratado [1]	$Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$	0,7	1,4	2,0		
Sulfato de tório ennea-hidratado [3]		0,7	1,4	2,0	-	-
Sulfato ferroso heptahidratado [1]	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	28,8	48,0	60,0	100,7	57,8
Sulfato ferroso heptahidratado [3]		15,6	26,4	33,0	55,0	-
Sulfato ferroso anidro [2]	$FeSO_4$	13,5	20,8	24,8	35,5	24,0
Sulfato de níquel anidro [3]	$NiSO_4$	27,2	37,9	42,5	54,8	76,7
Sulfato de níquel hexahidratado [1]	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	-	40,1	43,6	-	-
Sulfato de níquel heptahidratado [1]	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	-	44,4	46,6	55,6	76,7

[1] Dean (1999), [2] Söhnel & Novotny (1985), [3] Seidell (1911).

As três referências utilizadas na coleta dos dados (Dean, 1999; Söhnel & Novotny, 1985; Seidel, 1911) mostraram-se em geral coerentes em relação aos dados de solubilidade para as espécies em questão (Tabela 2.6). Observou-se uma discrepância entre os valores para o sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), resultando em um fator médio igual a 1,8 da razão das solubilidades tabuladas entre Dean (1999) e Seidell (1911). As condições utilizadas para ambos os autores foram as mesmas, dessa forma uma suposição das diferenças observadas refere-se ao modo como estas massas foram medidas e tabuladas. Dividindo-se as massas moleculares para a espécie heptahidratada e a anidra (FeSO_4), a mesma razão de 1,8 vezes é encontrada. Dessa forma, é possível que a massa especificada por Dean (1999) se refira à fase heptahidratada, enquanto os dados de Seidell (1911) à fase anidra e não à fase heptahidratada.

Os sulfatos anidros de lantânio ($\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$) e de ferro (II) são solúveis em água e levemente solúveis em etanol. Ao se aumentar a temperatura da solução, a solubilidade dos compostos de lantânio diminui, enquanto a solubilidade dos sulfatos de ferro (II) aumenta até 60°C . Em relação às fases de tório e níquel, ambas possuem o mesmo comportamento de crescimento da solubilidade ao aumentar a temperatura. As fases de sulfato de níquel não apresentaram diferença entre si, mesmo quando o número de hidratação se torna maior.

Senanayake et al. (2016) estudaram a solubilidade de carbonatos de ETR em função da temperatura e do pH. Este estudo forneceu a concentração máxima dos elementos em solução após a saturação. Foram também avaliados os efeitos da adição de ácido perclórico (HClO_4), H_2SO_4 e a presença de íons sódio na concentração dos ETR em temperaturas de $40 - 80^\circ\text{C}$. Em baixas concentrações de H_2SO_4 foi observada baixa dissolução dos sais devido à deficiência de ácido para dissolver os carbonatos de ETR como sulfatos. Para concentrações elevadas do ácido ($>1 \text{ mol L}^{-1}$), observou-se um decréscimo da concentração dos ETR sendo a máxima dissolução obtida em 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 em 40°C (50 g L^{-1} ETR) (Figura 2.7(a)). Com o aumento da acidez, a dissolução tende a cair devido à formação dos sais duplos de ETR. Para a Figura 2.7 (b), é exibida a concentração dos diferentes elementos La(III), Ce(III), Pr(III) e Nd (III) da amostra da Figura 2.7 (a). De acordo com a concentração destes elementos em solução (Figura 2.7(b)), aos valores seguem a tendência dos teores iniciais da composição da amostra de carbonato.

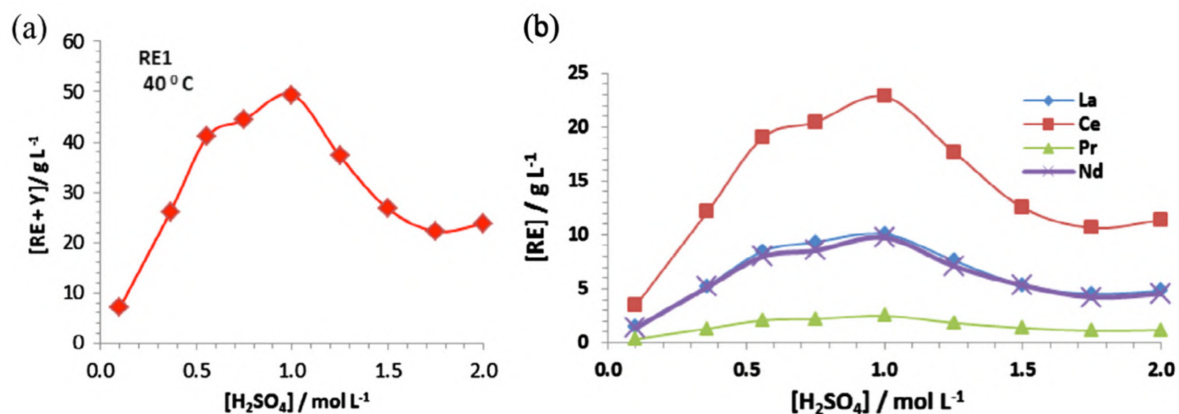


Figura 2.7 – Efeito da concentração de ácido sulfúrico na dissolução dos ETR de (a) uma amostra de carbonato de TR (RE1) e (b) dos diferentes elementos presentes na amostra (Senanayake et al., 2016).

2.4. Óxidos e hidróxido de ferro

2.4.1. Hematita

A hematita é um óxido de ferro de fórmula Fe_2O_3 que se caracteriza pelo sistema cristalino tipo hexagonal (Figura 2.8). Os parâmetros da célula unitária são: $a = b = 5,034 \text{ \AA}$ e $c = 13,752 \text{ \AA}$. O arranjo dos íons oxigênio na estrutura deste mineral estão empilhados ao longo da direção $[001]$. Os íons férricos (Fe^{3+}) possuem ocupação igual a $2/3$ dos interstícios octaédricos e estão ligados a 6 oxigênios de modo a formar octaedros de $\text{Fe}(\text{O})_6$. Como a distribuição destes íons na estrutura cristalina da hematita não é simétrica, isto acarreta uma diferença no tamanho das ligações Fe-O. Essa diferença causa uma mudança na distribuição de cargas do ferro em relação aos oxigênios da vizinhança. Este efeito é uma consequência do compartilhamento de faces dos octaedros verificado ao longo do eixo-c. Dessa forma, ocorre uma distorção do subrede dos íons ferro, o que implica na repulsão destes íons ao longo da direção normal ao plano (001) e na aproximação destes cátions das faces não compartilhadas. Consequentemente, as distâncias das ligações O-O nas faces compartilhadas são menores em relação às faces não compartilhadas (Cornell & Schwertmann, 1996).

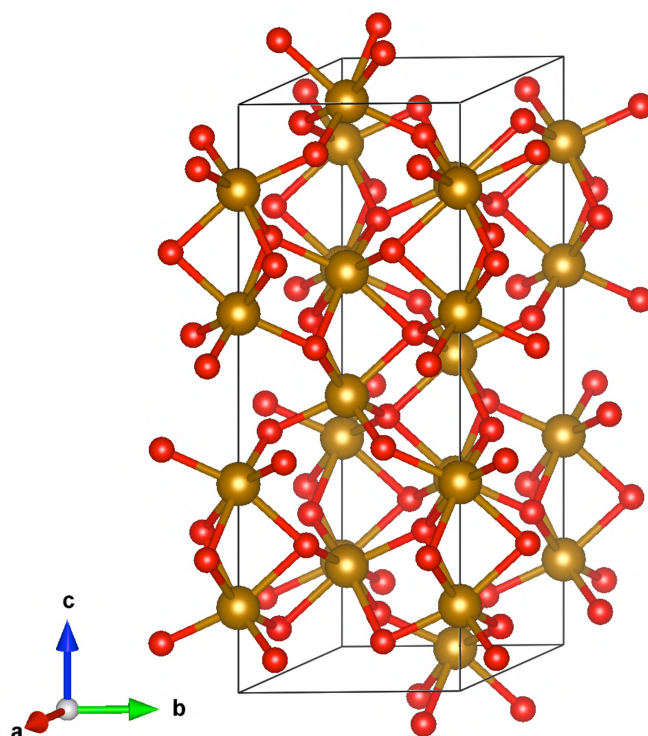


Figura 2.8 – Estrutura cristalina da hematita ao longo do eixo-c (ICSD-182839). Esferas douradas representam os átomos de ferro e as vermelhas os átomos de oxigênio.

Hiemstra & Riemsdijk (1999) relacionaram a baixa reatividade do plano (001) da hematita a baixa carga superficial para este plano. Conforme discutido anteriormente, o número de coordenação do oxigênio no plano (001), em comparação com os outros planos da hematita, irá influenciar diretamente na distribuição de carga neste plano, o que afetará na reatividade desta superfície. Estudos demonstram que o plano (001) da hematita apresenta comportamento menos reativo na presença do íon sulfato (SO_4^{2-}). Sugimoto & Wang (1998) avaliaram o efeito deste íon como fator determinante no controle do crescimento e do formato de diversas partículas sintéticas de hematita. Estas características podem ser controladas pela adsorção específica de algum adsorbato (e.g. SO_4^{2-} , OH^- , PO_4^{3-} , Cl^-) em determinadas faces do cristal. Foi observado que o íon sulfato é mais fortemente adsorvido nos planos paralelos ao eixo-c do cristal hexagonal da hematita. A Figura 2.9 apresenta as curvas de isoterma da adsorção de sulfato para quatro variações de hematita (Figura 2.10). A diferença entre as curvas demonstra claramente a prioridade de adsorção deste íon nas fases elipsoidais $\{1m0\}$ e pseudocúbicas, enquanto é mais fraca para as fases planares finas referente aos planos $\{001\}$. Vale ressaltar que os íons sulfato parecem ser adsorvidos primeiro nas faces laterais $\{012\}$ e depois nas faces

{001}. Essa adsorção seletiva de sulfato nos planos paralelos ao eixo-c pode retardar o crescimento na direção normal ao eixo-c. Ou seja, os íons sulfato atuam como agentes inibidores retardando o crescimento dos planos que se encontram na direção normal ao eixo-c, conseqüentemente, as partículas apresentaram formato elipsoidal ao longo deste eixo.

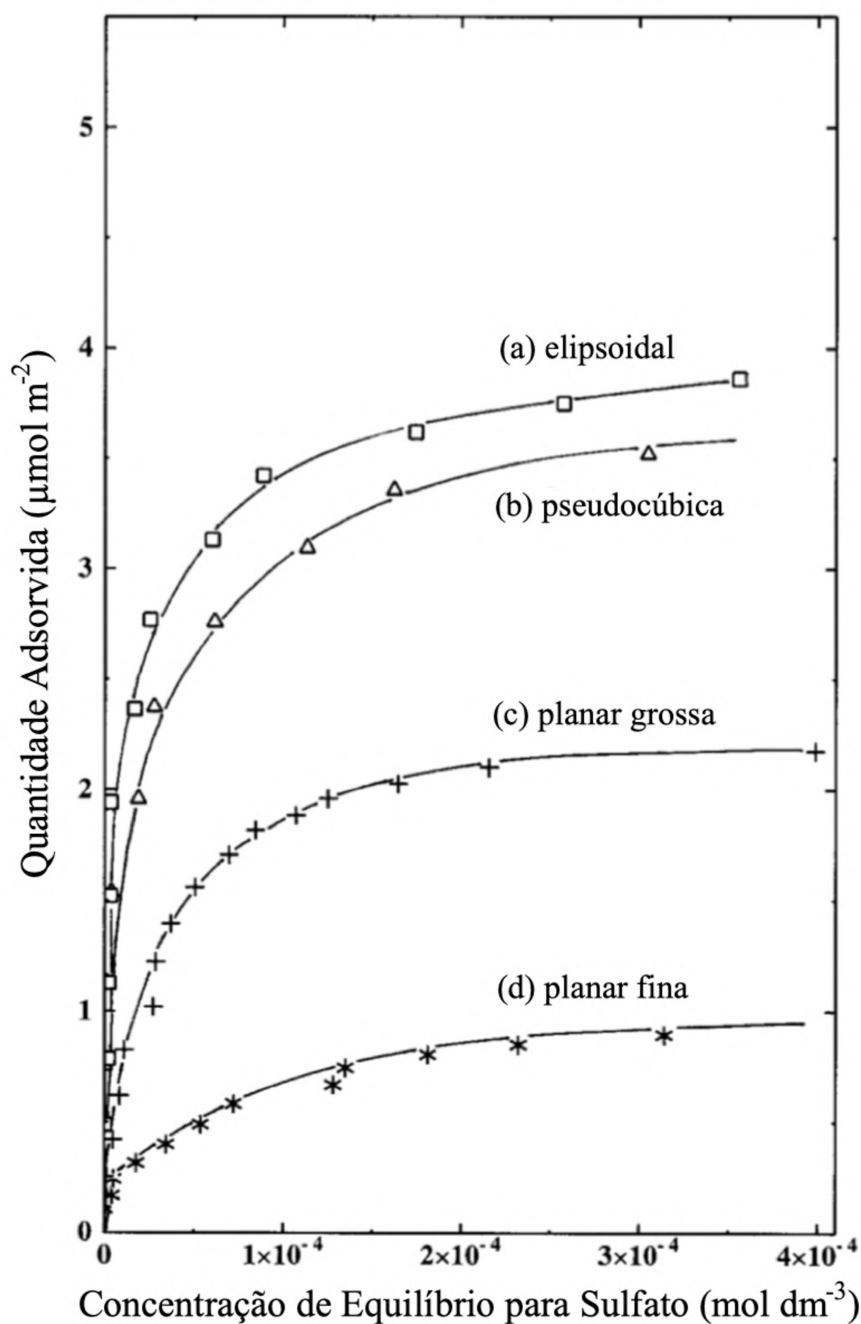


Figura 2.9 – Isotermas de adsorção de sulfato em pH 1,0 e 100°C após envelhecimento por 24h de diferentes formas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: (a) elipsoidal, (b) pseudocúbica, (c) placar grossa, (d) placar fina (Adaptado de Sugimoto & Wang, 1998).

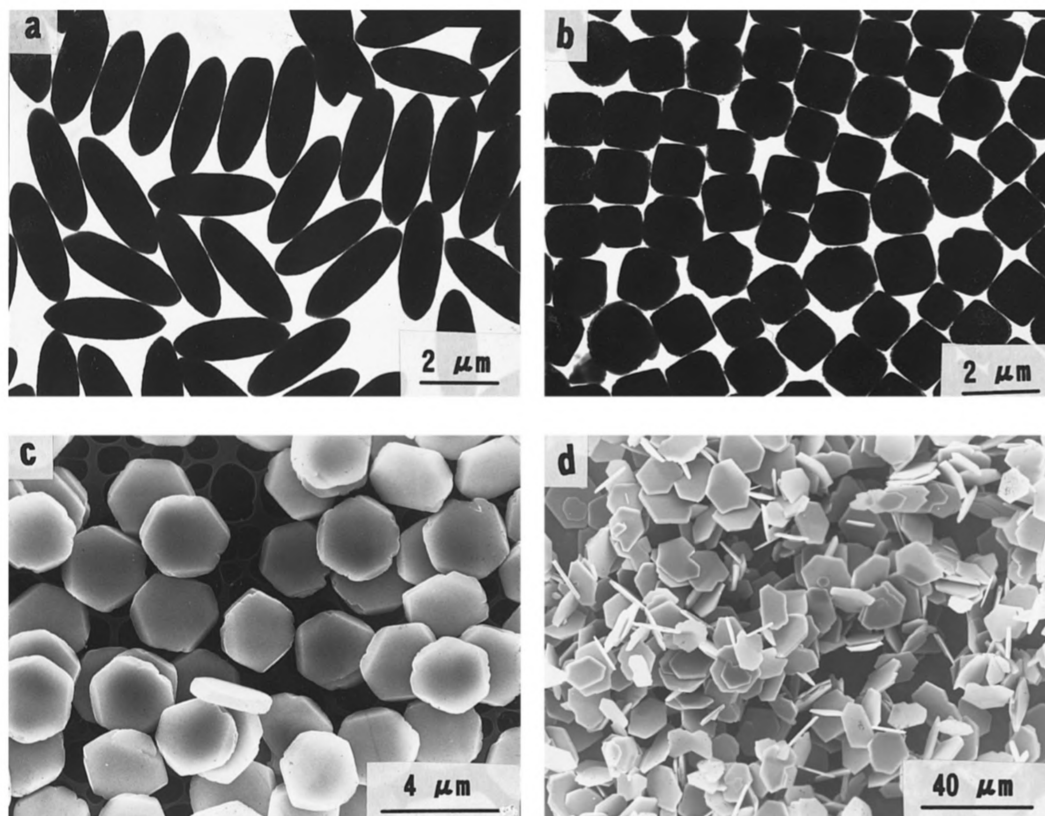


Figura 2.10 – Micrografia das partículas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de diferentes formatos utilizadas na medição das isotermas de adsorção: (a) elipsoidal, (b) pseudocúbica, (c) planar grossa, (d) planar fina (Sugimoto & Wang, 1998).

Shrimali et al. (2016) investigaram as características de molhabilidade dos planos (001) referentes às partículas de goethita (FeOOH) e hematita especular ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Os autores fizeram as análises por meio das técnicas de medidas de ângulo de contato, tempo de fixação da bolha e por Microscopia de Força Atômica (AFM), bem como por Simulação de Dinâmica Molecular (MDS). O ângulo de contato nas superfícies destes minerais demonstrou ser constante e igual a 0° para a goethita em toda faixa de pH. Em relação a hematita, em pH ácido e neutro o comportamento desta fase resultou em ângulos de contato de aproximadamente 50° , caracterizando caráter hidrofóbico. A partir de pH 8,5, o caráter hidrofílico prevalece para as partículas de hematita, sendo o ângulo de contato igual a 0° . Este efeito foi justificado pelos autores em função da hidroxilação da superfície deste mineral em razão da presença de OH^- .

O plano (001) da goethita e da hematita especular hidroxilada (presença do grupo funcional OH^- , no plano (001)) demonstrou ter caráter hidrofílico devido a forte susceptibilidade de interação ao hidrogênio das moléculas de água. Como exposto por

Cornell & Schwertmann (1996), os oxigênios presentes ao longo do plano (001) da hematita (sem a presença do grupo funcional OH⁻) possuem ligações covalentes com os íons ferro na estrutura cristalina do mineral. Devido a essa forte ligação, não há presença de sítios disponíveis para interação com os hidrogênios das moléculas de água, caracterizando a hidrofobicidade deste plano na hematita.

2.4.2. Magnetita

A magnetita é um óxido de ferro que possui fórmula química Fe₃O₄ e sistema cristalino do tipo cúbico de face centrada com o comprimento dos parâmetros cristalográficos $a = b = c = 8,393 \text{ \AA}$. Esta fase mineral se diferencia dos outros compostos de ferro devido à presença do íon ferroso (Fe²⁺) e férrico (Fe³⁺) na sua estrutura cristalina (Figura 2.11). Devido a grande energia de estabilização de campo cristalino (CFSE - *crystal-field stabilization energy*) para o íon ferroso, este ocupa metade dos sítios octaédricos da magnetita (Sickafus et al., 1999). A coexistência dos íons ferroso e férrico nos sítios octaédricos e do íon férrico nos sítios tetraédricos caracteriza a estrutura do tipo espinélio inverso (Y[XY]O₄, onde X = Fe²⁺ e Y = Fe³⁺).

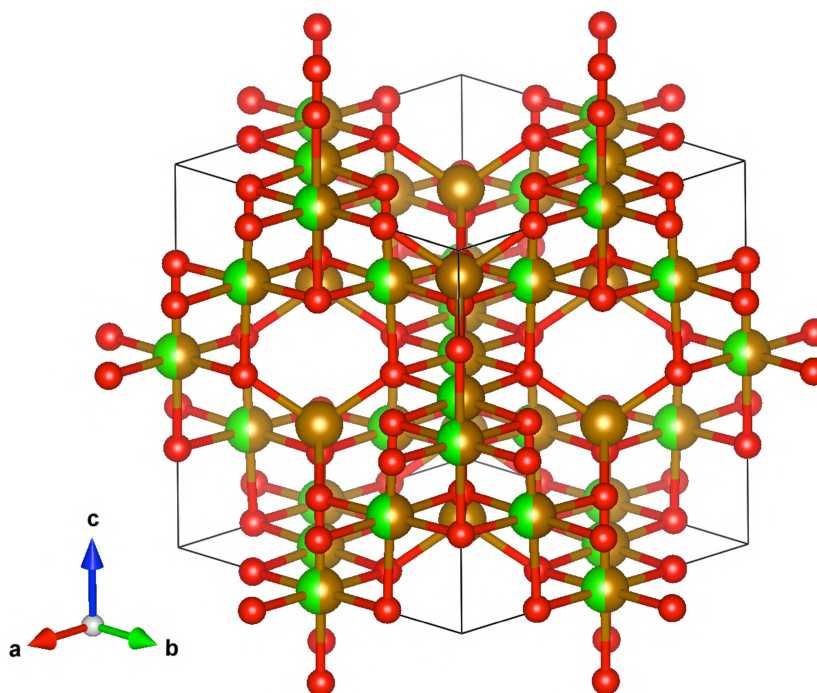


Figura 2.11 – Estrutura cristalina da magnetita ao longo do eixo-c (ICSD-183969). Esferas douradas representam os átomos de ferro (III), verdes os átomos de ferro (II) e as vermelhas os átomos de oxigênio.

Goodenough & Loeb (1955) postularam que a formação de ligações covalentes nos tetraédricos dos espinélios é consequência da sobreposição dos orbitais dos metais de transição, visto que os orbitais nd e $(n+1)s$ destes metais possuem uma diferença de energia muito baixa. Dessa forma, a covalência tetraédrica do íon férrico reduz a sobreposição de orbitais do oxigênio com os orbitais dos cátions do sítio octaédrico. A redução na sobreposição de orbitais resulta em uma diminuição da força das ligações covalentes dos cátions nos sítios octaédricos. Em relação ao íon ferroso, devido a elevada eletronegatividade do oxigênio e a redução da sobreposição dos orbitais, a formação de ligações iônicas é favorecida nos octaedros (Frölich & Stiller, 1963).

A magnetita pode ser oxidada à hematita, sendo a maghemita uma fase intermediária neste processo. Segundo Frölich & Stiller (1963), durante a transformação de fases, a partir dos sítios catiônicos nos octaedros, surgem vacâncias devido à oxidação do íon ferroso ao férrico. Durante este processo, os cátions migram para a superfície do cristal permitindo que a criação das vacâncias ocorra concomitantemente a este processo. Na superfície do cristal os cátions ferrosos são oxidados, permitindo que os íons férricos interajam com o oxigênio adsorvido. Dessa forma uma camada de maghemita é produzida ao redor do cristal em transformação. Os autores sugerem que a estrutura da maghemita pode ser classificada como do tipo espinélio defeituoso, sendo a vacância posicionada na região antes ocupada pelo íon ferroso. Segundo Sidhu et al. (1977), o efeito da área superficial e da granulometria no processo de oxidação da magnetita não é um fator preponderante na formação de maghemita ou hematita. Os autores observaram que para as amostras de magnetitas aquecidas em temperaturas $< 300^{\circ}\text{C}$, mesmo com áreas superficiais que variaram de 9,3 a $20,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a formação da maghemita foi preferencial em relação à hematita.

O efeito da adsorção de íons sulfato na superfície da magnetita é abordado por Mansour et al. (2009) no estudo da interação das propriedades redox e da adsorção nas partículas de magnetita em 25°C . Um estudo detalhado das propriedades superficiais desde composto foi realizado em meios com diferentes concentrações de sulfato. Os resultados demonstraram que o efeito da adsorção específica deste íon não alterou a carga superficial do mineral, visto que os valores do ponto de carga zero (PZC) e o ponto isoelétrico (IP) não sofreram alteração. Dessa forma, as características iniciais das partículas não se alteram à medida que o processo de adsorção ocorre. Os experimentos

de adsorção demonstraram a dependência em relação ao pH e foi observado que na faixa de pH 3 a 4 ocorre a máxima adsorção para o experimento em questão. Apesar da menção dos autores sobre o efeito das propriedades redox, este aspecto não foi abordado no trabalho. As observações e os resultados demonstram experimentalmente a adsorção do sulfato na magnetita, sendo o patamar de adsorção atingido após 1 hora do início dos ensaios. Entretanto, a isoterma de adsorção não foi apresentada.

Mansour et al. (2010) utilizaram a mesma abordagem de Mansour et al. (2009), para abordar o efeito da adsorção de sulfato em condições redutoras, em função da pressão parcial de hidrogênio e da variação da temperatura na faixa de 50 a 275°C. O objetivo foi a melhor compreensão deste processo em repositórios metálicos de resíduo radioativo. Segundo os autores, as condições destes sistemas são favoráveis à formação de magnetita. Como estas partículas estão em meios redutores, o estudo avaliou a adsorção de sulfato na magnetita em função da transformação de fases de enxofre. Os ensaios de adsorção foram realizados em meio aquoso, sendo todo o procedimento em meio fechado (em *glove box*) sob condições anóxicas ($pO_2 < 5$ ppm) e uma atmosfera interna de 10% $H_{2(g)}$.

A Figura 2.12 apresenta os resultados de adsorção de sulfato observados pelos autores. O aumento da temperatura até 125°C resultou em um decréscimo da adsorção do sulfato, sendo observado em 200 e 275°C o efeito contrário à tendência observada até 125°C e os resultados de adsorção se aproximaram daqueles observados em 25°C. A aproximação dos resultados de adsorção é relacionada à carga superficial das partículas nas temperaturas mencionadas. Barale et al. (2008) realizaram a caracterização da carga superficial das partículas de magnetita utilizadas no trabalho de Mansour et al. (2010) na faixa de 5 a 320°C (Figura 2.13). Os PZC observados em 25 e 285°C (Figura 2.13) possuem valores similares (considerando os erros experimentais), sendo observado um ponto de mínimo em 125°C. Dessa forma, pode-se correlacionar a similaridade dos valores de adsorção em função da carga superficial. Os autores sugeriram que o efeito do aumento da adsorção em 200°C está vinculado a outro processo além do efeito da mudança de PZC. Uma hipótese é o efeito da transformação da magnetita à maghemita em temperaturas maiores do que 200°C (mesmo em condição aquosa), a qual não foi discutida pelos autores. As condições experimentais utilizadas são favoráveis a formação desta fase mineral o que torna interessante o estudo do efeito desta variável.

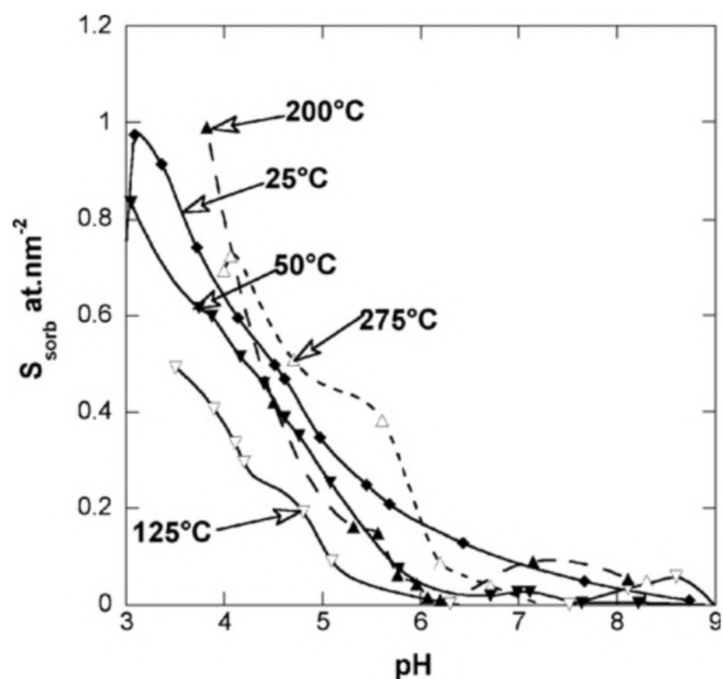


Figura 2.12 – Variação da concentração superficial de sulfato (S_{sorb} at.nm^{-2}) adsorvido na magnetita para diferentes temperaturas entre 25 e 275°C. Condições iniciais de 10^{-4} mol L^{-1} de Na_2SO_4 , 10 g L^{-1} de Fe_3O_4 e 10^{-3} mol L^{-1} de KCl . (Mansour et al., 2010).

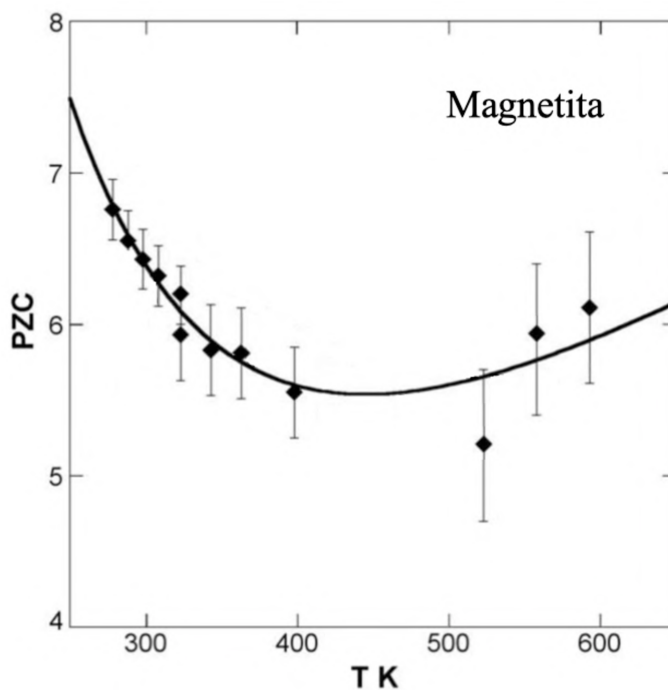


Figura 2.13 – Ponto de carga zero (PZC) obtido por titulação mássica da amostra de magnetita na faixa de temperatura de 5 a 320°C. (Adaptado de Barale et al., 2008)

2.4.3. Goethita

A goethita é um hidróxido de ferro que possui fórmula química FeOOH e sistema cristalino ortorrômbico com o comprimento dos parâmetros cristalográficos $a = 4,608\text{Å}$, $b = 9,956\text{Å}$ e $c = 3,021\text{Å}$ (Cornell & Schwertmann; 1996). Assim como na hematita, os ânions (O^{2-} e OH^-) estão empilhados em uma direção preferencial, entretanto para a goethita ocorre na direção [100]. A presença das hidroxilas (OH^-) na estrutura cristalina desta fase mineral provoca em uma mudança da ocupação dos interstícios octaédricos em relação ao íon férrico quando se comparado à hematita. Dessa forma, $\frac{1}{2}$ dos sítios octaédricos são ocupados por este cátion resultando em octaedros de $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$.

Esta fase mineral é comumente encontrada como produto resultante do intemperismo de sulfetos de ferro e geralmente está associada à hematita em ocorrências naturais (Chen & Cabri, 1986). A abundância de cada fase está relacionada às condições ambientais as quais estão submetidas. A hematita e a goethita possuem estabilidades semelhantes em condições superficiais naturais. Entretanto, pequenas variações de pH e substituições químicas na rede (e.g., Al) podem alterar facilmente suas estabilidades relativas.

A transformação da goethita em hematita também é verificada quando submetida a variações de temperatura. A faixa de transformação de fases para este composto depende das características morfológicas das partículas (i.e., cristalinidade, substituições na rede e da natureza do composto) e varia de $140 - 500^\circ\text{C}$ (Cornell & Schwertmann, 1996). De acordo com a estrutura aniônica, a qual é semelhante para ambos compostos, a transformação à hematita é favorecida e ocorre sem fase intermediária. No decorrer da transformação de fases, os íons férricos se organizam na estrutura cristalina da hematita, enquanto água é perdida (Lima de Faria, 1963). Segundo Cornell & Schwertmann (1996), três células unitárias de goethita correspondem a uma célula unitária da hematita gerando uma contração do volume molar da goethita de 0,62. A Figura 2.14 representa as relações cristalográficas entre as duas fases mineralógicas. Observa-se que as direções [100], [010] e [001] da goethita são correspondentes às orientações [001], [010] e [210] da hematita.

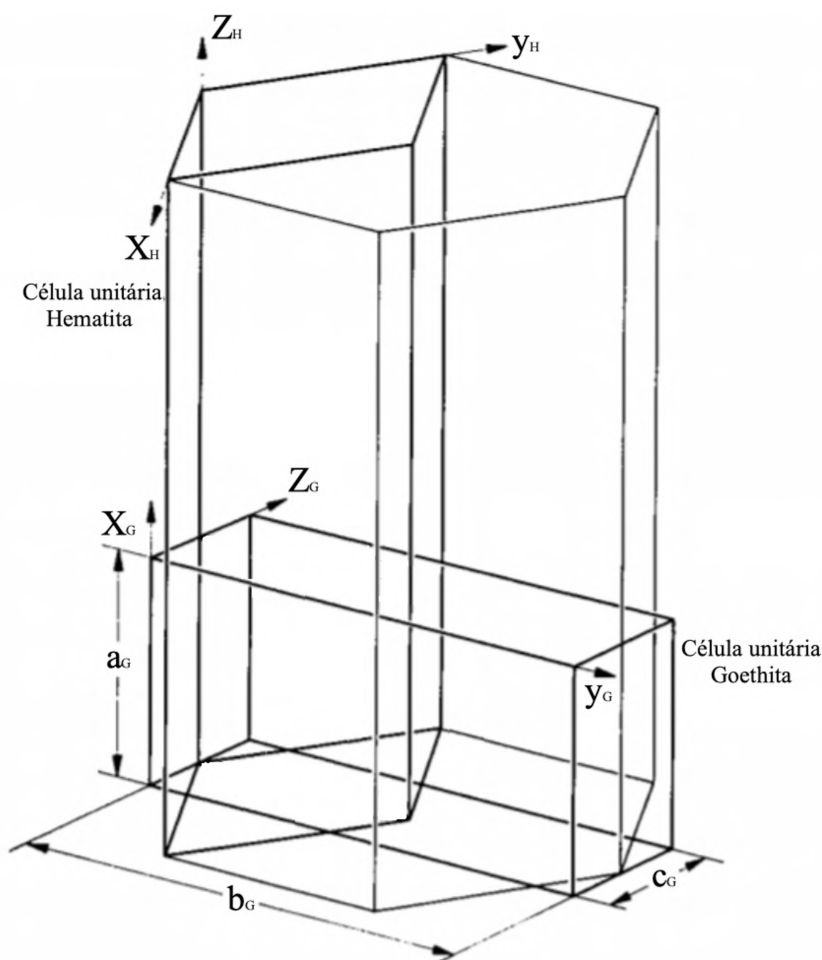


Figura 2.14 – Relação entre as orientações das células unitárias da goethita e hematita (Adaptado de Lima de Faria (1963)).

A fim de se avaliar as modificações nas estruturas da goethita durante a transformação em hematita, Naono et al. (1987) analisaram o impacto da temperatura na variação da área superficial específica (ASE) e porosidade na faixa de 25 – 700°C (Figura 2.15). Os resultados explicitados são referentes a ASE pelo método de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) nas condições de temperatura e tempo na etapa de desgaseificação. As variações de ASE em 250°C são correspondentes aos diferentes tempos utilizados na etapa de desgaseificação (*e.g.*, 2, 4, 6 e 8 horas). As análises de porosidade foram calculadas e estão indicadas ao lado esquerdo de cada resultado de ASE na Figura 2.15. Os autores observaram que ao longo do processo de decomposição a ASE aumenta de forma acentuada até 300°C seguido por um decréscimo até 700°C. Este comportamento foi elucidado pelos autores devido à formação de microporos (em forma de fendas) na superfície do composto, resultando em um aumento do volume total de poros, o que

favorece o aumento da ASE até o seu máximo em 300°C. Com o aumento progressivo da temperatura ocorre a sinterização dos poros, transformando-os em macroporos, dessa forma, a ASE reduz consideravelmente até 700°C.

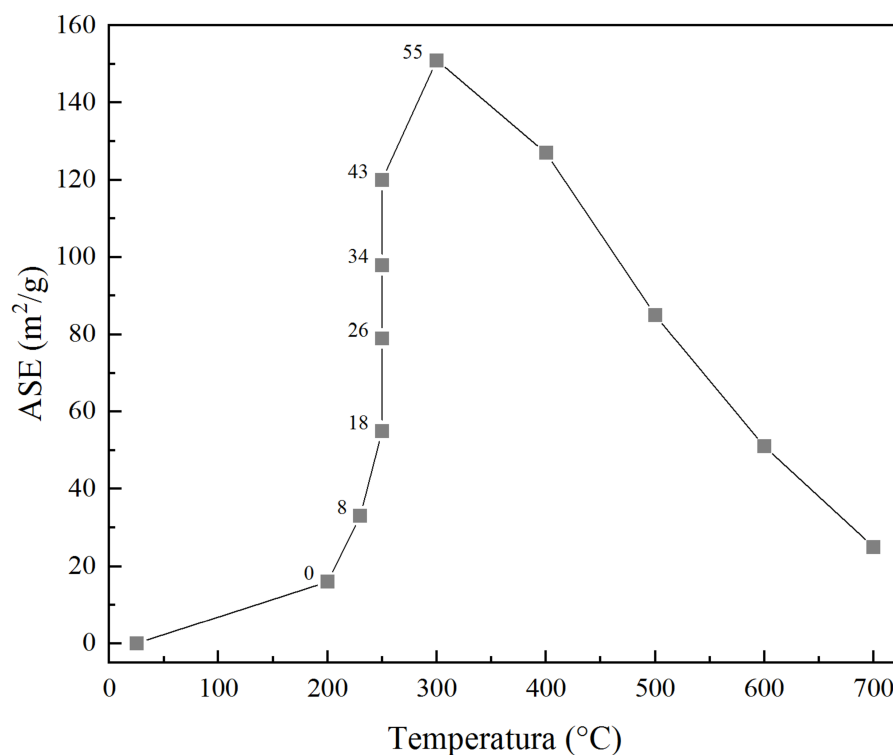


Figura 2.15 – Alterações observadas nas áreas superficiais específicas (quadrados preenchidos) e volume total de poros (valores à esquerda dos quadrados) no processo de decomposição da goethita em hematita (Adaptado de Naono et al., 1987).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Para os estudos de sulfatação foram selecionadas amostras contendo oxihidróxidos de ferro de diferentes procedências:

- a) Minério itabirítico goethítico (Mina de Alegria / Mariana – MG);
- b) Magnetita (Região de pegmatito / Turmalina – MG);
- c) Hematita granular (Mina de Casa de Pedra / Congonhas – MG);
- d) Calcinado de ouro (Mina Cuiabá / Nova Lima - MG);
- e) Hematita especular (Mina do Andrade / João Monlevade – MG).

As amostras de minério itabirítico goethítico e o calcinado de ouro serão representadas neste trabalho como, goethita e hematita do calcinado, respectivamente. Em relação as outras amostras, as identificações serão como definidas anteriormente (i.e., magnetita, hematita granular e hematita especular). Com exceção da magnetita e da hematita do calcinado, todas as demais amostras foram coletadas em regiões de minérios de elevado teor de ferro e foram apresentadas de acordo com a respectiva mina e cidade de procedência. A magnetita é uma amostra pura, oriunda de uma região de pegmatito da cidade de Turmalina (MG), a qual foi submetida a etapas de redução de tamanho (i.e., britagem e moagem) e classificação granulométrica.

O ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%, Química Moderna Gold) e todos os demais reagentes utilizados no presente trabalho apresentaram grau analítico e foram utilizados tais como recebido pelo fabricante ou fornecedor, sem purificação adicional. Durante os ensaios, foi utilizado água deionizada (Milli-Q, Millipore) para a preparação das soluções.

Os materiais foram analisados via difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, análise de área superficial específica (ASE) pelo método multiponto de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), através da adsorção de nitrogênio após degaseificação em 240°C exceto para goethita, em 80°C. Os dados de porosimetria foram analisados pelos métodos *Density Functional Theory* (DFT) e *Barrett, Joyner and Halenda* (BJH) com análise de volume total de poros em P/P_0 de 0,99. Dessa forma, foram avaliadas a cristalinidade, as fases presentes e a distribuição de poros para cada material.

3.2. Métodos de Análise

3.2.1. Espectroscopia de Absorção Atômica (AA) e Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

As soluções provenientes dos ensaios de dissolução foram analisadas via Espectroscopia por Absorção Atômica (AA). A análise da composição química das amostras foi feita por Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES). A escolha dos equipamentos selecionados adveio das características de cada amostra. Por exemplo, para os ensaios que envolvem os óxidos de ferro, a AA é suficiente para a obtenção dos resultados de extração, já que estes ensaios envolvem apenas a análise de um elemento (ferro). O equipamento utilizado é da marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 300. O gás utilizado no queimador é uma mistura de acetileno e ar comprimido e leitura utilizando LCO (lâmpada de catodo oco) de ferro com comprimento de onda igual 248,3 nm e 372 nm. As alíquotas do licor foram previamente diluídas em água deionizada até a faixa de concentração 5 a 100 mg kg⁻¹, intervalo compreendido da curva de calibração da análise. Como controle de qualidade, foram utilizadas as amostras certificadas de minério de ferro (68,5% de Fe) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT-21) e *Till Sample* fornecida pelo *Geological Survey*, Canada (CCRMP TILL-3, CANMET), sendo obtidas recuperações de 103% e 98%, respectivamente (Apêndice E). A cada seis amostras analisadas, foi utilizado um padrão secundário (50 mg kg⁻¹) com recuperação média de 105%, além da leitura de amostras em branco.

A análise da composição química das amostras foi realizada mediante a abertura total por meio de fusão com metaborato de lítio e leitura por ICP-OES (Perkin Elmer Optima 7300DV). A abertura do material foi realizada em cadinhos de grafite na proporção 10:0,7 (m/m) de metaborato de lítio e amostra. Após a montagem, os cadinhos foram levados à mufla em 950 (± 25)°C por 10 min seguido da homogeneização e realocados à mufla por mais 10 min. A pérola formada no cadinho de grafite é então vertida em 100 mL de solução de ácido nítrico 10% (v/v) sob agitação. Após a completa dissolução do produto, a solução é transferida para tubos Falcon seguida para leitura e armazenamento. O teor de ferro da hematita variação especular foi analisado através de

titulação com dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$, após abertura total da amostra em meio clorídrico.

3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi analisada via Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), com fonte tipo *field emission gun* (FEG) (Quanta 200 3D FEI). As imagens foram geradas em alto vácuo, a partir da aplicação de uma tensão de aceleração de 5 kV com *spot size* de 4,5 μm , utilizando-se um detector de elétrons secundários. O campo de visão e distância focal foram, respectivamente, de 29,8 μm e 10,2 mm com ampliação de 10.000 vezes. Para a amostra de goethita aquecida em 240°C as partículas minerais foram caracterizadas por meio da espectrometria de dispersão de energia de raios-X (EDS) acoplado ao equipamento. A preparação das amostras foi realizada em stubs de aço inox com recobrimento de um filme de carbono com espessura de 15 nm.

3.2.3. Difração de Raio-X (DRX) e Espectroscopia Raman

Para averiguar a composição mineralógica e as fases sólidas presentes nas amostras, foram utilizadas análises por DRX e espectroscopia Raman. Para o DRX foi utilizado um difratômetro (Philips, Panalytical PW1710) com radiação Cu ($K\alpha$) com o comprimento de onda 1,54 Å. As análises foram realizadas na faixa de 2θ 3,0200° a 89,9400° com *step size* de 0,040° em escaneamento contínuo com 2,5 s, tensão do tubo de 35 kV e corrente de 50 mA. A identificação das fases foi realizada pela comparação com os padrões do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

A Espectroscopia Raman fornece informações estruturais e a identidade de fases minoritárias presentes nas amostras analisadas, de forma pontual. Dessa forma, esta técnica foi utilizada para análise dos produtos sólidos da sulfatação antes e após a etapa de dissolução. O equipamento utilizado é da marca Horiba Jobin Yvon, modelo LabRam-HR800. O equipamento é munido de um laser de hélio-neônio ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) e um microscópio (Olympus BX-41, 100x). Os picos referentes às fases de óxido e hidróxido de ferro e sulfato férrico foram identificados com base nos trabalhos de Das & Hendry (2011) e Ling & Wang (2010) (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Posições de pico Raman (cm^{-1}) para os óxidos de ferro (Os números em negrito são referentes aos picos ν_1 mais intensos).

Minerais	Formula Química	Raman shift (cm^{-1})					Referências
Hematita	α - Fe_2O_3	222 , 230, 290 , 408, 490, 607					
Goethita	α - FeOOH	162, 243, 297 , 384 , 477, 545, 655					Das & Hendry (2011)
Magnetita	Fe_3O_4	295, 521, 662					
Minerais	Formula Química	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	Outros	Referências
Mikasaita	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	1040,3	448,1	1123,4	600,1	178,1	
		1068,6	461,2		612,9	233,8	
		1077,9	468,1		627,8	294,9	
		1097,9			657,1		
Sulfato Férrico Pentahidratado Amorfo	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	992,9	424,2	1089,0	597,7	198,7	
		1035,4	472,2	1230,6	627,6	276,6	
Sulfato Férrico Pentahidratado	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1017,0	415,5	1086,6	598,8	253,1	Ling & Wang (2010)
		1036,4	440,9	1119,0	614,2	280,8	
		1051,5	457,3	1189,2	631,1		
			467,5		652,0		
Sulfato Férrico Hexahidratado	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1000,7	434,4	1116,7	596,3	264,4	
		1011,8	455,3	1199,9	626,8	384,3	
		1032,8	468,3		655,2		
			508,2				

3.2.4. Microsonda Eletrônica (ME)

A composição química das fases minerais ricas em ferro presentes em cada amostra foi realizada mediante análise por Microsonda Eletrônica (ME). As seções transversais das amostras foram preparadas pelo embutimento das amostras em resina epóxi, seguida de polimento e revestimento com uma película de carbono com 15 nm de espessura. As condições utilizadas pela Microsonda Eletrônica Jeol (JXA 8900 RL) foram tensão de aceleração de 15kV, feixe de corrente de 20 nA, diâmetro do feixe entre 1 e 5 μm e tempo de contagem entre 10 e 20 segundos. Padrões naturais foram utilizados

para a calibração da análise (e.g., biotita, hornblenda, magnetita e fayalita) e a correção da matriz foi realizada pelo método ZAF.

3.3. Metodologia de aquisição dos dados termodinâmicos

A aquisição dos dados termodinâmicos foi realizada mediante consulta em handbooks, considerados como fontes primárias, e são provenientes de um levantamento detalhado das condições de geração dos dados, seja eles de ensaios laboratoriais, periódicos consolidados, banco de dados de agências governamentais com base no banco de dados do software HSC (Outotec, v.6.1 e v.9.0). As fontes foram obtidas a partir das referências disponibilizadas pelo software (Binnewies & Milke, 2002; Dean, 1999; Barin, 1995; Hass et al., 1995; Pankratz, 1995; Phillips et al., 1988; Wagman et al., 1982) e de outras fontes consideradas relevantes para o estudo de dados termodinâmicos (Lemire et al., 2013; Rand et al., 2008; Naumov et al., 1974).

Os elementos selecionados para análise foram ferro (Fe), lantânio (La) e tório (Th) e suas espécies encontram-se em fase sólida e iônica em meio aquoso e em presença dos derivados dos ácidos sulfúrico e fosfórico. Dados de todas as espécies disponíveis nos respectivos meios já mencionados foram coletados a partir do banco de dados do software HSC, e comparados com as fontes primárias citadas pelo programa. Os valores de entalpia (ΔH°), energia livre de Gibbs (ΔG°) e entropia (S°) referem-se à condição padrão (298,15 K, 1 bar e 1 mol L⁻¹). Os dados termodinâmicos utilizados para as espécies auxiliares referem-se ao CODATA *Key Values (Committee on Data for Science and Technology)* (Lemire et al., 2013).

Com base nos dados disponibilizados pelas fontes primárias, um novo banco de dados foi construído. As premissas utilizadas para selecionar as espécies incluíram: a coerência dos valores entre as fontes consultadas, a verificação da consistência dos dados, a qual foi realizada pela satisfação da relação fundamental $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - 298,15\Delta S^\circ$ e pela fonte mais atual. Dessa forma, os dados foram categorizados como dados primários (DP). A averiguação do DP foi realizada em função dos dados descritos no HSC e as diferenças percentuais foram analisadas de acordo com a Equação (3.1).

$$\% = \frac{(\text{HSC}-\text{DP})}{\text{DP}} \quad (3.1)$$

As discrepâncias dos dados foram classificadas como expressivas para variações superiores à $\pm 5\%$. As análises foram realizadas com base nos valores de ΔH° , ΔG° e S° . Uma vez que a discrepância de um dos parâmetros se mostrou igual ou superior a 5%, a espécie em questão foi selecionada para averiguação.

3.4. Procedimento Experimental

A Figura 3.1 apresenta o fluxograma do procedimento experimental utilizado nos ensaios, constituído de quatro estágios: (i) pré-aquecimento, (ii) sulfatação, (iii) dissolução e (iii) filtração e análise. Primeiramente, foram levados à mufla (Lavoisier) 5,0 g das amostras em cadinhos de porcelana de 25 mL para aquecimento em temperaturas previamente definidas (80, 160, ou 240°C) durante 2h, garantindo uma distribuição homogênea de temperatura em todo o material a ser sulfatado. As amostras foram retiradas da mufla e a estas foi adicionado ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%) em temperatura ambiente sem aquecimento prévio, com razão $H_2SO_4:Fe$ (mol/mol) constante e igual a 1,6:1. O sistema foi homogeneizado manualmente e retornado à mufla sob a mesma condição de temperatura por tempo pré-estabelecido (5, 10, 15, 20 e 30 min). Concluída a etapa (ii), o produto resultante foi então transferido, imediatamente, para a etapa de dissolução. As condições de dissolução foram estabelecidas de forma a favorecer a solubilização completa dos compostos de sulfato férrico e impedir a precipitação, concomitante, de oxihidróxidos de ferro (III). Dessa forma, pode-se correlacionar a extração com a reação de transformação dos óxidos em sulfatos, sendo todo o ferro quantificado na solução proveniente do sal formado. A solução de dissolução inicial foi preparada com ácido sulfúrico (Química Moderna, 95-98%) em concentração de 0,9 mol L^{-1} . A relação inicial sólido:solução (m/m) foi de 1:20, equivalente a 5% de sólidos. O material foi colocado sob agitação magnética em 60°C durante 2 horas, sendo a seguir filtrado sob vácuo com papel filtro quantitativo JP42, faixa azul. Os resíduos da dissolução foram lavados com água deionizada, sendo os sólidos e a solução analisados. Foram realizados experimentos de controle para avaliar a dissolução de ferro pela solução de lixiviação, o que corresponde à dissolução de ferro por sulfatação no tempo zero. Neste caso, seguiu-se o procedimento de lixiviação descrito acima, mas sem adição prévia de ácido sulfúrico às amostras sólidas.

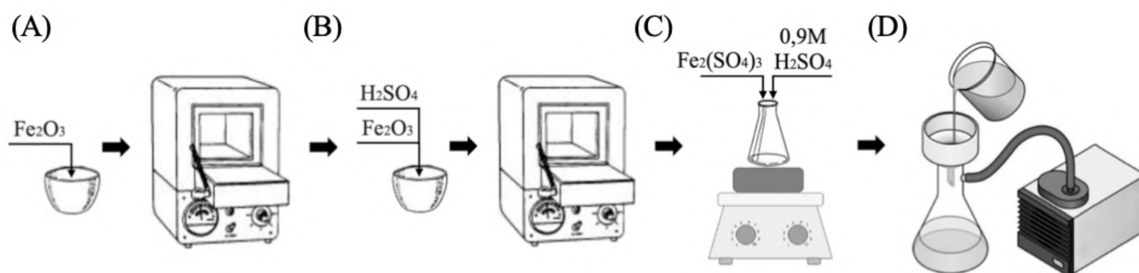


Figura 3.1 – Fluxograma das etapas dos ensaios, (A) pré-aquecimento, (B) sulfatação, (C) dissolução e (D) filtragem e análise.

A determinação da quantidade de produto (sulfato férrico) formado, explicitada em termos de fração reagida ($X_{\text{Fe}} = \text{massa Fe solubilizada}/\text{massa ferro inicial}$), foi calculada com base nas análises de ferro solúvel no licor e de ferro total, este calculado a partir do balanço de massa considerando o licor e resíduo da dissolução, sendo aceita uma variação menor do que 10% em relação à massa inicial de ferro.

4. REVISÃO DOS DADOS TERMODINÂMICOS

4.1. Análise dos Dados Termodinâmicos

A Tabela 4.1 apresenta um sumário do número de espécies coletadas no software HSC versões 6.1 e 9.0 e as que compõem o banco de dados primários (DP) para cada elemento. O DP é referente aos dados que estão disponíveis em *handbooks* de dados termodinâmicos, são considerados como fontes primárias. Após uma análise da consistência dos dados, o banco DP foi construído. A consistência dos dados de todas as espécies foi avaliada em relação ao HSC6.1, HSC9.0 e dos dados disponíveis para análise. Considerando todas as espécies, parâmetros termodinâmicos (ΔH° , ΔG° e S°) e as fontes primárias, foram realizadas, ao todo, 1251 comparações.

Tabela 4.1 – Número de espécies analisadas a partir do HSC6.1, HSC9.0 e número de espécies cujos dados foram alterados com base na pesquisa das referências primárias

Banco de dados	Fe	La	Th	Total
HSC6.1	42	24	35	101
HSC9.0	60	28	36	124
DP	36	15	32	83

Phillips (1988) postulou que o ponto central da confiabilidade dos dados é a imposição de restrições de integridade. As condições estabelecidas pelo autor refletem na autoconsistência da relação $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - 298,15\Delta S^\circ$ para cada espécie, que deve se manter dentro do limite de 1000 J/mol. O autor ainda pontua que, caso seja verificado uma mudança equivalente a 0,09 unidades no valor de $\log K^\circ$, a partir da introdução de novos valores de dados termodinâmicos, essa alteração afeta toda a base de dados tabulados das espécies em questão. Essa condição implica em uma variação do valor de ΔG° de 513 J/mol em 298 K, que é, portanto, inferior à condição estabelecida pelo mesmo autor de autoconsistência dos dados. Assim sendo, é imprudente realizar um “aprimoramento” dos dados sem antes se fazer uma avaliação crítica e de consistência dos mesmos. Em um mesmo banco de dados, há compostos ou substâncias os quais são utilizados como dados auxiliares. Dessa forma, uma alteração destes dados promove uma inconsistência nos valores tabulados de todo um conjunto de espécies.

Os dados coletados foram provenientes de diferentes fontes, o que não é recomendado devido às variações que podem ser propagadas ao longo de todo o sistema.

Portanto, um critério estabelecido para a coleta dos dados de uma única espécie, foi a obtenção de todos os parâmetros termodinâmicos de uma mesma fonte, seguida da comparação dos mesmos com outras fontes disponíveis. Dessa forma, foi possível realizar a análise da consistência dos resultados com base em diferentes estudos, a seleção do valor aparentemente mais confiável e o cálculo das propriedades que devem ser tabuladas. Consequentemente, evitou-se uma mesclagem de dados de diferentes fontes para uma única espécie, o que acarretaria em um aumento da probabilidade de propagação de erros. Nos casos que um dos dados não foi encontrado, este foi calculado mediante a equação da termodinâmica que relaciona energia livre, entalpia e entropia e, quando necessário, os dados auxiliares do CODATA Key Values foram utilizados.

A Tabela 4.2 apresenta os dados termodinâmicos das espécies do banco de dados DP para os elementos Fe, La e Th. As espécies se encontram no estado sólido, aquoso e em meio fosfato e sulfato. Os valores apresentados se referem ao ΔH° , ΔG° e S° para cada espécie. Os valores que foram calculados pela equação termodinâmica estão marcados na tabela de acordo com a legenda. Os dados das espécies da dissociação dos ácidos sulfúrico e fosfórico, assim como HS_2O_7^- (aq), HS_2O_8^- (aq) e P_2O_5 (s), que foram utilizados nas simulações dos diagramas Eh-pH, também estão evidenciados na Tabela 4.2.

Após a criação do banco DP foi realizada a comparação com os dados disponibilizados pelo software HSC (v. 6.1 e v. 9.0). A condição utilizada por Phillips (1988) para averiguação dos dados demonstrou ser relativa, pois foi utilizado um valor absoluto (1000 J mol^{-1}) para garantir a consistência dos dados. Entretanto, essa condição não é padronizada, pois este valor tem impacto diferente para cada espécie, uma vez que os valores dos dados termodinâmicos são diferentes para cada espécie. Dessa forma, para garantir um padrão, foi estipulado um limite de $\pm 5\%$ de tolerância de variação entre os dados tabulados pelo software e pelas fontes primárias. A comparação foi realizada com o intuito da averiguação da fidelidade dos dados fornecidos pelo software em relação aos dados tabelados das suas fontes primárias. Os resultados demonstraram que dentre as espécies de Fe analisadas no DP (Tabela 4.1), 33% encontraram-se fora do limite de 5% de tolerância, 40% em relação ao La e 28% em relação ao Th.

Tabela 4.2 – Banco de dados das espécies revisadas e coletadas diretamente das fontes primárias (DP) para as espécies de ferro (Fe), lantânio (La) e tório (Th) e as espécies da dissociação do ácido sulfúrico e ácido fosfórico utilizadas nas simulações.

Espécies	ΔH° (kcal/mol)	ΔG° (kcal/mol)	S° (cal/mol K)	Espécies	ΔH° (kcal/mol)	ΔG° (kcal/mol)	S° (cal/mol K)
^c Fe (s)	0,000	0,000	6,473	^c FeOH ⁺ (aq)	-77,605	-66,300	-6,931
^c Fe ²⁺ (aq)	-21,581	-21,682	-24,419	^c FeOH ²⁺ (aq)	-71,675	-57,623	-31,757
^c Fe ³⁺ (aq)	-11,964	-3,878	-67,496	^c FeOOH (s)	-133,953	-117,002*	14,269
^g Fe(OH) ₂ (aq)	-142,031*	-107,127	-30,282	^a FePO ₄ (s)	-310,110	-283,128	23,901
^b Fe(OH) ₂ (s)	-137,189	-117,579*	21,009	^a FePO ₄ .2H ₂ O (s)	-451,291	-396,143	40,930
^g Fe(OH) ₂ ⁺ (aq)	-132,297*	-109,744	-4,520	^c FeSO ₄ (aq)	-236,911	-202,833	-2,100
^g Fe(OH) ₃ (aq)	-217,179*	-155,602	-79,613	^b FeSO ₄ (s)	-222,013	-197,172*	28,920
^b Fe(OH) ₃ (s)	-198,996	-168,611*	25,000	^c FeSO ₄ .4H ₂ O (s)	-508,725	-428,472	66,026
^g Fe(OH) ₃ ⁻ (aq)	-183,756*	-149,611	28,012	^c FeSO ₄ .7H ₂ O (s)	-720,008	-599,358	97,782
^g Fe(OH) ₄ ⁻ (aq)	-247,678*	-201,360	27,318	^c FeSO ₄ .H ₂ O (s)	-297,323	-257,533	34,492
^g Fe(OH) ₄ ²⁻ (aq)	-242,246*	-185,822	9,039	^j FeSO ₄ ⁺ (aq)	-222,706	-184,680	-31,071
^c Fe(SO ₄) ₂ ⁻ (aq)	-	-368,007	-	^b La (s)	0,000	0,000	13,599
^b Fe _{0,947} O (s)	-63,647	-58,602*	13,767	^c La ³⁺ (aq)	-169,001	-163,408	-52,008
^a Fe _{0,877} S (s)	-25,200	-25,543	14,530	^b La(OH) ₃ (s)	-338,313	-308,505*	34,011
^c Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺ (aq)	-150,042	-117,265	-79,188	^g La(SO ₄) ₂ ⁻ (aq)	-589,054	-521,265	13,180*
^c Fe ₂ (SO ₄) ₃ (aq)	-675,192	-536,090	-136,592	^b La ₂ (SO ₄) ₃ (s)	-941,994	-859,803*	68,666
^a Fe ₂ (SO ₄) ₃ (s)	-617,351	-540,812	73,500	^b La ₂ O ₃ (s)	-428,705	-407,744*	30,425
^c Fe ₂ O ₃ (s)	-197,488	-177,928*	20,889	^b LaH ₂ (s)	-48,112	-38,428*	12,357
^a Fe ₂ O ₃ .H ₂ O (s)	-267,208	-233,238	28,400	^d LaH ₂ PO ₄ ²⁺ (aq)	-482,800	-437,600	-30,200
^g Fe ₂ S ₃ (s)	-66,922	-67,101	36,398	^d LaO ⁺ (aq)	-208,900	-195,900	9,200
^g Fe ₃ (OH) ₄ ⁵⁺ (aq)	-	-230,495	-	^d LaO ₂ ⁻ (aq)	-230,200	-221,700	33,800
^b Fe ₃ O ₄ (s)	-266,611	-241,962*	34,943	^d LaO ₂ H (aq)	-249,500	-239,300	44,000
^f FeHPO ₄ ⁺ (aq)	-324,900	-279,570	-37,700	^d LaOH ²⁺ (aq)	-218,200	-208,900	-6,600
^b FeO (s)	-63,576	-58,555*	14,197	^b LaPO ₄ (amorfo)	-457,099	-429,529	28,991
^j FeO ₂ ²⁻ (aq)	-	-70,578	-	^h LaPO ₄ (s)	-470,770	-442,280	25,879

Espécies	ΔH° (kcal/mol)	ΔG° (kcal/mol)	S° (cal/mol K)	Espécies	ΔH° (kcal/mol)	ΔG° (kcal/mol)	S° (cal/mol K)
^d LaSO ₄ ⁺ (aq)	-382,600	-346,900	-16,000	ⁱ Th ₄ (OH) ₁₂ ⁴⁺ (aq)	-	-1317,635	-
ⁱ Th (s)	0,000	0,000	12,581	ⁱ Th ₄ (OH) ₈ ⁸⁺ (aq)	-1223,338	-1099,382	-169,295
ⁱ Th ⁴⁺ (aq)	-183,724	-168,447 ¹	-101,123	ⁱ Th ₆ (OH) ₁₄ ¹⁰⁺ (aq)	-	-1753,970	-
^g Th(H ₂ PO ₄) ₂ ²⁺ (aq)	-800,837	-724,116	1,926	ⁱ Th ₆ (OH) ₁₅ ⁹⁺ (aq)	-2014,068	-1810,648	-145,340*
ⁱ Th(H ₃ PO ₄)(H ₂ PO ₄) ³⁺ (aq)	-	-725,253	-	ⁱ ThH ₂ (s)	-34,656	-25,207 ¹	12,125
^g Th(HPO ₄) ₂ (aq)	-762,310	-720,197	-23,901	^g ThH ₂ PO ₄ ³⁺ (aq)	-477,510	-446,392	0,232
^g Th(HPO ₄) ₂ .4H ₂ O (s)	-1069,982	-952,511	88,910	^g ThH ₃ PO ₄ ⁴⁺ (aq)	-476,721	-445,722	0,626
^g Th(HPO ₄) ₃ ²⁻ (aq)	-1119,361	-1001,961	20,179	^g ThHPO ₄ ²⁺ (aq)	-450,311	-443,500	-59,991
ⁱ Th(OH) ₂ ²⁺ (aq)	-299,871	-273,345	-27,356	ⁱ ThO ₂ (s)	-293,117	-279,395 ¹	15,590
^g Th(OH) ₃ ⁺ (aq)	-368,404	-322,491	-36,090	^f ThOH ²⁺ (aq)	-244,100	-224,400	-46,600
^g Th(OH) ₄ (aq)	-438,409	-373,495	-23,901	ⁱ ThOH ³⁺ (aq)	-241,475	-221,715	-60,412
^g Th(OH) ₄ (s)	-423,590	-382,194	34,297	ⁱ ThSO ₄ ²⁺ (aq)	-396,062	-354,686	-51,699
^f Th(OH) ₅ ⁻ (aq)	-	-411,900	-	^c H ₂ SO ₄ (l)	-194,551	-164,890	37,500
^f Th(OH) ₆ ²⁻ (aq)	-	-449,500	-	^c HSO ₄ ⁻ (aq)	-211,974	-180,665	31,477
ⁱ Th(SO ₄) ₂ (aq)	-608,748	-537,310	-15,571	^c SO ₄ ²⁻ (aq)	-217,338	-177,940	4,422
^b Th(SO ₄) ₂ (s)	-607,697	-551,437*	35,492	^c H ₃ PO ₄ (l)	-307,921	-273,100	37,811
ⁱ Th(SO ₄) ₂ .9H ₂ O (s)	-	-1049,540	-	^c H ₂ PO ₄ ⁻ (aq)	-311,329	-270,170	22,108
^g Th(SO ₄) ₃ ²⁻ (aq)	-824,117	-716,636	-1,104	^c HPO ₄ ²⁻ (aq)	-310,469	-260,340	-8,007
^g Th(SO ₄) ₄ ⁴⁻ (aq)	-1040,035	-891,827	-1,138	^c PO ₄ ³⁻ (aq)	-305,306	-243,499	-52,701
ⁱ Th ₂ (OH) ₂ ⁶⁺ (aq)	-490,144	-442,201	-149,072	¹ HS ₂ O ₇ ⁻ (aq)	-299,665	-328,057	313,400
ⁱ Th ₂ (OH) ₃ ⁵⁺ (aq)	-	-497,651	-	¹ HS ₂ O ₇ ⁻ (aq)	-299,665	-328,057	313,400

* Dados calculados com base nos valores disponíveis da referência em questão.

¹HSC 6.1

^a Barin (1995); ^b Binnewies & Milke (2002); ^c Dean (1999); ^d Haas et al. (1995); ^e Lemire et al. (2013); ^f Naumov et al. (1976);

^g Phillips et al. (1988); ^h Popa & Konings (2006); ⁱ Rand et al. (2008); ^j Wagman et al. (1982)

A Figura 4.1 representa graficamente a diferença percentual entre os dados termodinâmicos das espécies de Fe, La e Th. Foi observado que a inconsistência dos dados do software com as fontes primárias está relacionada com: (i) a incoerência dos dados com as fontes referenciadas, (ii) problemas aparentes de digitação (iii) erros na conversão de unidades e (iv) uso de dados de diferentes fontes para o cálculo de energia livre para uma dada espécie. O valor de ΔG° de uma espécie no banco de dados do software é calculado pela relação fundamental $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - 298,15\Delta S^\circ$. Portanto, as inconsistências indicadas em (iv) são resultado das diferenças entre os dados de entalpia e entropia de diferentes fontes.

Em relação às espécies de ferro, a fonte utilizada no DP para a coleta dos dados termodinâmicos do $\text{Fe}_{(s)}$ (Lemire et al., 2013) não é a mesma utilizada no banco de dados do software. A diferença entre os dados de S° , apesar de pequena (0,7%), será propagada ao longo dos cálculos de todas as espécies de ferro presente no banco de dados. Para a espécie Fe^{2+} , por exemplo, para o HSC6.1 e HSC9.0 foram utilizados os dados das tabelas da NBS (Wagman *et al.*, 1982), entretanto os dados na versão 6.1 não coincidem com a fonte utilizada. Para compor o DP, Lemire et al. (2013) satisfez os três pré-requisitos necessários para a escolha da fonte. A diferença dos dados de $S^\circ(\text{Fe}^{2+})$ na versão 9.0 (34,8%) implicou na variação do valor de ΔG° em 13%. Em relação à espécie Fe^{3+} , a propagação do erro para o cálculo de ΔG° resultou em uma diferença de 5,9% relativamente ao HSC6.1 e HSC9.0.

As espécies $\text{Fe}(\text{OH})_{2(aq)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(aq)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3^- (aq)}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_{4^- (aq)}$ não estão disponíveis no banco de dados da versão 6.1, apesar das mesmas serem encontradas na lista de espécies da fonte Phillips et al. (1988), referência disponibilizada no banco de dados para essa versão. Considerando os dados disponibilizados por Phillips et al. (1988), os valores de ΔH° foram calculados mediante a equação fundamental da termodinâmica, uma vez que esta fonte disponibilizou os dados de ΔG° e S° . Dessa forma, a avaliação dos dados foi referente à consistência dos valores de ΔG° com outros estudos encontrados. Foi observado que para $\text{Fe}(\text{OH})_{2(aq)}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_{4^- (aq)}$ os valores de energia livre de Gibbs são coerentes com os resultados encontrados por Naumov (1974). Assim como para $\text{Fe}(\text{OH})_{3(aq)}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_{3^- (aq)}$ os dados estão de acordo com Wagman et al. (1982) e Naumov (1974). De acordo com as premissas estabelecidas, os dados provenientes de Phillips et al. (1988) para tais espécies foram então selecionados para compor o banco DP.

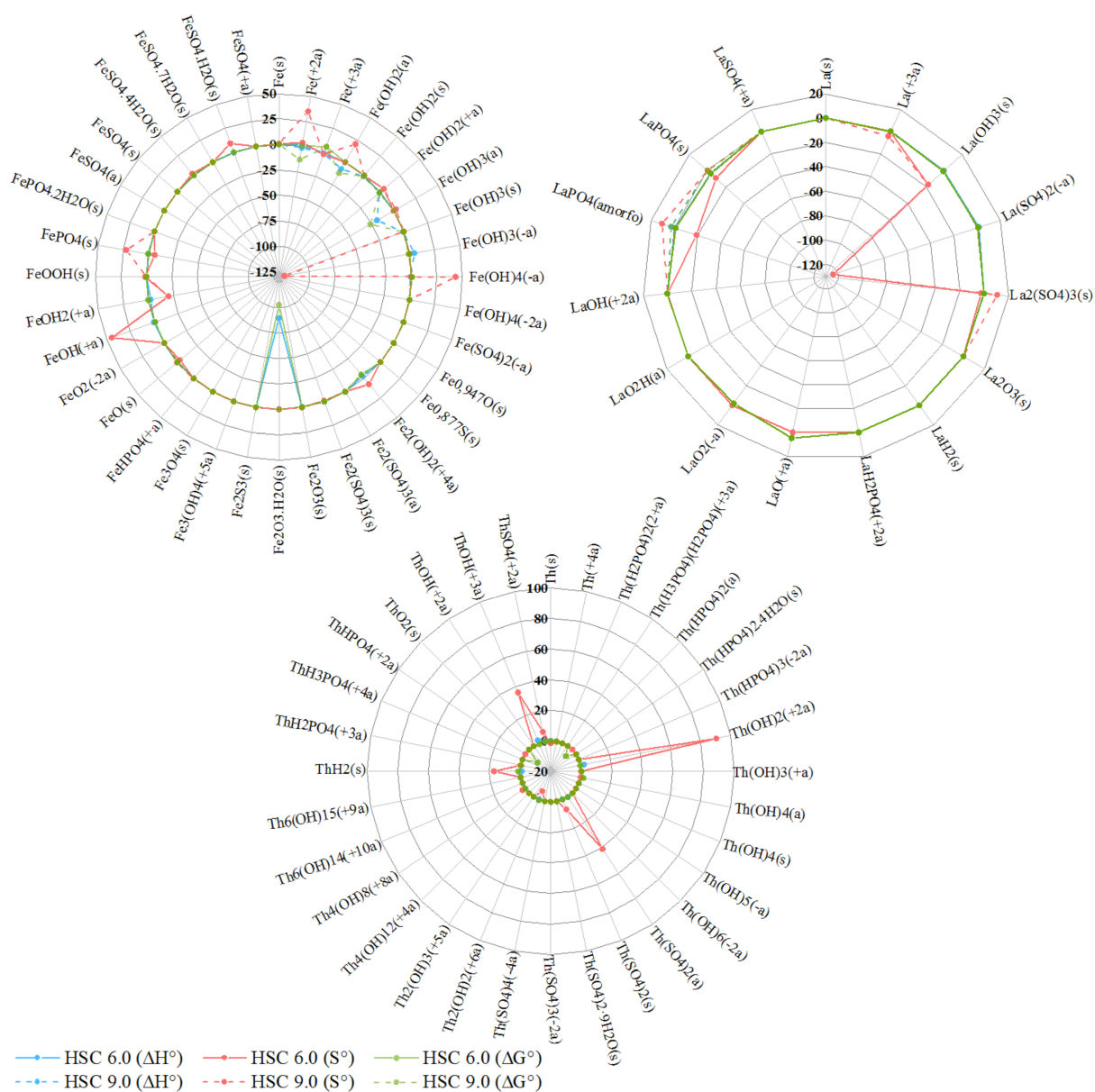


Figura 4.1 – Diferenças percentuais dos dados termodinâmicos para HSC6.1 e HSC9.0 com os dados das fontes primárias, ΔG° (kcal mol^{-1}), ΔH° (kcal mol^{-1}) e S° ($\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) para as espécies de ferro, lantânio e tório.

Em relação à espécie $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, os dados do software são compatíveis com a referência utilizada (Wagman et al, 1982). Entretanto, a fonte Lemire et al. (2013), por ser mais atual e compatível com outras fontes, foi selecionada para compor o DP. Dentre as variações avaliadas, a espécie $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ da versão 6.1 do software foi a única espécie que apresentou erro de digitação. De acordo com Barin (1995) o valor de $\Delta H^\circ = 1117,998 \text{ kJ mol}^{-1}$ enquanto para a versão 6.1 o $\Delta H^\circ = 117,964 \text{ kJ mol}^{-1}$. Este erro provocou uma

variação de 103% no valor de ΔG° em relação ao Barin (1995). Os dados de FeOH^+ e FeOH^{2+} não são compatíveis com os dados fornecidos pela referência do software. Dentre as fontes consultadas, Dean (1999) e Lemire et al. (2013) cumpriram todos os critérios pré-estabelecidos para a seleção dos dados termodinâmicos para as espécies em questão, respectivamente. Portanto, as variações apresentadas na Figura 4.1 estão relacionadas à mudança de referência, as quais apresentam dados consistentes com outros estudos envolvendo as duas espécies (Lemire et al., 2013; Binnewies & Milke, 2002; Dean, 1999; Phillips et al., 1988; Wagman et al., 1982; Naumov, 1974). Para FePO_4 , os dados de Barin (1995) são condizentes com o trabalho de Naumov (1974), e para a espécie $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ os dados de Lemire et al. (2013) com os trabalhos de Naumov (1974) e Wagman et al. (1982).

Conforme observado na Figura 4.1, os valores de ΔH° e ΔG° para as espécies de lantânio mostraram pouca variação, as quais se encontram dentro da condição pré-estabelecida de tolerância ($\pm 5\%$). Em relação à entropia, houve discrepâncias significativas para os valores tabulados. Para o HSC6.1 e HSC9.0 as referências usadas para as espécies analisadas e para os dados auxiliares foram as mesmas. Entretanto, os dados das referências citadas não são condizentes com os valores encontrados no banco de dados do software, o que reflete nos resultados apresentados na Figura 4.1.

Em relação à espécie $\text{La}^{3+}_{(\text{aq})}$ (Dean, 1999), o ΔH° é consistente com os trabalhos de Naumov (1974), Wagman et al. (1982) e Phillips et al. (1988) e S° com Wagman et al. (1982). No software não foi utilizado a fonte em questão, mesmo que ela seja a mais atual e com seus valores semelhantes aos trabalhos já mencionados. Observou-se que uma variação de 0,4% no ΔH° para a versão 6.1 e -4,0% para o S° na versão 9.0, foi o suficiente para alterar o ΔG° em 0,4%. Os dados termodinâmicos para o hidróxido de lantânio ($\text{La}(\text{OH})_{3(\text{s})}$) são equivalentes em HSC6.1 e HSC9.0, e entre os estudos analisados, Binnewies & Milke (2002) satisfaz todas as premissas estabelecidas para essa espécie. A comparação dos dados demonstrou uma variação de -17,2% no valor de S° para essa espécie, porém, apesar da expressividade dessa diferença, foi verificado uma variação de -0,8% nos cálculos de ΔG° , equivalente a $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Mediante os valores tabulados por Phillips et al. (1988) foi possível o cálculo da entropia padrão do $\text{La}(\text{SO}_4)_2^-$. Dentre as espécies de lantânio, essa foi a que apresentou maior variação no valor de S° . Em relação a Wagman *et al.* (1982), referência utilizada

em HSC6.1 e HSC9.0, houve uma variação de -124%. Essa discrepância em conjunto com a diferença calculada para ΔH° resultou em uma variação de 1,0% no ΔG° , que em valores absolutos é equivalente a 5,2 kJ mol⁻¹. As referências citadas para a espécie $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq})$, nas duas versões (6.1 e 9.0) não apresentam os dados tabulados para esse composto. Os valores referentes são para a mesma espécie em seu estado sólido. A diferença do S° , indicada na Figura 4.1, para $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s})$ na versão 9.0 pode ser atribuída a uma confusão dos dados da espécie no estado aquoso e sólido. A fonte utilizada para essa espécie no DP (Binnewies & Milke, 2002) está de acordo com os trabalhos de Wagman et al. (1982), Phillips et al. (1988) e Dean (1999). Em relação ao LaO^+ , nas duas versões (6.1 e 9.0) do software foram utilizados os dados de Haas et al. (1995), sendo que os valores de ΔH° e S° estão consistentes com a referência. Entretanto, o valor de $\Delta G^\circ_{\text{calculado}}$ é incoerente com o ΔG° apresentado na fonte, com uma discrepância de 4,6%, equivalente a 37,8 kJ mol⁻¹.

Rand et al. (2008) apresentam um compilado de dados termodinâmicos para as espécies de tório. O objetivo principal deste trabalho foi fornecer valores revisados e avaliados da literatura científica pré-existente. Para algumas espécies, os dados das fontes experimentais foram reavaliados usando modelos químicos que são considerados mais realistas do que aqueles usados pelo autor original. As espécies $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{ThSO}_4(\text{aq})$, $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$, ThH_2 , ThOH^{3+} , ThSO_4^{2+} são provenientes deste compilado e os dados de ΔG° foram calculados a partir dos valores das constantes de equilíbrio obtidas e reavaliadas por diferentes metodologias. Pela equação fundamental da termodinâmica, os dados de S° para as espécies em questão foram calculados. Dessa forma, as oscilações dos valores dessa grandeza termodinâmica, apresentadas na Figura 4.1, estão correlacionadas aos dados obtidos experimentalmente para ΔG° e ΔH° . Estas duas grandezas demonstram pouca variação, abaixo do limite de tolerância. Comparando os resultados das três grandezas, pequenas variações observadas para ΔG° e ΔH° implicam em grandes discrepâncias nos valores de S° . A consistência dos valores de ΔG° para as espécies em questão foi avaliada e encontra-se de acordo com os dados tabulados pelos trabalhos de Wagman et al. (1982), Phillips et al. (1988) e Dean (1999).

A utilização de várias fontes implica em um aumento da cobertura de compostos sob diferentes condições. Entretanto, a falta de padronização acarreta uma propagação do erro ao longo da rede de reações. A espécie $\text{Th}(\text{SO}_4)_2(\text{s})$ é um exemplo dessa influência,

pois a variação de 7,1% no valor de S° ocorreu em virtude da utilização de valores diferentes para os dados auxiliares. Quando se compara o resultado de ΔS° para a reação de formação dessa espécie no DP (Binnewies & Milke, 2002), com as versões 6.1 e 9.0, a diferença corresponde à variação de 7,1%. Haas et al. (1995) foi utilizado como fonte para as espécies $\text{ThH}_2\text{PO}_4^{2+}$ e ThO^+ . Entretanto, ocorreu uma troca de elementos, pois a referência não apresenta dados para as espécies de tório, mas de térbio. Avaliando os dados apresentados no software, os valores são idênticos às espécies de $\text{TbH}_2\text{PO}_4^{2+}$ e TbO^+ na fonte original.

4.2. Implicações nas simulações dos diagramas Eh-pH

A seletividade do processo de lixiviação em relação aos ETR, aqui apresentado pelo lantânio e ao tório, na presença de ferro, foi avaliada. A análise da variação dos dados termodinâmicos entre as duas versões do software (HSC6.1 e HSC9.0) e do banco DP foi realizada através das simulações dos diagramas Eh-pH, para os sistemas Fe-, La-, Th-(PO₄)-(SO₄)-H₂O. As concentrações utilizadas para as simulações são referentes a um licor industrial resultante da dissolução do produto da sulfatação de um minério de ETR. A Tabela 4.3 apresenta as espécies selecionadas para a construção dos diagramas, assim como as espécies auxiliares da dissociação dos ácidos sulfúrico e fosfórico.

Tabela 4.3 – Seleção das espécies de ferro, lantânio e tório para a construção dos diagramas Eh-pH.

	Fe	La	Th	Auxiliares
Fe ²⁺	FeOH ²⁺ _(aq)	La ³⁺ _(aq)	Th ⁴⁺	ThH ₂ PO ₄ ³⁺ _(aq) H ₂ SO ₄ (l)
Fe ³⁺	FeOH ⁺ _(aq)	La(OH) _{3(s)}	Th(H ₃ PO ₄)(H ₂ PO ₄) ³⁺	ThH ₃ PO ₄ ⁴⁺ _(aq) HSO ₄ ⁻ _(aq)
Fe(OH) _{2(s)}	FeOOH _(s)	La(SO ₄) ₂ ⁻ _(aq)	Th(HPO ₄) _{2(aq)}	ThHPO ₄ ²⁺ _(aq) SO ₄ ²⁻ _(aq)
Fe(OH) ₂ ⁺ _(aq)	FePO _{4(s)}	La ₂ (SO ₄) _{3(s)}	Th(HPO ₄) ₂ .4H ₂ O _(s)	ThO _{2(s)} H ₃ PO ₄ (l)
Fe(OH) _{3(s)}	FePO ₄ .2H ₂ O _(s)	La ₂ O _{3(s)}	Th(HPO ₄) ₃ ²⁻ _(aq)	ThOH ³⁺ _(aq) H ₂ PO ₄ ⁻ _(aq)
Fe(OH) ₃ ⁻ _(aq)	FeSO _{4(s)}	LaH ₂ PO ₄ ²⁺ _(aq)	Th(OH) ₂ ²⁺ _(aq)	ThSO ₄ ²⁺ _(aq) HPO ₄ ²⁻ _(aq)
Fe(OH) ₄ ²⁻ _(aq)	FeSO ₄ ⁺ _(aq)	LaO ⁺ _(aq)	Th(OH) ₃ ⁺ _(aq)	PO ₄ ³⁻ _(aq)
Fe(OH) ₄ ⁻ _(aq)	FeSO ₄ .4H ₂ O _(s)	LaO ₂ ⁻ _(aq)	Th(OH) _{4(s)}	HS ₂ O ₇ ⁻ _(aq)
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺ _(aq)	FeSO ₄ .7H ₂ O _(s)	LaO ₂ H _(aq)	Th(SO ₄) _{2(s)}	HS ₂ O ₈ ⁻ _(aq)
Fe ₂ (SO ₄) _{3(s)}	FeSO ₄ .H ₂ O _(s)	LaOH ²⁺ _(aq)	Th(SO ₄) _{2(aq)}	
Fe ₂ O _{3(s)}		LaPO _{4(s)}	Th ₂ (OH) ₂ ⁶⁺ _(aq)	
Fe ₃ O _{4(s)}		LaPO ₄ (Amorfo)	Th ₄ (OH) ₈ ⁸⁺ _(aq)	
FeHPO ₄ ⁺ _(aq)		LaSO ₄ ⁺ _(aq)	Th ₆ (OH) ₁₅ ⁹⁺ _(aq)	

A Figura 4.2 apresenta os diagramas Eh-pH para o ferro em meio sulfúrico e fosfato utilizando o banco de dados do HSC6.1, HSC9.0 e DP, elemento que apresentou a maior discrepância entre os dados (Figura 4.1). Observa-se que as simulações dos diagramas do HSC6.1 e DP são semelhantes, entretanto, as fases FeOOH e FePO₄.2H₂O são aquelas termodinamicamente mais estáveis na versão HSC6.1, enquanto no DP, as fases são Fe₂O₃ e FePO₄, respectivamente. Nas três simulações pode ser observado que o íon ferroso é a espécie termodinamicamente mais estável em uma faixa ampla de pH (~6,5). Em contrapartida, na versão 9.0 (Figura 4.2 (b)), o sulfato ferroso heptahidratado possui uma região de estabilidade maior quando se comparado as outras duas simulações (HSC6.1 e DP).

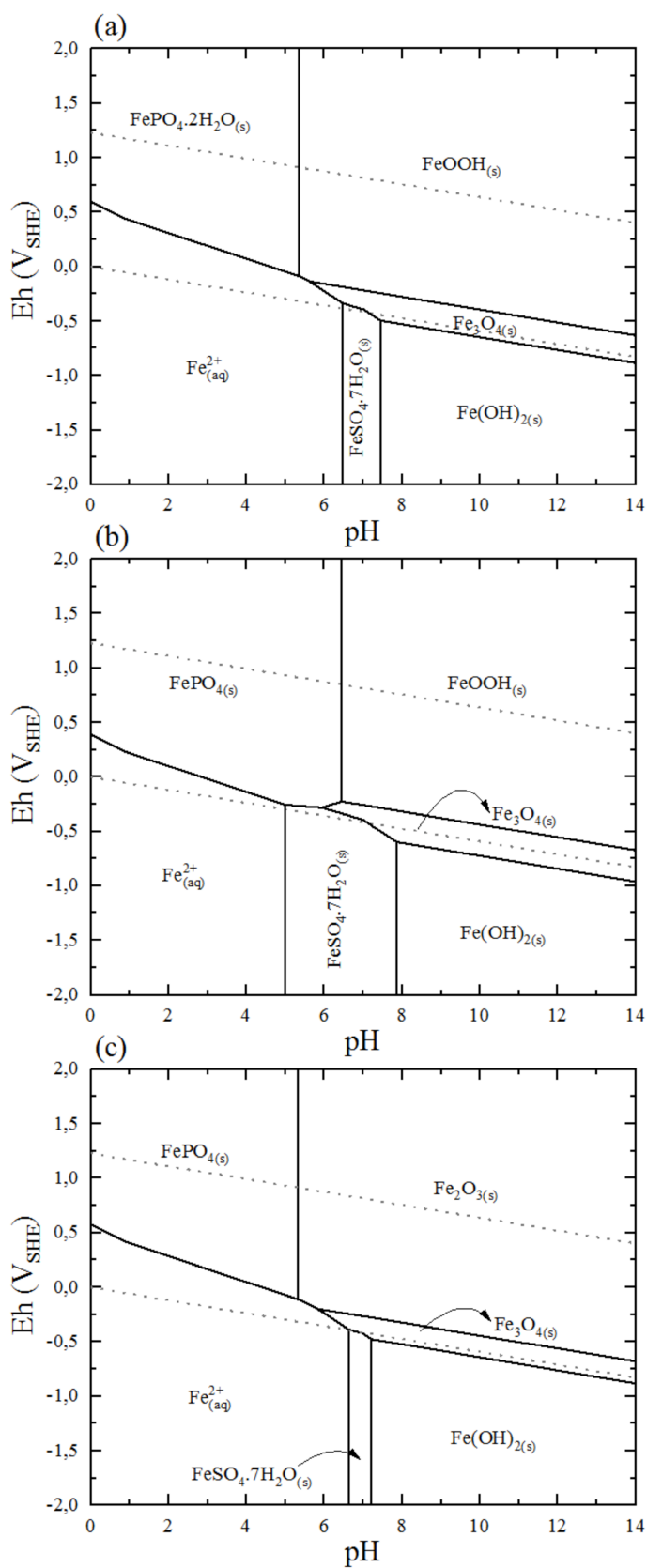


Figura 4.2 – Diagrama Eh-pH para o sistema Fe-PO₄-SO₄-H₂O em 25°C, para as simulações utilizando os dados termodinâmicos do (a) HSC 6.1, (b) HSC 9.0 e (c) DP. [Fe] = 7,4 x 10⁻² mol L⁻¹; [SO₄] = 3,2 x 10⁻¹ mol L⁻¹ e [PO₄] = 5,2 x 10⁻² mol L⁻¹.

Segundo Zhang et al. (2011), após a reação de sulfatação em minérios de titânio, os sulfatos são solubilizados em água e submetidos aos processos subsequentes de retirada das impurezas e hidrólise do titânio. A adição de ferro metálico é uma técnica utilizada industrialmente de forma a favorecer a redução do íon férrico ao ferroso presente no sistema. Dessa forma, ao reduzir a temperatura da solução, a precipitação do sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) é favorecida e posteriormente, por meio de centrifugação, o sólido é retirado do sistema. Entretanto, para processamento de minérios de ETR, a presença do íon ferroso é um problema, pois, devido sua elevada solubilidade, este íon está presente mesmo em pH mais elevado (Figura 4.2).

A Figura 4.3 apresenta a distribuição das espécies de ferro em meio aquoso para HSC6.1, HSC9.0 e a para o banco DP. As diferenças observadas na Figura 4.1 são ilustradas, sendo a versão HSC9.0 a que possui a maior discrepância dos dados. As espécies de ferro em meio aquoso confirmam as zonas de estabilidade para o sulfato ferroso e fosfato férrico apresentados na Figura 4.2.

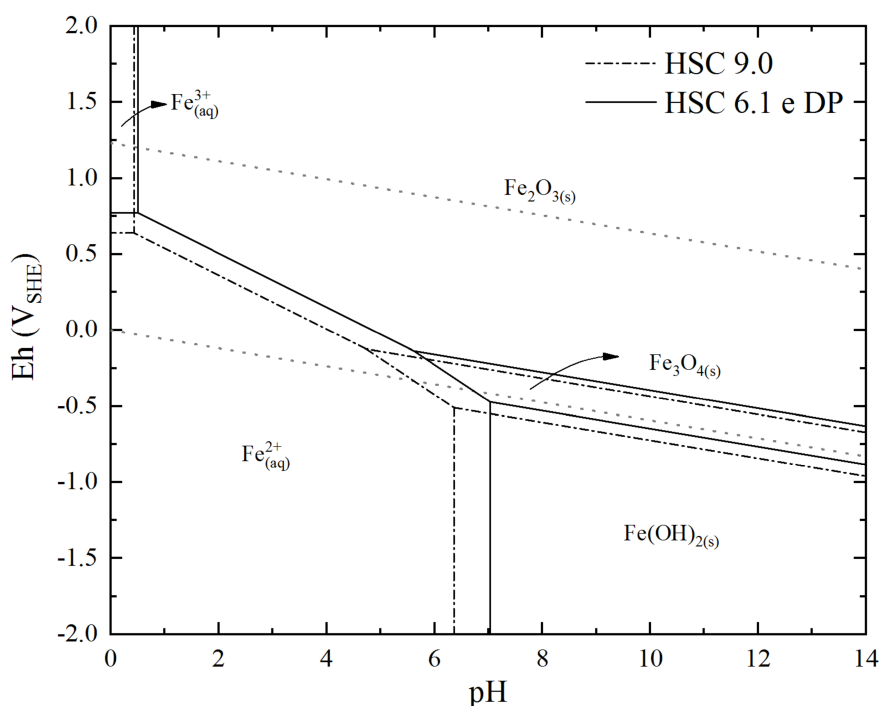


Figura 4.3 – Diagrama Eh-pH para o sistema Fe-H₂O em 25°C, para as simulações utilizando os dados termodinâmicos do HSC 6.1, HSC 9.0 e DP. $[\text{Fe}] = 7,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 4.4 apresenta as diferenças encontradas nas simulações utilizando o banco de dados do HSC6.1, HSC9.0 e do banco DP. Observa-se que o LaPO_4 foi

identificado na simulação da versão HSC6.1 (Figura 4.4(a)), e esta espécie foi considerada como amorfa de acordo com os resultados apresentados por Kim & Osseo-Asare (2012). Os dados termodinâmicos para o fosfato de lantânio (LaPO_4) (Tabela 4.2) foram atualizados na versão HSC9.0, sendo classificada como fase cristalina. Após a simulação do diagrama Eh-pH, com os dados atualizados, foi observado a predominância dessa fase ao longo de toda a faixa de Eh (-2 a 2 V) e pH (0 a 14). Os mesmos resultados foram observados para o DP, entretanto, com a presença da fase $\text{La(OH)}_{3(s)}$ em pH 13,9.

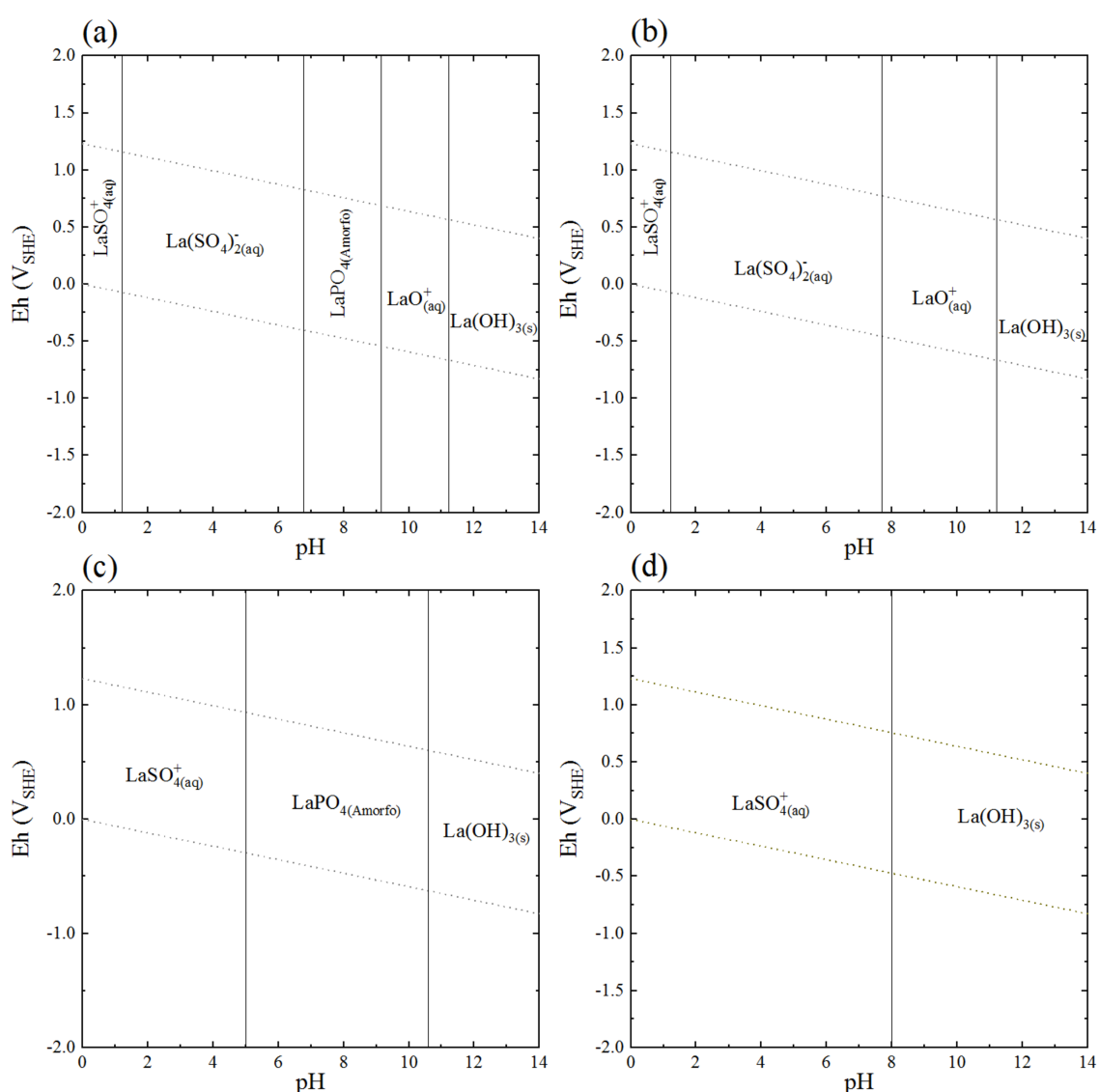


Figura 4.4 – Diagramas Eh-pH para o sistema $\text{La-PO}_4\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ em 25°C para as simulações utilizando os dados termodinâmicos do (a) HSC 6.1, (b) HSC 9.0 e HSC 6.1 sem a presença da fase LaPO_4 , (c) DP, (d) DP sem a fase LaPO_4 . $[\text{La}] = 6,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{SO}_4] = 3,2 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{PO}_4] = 5,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

A predominância da fase de fosfato de ETR é condizente com a elevada estabilidade desta fase mineral. Mesmo em condições de concentrações muito baixas de fósforo as simulações apresentaram a predominância desta fase. As simulações realizadas demonstram apenas uma suposição do que é esperado em um sistema aquoso, desprezando a cinética do processo. Dessa forma, os resultados apresentados devem ser analisados experimentalmente para se ter uma resposta do comportamento destes metais. As simulações demonstram que a formação do $\text{La}(\text{OH})_{3(s)}$ é favorecida acima de pH 8 para o DP e acima de pH 11, para o HSC6.1 e HSC9.0.

A Figura 4.5 apresenta a simulação do diagrama Eh-pH para o sistema Th-(PO_4)-(SO_4)- H_2O . Os valores de ΔG° para as espécies de tório demonstraram consistentes entre HSC6.1, HSC9.0 e o banco DP (Figura 4.1). Dessa forma, alterações significativas nas simulações não foram observadas nos diagramas Eh-pH (Figura 4.5). Comparativamente aos resultados verificados por Kim & Osseo-Asare (2012), os autores observaram a presença das espécies $\text{Th}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)^{3+}$, $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Entretanto, a espécie $\text{Th}(\text{HPO}_4)_3^{2-}(\text{aq})$ não foi considerada pelos autores, a qual demonstrou ser termodinamicamente estável pela simulação da Figura 4.5.

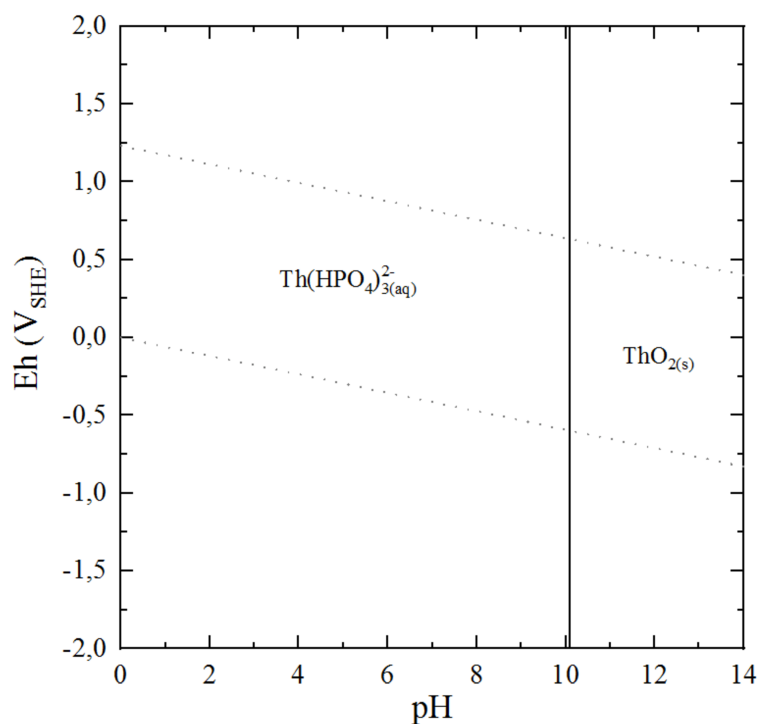


Figura 4.5 – Diagrama Eh-pH para o sistema Th- PO_4 - SO_4 - H_2O em 25°C, para as simulações utilizando os dados do HSC 6.1, HSC 9.0 e DP. $[\text{Th}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{SO}_4] = 3,2 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{PO}_4] = 5,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

A avaliação dos dados termodinâmicos para o sistema Fe, La, Th-H₂O-PO₄-SO₄ teve como finalidade averiguar a possibilidade de uma separação dos elementos terras raras (aqui representados pelo lantânio) em relação às impurezas, como ferro e tório, presentes no licor produzido na lixiviação. Com base nas simulações realizadas, foi identificada uma janela para a separação seletiva dos ETR e impurezas. As regiões para a precipitação seletiva do Fe em relação aos ETR e ao Th é composta pela faixa de pH acima de 5, região de estabilidade do Fe₂O₃ (Figura 4.2(c)). Em relação à separação posterior dos ETR e Th, a Figura 4.4(d) mostra que a precipitação do La(OH)_{3(s)} é favorável acima de pH 8, e para o ThO_{2(s)} acima de pH 10 (Figura 4.5). Dessa forma, a janela operacional é compreendida na faixa de pH entre 8 e 10.

Apesar das simulações termodinâmicas demonstrarem uma janela operacional que favorece a precipitação seletiva do processamento de ETR, a presença do ferro no sistema torna-se uma etapa dispendiosa. Portanto, um estudo mais aprofundado do comportamento dos diferentes óxidos e hidróxido de ferro frente à sulfatação é necessário. Espera-se que este estudo contribua com:

- (i) a redução do consumo de ácido sulfúrico na etapa de sulfatação; e
- (ii) a redução da quantidade de sulfato férrico/ferroso produzido na sulfatação, minimizando assim a complexidade e o número de etapas de purificação de licores industriais.

5. SULFATAÇÃO DE ÓXIDOS E HIDRÓXIDO DE FERRO

5.1. Efeito da razão estequiométrica na sulfatação de óxidos de ferro (III)

A Figura 5.1 apresenta a fração reagida (X_{Fe}) (ou seja, o ferro dissolvido em experimentos de dissolução subsequentes à sulfatação) da hematita do calcinado e especular quando foram utilizadas condições subestequiométrica (60%), estequiométrica (100%) e sobre-estequiométrica (150%) em relação ao ácido sulfúrico. Pode-se observar que, para a hematita especular, não há dependência da fração reagida com a razão estequiométrica na faixa investigada. Nas três condições testadas (60%, 100% e 150%) as dissoluções de ferro apresentaram pouca variabilidade. Os pontos na Figura 5.1 apresentam a média dos ensaios realizados em duplicata. Para a hematita do calcinado, não houve variação significativa da sulfatação para as condições de 100% e 150% do valor estequiométrico (0,80%). Entretanto, no ensaio em condição subestequiométrica, observou-se uma redução de 10% na sulfatação em relação as outras condições avaliadas. Deste modo, as condições de razão estequiométrica de ácido sulfúrico que favoreceram a extração máxima de ferro com um menor consumo de ácido foram estabelecidas em 60% para a hematita especular e 100% para a hematita do calcinado.

A condição de sulfatação utilizada para a hematita especular foi avaliada em função da razão estequiométrica e da temperatura e os resultados são apresentados na Figura 5.2. Observa-se que a variação destes fatores influenciou consideravelmente os resultados de dissolução de ferro em 120°C, com redução de 1,7 vezes, ou seja, de 60% para 150%. O aumento da temperatura reduziu o efeito na dissolução de ferro, sendo observada uma variação de 10% em relação às razões sub-estequiométrica e sobre-estequiométrica. Utilizou-se a condição 60% estequiométrica nos ensaios de sulfatação para a hematita especular, a qual corresponde a razão molar ácido:Fe (mol/mol) igual a 0,9:1. Esse comportamento será discutido posteriormente. Em relação à hematita do calcinado, a condição 106% estequiométrica foi utilizada e corresponde a razão igual a 1,6:1. De forma a padronizar os ensaios de sulfatação, foi estipulado a utilização da razão molar ácido:Fe de 1,6:1 para todas as amostras deste estudo, com exceção da hematita especular, a qual foi utilizada a relação 0,9:1. Como as amostras não apresentam teores de ferro iguais e a massa de 5g foi constante para todos os ensaios, a razão estequiométrica para cada reação foi diferente. A saber: goethita (109%), magnetita (126%), hematita do calcinado (106%), hematita granular (108%), hematita especular (61%).

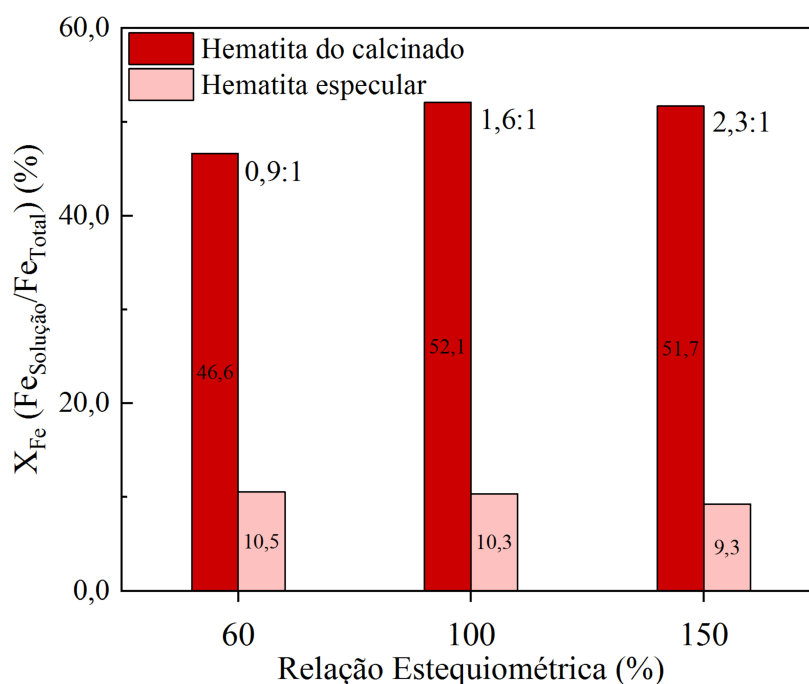


Figura 5.1 – Fração reagida em função da relação estequiométrica de ácido sulfúrico na reação de sulfatação para as amostras de hematita do calcinado e hematita especular. Condições experimentais: 240°C e 15 min, adição de ácido conforme a razão molar $H_2SO_4:Fe$ indicada no gráfico.

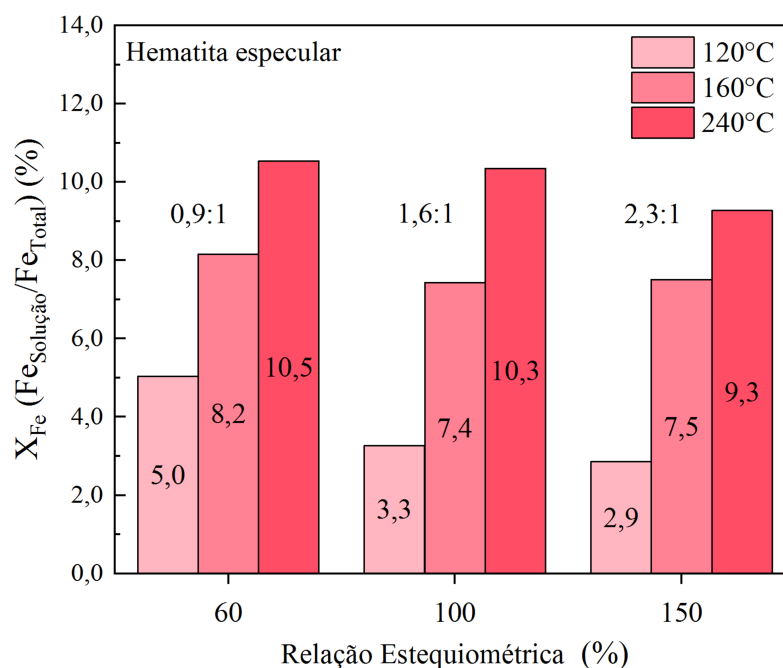


Figura 5.2 – Fração reagida em função da relação estequiométrica de ácido sulfúrico e temperatura para a amostra de hematita especular. Condições experimentais: 15 min, adição de ácido conforme a razão molar $H_2SO_4:Fe$ indicada no gráfico.

5.2. Efeito da temperatura e tempo na sulfatação dos óxidos e hidróxido de ferro

Os resultados apresentados na Figura 5.3 exibem as diferenças entre as frações reagidas das amostras em função do tempo e da temperatura de sulfatação, em ensaios em duplicata. As frações reagidas representam o ferro solúvel em meio aquoso, após o ensaio de sulfatação das amostras. As linhas de tendência foram estabelecidas pelo melhor ajuste dos dados experimentais, aqui indicado pelo maior coeficiente de determinação (R^2) e pela avaliação dos dados residuais. A função exponencial levou ao melhor ajuste dos dados experimentais, com exceção do ensaio em 80°C para a especularita, o qual melhor se ajustou à função linear. As faixas residuais mostraram-se abaixo de $\pm 6\%$, com exceção da amostra de goethita em 240°C ($\pm 10\%$). Estes parâmetros demonstram que os resultados apresentados na Figura 5.3 configuram uma base representativa para o estudo do efeito da sulfatação nos oxihidróxidos de ferro.

Observa-se pela Figura 5.3 que em 80°C e 160°C a goethita foi o mineral de ferro que apresentou a maior fração reagida dentre as amostras analisadas. O aumento da temperatura de sulfatação, para esta amostra, não teve efeito significativo, sendo atingidos valores máximos de fração reagida de $X_{Fe} \approx 70 - 80\%$, em 80 e 240°C, respectivamente. A fração reagida aumentou ao longo do tempo até atingir um patamar (i.e., em 80°C e 15 min). Este comportamento mostrou-se característico do perfil de extração também mostrado pelas outras amostras e mais evidente em temperaturas mais altas. A sulfatação da magnetita, em contrapartida, mostrou ser muito sensível à temperatura, sendo observado um aumento médio da fração reagida de 1,6 vezes de 80°C para 160°C, e de 1,4 vezes de 160°C para 240°C. Na temperatura mais elevada, a magnetita atinge a maior fração reagida ($X_{Fe} \approx 95\%$) entre todas as amostras estudadas. O aumento da temperatura teve pouco efeito na conversão da hematita granular à sulfato de ferro solúvel, com tendência à redução. Observou-se uma conversão máxima de $X_{80^\circ C} \approx 33\%$ é alcançada em 30 min. Com o aumento da temperatura na reação de sulfatação o máximo de dissolução é atingido em cerca de 5 min, com extrações de $X_{160^\circ C} \approx 24\%$ e $X_{240^\circ C} \approx 21\%$.

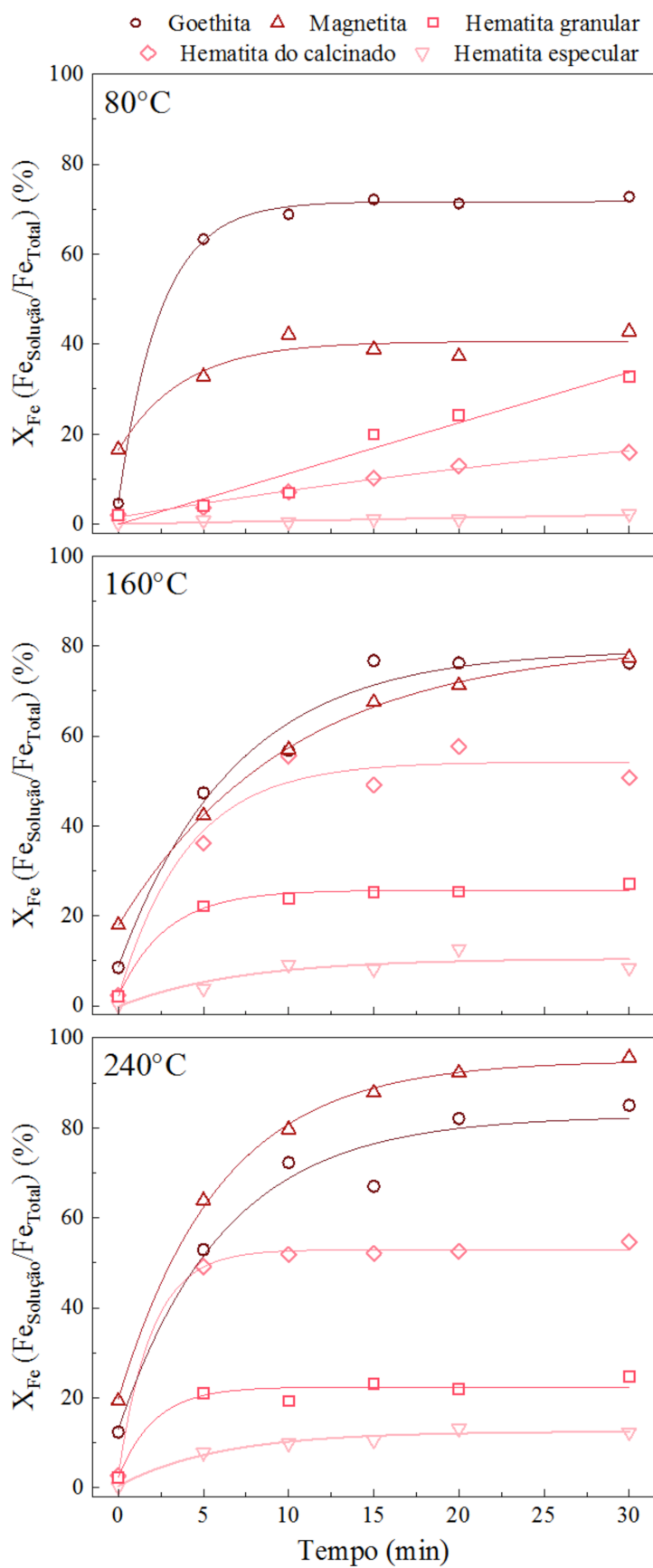


Figura 5.3 – Fração reagida para diferentes amostras de oxi-hidróxido de ferro. Condição experimental na etapa de sulfatação com razão $H_2SO_4:Fe$ igual a 1,6:1 (mol/mol).

Por outro lado, a temperatura tem um efeito marcante no aumento da extração da hematita do calcinado, a qual foi favorecida pelo aumento da temperatura e do tempo. Um máximo de fração reagida de $X_{Fe} \approx 16\%$ foi atingido após 5-10 minutos em 80°C . Nas condições de 160°C e 240°C , a curva segue o comportamento típico das outras amostras, com um crescimento acentuado da extração. O patamar de fração reagida ($X_{Fe} \approx 55.5\%$) foi atingido em 160°C e 10 min, após esse período, a relação de dissolução de ferro com o tempo não demonstrou variação significativa. Resultado similar foi obtido em 240°C .

As menores conversões foram observadas para a hematita especular (ou especularita). Em todas condições utilizadas a especularita exibiu frações reagidas inferiores a 15%, menor razão dentre todas as amostras avaliadas. Observou-se que o aumento da temperatura de 160°C para 240°C não teve influência significativa na sulfatação desta amostra, com o patamar de reação atingido em 160°C em 20 min ($X_{Fe} \approx 13.0\%$).

Em resumo, os resultados obtidos mostram diferenças marcantes na sulfatação e na conseqüente solubilização dos óxidos e hidróxido de ferro. As diferentes amostras também apresentam resposta diferenciada à variação da temperatura de sulfatação. A goethita e a magnetita apresentaram as maiores conversões em toda a faixa de temperatura. No caso da amostra de hematita do calcinado, esta apresentou frações reagidas superiores às aquelas exibidas pela hematita granular em temperaturas acima de 160°C . A variação especular apresentou as menores frações reagidas em relação as demais amostras de hematita em todas as condições de temperatura.

A Figura 5.4 apresenta os espectros Raman da hematita do calcinado, após a sulfatação, e do resíduo da dissolução da mesma amostra, aqui representando o comportamento típico das demais amostras. Observa-se a presença das bandas características da formação de sulfato férrico hexahidratado (Ling & Wang, 2010), assim como da hematita (Das & Hendry, 2011) não reagida. A ausência das bandas características de sulfatos férrico nos resíduos da dissolução (Figura 5.4), um padrão também observado com as outras amostras, demonstram a remoção efetiva do sal solúvel na etapa de dissolução, sendo as bandas remanescentes resultado da sulfatação incompleta do óxido de ferro.

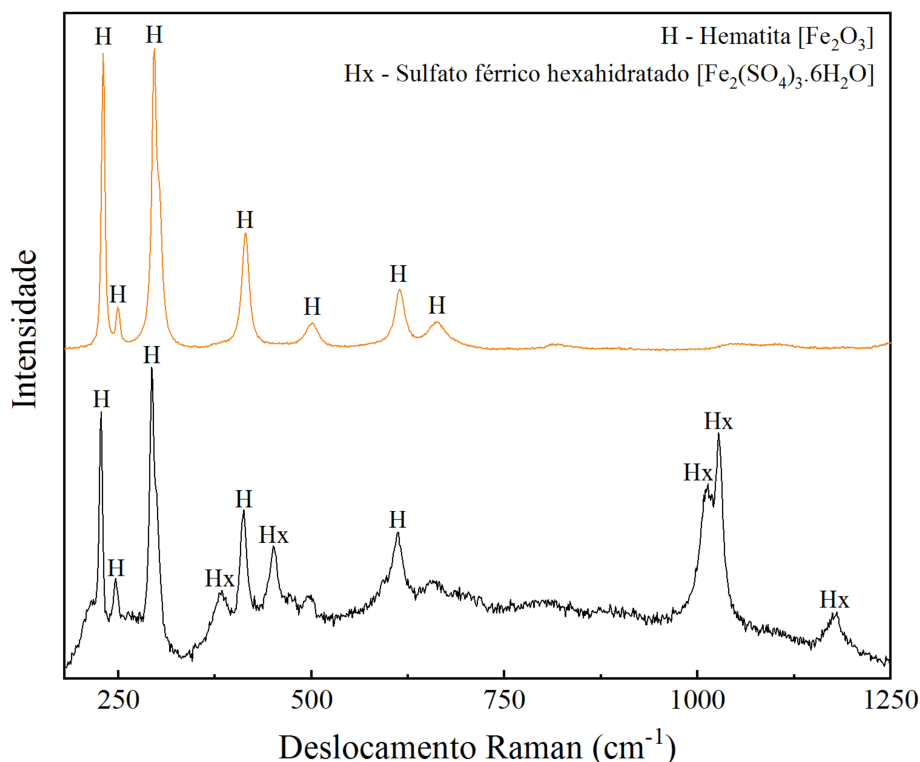
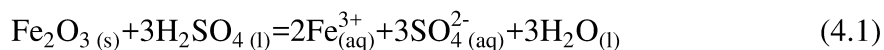


Figura 5.4 – Raman do produto da sulfatação (preto) e do produto da dissolução (amarelo) da hematita do calcinado. Condições experimentais: sulfatação em 160°C, 30 min, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:Fe}$ 1,6:1 (mol/mol), dissolução em solução 0,9 mol L^{-1} H_2SO_4 por 2 horas e relação inicial sólido:solução (m/m) de 1:20.

A Tabela 5.1 compara as taxas de dissolução inicial das amostras em diferentes temperaturas. Os dados de conversão inicial $(\Delta X/\Delta t)_{t=5}$ em 80°C representam as inclinações das curvas e quantificam a variação das frações reagidas no $\Delta t = 5$ min (Figura 5.3) (goethita \gg magnetita $>$ hematita granular \sim hematita do calcinado $>$ hematita especular). Uma estimativa aproximada das taxas de reação (mol. unidade área $^{-1}$. unidade tempo $^{-1}$) é fornecida usando os dados $(\Delta X_{\text{Fe}}/\Delta t)_{t=5}$ na Eq. (4.2), juntamente com os valores de áreas superficiais específicas (ASE) (Tabela 5.2) e a estequiometria de cada reação de dissolução, aqui ilustrada por hematita, em relação ao ferro dissolvido (n_{Fe} é 2 para hematita; 1 para goethita e 3 para magnetita):



$$-r_{\text{Fe}_2\text{O}_3}|_{t=0} = \left(-\frac{1}{A} \frac{dn_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{dt} \right)_{|t=0} = \frac{1}{A} \frac{n_0 dX}{dt} \sim \frac{1}{MM \times ASE \times n_{\text{Fe}}} \frac{\Delta X_{\text{Fe}}}{\Delta t} \quad (4.2)$$

onde A é a ASE, $n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ é o número de moles de hematita no tempo t , n_0 é o número inicial de moles de hematita, MM é o peso molecular da hematita e n_{Fe} é o coeficiente estequiométrico do ferro solúvel em relação a um mol de hematita reagida.

Com base nas taxas iniciais estimadas (Eq.4.2), a sequência a seguir foi observada em 80°C (magnetita >> goethita > hematita granular ~ hematita especular). Em 240°C, a goethita apresentou decréscimo da taxa inicial da reação com o aumento da temperatura relativamente às taxas de outras amostras: magnetita > hematita granular ~ hematita especular > goethita. Esses resultados, que não parecem óbvios ao se analisar a Figura 5.3, estão relacionados à elevada área superficial da goethita, o que implica nas taxas de reação inferiores as das outras amostras, a despeito das elevadas conversões iniciais.

Tabela 5.1 – Taxas iniciais de reação de sulfatação de óxidos e hidróxido de ferro ($\Delta X_{\text{Fe}}/\Delta t|_{t=5\text{min}}$) ($\text{s}^{-1} \times 10^2$; $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \times 10^4$).

Temperatura (°C)	80		160		240	
	$(\Delta X_{\text{Fe}}/\Delta t)$ $\text{s}^{-1} \times 10^2$	$-r_{t=0}$ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ $\times 10^4$	$(\Delta X_{\text{Fe}}/\Delta t)$ $\text{s}^{-1} \times 10^2$	$-r_{t=0}$ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ $\times 10^4$	$(\Delta X_{\text{Fe}}/\Delta t)$ $\text{s}^{-1} \times 10^2$	$-r_{t=0}$ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ $\times 10^4$
Goethita	19,6	0,8	12,9	0,5	13,5	0,1
Magnetita	5,4	1,1	8,1	1,7	14,8	2,0
Hematita granular	0,7	0,2	6,7	1,5	6,3	1,4
Hematita do calcinado	0,5	-	11,3	-	15,5	-
Hematita especular	0,2	0,1	1,2	0,8	2,5	1,7

Tabela 5.2 – Tamanho de partículas, área superficial específica (ASE) e volume total de poros (VTP) das amostras estudadas.

Amostra	Goethita	Magnetita	Hematita granular	Hematita do calcinado	Hematita especular
P₁₀ (µm)	1,0	5,0	6,0	2,0	18,0
P₅₀ (µm)	6,0	15,0	18,0	14,0	35,0
P₉₀ (µm)	20,0	22,0	30,0	31,0	56,0
ASE_{80°C} (m² g⁻¹)	29,2	0,7	-	-	-
ASE_{240°C} (m² g⁻¹)	102,3	1,1	1,4	1,9	0,5
VTP_{80°C} (x 10⁻³ cm³ g⁻¹)	9,9	2,3	-	-	-
VTP_{240°C} (x 10⁻³ cm³ g⁻¹)	126,6	2,3	2,8	6,2	0,9

Observa-se que em 240°C a taxa de reação da goethita (Tabela 5.1) apresentou o mesmo valor da amostra de hematita especular em 80°C. Como discutido a seguir, o aumento da temperatura favorece a transformação de fase goethita para hematita. Dessa forma, propõem-se que a formação da hematita na superfície da goethita favoreça a redução da taxa de reação com o aumento da temperatura. Em 240°C, a taxa de reação deve refletir a mistura das duas fases presentes na amostra.

A magnetita apresentou as maiores taxas de reação inicial em todas as temperaturas. A taxa inicial de hematita granular atingiu um platô em 160°C, enquanto a hematita especular atingiu um platô em 200°C (resultados não mostrados) e se aproximou da taxa de reação da hematita granular em 240°C. A goethita mostrou uma diminuição na taxa de reação inicial com o aumento da temperatura. À medida que a temperatura aumenta de 80°C para 240°C, a ASE aumentou 3,5 vezes (Tabela 5.2) e a taxa de reação diminuiu oito vezes (Tabela 5.1). O aumento da temperatura também favorece a transformação de fase de goethita em hematita, o que também implica em menores taxas de reação. Em 240°C, a taxa de reação reflete o comportamento dessas duas fases presentes na amostra. As taxas de reação da hematita do calcinado não foram calculadas pela falta de um valor preciso de ASE, já que a amostra apresenta fração significativa de outros constituintes.

5.3. Caracterização das amostras não reagidas e reagidas.

A Figura 5.5 apresenta os padrões de difração de raios-X das diferentes amostras estudadas. As análises da amostra de goethita indicaram a presença de goethita, quartzo e hematita. O refinamento Rietveld e a análise química (Tabela 5.3) indicaram o conteúdo de cerca de 7,0% de hematita ($\chi^2 = 6,390$) e 5,5% quartzo, além da goethita. A amostra de magnetita é de elevada pureza (97,3% Fe_2O_3), conforme apresentado na Figura 5.5 e a Tabela 5.3. As análises química e mineralógica da hematita granular são consoantes com os resultados apresentados na Tabela 5.3 e pelo refinamento Rietveld. Os resultados demonstram a presença das fases hematita (97%) e quartzo (3%) ($\chi^2 = 3,292$). A hematita especular é 98,9% pura. O alto teor de ferro combinado com o baixo teor de silício e o conteúdo de outros elementos (e.g., Al e Ca), combinado com as análises de difração de raios-X, demonstram o alto grau de pureza para as amostras de hematita especular, hematita granular e magnetita. A hematita do calcinado apresentou o menor teor de ferro (56,4% Fe_2O_3) e o maior teor de silício (20,6% SiO_2). Os contaminantes identificados, principalmente o quartzo, e duas fases minoritárias, anidrita (CaSO_4) e microclina (KAlSi_3O_8), não são consumidores de ácido sulfúrico. Apesar dos teores de Ca e Al para a amostra de hematita do calcinado, apresentados na Tabela 5.3, estarem representados como óxidos, estes elementos são referentes às fases de anidrita e microclina, respectivamente. Dessa forma, a única fase consumidora de ácido sulfúrico presente nesta amostra é a hematita.

Tabela 5.3 – Composição química (% Me_xO_y) das amostras estudadas.

Composição química	Goethita	Magnetita	Hematita granular	Hematita do calcinado	Hematita especular
Fe_2O_3	85,8*	98,3**	95,3	56,5	98,9
Al_2O_3	2,4	0,2	0,2	6,3	-
CaO	-	0,1	0,1	4,0	-
SiO_2	5,5	1,1	4,3	20,6	1,1
Outros	0,3	0,3	0,1	5,9	-
Umidade	2,4	-	-	0,4	-
PPC	3,6	-	-	6,3	-

*Corresponde à 87,7% de goethita e 7% de hematita; **95% de magnetita.

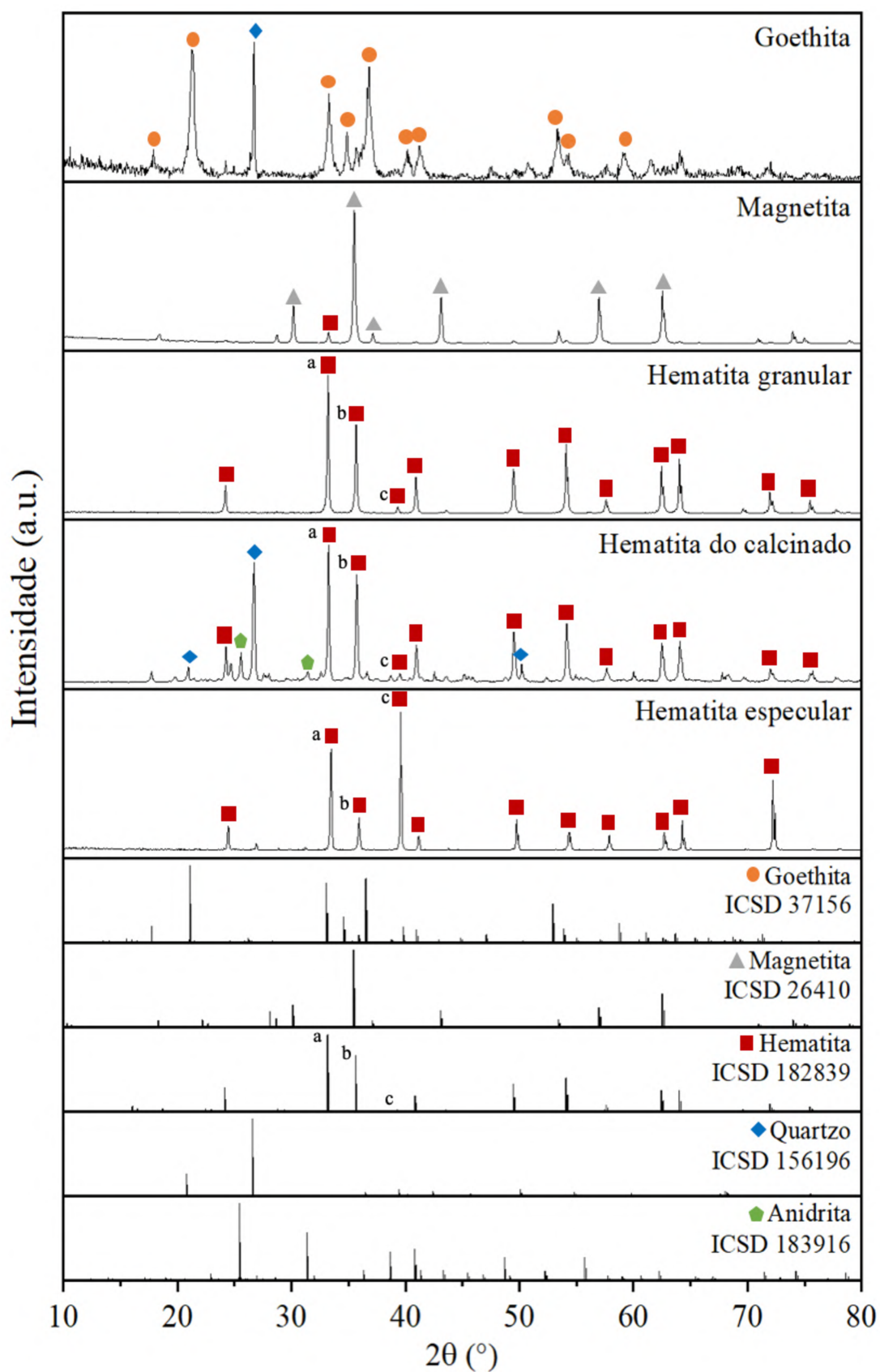


Figura 5.5 – Comparação dos difratogramas para as amostras originais de óxido e hidróxido de ferro. Os planos da hematita ^a(104), ^b(110) e ^c(006) estão destacados.

A variedade especular de hematita foi identificada de acordo com os princípios postulados por Cornell e Schwertmann (1996) e os trabalhos de Henriques et al. (2013) e Shrimali et al. (2016). A hematita especular se diferencia das demais amostras de hematita pela alta intensidade do pico correspondente ao plano (006) ($2\theta = 39,289^\circ$), conforme mostrado na Figura 5.5. Pode-se observar que esse pico é de baixa intensidade para hematita padrão (ICSD 182839). Além do pico referente ao plano (006), da família {001} referente à direção [001]; a hematita especular pode ser diferenciada das demais amostras de hematita pelas intensidades dos picos referentes aos planos (104) ($2\theta = 33,161^\circ$) e (110) ($2\theta = 35,631^\circ$).

A Tabela 5.2 apresenta a ASE e a distribuição do tamanho das partículas das amostras. Três grupos podem ser identificados. O primeiro, composto por amostras que apresentaram resultados intermediários de ASE - magnetita ($1,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), hematita granular ($1,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e hematita do calcinado ($1,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Os demais compreendem os valores extremos, os mais altos e os mais baixos da ASE, como a goethita ($29,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e hematita especular ($0,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). A temperatura de desgaseificação da goethita foi fixada em 80°C (Cornell & Schwertmann, 1996) para evitar a transformação em hematita em temperaturas mais altas ($> 160^\circ\text{C}$). A redução em aproximadamente 30% do volume molar durante a transformação de goethita em hematita resultou em um aumento na $\text{ASE}_{240^\circ\text{C}}$.

As amostras foram submetidas à análise por Microsonda Eletrônica (ME) para identificar os contaminantes relevantes. O alumínio e outros elementos (por exemplo, Mg, Ca e Ti) foram investigados e os resultados são mostrados na Tabela 5.4. As amostras de magnetita, hematita granular e hematita especular são aproximadamente 95%, 95% e 99% puras (Tabela 5.3), de acordo com análises químicas. As análises por ME (Tabela 5.4) mostraram ainda que as fases minerais são 96-98% puras, com traços de alumínio e silício.

A amostra de goethita contém cerca de 7% de hematita e 5,5% de quartzo e níveis relativamente altos (Tabela 5.3) de alumínio (2,4% de Al_2O_3). A ME detectou 1,6% e 0,2% de alumínio, respectivamente, na composição mineral da goethita e da hematita associada à amostra de goethita. Dessa forma, essa fração corresponde à 1,4% de Al_2O_3 na composição geral da amostra. As fases minerais responsáveis pela diferença de 1% de Al_2O_3 não foram detectados pelas análises de DRX. Alguns minerais de alumínio podem

consumir ácido, mas considerando a relação Al/Fe relativamente baixa, sua influência na sulfatação da goethita foi desconsiderada.

Na amostra de hematita do calcinado, o óxido de ferro é produzido pela ustulação de piratas auríferas. Portanto, a ausência de alumínio na fase de hematita era esperada e confirmada pela ME. A análise de DRX identificou microclina (KAlSi_3O_8), um consumidor improvável de ácido, na amostra de goethita.

Tabela 5.4 – Elementos traços presentes nos óxidos e hidróxidos de ferro, de acordo com a análise por microsonda eletrônica (% em peso).

Amostra	Fe_2O_3	FeOOH	Fe_3O_4	MgO	CaO	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Total
Goethita	-	83,6	-	0,0	0,0	1,6	3,2	0,0	88,4
	95,4	-	-	0,0	0,0	0,2	0,3	0,0	95,9
Magnetita	-	-	96,4	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	96,6
Granular	98,3	-	-	0,0	0,0	0,1	0,3	0,0	98,7
Calcinado	87,1	-	-	0,2	0,2	0,0	0,3	0,0	87,8
Especular	98,5	-	-	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	98,6

A Figura 5.6 apresenta a morfologia das amostras originais. Apesar da semelhança entre as ASE das amostras de magnetita, hematita granular, e hematita do calcinado (Tabela 5.2) é interessante ressaltar as diferenças apresentadas. As amostras de magnetita e hematita granular apresentam superfícies sem porosidade aparente, mas com a presença de material particulado fino aderido à superfície destes minerais. A hematita do calcinado, que é o produto da ustulação de piratas, apresenta aspecto poroso e superfície irregular. As amostras de goethita e hematita especular apresentam os valores de extremos – o maior e o menor – de ASE, respectivamente. Estes resultados estão em conformidade com as características morfológicas mostradas na Figura 5.6 (a) e (e). A superfície da goethita apresenta um aspecto irregular e poroso enquanto a especularita apresenta uma superfície lisa e de baixa porosidade aparente.

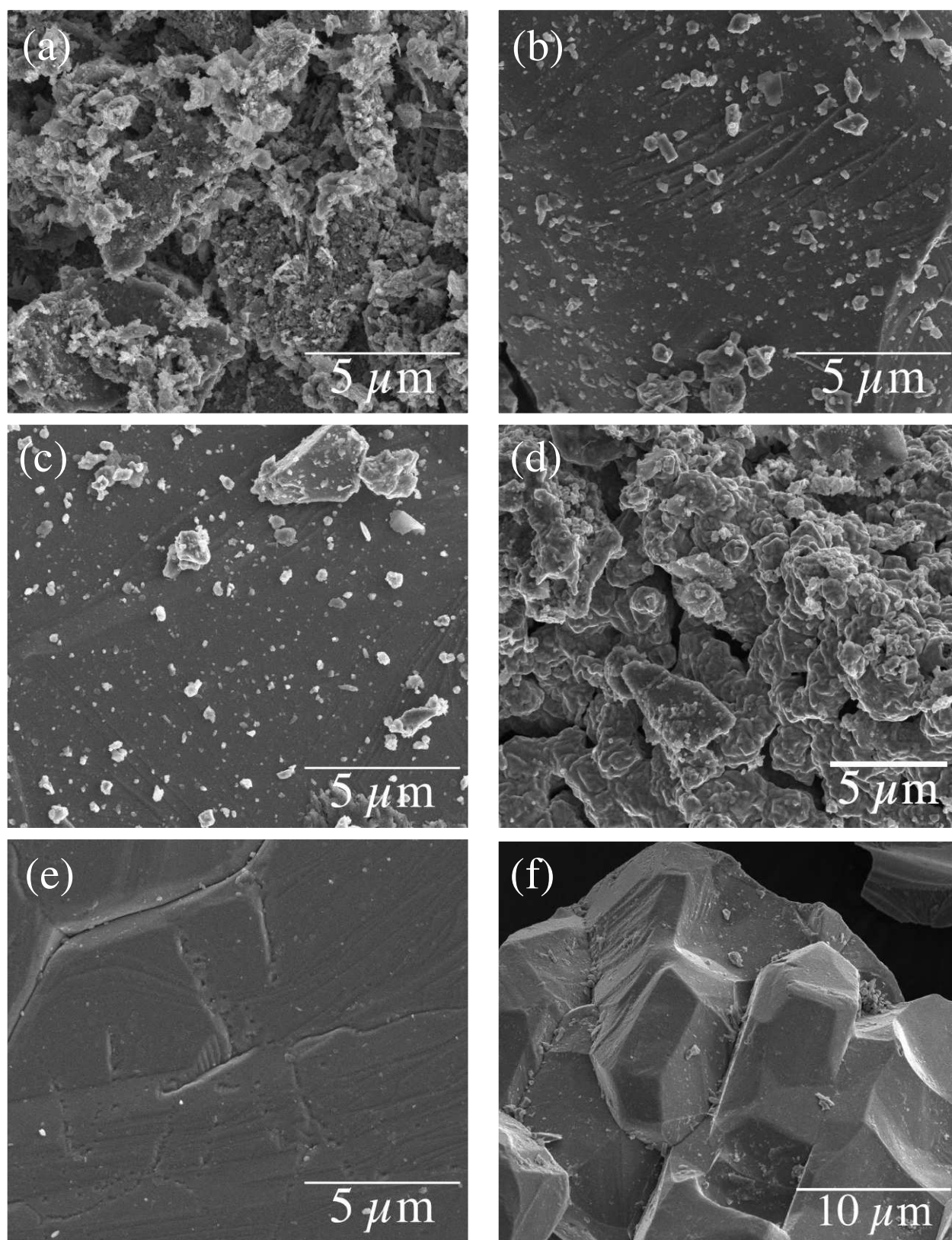


Figura 5.6 – Morfologia da superfície das amostras originais da (a) goethita, (b) magnetita, (c) hematita granular, (d) hematita do calcinado, (e) hematita especular (MEV, 20.000x ampliação), e (f) hematita especular (MEV, 10.000x ampliação).

5.4. Discussão

A Figura 5.3 apresenta uma grande variação na fração de ferro solubilizado após a sulfatação de amostras de óxidos e oxihidróxido de ferro entre 80 a 240°C. Em 80°C, a fração solubilizada variou de 70 a 2%, seguindo a sequência goethita >> magnetita > hematita granular > hematita do calcinado > hematita especular. Esses resultados demonstram como a presença de diferentes fases mineralógicas, e até variedades de uma mesma fase, podem afetar a dissolução de ferro após a sulfatação. E, conseqüentemente, como essas diferenças podem resultar em processos mais complexos e onerosos de purificação do licor para a remoção do metal. Causas das diferentes reatividades serão discutidas a seguir.

5.4.1. Goethita

A goethita é o mineral que apresentou as maiores extrações de ferro (aproximadamente 70 a 76%), em meio aquoso após sulfatação (Figura 5.3), na faixa de 80 a 160°C, em níveis que se mantiveram praticamente inalterados ao se aumentar a temperatura para 240°C. A amostra de goethita foi caracterizada como de baixa cristalinidade (Figura 5.5), de acordo com os parâmetros destacados por Cornell & Schwertmann (1996). A caracterização morfológica indica uma superfície irregular (Figura 5.6 (a)) e elevada ASE (Tabela 5.2). Todos estes fatores favorecem a reatividade, fato este comprovado pela elevada liberação de ferro em todas as temperaturas utilizadas na sulfatação. Com o aumento de temperatura, a amostra de goethita começa a se transformar em hematita (Figuras 5.7 e 5.8). A faixa de transformação de fase para este composto depende das características morfológicas das partículas (i.e., cristalinidade, substituições na rede e da natureza do composto) e varia de 140 – 500°C (Cornell & Schwertmann, 1996). A Figura 5.7 apresenta os difratogramas da amostra de goethita original, do resíduo da dissolução após sulfatação em 240°C (ReagT_{240°C}) e da amostra de goethita aquecida por duas horas em 240°C. Os resultados demonstram que a transformação de fases à hematita ocorreu. O difratograma do resíduo (ReagT_{240°C}) possui os picos característicos da amostra de goethita, o que significa que a transformação à hematita foi incompleta.

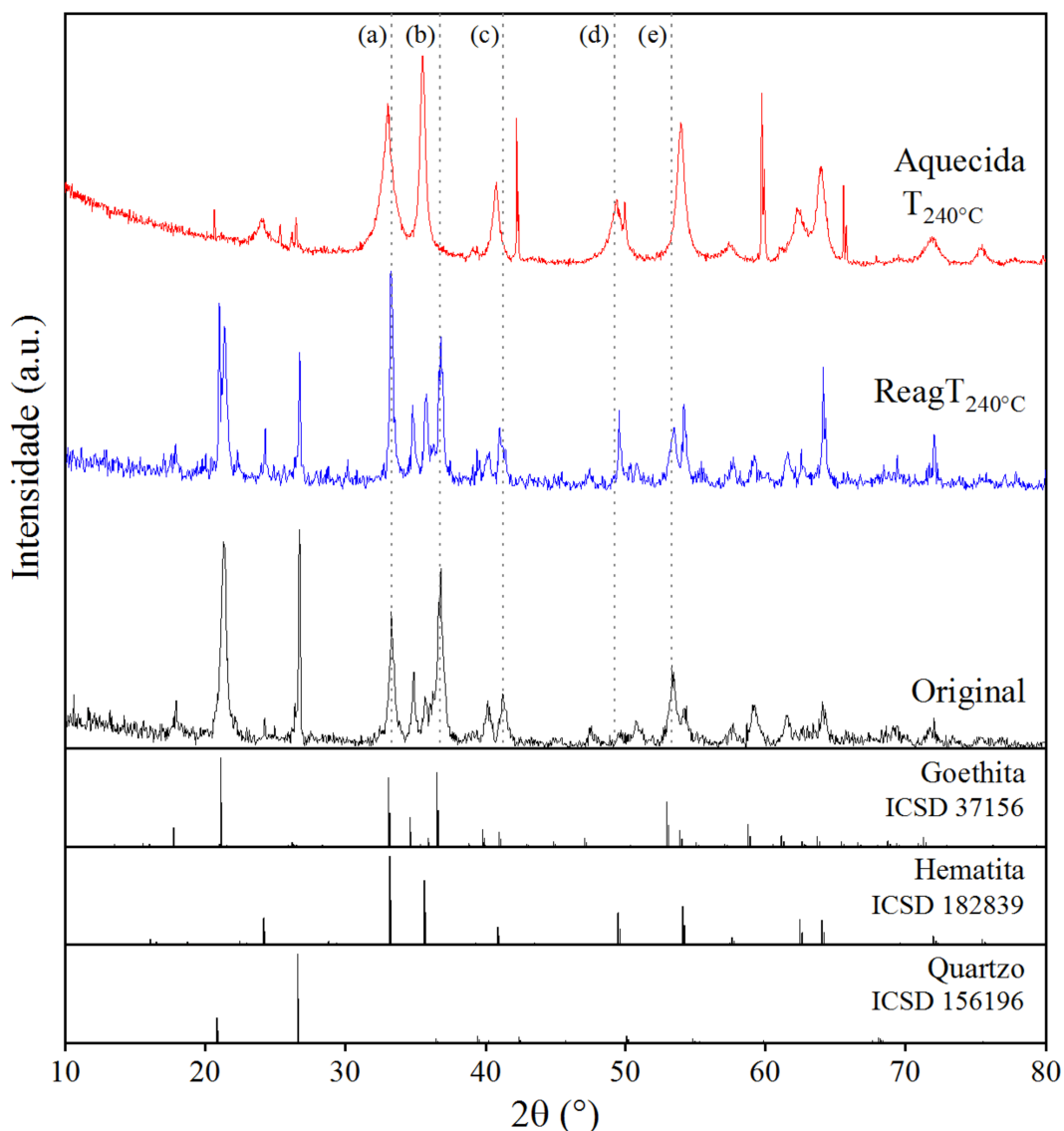


Figura 5.7 – Difração de raio-X comparativo para a goethita original, após aquecimento em 240°C e do resíduo da lixiviação após sulfatação em 240°C. (a) Formação do plano (104) da hematita, referente ao plano (130) da goethita, (b) (111) da goethita para (110) da hematita, (c) (140) goethita para (113) da hematita, (d) aparecimento do plano (024) da hematita e (e) (221) goethita para (116) da hematita.

Dessa forma, o pequeno efeito do aumento da temperatura de 80 a 240°C na dissolução máxima de ferro (aumento de 5%), a despeito do aumento (3,5x) da ASE da amostra, foi relacionado à formação de uma camada de hematita, que mostrou ser uma fase relativamente menos reativa.

O efeito da redução da reatividade da amostra de goethita pela presença da camada de hematita, formada após o aquecimento, foi investigada. Para avaliar esta hipótese, ensaios de sulfatação foram realizados em 80°C após a amostra de goethita ser

previamente aquecida em 240°C. Conforme ilustrado na Figura 5.7, a etapa de pré-aquecimento foi aplicada de forma a favorecer a formação de hematita. Os resultados demonstraram uma redução de 18% e 30% do patamar de conversão comparativamente aos resultados obtidos em 80°C ($X_{\text{Fe}} = 70\%$) e 240°C ($X_{\text{Fe}} = 80\%$) da Figura 5.3, respectivamente. Ou seja, o efeito da presença da camada de hematita resultou em uma redução do patamar de reação, atingindo um valor igual a $X_{\text{Fe}} = 60\%$.

Segundo Naono et al. (1987), o volume da goethita se contrai por um fator de 0,62, e este está relacionado a uma contração de 0,25 na direção [100], um alongamento de 1,012 na direção [010] e de uma contração de 1,038 na direção [001]. Dessa forma, as direções [100], [010] e [001] da goethita tornam-se as direções [001], [010] e [210] da hematita. Observa-se pelos difratogramas da Figura 5.5 que o pico referente ao plano (110) ($2\theta = 21,091^\circ$) da goethita está presente até 160°C e desaparece em 240°C, conforme também observado por Naono et al. (1987), que atribuíram esta redução ao aumento da taxa de decomposição da goethita. A região (a) representa a transformação do plano (130) ($2\theta = 33,063^\circ$) da goethita no plano (104) ($2\theta = 33,161^\circ$) da hematita. Em (b) ocorre um alongamento na direção *c* da goethita [001], com a transformação do plano (111) ($2\theta = 36,510^\circ$) no (110) ($2\theta = 35,631^\circ$) da hematita, resultando em uma maior distância interplanar ao longo da direção [210] da hematita. Em (c), houve uma alteração ao longo do eixo *b* da goethita, e o efeito foi de menor intensidade se comparado com (b). Observou-se em (d) o aparecimento do pico referente ao plano (024) ($2\theta = 49,465^\circ$) da hematita. Por último, em (e), ocorreu a diminuição da distância interplanar ao longo do eixo *a* da goethita, resultando na transformação do plano (221) ($2\theta = 53,068^\circ$) no (116) ($2\theta = 54,074^\circ$) da hematita. Concluindo, a transformação da goethita à hematita, com o aumento da temperatura, leva a uma menor reatividade da amostra frente à sulfatação, comportamento esse atribuído à “barreira” formada pela camada de hematita.

A espectroscopia Raman foi utilizada como uma técnica de comparação pontual a fim de se observar essa transformação em uma mesma partícula. Neste caso, uma amostra de goethita pura foi analisada antes e após o aquecimento em 240°C. De acordo com a Figura 5.8, foi observado uma diminuição na intensidade do pico em 97 cm^{-1} seguido de um aumento em 228 cm^{-1} , do deslocamento de 394 cm^{-1} para 411 cm^{-1} e do surgimento do pico em 614 cm^{-1} (Das & Hendry, 2011). Essas alterações indicam o surgimento de estruturas que apresentam os modos de vibrações característicos das duas

fases minerais. Como este processo de transformação não foi completo, os picos referentes à goethita estão presentes nas duas técnicas utilizadas. Foi observado um “alargamento” dos picos assim como a presença de um background característico de fases com baixa cristalinidade. Outro ponto que pode ser discutido é a a ASE. O aumento da temperatura leva à perda das águas da estrutura cristalina da goethita. Dessa forma, com a redução do volume molar da goethita e o desenvolvimento de microporosidade (Naono et al., 1987) devido à expulsão da água da estrutura, a ASE aumenta. Como pode ser observado na Tabela 5.2, a ASE para este composto aumentou cerca de 3,5 vezes em 240°C em relação àquela em 80°C.

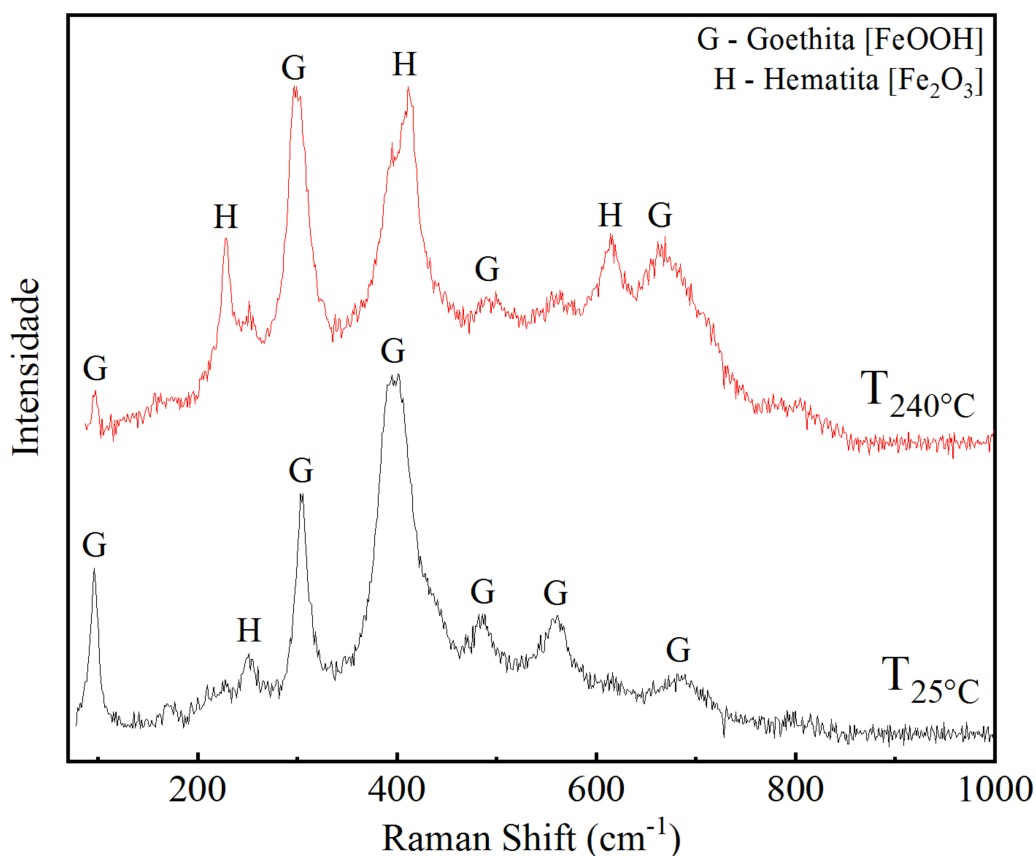


Figura 5.8 – Mudança do espectro Raman para a amostra de goethita original (T_{25°C}) e após o aquecimento em 240° por 2 horas (T_{240°C}).

5.4.2. Magnetita

Dentre as amostras analisadas, a magnetita é a única que possui o íon ferroso (Fe^{2+}) na sua estrutura cristalina. Devido a sua grande energia de estabilização de campo cristalino (CFSE - *crystal-field stabilization energy*), este íon ocupa metade dos sítios octaédricos da magnetita (Sickafus et al., 1999). A coexistência dos íons ferroso e férrico nos sítios octaédricos e do íon férrico nos sítios tetraédricos caracteriza a estrutura do tipo espinélio inverso.

Na estrutura da magnetita, cada átomo de oxigênio tem quatro cátions vizinhos mais próximos, sendo três nos sítios octaédricos e um no tetraédrico. A covalência tetraédrica do íon férrico reduz a sobreposição de orbitais do oxigênio com os orbitais dos cátions do sítio octaédrico. Dessa forma, essa redução na sobreposição de orbitais resulta em uma diminuição da força das ligações covalentes dos cátions nos sítios octaédricos (Frölich & Stiller, 1963). Além disso, a grande eletronegatividade dos íons oxigênio promove a formação de ligações iônicas com os íons ferrosos nos octaédricos (Goodenough & Loeb, 1955).

Os resultados de fração reagida para a magnetita em 80°C apresentou valores expressivos quando comparado com as amostras de hematita. De acordo com as características discutidas, supõem-se que o tipo de estrutura de espinélio inverso favoreça a reação de sulfatação. A razão disso é o caráter mais fraco da ligação $\text{Fe(III)} - \text{O}$ nos sítios octaédricos quando comparado às ligações covalentes na hematita. Outro fator é a maior solubilidade do íon ferroso.

Com a elevação da temperatura, é favorecida a transformação da magnetita à maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), devido ao aumento da taxa de oxidação deste mineral. Durante o processo de transformação, ocorre a migração do excesso de Fe(II) em direção à superfície. Em razão disso, há a formação de vacâncias de cátions na maghemita, mas as estruturas cristalinas não se alteram. Apesar das vacâncias, a transformação à maghemita não desenvolve a formação de poros, o que está de acordo com Sidhu et al. (1977); a ASE aumenta por um fator de 1,6 vezes (Tabela 5.2). Após o refinamento Rietveld na amostra de magnetita aquecida em 240°C durante 2 horas, foi observado a presença de 25% da fase maghemita ($\chi^2 = 4,530$). Isto posto, a estrutura cristalina, a presença de vacâncias e a elevada solubilidade do íon ferroso, são fatores determinantes para o aumento expressivo da fração reagida observada na Figura 5.3 pelo aumento da temperatura. A

alta dissolução da maghemita em relação à magnetita foi relatada por Liu et al. (2009) em sua investigação da lixiviação com ácido sulfúrico de lateritas de níquel. Enquanto a goethita se dissolveu em 80°C, a dissolução da maghemita foi lenta nesta temperatura. A magnetita e a hematita dissolveram ainda mais lentamente que a maghemita.

5.4.3. Hematita variação especular, do calcinado e granular

As amostras de hematita do calcinado e granular possuem valores similares de ASE e distribuição granulométrica (Tabela 5.2). Sob as mesmas condições de sulfatação, a hematita do calcinado atingiu um patamar de fração reagida 2,2 vezes maior do que a hematita granular (Figura 5.3). A análise de porosimetria indicou que o volume total de poros (Tabela 5.2) para a hematita do calcinado é de 2,2 vezes maior do que o da hematita granular. Dessa forma, atribui-se a diferença dos resultados para as duas amostras a maior quantidade de poros relativos à hematita do calcinado, evidenciados na Figura 5.6 (d). Essa característica contribui com o transporte do ácido sulfúrico para as regiões no interior das partículas, favorecendo a reação de sulfatação.

Estudos mostraram que o plano (001) da hematita apresenta baixa reatividade em relação ao íon sulfato (SO_4^{2-}) (Sugimoto & Wang, 1998) e possui caráter hidrofóbico (Shrimali et al., 2016). Hiemstra & Riemsdijk (1999) correlacionaram a baixa reatividade do plano (001) da hematita em meio sulfato com a menor carga superficial deste plano. Sugimoto & Wang (1998) avaliaram o efeito deste íon no controle do crescimento dos cristais de hematita e, conseqüentemente, na geometria de partículas produzidas. Foi observado que o íon sulfato é mais fortemente adsorvido nos planos paralelos ao eixo-c do sistema cristalino hexagonal da hematita. Ou seja, os íons sulfato retardam o crescimento dos planos que se encontram na direção normal ao eixo-c, atuando dessa forma como agentes inibidores e levando, conseqüentemente, à formação de partículas elipsoidais, em função do crescimento ao longo deste eixo.

A baixa reatividade da hematita especular é explicada com base nos conceitos discutidos no paragrafo anterior. A especularita distingue-se da hematita granular pela grande intensidade do pico relativo ao plano (006) ($2\theta = 39,289^\circ$), da mesma família do plano (001), e menor intensidade do pico associado ao plano (024) ($2\theta = 49,465^\circ$). Após a sulfatação/dissolução da especularita em 160°C e 240°C observa-se uma inversão das intensidades relativas a esses dois planos (Figura 5.9).

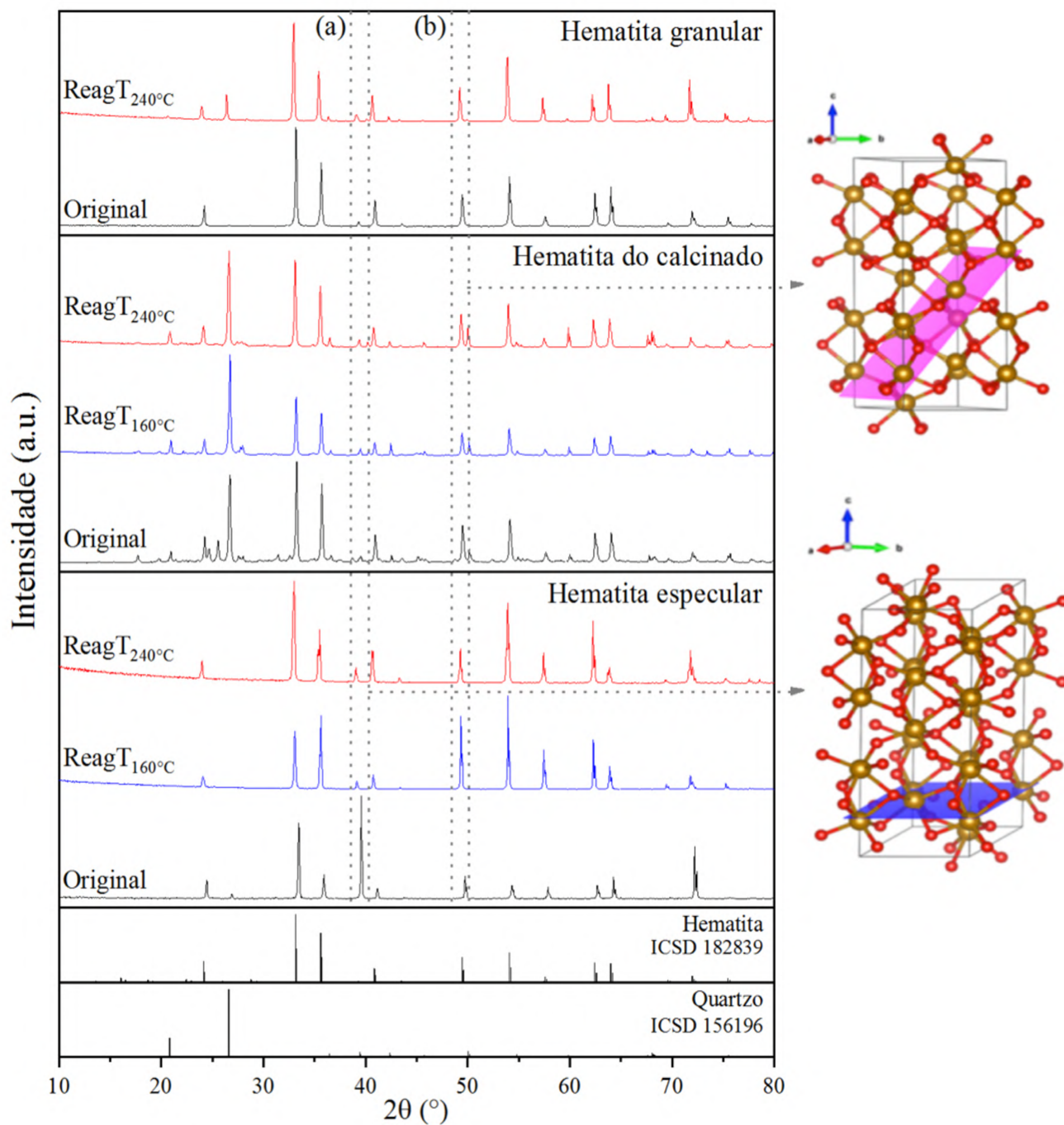


Figura 5.9 – Comparação dos difratogramas das amostras originais das hematitas variação granular, do calcinado e especular (preto) com os resíduos da dissolução (Reag) provenientes da sulfatação em 160°C (azul) e 240°C (vermelho). Representação dos planos da hematita correspondentes aos planos (a) (006) ($2\theta = 39,217^\circ$) e (b) (024) ($2\theta = 49,418^\circ$). Esferas douradas representam os átomos de ferro e as vermelhas os átomos de oxigênio.

Ou seja, a tendência é que a frente de reação ocorra preferencialmente nos planos paralelos ao eixo-c, como o plano (024), que apresentam maior afinidade pelos íons sulfatos. A dissolução posterior da camada de sulfato férrico formada, expõe a região referente ao plano (024), o que acarreta o aumento relativo da sua intensidade. Conseqüentemente, a intensidade dos picos associados aos planos na direção [001] (e.g., (006)) tendem a diminuir.

A Figura 5.10 apresenta a morfologia do resíduo sólido da dissolução proveniente da sulfatação da hematita especular em 240°C. O contraste de rugosidade entre as superfícies refere-se à diferença de reatividade dos planos frente à sulfatação. Verifica-se a preferência do plano (024) ao sulfato visto que as características observadas na superfície perpendicular ao plano (006) (i.e., superfície plana) demonstram maior taxa de reação. Observa-se a presença de zonas reagidas ao longo do plano (006), que se referem às regiões dos planos (024) que foram formadas durante o crescimento do mineral.

Assim, os resultados de fração reagida observados na Figura 5.3 mostram-se coerentes com as características da especularita. O caráter pouco reativo do plano (006), preponderante no mineral, na presença de sulfato, bem como sua hidrofobicidade resultam em uma menor taxa de reação de transformação a sulfato férrico, levando a uma baixa dissolução relativa do ferro. Os resultados da Figura 5.3 ilustram a influência da temperatura no aumento da reação de sulfatação do óxido de ferro e sugerem que a formação de uma camada sólida de produto, sulfato férrico (Eq. 1.1), pode limitar a progressão da reação, dificultando a difusão do ácido sulfúrico até a interface de reação. A formação desta camada foi a hipótese avaliada no presente trabalho para a estabilização da extração de ferro em temperaturas na faixa de 160°C a 240°C (com exceção da magnetita). Para avaliar o efeito dessa camada, foram realizados ensaios de sulfatação com os resíduos de dissolução das amostras de hematita granular e hematita especular (Figura 5.11). Os resultados demonstraram que a remoção da camada do produto permite que a reação de sulfatação prossiga, atingindo 70% para hematita granular, após 90 min, e 20% para hematita especular, após 60 min. As frações reagidas em cada estágio foram semelhantes (aproximadamente 20% e 10% para as variedades granulares e especulares, respectivamente) àquelas obtidas no primeiro experimento. Em conclusão, os resultados obtidos na Figura 5.3 representam a dissolução máxima de ferro devido ao efeito de uma camada de produto, o que impede que a reação continue.

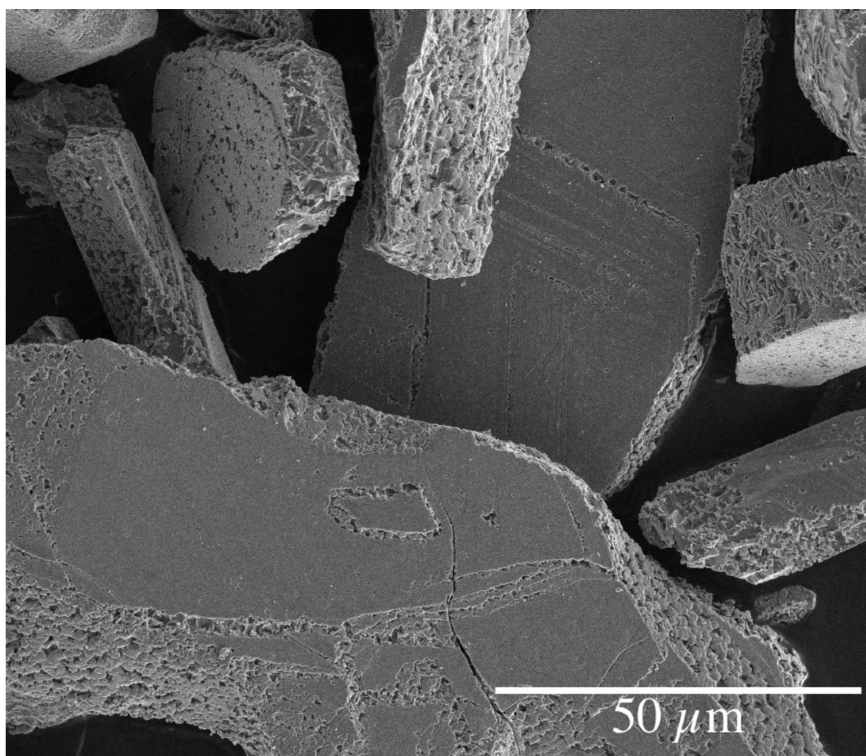


Figura 5.10 – Micrografia (MEV) do resíduo da dissolução da amostra de hematita especular após sulfatação em 240°C. (Superfície plana corresponde ao plano (006) da hematita).

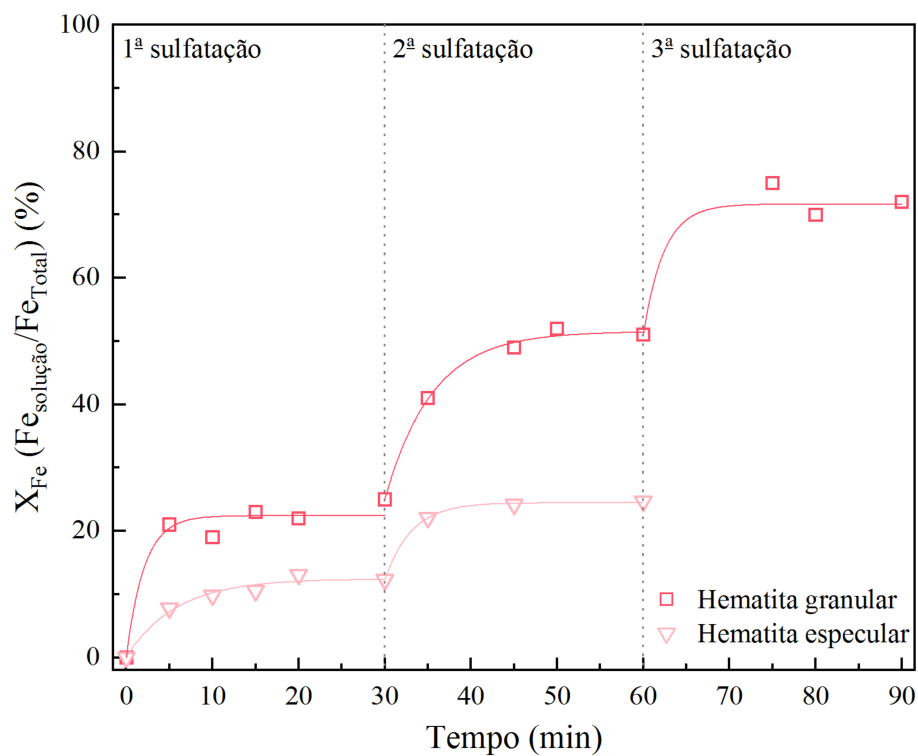


Figura 5.11 – Efeito da remoção da camada do produto (sulfato de ferro) na sulfatação da hematita granular e hematita especular. Os ensaios de sulfatação foram repetidos usando o resíduo de dissolução nas mesmas condições das experiências anteriores em 240°C.

5.5. Implicações práticas para a sulfatação de minérios ricos em ferro

O uso de misturadores de alta intensidade no estágio de sulfatação é uma opção para favorecer o atrito e promover a reação entre o ácido sulfúrico e o minério alvo. Nos minérios ricos em sílica, uma parte significativa do ácido permanece ociosa na superfície das partículas de sílica, não contribuindo para a extração do metal(is) alvo. A mistura intensiva aumenta assim a probabilidade de contato, proporcionando melhores resultados de extração. Como demonstrado na Figura 5.11, a formação da camada de produto nas partículas de hematita granular e hematita especular demonstra a estabilização da dissolução de ferro em 22% e 11%, após a remoção da camada de produto as novas frações reagidas atingiram 70% e 22%, respectivamente. Portanto, a utilização de misturadores de alta intensidade pode não ser benéfica para minérios ricos em hematita, devido a possível remoção da camada de sulfato, o que levaria também a uma maior dissolução de ferro (Teixeira & Silva, 2015). Os resultados mostram que a redução da temperatura de sulfatação para 80°C pode reduzir significativamente a extração de ferro presente na forma de magnetita, hematita do calcinado e hematita especular.

Caso no minério alvo o ferro estiver presente na forma de hematita especular é importante ser mencionado que pode não ser necessário a aplicação da etapa de decomposição do sulfato antes da etapa de dissolução (lixiviação), uma vez que essa variação de hematita é menos reativa na etapa de sulfatação. Entretanto, esta medida deve ser avaliada de acordo com a quantidade total de ferro presente na amostra, pois mesmo que ela seja menos reativa, deve-se levar em consideração a representatividade desta fase no minério a ser processado. A goethita não é fortemente afetada pelo aumento da temperatura, o que pode ser usado como método seletivo. Terras raras, por exemplo, são frequentemente encontradas em minérios altamente intemperizados, que por sua vez são geralmente ricos em goethita. A mistura intensiva pode aumentar a taxa total de reação, aumentando a taxa em que o calor é liberado pelo processo de sulfatação. Neste caso, uma suposição seria que essa abordagem iria favorecer a extração de terras raras, mas não a extração de ferro da goethita.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1. Avaliação e seleção de dados termodinâmicos para o sistema Fe-, La-, Th-(PO₄)-(SO₄)-H₂O.

Em estudos que utilizam dados termodinâmicos para a realização de modelagens e simulações, os autores muitas vezes são levados a usar dados de diferentes fontes, o que pode causar erros e inconsistências. O uso indiscriminado de dados termodinâmicos, sem uma análise prévia e criteriosa da literatura, favorece o surgimento de inconsistências que podem ser significativas e, às vezes, de resultados errôneos. O objetivo principal desta revisão foi realizar uma avaliação dos dados termodinâmicos disponibilizados em duas versões do software HSC (6.1 e 9.0) com as fontes referenciadas no banco de dados do programa. A consistência dos dados foi avaliada de forma a definir os valores mais confiáveis e de suas incertezas, selecionando aqueles para fins de simulações. Recomenda-se a utilização de dados obtidos a partir de medidas experimentais publicadas na literatura científica e validados, como a principal fonte para a seleção dos dados termodinâmicos. Entretanto, as revisões anteriores não foram negligenciadas, pois formam uma fonte valiosa de informações para uma crítica fundamentada sobre a qualidade dos dados das publicações primárias. As simulações dos diagramas Eh-pH demonstram que as regiões de predominância das fases de ferro foram similares para a versão 6.1 do HSC e dos dados primários, sendo que a janela operacional, que favorece a seletividade do processo, se encontra acima de pH ~5. Em relação aos ETR, a precipitação do composto La(OH)₃ demonstrou ser termodinamicamente mais favorável de ocorrer em pH menores ao observados nas simulações das versões 6.1 e 9.0. No ponto de vista industrial, a simulação utilizando os dados primários apresentou uma janela operacional maior que favoreça a precipitação seletiva entre La e Th.

6.2. Sulfatação de óxidos e hidróxido de ferro

O comportamento de cinco amostras de óxidos e hidróxido de ferro (goethita, magnetita e três hematitas) frente à sulfatação foi investigado. A reação de sulfatação é espontânea do ponto de vista termodinâmico, mas os resultados obtidos mostraram comportamentos cinéticos diferentes entre as amostras. O aumento da temperatura

favoreceu a reação de sulfatação, sendo que em 80 °C, a fração de ferro solubilizado variou de 70% a 2% a 70%, seguindo a sequência goethita >> magnetita > hematita granular > hematita do calcinado > hematita especular. A sulfatação aumentou com o tempo, atingindo um platô após 5 - 15 min, o que foi atribuído à formação de camada do produto, sulfato férrico. A remoção desta camada permitiu que a reação de sulfatação tivesse prosseguimento e que a fração reagida dobrasse nas etapas de re-sulfatação das amostras de hematitas granular e especular. O aumento da temperatura aumentou a sulfatação de magnetita (42,0 a 95,0%), e das hematitas do calcinado (16,0 a 55,5%) e especular (2,0 a 13,0%) até 160°C, sem variação significativa para as amostras de hematita em uma temperatura mais alta (240°C). A goethita e a hematita granular foram as menos afetadas pelo aumento da temperatura, conforme demonstrado pela variação do ferro solúvel entre 70% - 80% e 33% - 21%, respectivamente, de 80°C a 240°C. Portanto, a redução na temperatura de sulfatação pode reduzir a extração de ferro presente na forma de magnetita, hematita do calcinado e hematita especular.

A amostra de goethita apresentou baixa cristalinidade e elevada área superficial e porosidade, características que favorecem a reação de sulfatação, sendo observado níveis de conversão de 70% a 80% de dissolução de ferro. O pequeno efeito do aumento da temperatura foi relacionado à formação de uma camada de hematita nos grãos de goethita. Observou-se que esta característica diminuiu a dissolução do ferro em 30% quando a amostra de goethita foi submetida a um pré-aquecimento em 240°C seguido da etapa de sulfatação em 80°C. A magnetita, em comparação com as amostras de hematita, apresentou os níveis mais altos de sulfatação e atingiu o nível mais alto (~ 95%) de todas as amostras em 240°C. Essa característica foi relacionada à estrutura do tipo espinélio inverso da magnetita - que torna a ligação Fe-O nos sítios octaédricos relativamente mais fraca quando comparada às ligações covalentes na hematita - combinada com a maior solubilidade do íon ferroso e a transformação em maghemita com o aumento de temperatura. As amostras de hematita do calcinado (produzida pela ustulação de pirita aurífera) e hematita granular apresentaram áreas superficiais específicas e distribuições de tamanho de partícula semelhantes. No entanto, as frações reagidas da hematita do calcinado foram 2,2 vezes superiores às da hematita granular, diferença atribuída ao maior volume de poros (2,2 vezes maior) da primeira. A menor taxa de transformação em sulfato férrico, demonstrada pela variedade especular de hematita, foi explicada pela

predominância do plano menos reativo (006) nesse mineral, o que resultou em uma menor área disponível para frente de reação, diminuindo, conseqüentemente, a fração reagida. No ponto de vista industrial, a estabilização da reação é satisfatória, uma vez que o ferro é impureza e classificado como consumidor de ácido sulfúrico.

Os resultados obtidos demonstraram o comportamento diferenciado das amostras na sulfatação e sua relação com as estruturas cristalinas dos compostos. O entendimento dos efeitos desse parâmetro pode favorecer o melhor controle do processo e o estabelecimento de condições que minimizem o consumo de insumos (energia e ácido) e a dissolução do ferro no processo de sulfatação.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- (i) Aplicar as condições de sulfatação em amostras de minérios (*e.g.*, terras raras e de titânio) com alto teor de ferro de forma a avaliar a seletividade do processo;
- (ii) Averiguar o efeito das diferentes mineralogias nas zonas de intemperismo e seu impacto na dissolução de ferro para minérios de terras raras e níquel laterítico;
- (iii) Avaliar as condições da etapa de dissolução, como: temperatura, concentração de ácido na solução e porcentagem de sólidos que possam favorecer a seletividade;
- (iv) Avaliar o efeito do pre-tratamento térmico em diferentes temperaturas de aquecimento e sulfatação para minérios em que o ferro se encontra predominantemente na forma de goethita;
- (v) Analisar as maiores discrepâncias entre as simulações termodinâmicas com base em ensaios experimentais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAINBRIDGE, D. W. 1973. Sulfation of a Nickeliferous Laterite. *Metallurgical Transactions* 4 (7): 1655–1658.
- BALTAR, C. A. M.; SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; PINTO, D. C. 2008. Titânio: minerais de titânio. IN: Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações. 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI: 841–863.
- BARALE, M.; MANSOUR, C.; CARRETTE, F.; PAVAGEAU, E. M.; CATALETTE, H.; LEFÈVRE, G.; FEDOROFF, M.; COTE G. 2008. Characterization of the Surface Charge of Oxide Particles of PWR Primary Water Circuits from 5 to 320 °C. *Journal of Nuclear Materials* 381 (3): 302–308.
- BARIN, I. 1995. Thermochemical Data of Pure Substances. VCH, 3.ed: 675–1666.
- BINNEWIES, M., MILKE, E. 2002. Thermochemical Data of Elements and Compounds. Wiley-VCH, 2.ed.
- BRAGA, P.F.A., FRANÇA, S.C.A., 2011. Technologies for the production of lithium carbonate and hydroxide from spodumene and amblygonite (in Portuguese). In: Valorization of litiniferous pegmatites. MARTINS, L.M.P, OLIVEIRA, D.P.S., SILVA, R., VIEGAS, H.M.C., BÔAS, R.C.V. CYTED, Lisboa: 55–61.
- CARLSON, B. N., TAYLOR, P. R. 2017. Selective sulfation roasting of Rare Earths from NdFeB magnet scrap. In: WANG S., FREE M., ALAM S., ZHANG M., TAYLOR P. (eds). Applications of Process Engineering Principles in Materials Processing, Energy and Environmental Technologies. The minerals, Metals & Materials Society. Springer: 293–299.
- CHEN, T. T.; L. J. CABRI. 1986. Mineralogical Overview of Iron Control in Hydrometallurgical Processing. In: DUTRIZAC, J.E.; MONHEMIUS, A. J. (eds). Iron Control in Hydrometallurgy. John Wiley & Sons: 19–55.
- CORNELL, R. M., SCHWERTMANN, U. 1996. The Iron Oxides: Structure, properties, Reactions, Occurrence and Uses. VCH.
- DAS, S.; HENDRY, M. J. 2011. Application of Raman Spectroscopy to Identify Iron Minerals Commonly Found in Mine Wastes. *Chemical Geology* 290 (3–4): 101–108.
- DEAN, J. A. 1999. Lange's Handbook of Chemistry. McGraw-Hill, Inc. 15 ed.
- DEMOL, J.; HO, E.; SENANAYAKE, G. 2018. Sulfuric Acid Baking and Leaching of Rare Earth Elements, Thorium and Phosphate from a Monazite Concentrate: Effect of Bake Temperature from 200 to 800 °C. *Hydrometallurgy* 179 (June): 254–267.
- DEMOL, J.; HO, E.; SOLDENHOFF, K.; SENANAYAKE, G. 2019. The Sulfuric Acid Bake and Leach Route for Processing of Rare Earth Ores and Concentrates: A Review. *Hydrometallurgy* 188 (April): 123–139.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). 2009. Economia Mineral do Brasil. Brasil.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). 2017. Sumário Mineral. Brasil 34.

- EVERHART, J. 1971. Engineering Properties of Nickel and Nickel Alloys. Springer Science & Business Media. 1 ed.
- FREITAS, L. R.; BROCCHI, E.A. 1995. Digestão Sulfúrica de Materiais à base de Titânio. Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. XVI ENTMMME: 17–30.
- FRÖLICH, F.; STILLER, H. 1963. The Nature of Chemical Bond of Magnetite and Consequences. *Geofisica pura e Applicata* 55 (1): 91–100.
- GOODENOUGH, J.B., LOEB, A.L., 1955. Theory of ionic ordering, crystal distortion, and magnetic exchange due to covalent forces in spinels. *Physical Review* 98: 391–408.
- GUO, X.; LI, D.; PARK, K.H.; TIAN, Q.; WU, Z. 2009. Leaching behavior of metals from a limonitic nickel laterite using a sulfation – roasting – leaching process. *Hydrometallurgy* 99: 144–150.
- GUO, X.; LI, D.; WU, Z.; TIAN, Q. 2012. Application of Response Surface Methodology in Optimizing the Sulfation-Roasting-Leaching Process of Nickel Laterite. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 19 (3): 199–204.
- GUPTA, C. K.; MUKHERJEE, T. K. 1990. Hydrometallurgy in Extraction Processes. Florida: CRC PRESS, 1 ed.
- HASS, J. R.; SHOCK, E. L.; SASSANI, D. C. 1995. Rare Elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (21): 4329–4350.
- HAXEL, G.B.; HENDRICK, J.B.; ORRIS, G.J. 2002. Rare Earth Elements – Critical Resources for High Technology. United States Geological Survey Fact Sheet 87, 4. Disponível em: <http://geopubs.wr.usgs.gov/fact-sheet/fs087-02/>
- HAYNES, W.M (ed). 2014. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 95th edition. CRC Press LLC, Boca Raton, Florida: 4-92.
- HENRIQUES, A.B.; ANGRISANO, L.C.S.; OLIVEIRA, I.M. 2013. Mineralogical characterization of hematites in the Quadrilátero Ferrífero (in Portuguese). *Revista Pensa Engenharia* 1(1): 1–11.
- HIEMSTRA, T.; RIEMSDIJK, W. H. V. 1999. Effect of different crystal faces on experimental interaction force and aggregation of hematite. *Langmuir* 15: 8045–8051.
- HSC Chemistry 6.1. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Ver 6.1, Outokumpu Research Oy, Piori, Finland.
- HSC Chemistry 9.0. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Ver 9.0, Outokumpu Research Oy, Piori, Finland.
- INTERNATIONAL NICKEL STUDY GROUP (INSG). 2016. Production, Usage and Price. Disponível em: <https://insg.org/index.php/about-nickel/production-usage/>.
- JACKSON, W. D.; CHRISTIANSEN. 1993. International Strategic Minerals Inventory: Summary Report – Rare Earth Oxides. USGS.

- KAR, B.B.; SWAMY, Y. V. 2000. Some aspects of nickel extraction from chromitiferous overburden by sulphatization roasting. *Minerals Engineering* 13: 1635–1640.
- KIM, E.; OSSEO-ASARE, K. 2012. Aqueous Stability of thorium and rare earth metals in monazite hydrometallurgy: Eh-pH diagrams for the systems Th-, Ce-, La-, Nd-(PO₄)-(SO₄)-H₂O at 25°C. *Hydrometallurgy* 113-114: 67–78.
- KRISHNAMURTHY, N.; GUPTA, C.K., 2016. Extractive Metallurgy of Rare Earths. CRC Press, Florida.
- LAGES, G. A.; DANTAS, E. L. 2016. Floresta and Bodocó Mafic-Ultramafic Complexes, western Borborema Province, Brazil: geochemical and isotope constraints for evolution of a Neoproterozoic arc environment and retro-eclogitic hosted Ti-mineralization. *Precambrian Research* 280: 95–119.
- LEMIRE, R. J.; BERNER, U.; MUSIKAS, C.; PALMER, D. A.; TAYLOR, P.; TOCHIYAMA, O. 2013. Selected iron data. In: Chemical Thermodynamics of Iron. OECD: Chemical Thermodynamics. 13a: 43–47.
- LIMA-DE-FARIA, J. 1963. Dehydration of goethite and diaspore. *Zeitschrift für Kristallographie* 203: 176–203.
- LING, Z.C.; WANG, A. 2010. A systematic spectroscopic study of eight hydrous ferric sulfates relevant to Mars. *Icarus* 209: 422–433.
- LIU, K.; CHEN, Q.; HU, H. 2009. Comparative leaching of minerals by sulphuric acid in a Chinese ferruginous nickel laterite ore. *Hydrometallurgy* 98: 281–286.
- LUCAS, J.; LUCAS, P.; LE MERCIER, T.; ROLLAT, A.; DAVENPORT, W. 2015. Extracting Rare Earth Elements from Concentrates. In: Rare Earth: Science, Technology, Production and Use. Elsevier: 50–54.
- MANSOUR, C.; BERGER, G.; FÉDOROFF, M.; LEFÈVRE, G.; PAGES, A.; PAVAGEAU, E. M.; CATALETTE, H.; ZANNA, S. 2010. Influence of Temperature and Reducing Conditions on the Sorption of Sulfate on Magnetite. *Journal of Colloid and Interface Science* 352 (2): 476–482.
- MANSOUR, C.; LEFÈVRE, G.; PAVAGEAU, E. M.; CATALETTE, H.; FÉDOROFF, M.; ZANNA, S. 2009. Sorption of Sulfate Ions onto Magnetite. *Journal of Colloid and Interface Science* 331 (1): 77–82.
- MCDONALD, R. G.; B. I. WHITTINGTON. 2008. Atmospheric Acid Leaching of Nickel Laterites Review. Part I. Sulphuric Acid Technologies. *Hydrometallurgy* 91: 35–55.
- MOELLER, T. 1973. The Chemistry of the Lanthanides. Pergamon Press, chapter 44. 1st edition.
- NAONO, H.; NAKAI, K.; SUEYOSHI, T.; YAGI, H. 1987. Porous Texture in Hematite Derived from Goethite: Mechanism of Thermal Decomposition of Goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* 120 (2): 439–450.
- NAUMOV, G. B.; RYZHENKO, B. N.; KHODAKOVSKY, I. L. 1974. Handbook of Thermodynamic Data. Moskow, U.S. Geological Survey.
- PANKRATZ, L. B. 1995. Thermodynamic Properties of Carbides, Nitrides, and Other Selected Substances. United States Bureau of Mines. Bulletin 696.

- PHILLIPS, S. L.; HALE, F. V.; SILVESTER, L. F.; SIEGEL, M. D. 1988. Thermodynamic Tables for Nuclear Waste Isolation. Lawrence Berkeley Laboratory. v.1.
- POPA, K.; KONINGS, R. J. M. 2006. High-temperature heat capacities of EuPO₄ and SmPO₄ synthetic monazites. *Thermochimica Acta* 445 (1): 49–52.
- POWNCEBY, M. I. 2014. The fate of chromium impurities during acid sulphate digestion of ilmenite concentrates. *International Journal of Mineral Processing* 133: 73–82.
- QUENEAU, P. B.; WEIR, D.R. 1986. Control of Iron during Hydrometallurgical Processing of Nickeliferous Laterite Ores. In: DUTRIZAC, J.E.; MONHEMIUS, A. J. (eds). Iron Control in Hydrometallurgy. John Wiley & Sons: 76–105.
- RAND, M.; FUGER, J.; GRENTHE, I.; NECK, V.; RAI, D. 2008. Selected thorium data. In: Chemical Thermodynamics of Thorium. OECD: Chemical Thermodynamics. 11: 44–50.
- RIBEIRO, P. P. M.; NEUMANN, R.; SANTOS, I. D.; REZENDE, M. C.; ROUSE, P. R.; DUTRA, A. J. B. 2019. Nickel carriers in laterite ores and their influence on the mechanism of nickel extraction by sulfation-roasting-leaching process. *Minerals Engineering* 131: 90–97.
- SADRI, F., NAZARI, A.M., GHAHREMAN, A. 2017. A review on the cracking, baking and leaching processes of rare earth element concentrates. *Journal of Rare Earths* 35 (8): 739–752.
- SALAKJANI, N. K.; SINGH, P.; NIKOLOSKI, A. N. 2019. Acid roasting of spodumene: Microwave vs. conventional heating. *Minerals Engineering* 138: 161–167.
- SEIDELL, A. 1911. Solubilities of Inorganic and Organic Substances. Crosby Lockwood & Son. 2ed: 160–162. Disponível em: <https://archive.org/details/SeidellA.1911SolubilitiesOfInorganicAndOrganicSubstancesAHandbookOfTheMostReliab/page/n169/mode/2up/search/iron>
- SENANAYAKE, G.; JAYASEKERA, S.; BANDARA, A. M. T. S.; KOENIGSBERGER, E.; KOENIGSBERGER, L.; KYLE, J. 2016. Rare earth metal ion solubility in sulphate-phosphate solution of pH range -0.5 to 5.0 relevant to processing fluorapatite rich concentrates: Effect of calcium, aluminum, iron and sodium ions and temperature up to 80°C. *Minerals Engineering* 98: 169–176.
- SHAW, V. E. A process for separating thorium compounds from monazite sands. Theses (Doctor of Philosophy in Chemical Engineering). Iowa State University. 1953
- SHRIMALI, K.; JIN, J.; HASSAS, B. V.; WANG, X.; MILLER, J. D. 2016. The surface state of hematite and its wetting characteristics. *Journal of Colloid Interface Science* 477: 16–24.
- SICKAFUS, K. E.; WILLS, J. M.; GRIMES, N. W. 2004. Structure of Spinel. *Journal of the American Ceramic Society* 82 (12): 3279–3292.
- SIDHU, P.S.; GILKES, R.J.; POSNER, A.M. 1977. Mechanism of the low temperature oxidation of synthetic magnetites. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 39: 1953–1958.

- SÖHNEL, O.; NOVOTNY, P. 1985. Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances. Amsterdam: Elsevier.
- SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. 2014. Terras Raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. *Química Nova* 37 (4): 753–760.
- SUGIMOTO, T.; WANG, Y.S. 1998. Mechanism of the shape and structure control of monodispersed α -Fe₂O₃ particles by sulfate ions. *Journal of Colloid Interface Science* 207: 137–149.
- SUI, L. L.; ZHAI, Y. C. 2014. Reaction kinetics of roasting high-titanium slag with concentrated sulfuric acid. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 24 (3): 848–853.
- SUKLA, L. B.; PANDA, S. C.; JENA, P. K. 1986. Recovery of cobalt, nickel and copper from converter slag through roasting with ammonium sulphate and sulphuric acid. *Hydrometallurgy* 16: 153–165.
- TASSINARI, M. M. L.; KAHN, H.; RATTI, G. 2001. Process mineralogy studies of Córrego do Garimpo REE ore, Catalão-I Alkaline Complex, Goiás, Brazil. *Minerals Engineering* 14 (12): 1609–1617.
- TEIXEIRA, L.A.V.; SILVA, R.G. 2015. System and process for selective rare earth extraction with sulphur recovery. US Patent 2015/0329940 A1, filed May 8, 2015, and issued November 19, 2015.
- TEIXEIRA, L. A. V.; SILVA, R. G.; AVELAR, A.; MAJUSTE, D.; CIMINELLI, V. S. T. 2019. Selective Extraction of Rare Earth Elements from Monazite Ores with High Iron Content. *Mining, Metallurgy and Exploration* 36 (1): 235–244.
- TEIXEIRA, L. A. V.; SILVA, R. G.; AVELAR, A.; MAJUSTE, D.; CIMINELLI, V. S. T. 2020. Stability of lanthanum in sulfate and phosphate systems and implications for selective rare earths extraction. *Minerals Engineering*. (artigo aceito).
- UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). 2019. Mineral Commodity Summaries.
- WAGMAN, D. D.; EVANS, W. H.; PARKER, V. B.; SCHUMM, R. H.; HALOW, I.; BAILEY, S. M.; CHURNEY, K. L.; NUTTALL, R. L. 1982. The NBS tables of chemical thermodynamic properties: Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. National Bureau of Standards: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 11: 2–256.
- WANG, M.; WANG, X. 2010. Extraction of molybdenum and nickel from carbonaceous shale by oxidation roasting, sulphation roasting and water leaching. *Hydrometallurgy* 102: 50–54.
- WANG, X.; LIU, J.; LI, M.; FAN, H.; YANG, Q. 2010. Decomposition reaction kinetics of Baotou RE concentrate with concentrated sulfuric acid at low temperature. *Rare Metals* 29 (2): 121–125.
- ZHANG, J., ZHAO, B. 2016. Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements. Springer.
- ZHANG, W.; ZHU, Z.; CHENG, C. Y. 2011. A literature review of titanium metallurgical processes. *Hydrometallurgy* 108: 177–188.

**Apêndice A: Condições experimentais e resultados de
dissolução**

Tabela A.1 – Condições experimentais e resultados de dissolução de ferro para a hematita do calcinado.

Controle	Sulfatação		Dissolução		Calculos de Extração					Análise Estatística		
Código	T(°C)	Tempo (min)	Massa solução (g)	T (°C)	M _{FeT} (g)	M _{FeSolução} (g)	M _{FeSólido} (g)	BM	Erro _{BM}	Média X _{Fe} (%)	DP	CV
CA_2201_01	80	30	100	60	1,972	0,334	1,656	1,99	-0,9%	15,97%	1,05%	6,61%
CA_2201_02		30	100	60	1,973	0,302	1,688	1,99	-0,9%			
CA_2502_01		20	106,2	62	1,972	0,286	1,798	2,08	-5,7%	12,90%	0,91%	7,07%
CA_2702_01		20	106,4	63	1,972	0,250	1,820	2,07	-5,0%			
CA_2301_01		15	100	60	1,973	0,193	1,805	2,00	-1,3%	10,22%	0,62%	6,02%
CA_2301_02		15	100	60	1,976	0,218	1,805	2,02	-2,4%			
CA_2602_01		10	105,7	62	1,972	0,158	1,899	2,06	-4,3%	7,17%	0,56%	7,78%
CA_2802_01		10	110,1	66	1,972	0,136	1,901	2,04	-3,3%			
CA_2401_01		5	100	60	1,972	0,067	1,865	1,93	2,0%	3,61%	0,21%	5,74%
CA_2401_02		5	100	60	1,973	0,072	1,856	1,93	2,3%			
CA_2204_01	120	30	106,1	62	1,972	0,938	1,232	2,17	-10,0%	43,23%	1,34%	3,11%
CA_2304_01		20	106,2	65	1,973	0,950	1,237	2,19	-10,9%	43,46%	1,12%	2,57%
CA_2404_01		15	107,1	67	1,973	0,721	1,352	2,07	-5,1%	34,80%	1,14%	3,28%
CA_2504_01		10	109,4	67	1,972	0,614	1,424	2,04	-3,4%	30,14%	0,57%	1,88%
CA_2604_01		5	108,7	60	1,973	0,177	1,672	1,85	6,3%	9,55%	0,03%	0,32%
CA_0502_01	160	30	109,7	60	1,973	0,987	0,902	1,89	4,3%	50,74%	2,08%	4,10%
CA_0502_02		30	109,2	62	1,973	0,924	0,953	1,88	4,9%			
CA_1103_01		20	104,3	60	1,972	1,276	0,939	2,22	-12,3%	57,66%	1,81%	3,13%
CA_1303_01		20	106,6	63	1,972	1,270	0,930	2,20	-11,5%			
CA_0602_01		15	108,3	65	1,972	0,933	0,918	1,85	6,2%	49,11%	2,28%	4,64%
CA_0602_02		15	108,8	65	1,972	0,870	0,950	1,82	7,7%			
CA_1203_01		10	107,5	61	1,972	1,266	0,984	2,25	-14,1%	55,49%	2,25%	4,05%
CA_1403_01		10	108,7	62	1,973	1,190	0,985	2,17	-10,2%			
CA_0702_01		5	108,3	65	1,973	0,745	1,097	1,84	6,6%	36,16%	4,72%	13,05%
CA_0702_02		5	108,1	65	1,973	0,573	1,226	1,80	8,8%			

CA_2904_01	200	30	108	61	1,972	1,193	0,906	2,10	-6,4%	56,84%	3,57%	6,28%
CA_3004_01		20	107	58	1,972	1,095	0,937	2,03	-3,0%	53,89%	0,18%	0,34%
CA_0205_01		15	106	60	1,972	1,151	0,930	2,08	-5,5%	55,33%	1,66%	3,01%
CA_0305_01		10	108,2	64	1,972	1,114	0,949	2,06	-4,6%	54,00%	0,36%	0,67%
CA_0305_02		5	105,9	60	1,972	1,063	1,021	2,08	-5,7%	51,03%	1,22%	2,40%
CA_1802_01	240	30	106,5	56	1,976	1,174	0,927	2,101	-6,3%	54,67%	2,32%	4,24%
CA_1802_02		30	113,2	59	1,972	1,075	0,936	2,01	-2,0%			
CA_1803_01		20	108,1	61	1,972	1,030	0,939	1,97	0,2%	52,53%	4,58%	8,72%
CA_2003_01		20	107,1	60	1,973	1,057	0,947	2,00	-1,5%			
CA_1902_01		15	106,7	65	1,972	1,053	0,952	2,01	-1,7%	52,09%	0,75%	1,43%
CA_1902_02		15	105,1	65	1,972	1,035	0,968	2,00	-1,6%			
CA_1903_01		10	107,1	70	1,973	1,067	0,981	2,05	-3,8%	51,84%	0,80%	1,54%
CA_2103_01		10	105,7	63	1,973	1,047	0,983	2,03	-2,9%			
CA_2002_01		5	108,4	60	1,972	1,009	1,038	2,05	-3,8%	49,15%	0,38%	0,76%
CA_2002_02		5	110,4	60	1,976	0,992	1,032	2,02	-2,4%			

Tabela A.2 – Condições experimentais e resultados de dissolução de ferro para a hematita especular.

Controle	Sulfatação	Dissolução			Cálculos de dissolução					Análise Estatística		
Código	T(°C)	Tempo (min)	Massa solução (g)	T (°C)	M _{FeT} (g)	M _{FeSolução} (g)	M _{FeSólido} (g)	BM	Erro _{BM}	Média X _{Fe} (%)	DP	CV
ES_1501_01	80	30	100	60	3,459	0,066	3,278	3,34	3,3%	2,24%	0,31%	13,62%
ES_1501_02		30	100	60	3,461	0,084	3,268	3,35	3,1%			
ES_2502_01		20	107,1	62	3,460	0,036	3,463	3,50	-1,1%	1,00%	0,04%	3,95%
ES_2702_01		20	103,6	62	3,460	0,034	3,460	3,49	-1,0%			
ES_1601_01		15	100	60	3,459	0,035	3,318	3,35	3,1%	1,09%	0,05%	4,77%
ES_1601_02		15	100	60	3,461	0,038	3,304	3,34	3,5%			
ES_2602_01		10	105,5	62	3,460	0,016	3,489	3,51	-1,3%	0,44%	0,05%	5,00%
ES_2802_01		10	109,5	65	3,460	0,015	3,463	3,48	-0,5%			
ES_1601_03		5	100	60	3,462	0,018	3,324	3,34	3,5%	0,75%	0,24%	31,79%
ES_1601_04		5	100	60	3,460	0,032	3,271	3,30	4,5%			
ES_2204_01	120	30	106,1	60	3,461	0,250	3,283	3,53	-2,1%	7,07%	0,05%	0,71%
ES_2304_01		20	106,5	65	3,460	0,195	3,327	3,52	-1,8%	5,54%	0,10%	1,73%
ES_2404_01		15	109,6	65	3,460	0,178	3,349	3,53	-1,9%	5,04%	0,31%	6,18%
ES_2504_01		10	106	64	3,461	0,103	3,409	3,51	-1,5%	2,94%	0,03%	0,97%
ES_2604_01		5	106,7	60	3,460	0,024	3,447	3,47	-0,3%	0,69%	0,01%	1,25%
ES_2901_01	160	30	100	60	3,461	0,299	3,108	3,41	1,5%	8,45%	0,40%	4,72%
ES_2901_02		30	100	60	3,461	0,276	3,117	3,39	2,0%			
ES_1103_01		20	104,4	61	3,460	0,443	3,155	3,60	-4,0%	12,66%	0,55%	4,35%
ES_1303_01		20	105,1	62	3,460	0,475	3,176	3,65	-5,5%			
ES_3101_01		15	106,6	56	3,459	0,329	3,203	3,53	-2,1%	8,16%	1,29%	15,80%
ES_3101_02		15	108,9	56	3,463	0,236	3,133	3,37	2,7%			
ES_1203_01		10	107,4	57	3,460	0,341	3,224	3,56	-3,0%	9,18%	0,43%	4,73%
ES_1403_01		10	109,9	60	3,461	0,315	3,268	3,58	-3,5%			
ES_0102_01		5	106,5	64	3,459	0,146	3,351	3,50	-1,1%	3,85%	0,39%	10,01%
ES_0102_02		5	110,8	66	3,464	0,122	3,358	3,48	-0,5%			

ES_2904_01	200	30	108,1	60	3,460	0,523	3,043	3,57	-3,1%	14,67%	0,49%	3,31%
ES_3004_01		20	104,9	60	3,460	0,508	3,071	3,58	-3,4%	14,20%	0,10%	0,70%
ES_0205_01		15	106,3	59	3,460	0,449	3,099	3,55	-2,6%	12,66%	0,06%	0,49%
ES_0305_01		10	107,6	64	3,460	0,383	3,169	3,55	-2,6%	10,78%	0,22%	2,03%
ES_0305_02		5	108,5	56	3,460	0,334	3,204	3,54	-2,3%	9,45%	0,03%	0,32%
ES_1102_01	240	30	107,8	64	3,466	0,431	3,099	3,53	-1,8%	12,29%	0,11%	0,86%
ES_1102_02		30	109,2	63	3,460	0,436	3,088	3,52	-1,8%			
ES_1803_01		20	109,9	63	3,461	0,471	3,101	3,57	-3,2%	13,09%	0,14%	1,04%
ES_2003_01		20	109,1	60	3,461	0,461	3,086	3,55	-2,5%			
ES_1202_01		15	112,8	60	3,462	0,416	3,104	3,52	-1,7%	10,53%	1,46%	13,85%
ES_1202_02		15	108,3	62	3,460	0,325	3,196	3,52	-1,8%			
ES_1903_01		10	108	69	3,462	0,336	3,201	3,54	-2,1%	9,83%	0,42%	4,29%
ES_2103_01		10	104,4	60	3,460	0,359	3,173	3,53	-2,1%			
ES_1302_01		5	109,7	60	3,459	0,271	3,256	3,53	-1,9%	7,80%	0,14%	1,85%
ES_1302_02		5	114,4	60	3,460	0,278	3,232	3,51	-1,5%			

Tabela A.3 – Condições experimentais e resultados de dissolução de ferro para a hematita granular.

Controle	Sulfatação		Dissolução		Cálculos de Extração					Análise Estatística		
Código	T(°C)	Tempo (min)	Massa solução (g)	T (°C)	M _{FeT} (g)	M _{FeSolução} (g)	M _{FeSólido} (g)	BM	Erro _{BM}	Média X _{Fe} (%)	DP	CV
HM_2509_01	80	30	105,6	66	3,336	1,261	2,447	3,71	-11,2%	32,76%	1,39%	4,26%
HM_1812_01		30	104,7	60	3,336	1,111	2,414	3,53	-5,7%			
HM_2409_01		20	106,8	65	3,336	0,908	2,759	3,67	-9,9%	24,14%	0,81%	3,35%
HM_1812_02		20	103,1	64	3,335	0,825	2,685	3,51	-5,3%			
HM_2509_02		15	107,5	65	3,336	0,748	2,836	3,58	-7,4%	19,91%	1,13%	5,66%
HM_2910_01		15	106,6	64	3,335	0,662	2,831	3,49	-4,7%			
HM_2409_02		10	106,5	68	3,336	0,174	3,201	3,38	-1,2%	6,06%	1,00%	16,49%
HM_2910_02		10	108,7	65	3,335	0,235	3,143	3,38	-1,3%			
HM_2509_03		5	106,3	62	3,336	0,060	3,294	3,35	-0,6%	2,91%	1,24%	42,45%
HM_2910_03		5	107,2	64	3,336	0,136	3,222	3,36	-0,6%			
HM_2711_01	160	30	105,1	65	3,335	0,959	2,586	3,54	-6,3%	27,05%	0,55%	2,03%
HM_2811_01		20	104,5	56	3,336	0,886	2,605	3,49	-4,7%	25,39%	0,05%	0,20%
HM_2711_02		15	107,1	65	3,335	0,902	2,676	3,58	-7,3%	25,21%	0,79%	3,14%
HM_2811_02		10	103,5	60	3,336	0,829	2,655	3,48	-4,5%	23,80%	0,11%	0,44%
HM_2711_03		5	105,4	65	3,336	0,785	2,767	3,55	-6,5%	22,10%	0,29%	1,30%
HM_2911_01	240	30	107,9	65	3,336	0,862	2,626	3,49	-4,6%	24,70%	0,49%	1,97%
HM_0212_01		20	108,7	59	3,336	0,757	2,706	3,46	-3,8%	21,85%	0,31%	1,44%
HM_2911_02		15	107,1	65	3,335	0,793	2,655	3,45	-3,4%	23,01%	0,53%	2,31%
HM_0212_02		10	107,7	59	3,336	0,676	2,841	3,52	-5,4%	19,22%	0,22%	1,14%
HM_2911_03		5	107,9	63	3,335	0,722	2,713	3,44	-3,0%	21,02%	0,34%	1,60%

Tabela A.4 – Condições experimentais e resultados de dissolução de ferro para a goethita.

Controle	Sulfatação		Dissolução		Cálculos de Extração					Análise Estatística			
Código	T(°C)	Tempo (min)	Massa solução (g)	T (°C)	M _{FeT} (g)	M _{FeSolução} (g)	M _{FeSólido} (g)	BM	Erro _{BM}	Média X _{Fe} (%)	DP	CV	
80	80	30	238	60	3,001	2,317	0,858	3,18	-5,8%	72,75%	0,72%	0,99%	
		GH_1807_02	30	203,8	64	3,001	2,425	0,919	3,34				-11,4%
		GH_2907_02	20	204,2	63	3,001	2,178	0,951	3,13	-4,3%	71,23%	1,80%	2,52%
		GH_3007_01	20	201,4	65	3,000	2,290	0,853	3,14	-4,8%			
		GH_2907_03	15	200,2	63	3,001	2,158	0,883	3,04	-1,3%	72,14%	1,52%	2,11%
		GH_3107_01	15	204,2	66	3,002	2,226	0,811	3,04	-1,2%			
		GH_3007_02	10	200,7	67	3,000	2,070	0,996	3,07	-2,2%	68,84%	1,50%	2,17%
		GH_3107_02	10	203,7	66	3,000	2,173	0,924	3,10	-3,2%			
		GH_1308_01	5	203,8	60	3,001	1,865	1,127	2,99	0,3%	63,35%	2,06%	3,25%
		GH_2708_01	5	201,6	63	3,001	2,159	1,196	3,35	-11,8%			
160	160	30	199,3	64	3,001	2,272	0,726	3,00	0,1%	76,17%	1,59%	2,08%	
		GH_1308_02	30	200,7	60	3,002	2,201	0,736	2,94				2,2%
		GH_0608_01	20	200,6	61	3,001	1,692	1,345	3,04	-1,2%	76,21%	0,55%	0,99%
		GH_2808_02	20	201,5	63	3,001	2,883	0,900	3,78	-26,0%			
		GH_0508_02	15	200,6	64	3,001	1,634	1,456	3,09	-3,0%	76,21%	0,26%	0,49%
		GH_1308_03	15	200,8	60	3,001	2,204	0,669	2,87	4,3%			
		GH_0608_02	10	202,1	65	3,001	1,716	1,307	3,02	-0,7%	56,75%	0,13%	0,22%
		GH_0508_03	5	200,3	65	3,001	1,414	1,576	2,99	0,4%	47,31%	0,28%	0,58%
		30	200,3	62	3,001	2,546	0,426	2,97	1,0%	85,00%	0,86%	1,02%	
		GH_1208_01	30	201	60	3,001	2,517	0,468	2,98				0,5%
		GH_0509_01	20	203,8	65	3,002	2,372	0,582	2,95	1,6%	82,05%	2,00%	2,44%
		GH_0808_01	20	200,5	64	3,001	2,481	0,480	2,96	1,3%			
		GH_0509_02	15	200,3	69	3,001	1,980	0,976	2,96	1,5%	66,98%	0,54%	0,80%
		GH_0708_02	10	201,4	65	3,002	2,066	0,870	2,94	2,2%	72,26%	2,12%	2,93%
		GH_0808_02	10	204,3	65	3,002	2,230	0,778	3,01	-0,2%			
		GH_1208_03	5	202,1	65	3,001	1,578	1,404	2,98	0,7%	52,91%	0,44%	0,83%

Tabela A.5 – Condições experimentais e resultados de dissolução de ferro para a magnetita.

Controle	Sulfatação		Dissolução		Cálculos de Extração						Análise Estatística	
Código	T(°C)	Tempo (min)	Massa solução (g)	T (°C)	M _{FeT} (g)	M _{FeSolução} (g)	M _{FeSólido} (g)	BM	Erro _{BM}	Média X _{Fe} (%)	DP	CV
MG_2609_01	80	30	101,9	64	3,403	1,610	2,153	3,76	-10,6%	42,79%	0,41%	0,97%
MG_2709_01		20	105,9	65	3,403	1,399	2,355	3,75	-10,3%	37,26%	0,30%	0,80%
MG_2609_02		15	105,5	65	3,403	1,467	2,312	3,78	-11,0%	38,82%	0,48%	1,24%
MG_2709_02		10	107,1	66	3,402	1,585	2,182	3,77	-10,7%	42,08%	0,56%	1,34%
MG_2609_03		5	104,6	56	3,403	1,247	2,562	3,81	-11,9%	32,74%	0,81%	2,46%
MG_1911_01	160	30	104	65	3,403	3,190	0,932	4,12	-21,1%	77,39%	3,43%	4,44%
MG_2011_01		20	104,5	65	3,403	2,801	1,130	3,93	-15,5%	71,26%	1,31%	1,83%
MG_1911_02		15	106,7	68	3,403	2,689	1,296	3,98	-17,1%	67,48%	2,81%	4,17%
MG_2011_02		10	107,9	63	3,402	2,197	1,661	3,86	-13,4%	56,94%	0,84%	1,48%
MG_1911_03		5	106,3	60	3,403	1,603	2,187	3,79	-11,4%	42,28%	1,05%	2,48%
MG_2111_01	240	30	103,4	63	3,402	3,869	0,178	4,05	-19,0%	95,59%	4,49%	4,70%
MG_2611_01		20	108,5	60	3,403	3,391	0,285	3,68	-8,0%	92,24%	1,31%	1,42%
MG_2111_02		15	104,1	64	3,403	3,535	0,492	4,03	-18,3%	87,78%	2,62%	2,98%
MG_2611_02		10	105,1	61	3,404	2,958	0,756	3,71	-9,1%	79,64%	0,19%	0,24%
MG_2111_03		5	103,2	64	3,404	2,453	1,390	3,84	-12,9%	63,83%	1,87%	2,94%

Apêndice B: Caracterização das amostras

• **Hematita do calcinado**



DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

CILAS 1064 Líquido

Faixa : 0.04 mu - 500.00 mu / 100 Classes

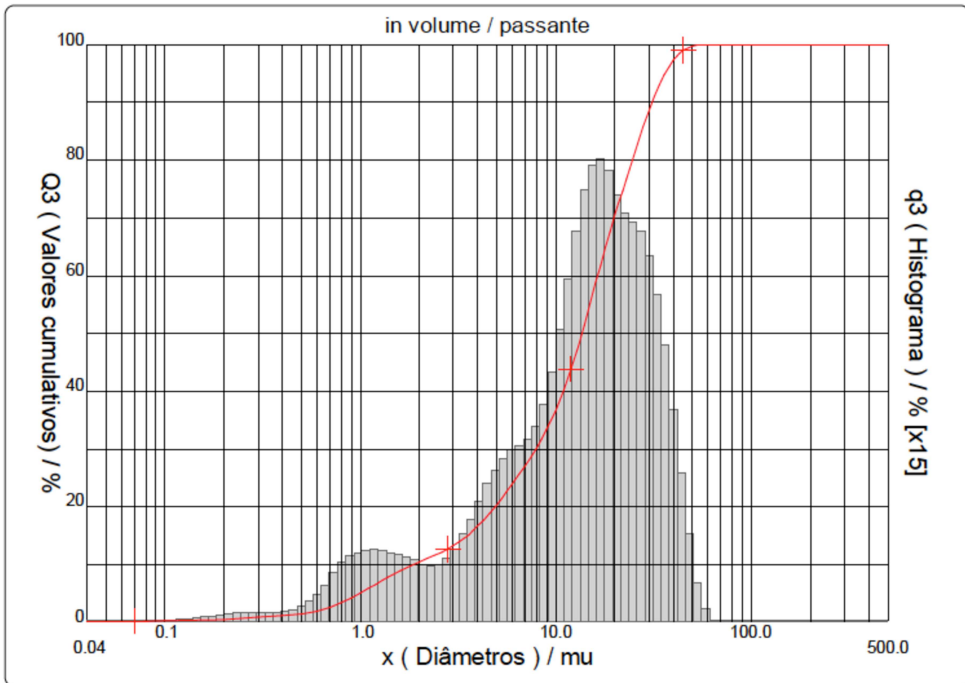
Ref da amostra : HM4461020182	Ultrasom : 80 s (+durante)
Type of product : Hematita do calcinado	Concentração : 173
Client : Vitor	Diâmetro a 10% : 1.89 mu
Comentários : Amostra Sólida	Diâmetro a 50% : 13.63 mu
Líquido : Water (eau)	Diâmetro a 90% : 31.16 mu
Agente dispersante : Nenhum	Diâmetro médio : 15.33 mu
Operador : llda	Fraunhofer
Empresa :	Densidade/Fator : -----
Localização :	Superfície específica : -----
Data : 11/10/2018 Hora : 14:08:58	Diluição automática : Não / Não
Índice med. : 2886	Medida./Limp. : 60/60/3
	SOP : Incremento

	Valores cumulativos particulares					in volume / passante				
x	1.00	5.00	10.00	15.00	20.00	30.00	38.00	45.00	56.00	75.00
Q3	5.02	20.29	36.50	55.04	70.11	88.56	96.20	99.03	100.00	100.00

x : diâmetro / mu Q3 : valor cumulativo / % q3 : Histograma / %

Porcentagem do usuário

%	100.0
Q3	56.00



• **Hematita especular**



DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

CILAS 1064 Líquido

Faixa : 0.04 mu - 500.00 mu / 100 Classes

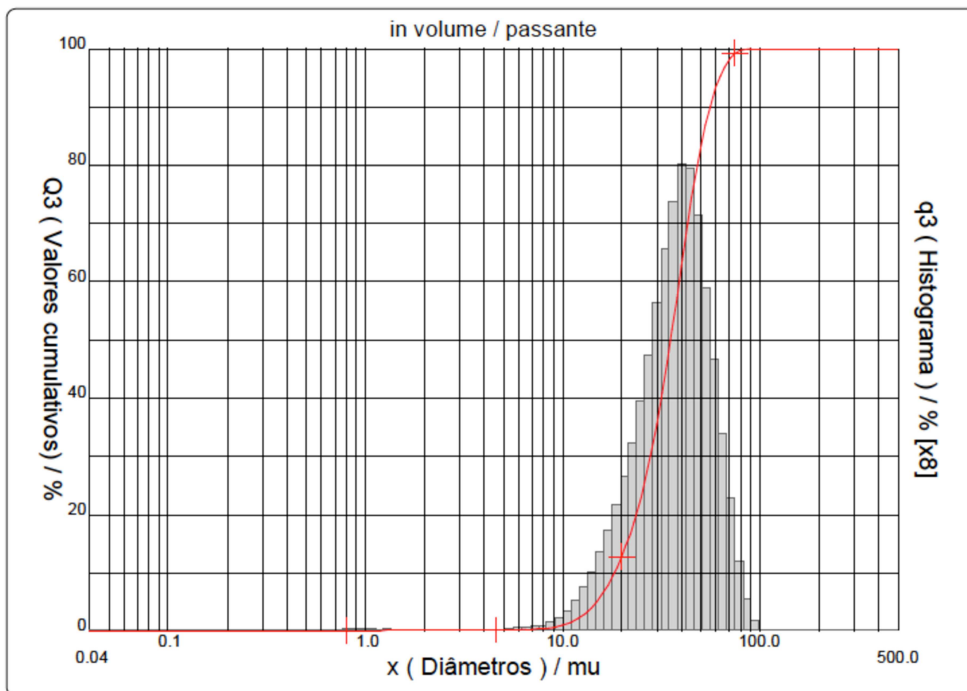
Ref da amostra : HM4120920182	Ultrasom : 80 s (+durante)
Type of product : Hematita especular	Concentração : 121
Client : Vítor	Diâmetro a 10% : 18.35 mu
Comentários : Amostra Sólida	Diâmetro a 50% : 35.32 mu
Líquido : Water (eau)	Diâmetro a 90% : 56.01 mu
Agente dispersante : Nenhum	Diâmetro médio : 36.46 mu
Operador : llda	Fraunhofer
Empresa :	Densidade/Fator -----
Localização :	Superfície específica -----
Data : 18/09/2018 Hora : 14:44:09	Diluição automática : Não / Não
Índice med. : 2844	Medida./Limp. : 60/60/3
	SOP : Incremento

	Valores cumulativos particulares					in volume / passante				
x	1.00	5.00	10.00	15.00	20.00	30.00	38.00	45.00	56.00	75.00
Q3	0.06	0.14	0.97	5.14	12.81	35.45	57.31	74.12	89.99	99.07

x : diâmetro / mu Q3 : valor cumulativo / % q3 : Histograma / %

Porcentagem do usuário

%	100.0
Q3	90.00



- **Hematita granular**



DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

CILAS 1064 Líquido

Faixa : 0.04 mu - 500.00 mu / 100 Classes

Ref da amostra : HM020/201
 Type of product : Minério
 Client : UFMG
 Comentários : Hematita granular
 Líquido : Water (eau)
 Agente dispersante : Nenhum
 Operador : Vitor
 Empresa : UFMG - LabHidro
 Localização : Belo Horizonte - MG
 Data : 17/02/2020 Hora : 17:40:28
 Índice med. : 3091

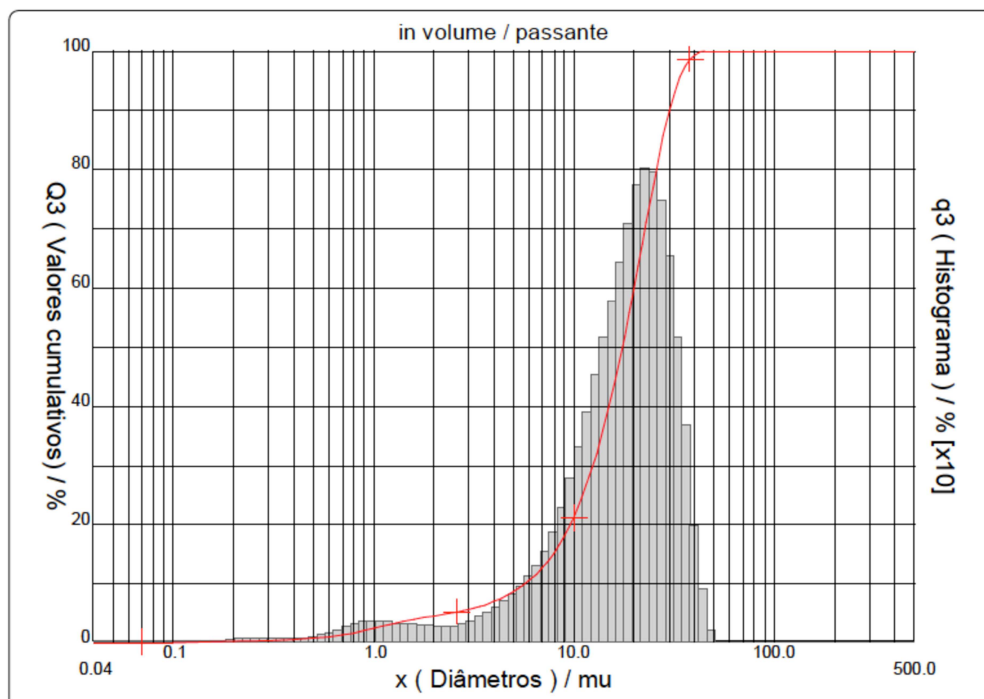
Ultrasom : 80 s (+durante)
 Concentração : 135
 Diâmetro a 10% : 5.72 mu
 Diâmetro a 50% : 17.55 mu
 Diâmetro a 90% : 30.11 mu
 Diâmetro médio : 17.84 mu
 Fraunhofer
 Densidade/Fator : -----
 Superfície específica : -----
 Diluição automática : Não / Não
 Medida./Limp. : 60/60/3
 SOP : Incremento

Valores cumulativos particulares						in volume / passante				
x	1.00	5.00	10.00	15.00	20.00	30.00	38.00	45.00	56.00	75.00
Q3	2.42	8.66	21.12	39.80	59.80	89.81	98.53	100.00	100.00	100.00

x : diâmetro / mu Q3 : valor cumulativo / % q3 : Histograma / %

Porcentagem do usuário

%	100.0
Q3	45.00



Núm. de série : 897

Ref : 1.r142.m0.45A1818/3.30/3091/m26.12.5.10.1Fh.20.5.10.1BhQ-0.0.0.0/300.0.15.g60.2.9.10.1.10.P6500.1.10.N.0/V 5.12/635

- Goethita



DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

CILAS 1064 Líquido

Faixa : 0.04 mu - 500.00 mu / 100 Classes

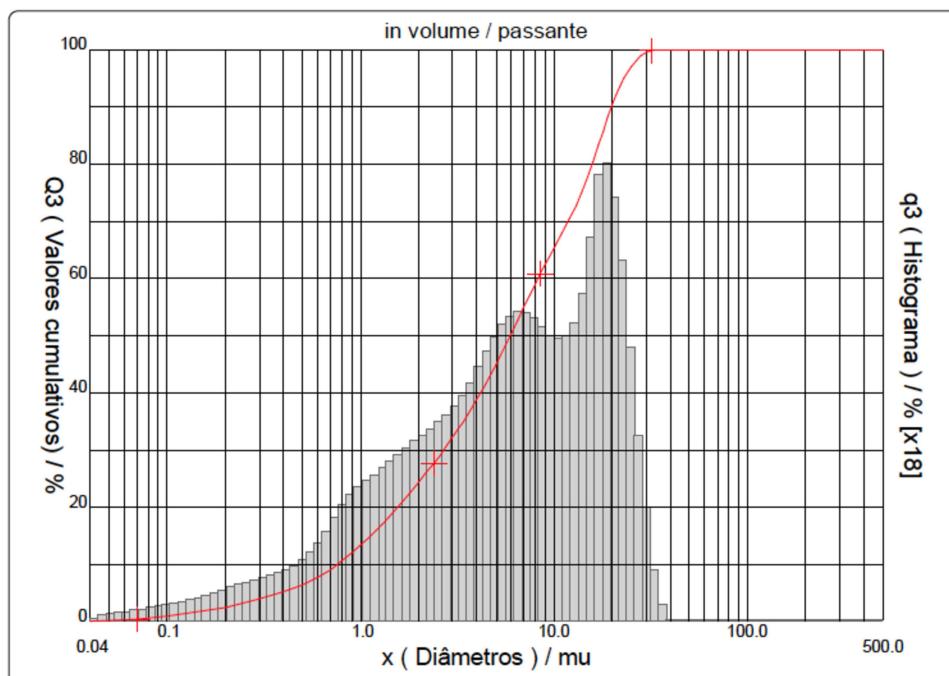
Ref da amostra : HM021/201	Ultrasom : 80 s (+durante)
Type of product : Minério	Concentração : 173
Client : UFMG	Diâmetro a 10% : 0.77 mu
Comentários : Goethita	Diâmetro a 50% : 5.93 mu
Líquido : Water (eau)	Diâmetro a 90% : 19.85 mu
Agente dispersante : Nenhum	Diâmetro médio : 8.44 mu
Operador : Vitor	Fraunhofer
Empresa : UFMG - LabHidro	Densidade/Fator
Localização : Belo Horizonte - MG	Superfície específica
Data : 17/02/2020 Hora : 16:51:01	Diluição automática : Não / Não
Índice med. : 3085	Medida./Limp. : 60/60/3
	SOP : Incremento

Valores cumulativos particulares					in volume / passante					
x	1.00	5.00	10.00	15.00	20.00	30.00	38.00	45.00	56.00	75.00
Q3	13.31	44.93	65.26	77.81	90.32	99.51	100.00	100.00	100.00	100.00

x : diâmetro / mu Q3 : valor cumulativo / % q3 : Histograma / %

Porcentagem do usuário

%	100.0
Q3	36.00



Núm. de série : 897

Ref : 1.r142.m0.45A1818/3.30/3085/m26.12.5.10.1Fh.20.5.10.1BhQ-0.0.0.0/300.0.15.g60.2.9.10.1.10.P6500.1.10.N.0/V 5.12/635

- Magnetita



DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

CILAS 1064 Líquido

Faixa : 0.04 mu - 500.00 mu / 100 Classes

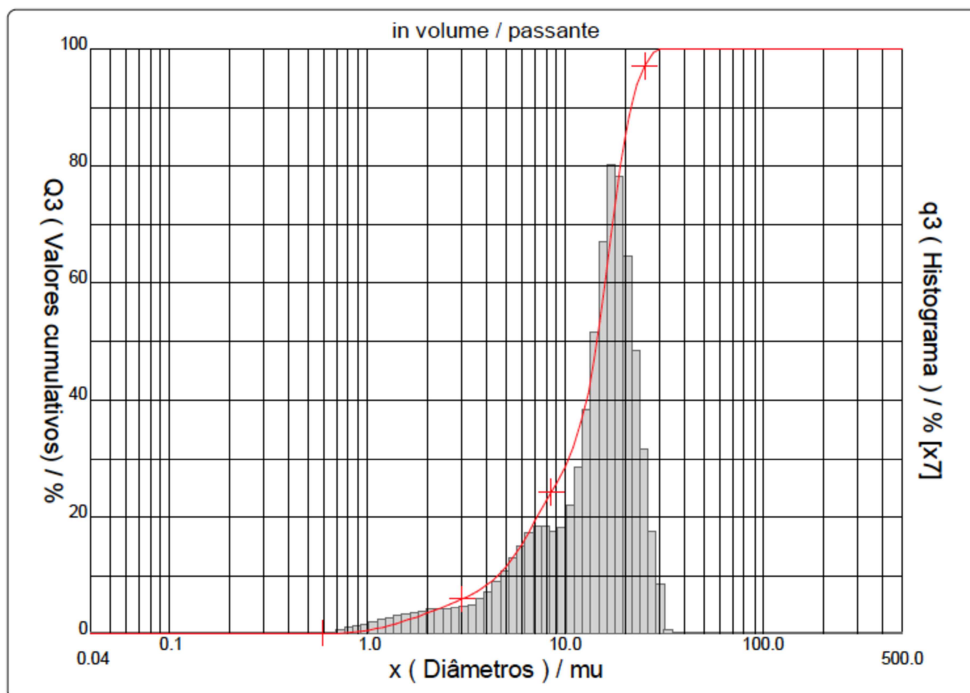
Ref da amostra	: HM022/201	Ultrasom	: 120	s (+durante)
Type of product	: Minério	Concentração	: 145	
Client	: UFMG	Diâmetro a 10%	: 4.55	mu
Comentários	: Magnetita	Diâmetro a 50%	: 14.46	mu
Líquido	: Water (eau)	Diâmetro a 90%	: 21.50	mu
Agente dispersante	: TRITONX100	Diâmetro médio	: 13.70	mu
Operador	: Vítor	Fraunhofer		
Empresa	: UFMG - LabHidro	Densidade/Fator	-----	
Localização	: Belo Horizonte - MG	Superfície específica	-----	
Data : 17/02/2020	Hora : 18:00:17	Diluição automática	: Não / Não	
Índice med.	: 3094	Medida./Limp.	: 60/60/3	
		SOP	: Incremento	

	Valores cumulativos particulares					in volume / passante				
x	1.00	5.00	10.00	15.00	20.00	30.00	38.00	45.00	56.00	75.00
Q3	0.59	11.50	28.56	53.50	84.62	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

x : diâmetro / mu Q3 : valor cumulativo / % q3 : Histograma / %

Porcentagem do usuário

%	100.0
Q3	30.00



Núm. de série : 897

Ref : 1.r142.m0.45A1818/3.30/3094/m26.12.5.10.1Fh.20.5.10.1BhQ-.0.0.0/300.0.15.g60.2.9.10.1.10.P6500.1.10.N.0V 5.12/635

Tabela B.1 – Condições e resultados para área superficial específica (ASE), volume total de poros (VTP) e tamanho médio de poros as amostras de óxido e hidróxido de ferro.

Solicitação	Amostra	240°C					
HM001-2020	Hematita do calcinado	ASE (m ² g ⁻¹)		VTP (cm ³ g ⁻¹)		DFT	BJH
		BET	1,9	< 670,7	P/P ₀ =0,99	< 103,1 Å	105,4 < X < 409,7
		DFT	1,8	6,20E-03		1,99E-03	8,15E-03
Solicitação	Amostra	240°C					
HM002-2020	Hematita especular	ASE (m ² g ⁻¹)		VTP (cm ³ g ⁻¹)		DFT	BJH
		BET	0,5	< 864,9	P/P ₀ =0,99	< 103,1 Å	109,4 < X < 509,5
		DFT	0,5	9,01E-04		4,08E-04	1,18E-03
Solicitação	Amostra	240°C					
HM144-2019	Hematita granular	ASE (m ² g ⁻¹)		VTP (cm ³ g ⁻¹)		DFT	BJH
		BET	1,4	< 697,7	P/P ₀ =0,99	< 103,1 Å	102,5 < X < 420,3
		DFT	1,2	2,77E-03		1,35E-03	3,76E-03
Solicitação	Amostra	80°C					
HM145-19-R	Goethita	ASE (m ² g ⁻¹)		VTP (cm ³ g ⁻¹)		DFT	BJH
		BET	29,2	< 676,7	P/P ₀ =0,99	< 103,1 Å	112,0 < X < 417,8
		DFT	26,8	9,39E-02		3,31E-02	1,41E-01
Solicitação	Amostra	240°C					
HM145-2019	Goethita	ASE (m ² g ⁻¹)		VTP (cm ³ g ⁻¹)		DFT	BJH
		BET	102,3	< 687,8	P/P ₀ =0,99	< 103,1 Å	111,5 < X < 422,9
		DFT	91,8	1,27E-01		6,81E-02	1,42E-01
Solicitação	Amostra	80°C					
HM015-2020	Magnetita	ASE (m ² g ⁻¹)		VTP (cm ³ g ⁻¹)		DFT	BJH
		BET	0,7	< 728,4	P/P ₀ =0,99	< 103,1 Å	108,3 < X < 442,4
		DFT	0,6	2,33E-03		8,38E-04	3,34E-03
Solicitação	Amostra	240°C					
HM143-2019	Magnetita	ASE (m ² g ⁻¹)		VTP (cm ³ g ⁻¹)		DFT	BJH
		BET	1,3	< 649,5	P/P ₀ =0,98	< 103,1 Å	100,5 < X < 393,4
		DFT	1,0	2,94E-03		1,26E-03	3,77E-03

Apêndice C: Parâmetros e resultados do refinamento Rietveld

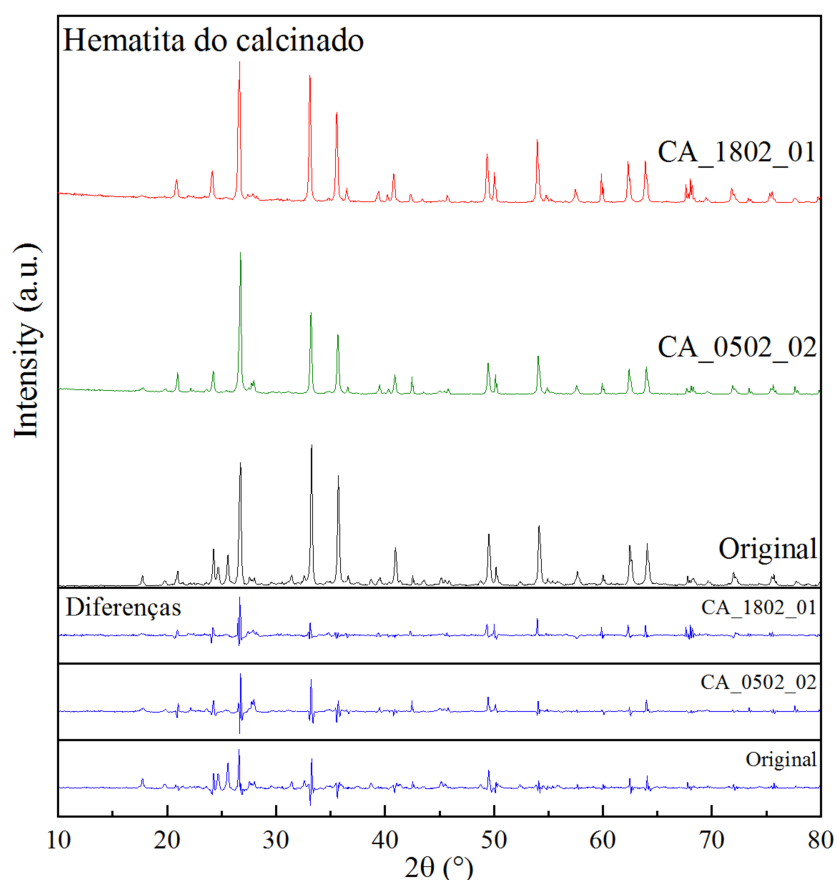


Figura C.1 – Refinamento das amostras da hematita do calcinado: original (preto), CA_0502_02 (verde) e CA_1802_01 (vermelho).

Parâmetros		Original	CA_0502_02	CA_1802_01
χ^2		13,60	17,72	8,60
R_F^2		0,1032	0,1218	0,2968
R_{WP}		0,2638	0,2250	0,1608
R_P		0,1980	0,1660	0,1201
Refinamento Rietveld – Hematita do calcinado original				
Mineral	% wt.	a	b	c
Hematita	45,7	5,0355	5,0355	13,7487
Quartzo	21,9	4,9196	4,9196	5,4159
Anidrita	28,0	6,9820	6,9820	6,2911
Microclina	4,4	7,7397	13,4715	6,8590
Refinamento Rietveld – CA_0502_02				
Mineral	% wt.	a	b	c
Hematita	81,1	5,0346	5,0346	13,7486
Quartzo	18,9	4,9214	4,9214	5,4135
Refinamento Rietveld – CA_1802_01				
Mineral	% wt.	a	b	c
Hematita	72,6	5,0389	5,0389	13,7564
Quartzo	27,4	4,9212	4,9212	5,4142

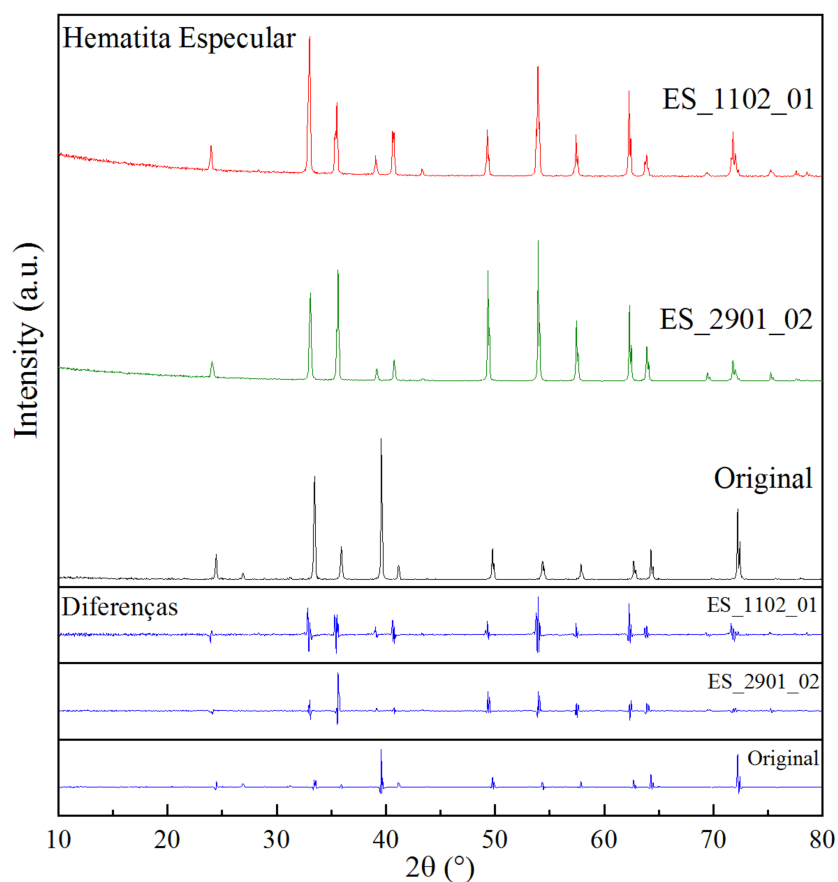


Figura C.2 – Refinamento das amostras da hematita especular: original (preto), ES_2901_02 (verde) e ES_1102_01 (vermelho).

Parâmetros		Original	ES_2901_02	ES_1102_01
χ^2		2,13	7,64	6,51
R_F^2		0,2868	0,2020	0,1329
R_{WP}		0,4001	0,2032	0,1940
R_P		0,3081	0,1392	0,1300
Refinamento Rietveld – Hematita especular original				
Mineral	% wt.	a	b	c
Hematita	96,0	5,0394	5,0394	13,7524
Quartzo	4,0	4,9412	4,9412	5,6177
Refinamento Rietveld – ES_2901_02				
Mineral	% wt.	a	b	c
Hematita	99,7	5,0353	5,0353	13,7568
Quartzo	0,3	4,8773	4,8773	5,5565
Refinamento Rietveld – ES_1102_01				
Mineral	% wt.	a	b	c
Hematita	100	5,0359	5,0359	13,7484

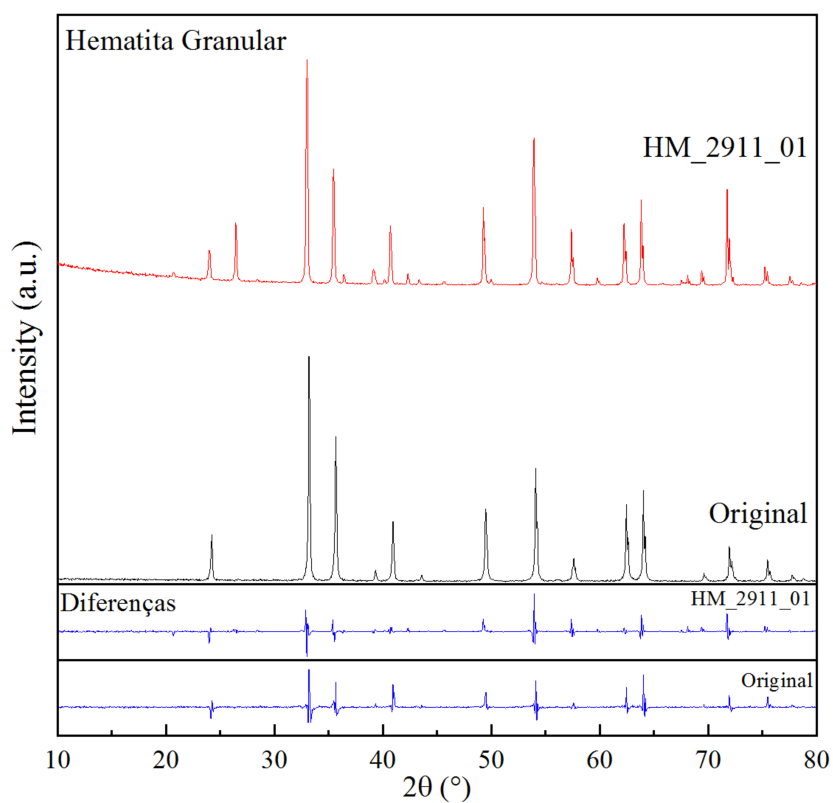


Figura C.3 – Refinamento das amostras de hematita granular: original (preto), HM_2911_01 (vermelho).

Parâmetros		Original	HM_2911_01		
χ^2		3,68	4,95		
R_F^2		0,1328	0,1054		
R_{WP}		0,2215	0,1528		
R_P		0,1685	0,1069		
Refinamento Rietveld – Hematita granular original					
Mineral	% wt.	a	b	c	
Hematita	99,7	5,0335	5,0335	13,7416	
Quartzo	0,3	4,9230	4,9230	5,4090	
Refinamento Rietveld – HM_2911_01					
Mineral	% wt.	a	b	c	
Hematita	86,6	5,0372	5,0372	13,7517	
Quartzo	13,4	4,9153	4,9153	5,4214	

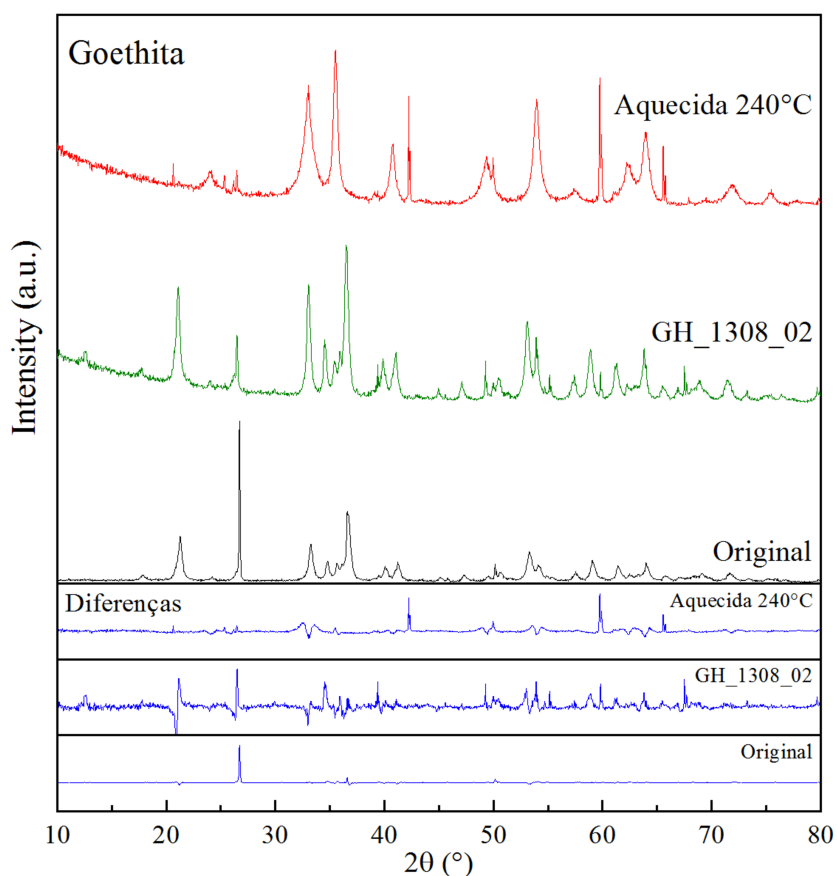


Figura C.4 – Refinamento das amostras de goethita: original (preto), GH_1308_02 (verde) e original aquecida em 240°C (vermelho).

Parâmetros	Original	GH_1308_02	Aquecida 240°C	
χ^2	6,39	6,06	9,38	
R_F^2	0,1495	0,1229	0,5095	
R_{WP}	0,2477	0,1574	0,2027	
R_P	0,1595	0,1132	0,1371	
Refinamento Rietveld – Goethita original				
Mineral	% wt.	a	b	c
Goethita	81,4	4,6097	9,9607	3,0191
Hematita	6,9	5,0354	5,0354	13,7477
Quartzo	11,7	4,9214	4,9214	5,4007
Refinamento Rietveld – GH_1308_02				
Mineral	% wt.	a	b	c
Goethita	91,4	4,6008	9,9606	3,0194
Hematita	4,9	5,0354	5,0354	13,7477
Quartzo	3,7	4,9230	4,9230	5,4090
Refinamento Rietveld – Goethita original aquecida 240°C				
Mineral	% wt.	a	b	c
Hematita	89,1	5,0441	5,0441	13,7822
Quartzo	10,9	4,9727	4,9727	5,3267

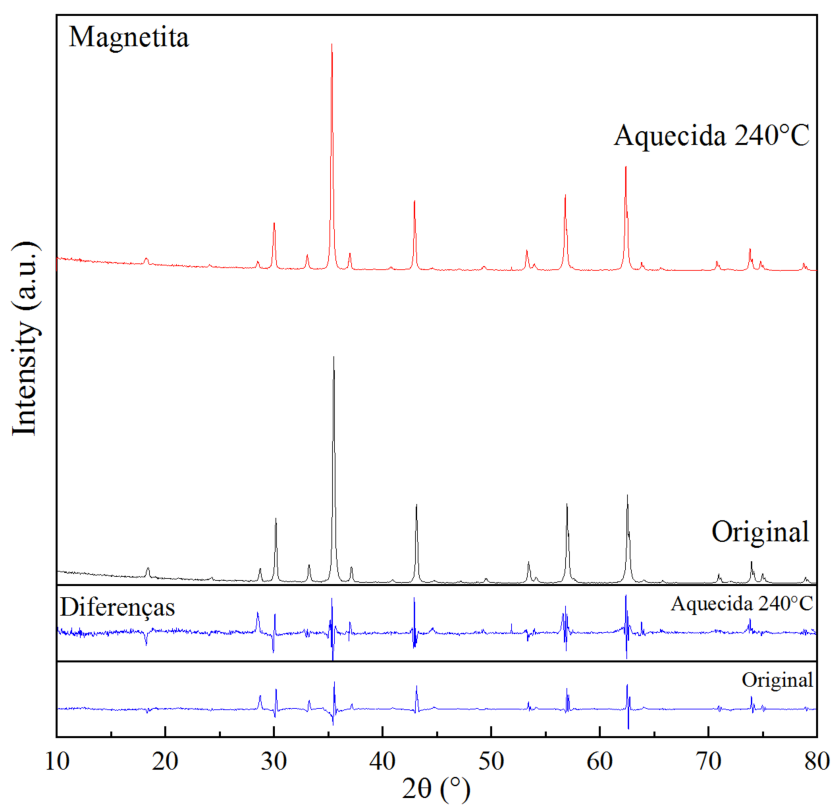


Figura C.5 – Refinamento das amostras de magnetita: original (preto) e original aquecida em 240°C.

Parâmetros		Original	Aquecida 240°C	
χ^2		10,29	4,53	
R_F^2		0,1164	0,0926	
R_{WP}		0,1783	0,1396	
R_P		0,1347	0,0989	
Refinamento Rietveld – Magnetita original				
Mineral	% wt.	a	b	c
Magnetita	91,0	8,3936	8,3936	8,3936
Hematita	9,0	5,0354	5,0354	13,7477
Refinamento Rietveld – Magnetita original aquecida 240°C				
Mineral	% wt.	a	b	c
Magnetita	70,9	8,3943	8,3943	8,3943
Maghemita	24,9	8,3537	8,3537	8,3537
Hematita	4,2	5,0370	5,0370	13,7479

Apêndice D: Tabelas de revisão dos dados termodinâmicos

Tabela D.1 – Dados de ΔH° (kcal mol⁻¹) para as espécies de ferro das fontes primárias e das duas versões (6.1 e 9.0) do software HSC. Valores em verde são os escolhidos para compor o banco de dados das espécies revisadas.

Espécie	HSC 6.1	HSC 9.0	Naumov (1976)	Wagman (1982)	Phillips (1988)	Barin (1995)	Pankratz (1995)	Dean (1999)	Binnewies (2002)	Lemire (2013)
Fe (s)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,000
Fe ²⁺ (aq)	-22,050	-21,295	-22,130	-21,295	-22,163	-	-	-21,295	-	-21,581
Fe ³⁺ (aq)	-11,850	-11,850	-12,130	-11,592	-11,977	-	-	-11,592	-	-11,964
Fe(OH) ₂ (aq)	-	-130,780	-	-	-142,031 ¹	-	-	-	-	-
Fe(OH) ₂ (s)	-137,189	-136,000	-137,000	-135,994	-137,001	-135,994	-	-137,189	-137,189	-
Fe(OH) ₂ ⁺ (aq)	-130,700	-130,700	-	-	-132,297 ¹	-	-	-	-	-
Fe(OH) ₃ (aq)	-	-176,020	-	-	-217,179 ¹	-	-	-	-	-
Fe(OH) ₃ (s)	-198,996	-198,446	-201,800	-196,702	-	-196,701	-	-199,092	-198,996	-
Fe(OH) ₃ ⁻ (aq)	-	-192,734	-	-	-183,756 ¹	-	-	-	-	-
Fe(OH) ₄ ⁻ (aq)	-	-245,774	-	-	-247,678 ¹	-	-	-	-	-
Fe(OH) ₄ ²⁻ (aq)	-	-	-	-	-242,246 ¹	-	-	-	-	-
Fe(SO ₄) ₂ ⁻ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe _{0,947} O (s)	-63,647	-63,647	-63,640	-63,640	-63,436	-63,640	-	-	-63,647	-
Fe _{0,877} S (s)	-25,191	-25,200	-	-	-25,411	-25,200	-	-	-	-
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺ (aq)	-146,310	-146,310	-	-146,296	-148,040	-	-	-	-	-150,042
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (aq)	-	-	-	-675,192	-	-	-	-675,192	-	-
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (s)	-617,878	-617,878	-617,100	-616,994	-617,329	-617,351	-663,165	-617,352	-617,520	-617,615
Fe ₂ O ₃ (s)	-196,702	-197,128	-197,000	-196,989	-197,693	-197,000	-	-196,989	-196,798	-197,488
Fe ₂ O ₃ .H ₂ O (s)	-28,194	-267,200	-	-	-	-267,208	-	-	-	-
Fe ₂ S ₃ (s)	-66,922	-66,922	-66,900	-	-66,922	-	-	-	-	-
Fe ₃ (OH) ₄ ⁵⁺ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₃ O ₄ (s)	-266,611	-266,611	-267,300	-267,304	-267,032	-267,300	-	-267,304	-266,611	-
FeHPO ₄ ⁺ (aq)	-	-324,809	-324,900	-	-	-	-	-	-	-
FeO (s)	-63,879	-63,349	-	-65,010	-65,020	-65,020	-	-65,010	-63,576	-
FeO ₂ ²⁻ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FeOH ⁺ (aq)	-78,080	-78,080	-78,450	-77,605	-59,883	-	-	-77,605	-	-
FeOH ²⁺ (aq)	-70,000	-70,000	-70,000	-	-70,371	-	-	-69,503	-	-71,675
FeOOH (s)	-133,843	-134,202	-133,600	-133,604	-133,683	-	-	-	-133,389	-133,953
FePO ₄ (s)	-309,990	-309,990	-310,100	-310,110	-	-310,110	-	-	-	-
FePO ₄ .2H ₂ O (s)	-451,291	-451,291	-451,260	-451,291	-	-451,291	-	-	-	-
FeSO ₄ (aq)	-	-	-238,890	-238,600	-	-	-	-238,600	-	-236,911
FeSO ₄ (s)	-222,000	-222,000	-221,900	-221,893	-221,989	-222,000	-238,155	-221,893	-222,013	-
FeSO ₄ .4H ₂ O (s)	-508,500	-508,817	-	-508,892	-	-	-524,855	-	-	-508,725
FeSO ₄ .7H ₂ O (s)	-720,500	-720,500	-720,480	-720,500	-720,500	-	-735,795	-	-	-720,008
FeSO ₄ .H ₂ O (s)	-296,800	-296,800	-297,320	-297,249	-	-	-312,755	-	-	-297,323
FeSO ₄ ⁺ (aq)	-222,730	-222,730	-223,250	-222,706	-	-	-	-	-	-

¹Dados calculados com base nos valores disponíveis da referência em questão.

Tabela D.2 - Dados de S° (cal mol⁻¹ K⁻¹) para as espécies de ferro das fontes primárias e das duas versões (6.1 e 9.0) do software HSC. Valores em verde são os escolhidos para compor o banco de dados das espécies revisadas.

Espécie	HSC 6.1	HSC 9.0	Naumov (1976)	Wagman (1982)	Phillips (1988)	Barin (1995)	Pankratz (1995)	Dean (1999)	Binnewies (2002)	Lemire (2013)
Fe (s)	6,520	6,519	6,490	6,520	6,520	6,520	-	6,530	6,525	6,473
Fe ²⁺ (aq)	-25,300	-32,911	-25,000	-32,911	-25,574	-	-	-32,911	-	-24,419
Fe ³⁺ (aq)	-66,300	-66,300	-66,700	-75,502	-66,683	-	-	-75,502	-	-67,496
Fe(OH) ₂ (aq)	-	-36,469	-	-	-30,282	-	-	-	-	-
Fe(OH) ₂ (s)	21,009	21,008	22,100	21,033	22,108	21,032	-	21,009	21,009	-
Fe(OH) ₂ ⁺ (aq)	-4,708	-4,707	-	-	-4,520	-	-	-	-	-
Fe(OH) ₃ (aq)	-	-81,628	-	-	-79,613	-	-	-	-	-
Fe(OH) ₃ (s)	25,096	25,095	23,000	25,502	-	25,502	-	25,000	25,000	-
Fe(OH) ₃ ⁻ (aq)	-	-6,859	-	-	28,012	-	-	-	-	-
Fe(OH) ₄ ⁻ (aq)	-	39,149	-	-	27,318	-	-	-	-	-
Fe(OH) ₄ ²⁻ (aq)	-	-	-	-	9,039	-	-	-	-	-
Fe(SO ₄) ₂ ⁻ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe _{0,947} O (s)	13,767	13,766	13,740	11,501	13,972	13,764	-	-	13,767	-
Fe _{0,877} S (s)	14,529	14,531	14,530	-	14,529	14,530	-	-	-	-
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺ (aq)	-85,100	-85,100	-	-85,086	-67,926	-	-	-	-	-79,188
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (aq)	-	-	-	-136,592	-	-	-	-136,592	-	-
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (s)	73,040	73,040	61,900	-	73,494	73,500	67,550	73,494	73,494	73,040
Fe ₂ O ₃ (s)	20,889	20,889	20,890	20,889	20,908	20,890	-	20,889	20,889	20,889
Fe ₂ O ₃ .H ₂ O (s)	28,400	28,400	-	-	-	28,400	-	-	-	-
Fe ₂ S ₃ (s)	36,398	36,397	36,400	-	36,398	-	-	-	-	-
Fe ₃ (OH) ₄ ⁵⁺ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₃ O ₄ (s)	34,930	34,929	35,000	34,990	34,897	34,930	-	34,720	34,943	-
FeHPO ₄ ⁺ (aq)	-	-37,762	-37,700	-	-	-	-	-	-	-
FeO (s)	13,764	14,294	-	-	14,293	14,520	-	14,520	14,197	-
FeO ₂ ²⁻ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FeOH ⁺ (aq)	-10,000	-10,000	1,100	-6,931	-3,461	-	-	-6,931	-	-
FeOH ²⁺ (aq)	-25,400	-25,399	-24,900	-33,939	-24,976	-	-	-33,939	-	-31,757
FeOOH (s)	14,436	14,268	16,100	-	14,431	-	-	-	14,436	14,269
FePO ₄ (s)	22,400	29,208	24,100	-	-	23,901	-	-	-	-
FePO ₄ .2H ₂ O (s)	40,930	40,929	40,930	40,930	-	40,930	-	-	-	-
FeSO ₄ (aq)	-	-	-8,800	-42,447	-	-	-	-28,107	-	-2,100
FeSO ₄ (s)	28,910	28,909	25,700	25,693	28,910	28,910	28,909	25,693	28,920	-
FeSO ₄ .4H ₂ O (s)	67,500	67,284	-	-	-	-	67,500	-	-	66,026
FeSO ₄ .7H ₂ O (s)	97,801	97,801	97,800	97,801	97,801	-	97,800	-	-	97,782
FeSO ₄ .H ₂ O (s)	37,700	37,700	-	-	-	-	37,700	-	-	34,492
FeSO ₄ ⁺ (aq)	-31,070	-31,070	-22,700	-31,071	-	-	-	-	-	-

Tabela D.3 - Dados de ΔG° (kcal mol⁻¹) para as espécies de ferro das fontes primárias e das duas versões (6.1 e 9.0) do software HSC. Valores em verde são os escolhidos para compor o banco de dados das espécies revisadas.

Espécie	HSC 6.1	HSC 9.0	Naumov (1976)	Wagman (1982)	Phillips (1988)	Barin (1995)	Pankratz (1995)	Dean (1999)	Binnewies (2002)	Lemire (2013)
Fe (s)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,000
Fe ²⁺ (aq)	-21,875	-18,851	-22,050	-18,858	-21,881	-	-	-18,850	-	-21,682
Fe ³⁺ (aq)	-4,107	-4,107	-4,270	-1,123	-4,130	-	-	-1,123	-	-3,878
Fe(OH) ₂ (aq)	-	-94,032	-109,750	-	-107,127	-	-	-	-	-
Fe(OH) ₂ (s)	-117,578	-116,389	-117,840	-116,276	-117,840	-116,390	-	-117,113	-117,579 ¹	-
Fe(OH) ₂ ⁺ (aq)	-108,077	-108,077	-108,420	-104,685	-109,744	-	-	-	-	-110,685
Fe(OH) ₃ (aq)	-	-113,842	-161,900	-157,577	-155,602	-	-	-	-	-
Fe(OH) ₃ (s)	-168,638	-168,088	-170,800	-166,468	-	-166,464	-	-168,499	-168,611 ¹	-
Fe(OH) ₃ ⁻ (aq)	-	-148,193	-148,480	-146,965	-149,611	-	-	-	-	-
Fe(OH) ₄ ⁻ (aq)	-	-202,985	-201,700	-	-201,360	-	-	-	-	-
Fe(OH) ₄ ²⁻ (aq)	-	-	-185,520	-183,963	-185,822	-	-	-	-	-
Fe(SO ₄) ₂ ⁻ (aq)	-	-	-	-364,365	-	-	-	-	-	-368,007
Fe _{0,947} O (s)	-58,602	-58,601	-58,590	-58,585	-58,456	-58,594	-	-	-58,602 ¹	-
Fe _{0,877} S (s)	-25,533	-25,542	-	-	-25,540	-25,543	-	-	-	-
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺ (aq)	-111,743	-111,743	-	-111,680	-117,586	-	-	-	-	-117,265
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (aq)	-	-	-	-536,043	-	-	-	-536,090	-	-
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (s)	-541,198	-541,198	-537,000	-	-536,831	-540,812	-567,376	-540,799	-540,987 ¹	-540,965 ¹
Fe ₂ O ₃ (s)	-177,114	-177,540	-177,440	-177,390	-178,124	-177,413	-	-177,390	-177,212 ¹	-177,928 ¹
Fe ₂ O ₃ .H ₂ O (s)	5,776	-233,230	-	-	-	-233,238	-	-	-	-
Fe ₂ S ₃ (s)	-67,030	-67,030	-67,100	-	-67,101	-	-	-	-	-
Fe ₃ (OH) ₄ ⁵⁺ (aq)	-	-	-	-	-230,495	-	-	-	-	-
Fe ₃ O ₄ (s)	-241,956	-241,956	-242,700	-242,687	-242,385	-242,645	-	-242,687	-241,962 ¹	-
FeHPO ₄ ⁺ (aq)	-	-279,440	-279,570	-	-	-	-	-	-	-
FeO (s)	-58,729	-58,358	-	-	-60,028	-60,096	-	-60,086	-58,555 ¹	-
FeO ₂ ²⁻ (aq)	-	-	-	-70,578	-	-	-	-	-	-
FeOH ⁺ (aq)	-65,845	-65,845	-69,540	-66,300	-65,856	-	-	-66,300	-	-65,946
FeOH ²⁺ (aq)	-57,830	-57,830	-58,000	-54,830	-57,818	-	-	-54,828	-	-57,623
FeOOH (s)	-116,928	-117,237	-117,200	-	-116,766	-	-	-	-116,476 ¹	-117,002 ¹
FePO ₄ (s)	-282,559	-284,589	-283,200	-	-	-283,128	-	-	-	-
FePO ₄ .2H ₂ O (s)	-396,141	-396,141	-396,160	-396,152	-	-396,143	-	-	-	-
FeSO ₄ (aq)	-	-	-202,830	-196,805	-	-	-	-196,798	-	-202,833
FeSO ₄ (s)	-197,153	-197,153	-196,100	-196,176	-197,175	-197,154	-207,483	-196,176	-197,172 ¹	-
FeSO ₄ .4H ₂ O (s)	-428,672	-428,925	-	-	-	-	-439,250	-	-	-428,472
FeSO ₄ .7H ₂ O (s)	-599,842	-599,842	-599,950	-599,874	-599,874	-	-609,394	-	-	-599,358
FeSO ₄ .H ₂ O (s)	-257,952	-257,952	-	-	-	-	-268,094	-	-	-257,533
FeSO ₄ ⁺ (aq)	-184,656	-184,656	-187,710	-184,680	-	-	-	-	-	-187,497

¹Dados calculados com base nos valores disponíveis da referência em questão.

Tabela D.4 - Dados de ΔH° (kcal mol⁻¹) para as espécies de tório das fontes primárias e das duas versões (6.1 e 9.0) do software HSC. Valores em verde são os escolhidos para compor o banco de dados das espécies revisadas.

Espécie	HSC 6.1	HSC 9.0	Naumov (1976)	Wagman (1982)	Phillips (1988)	Barin (1995)	Dean (1999)	Binnewies (2002)	Rand (2008)	Kim & Osseo (2012)
Th (s)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
Th ⁴⁺ (aq)	-183,820	-183,724	-181,700	-183,796	-183,796	-	-183,796	-	-183,724	-
Th(H ₂ PO ₄) ₂ ²⁺ (aq)	-	-	-	-	-800,837	-	-	-	-	-
Th(H ₃ PO ₄)(H ₂ PO ₄) ³⁺ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th(HPO ₄) ₂ (aq)	-762,309	-762,309	-	-	-762,310	-	-	-	-	-
Th(HPO ₄) ₂ .4H ₂ O (s)	-1069,980	-1069,980	-	-	-1069,982	-	-	-	-	-
Th(HPO ₄) ₃ ²⁻ (aq)	-1119,360	-1119,360	-	-	-1119,361	-	-	-	-	-
Th(OH) ₂ ²⁺ (aq)	-306,540	-306,540	-304,400	-306,501	-306,501	-	-306,501	-	-299,871	-
Th(OH) ₃ ⁺ (aq)	-368,403	-368,402	-	-	-368,404	-	-	-	-	-
Th(OH) ₄ (aq)	-438,408	-438,408	-	-	-438,409	-	-	-	-	-
Th(OH) ₄ (s)	-423,590	-423,590	-432,600	-	-423,590	-	-	-	-	-
Th(OH) ₅ ⁻ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th(OH) ₆ ²⁻ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th(SO ₄) ₂ (aq)	-610,994	-610,994	-	-	-610,995	-	-	-	-608,748	-
Th(SO ₄) ₂ (s)	-607,696	-607,696	-	-607,697	-606,095	-607,697	-607,697	-607,697	-	-
Th(SO ₄) ₂ .9H ₂ O (s)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th(SO ₄) ₃ ²⁻ (aq)	-	-	-	-	-824,117	-	-	-	-	-
Th(SO ₄) ₄ ⁴⁻ (aq)	-	-	-	-	-1040,035	-	-	-	-	-
Th ₂ (OH) ₂ ⁶⁺ (aq)	-489,412	-489,412	-	-	-489,389	-	-	-	-490,144	-
Th ₂ (OH) ₃ ⁵⁺ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th ₄ (OH) ₁₂ ⁴⁺ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th ₄ (OH) ₈ ⁸⁺ (aq)	-1224,000	-1224,000	-	-	-1223,998	-	-	-	-1223,338	-
Th ₆ (OH) ₁₄ ¹⁰⁺ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th ₆ (OH) ₁₅ ⁹⁺ (aq)	-2019,000	-2019,000	-	-	-2019,003	-	-	-	-2014,068	-
ThH ₂ (s)	-34,297	-34,297	-	-33,389	-34,680	-33,390	-33,413	-	-34,656	-
ThH ₂ PO ₄ ³⁺ (aq)	-477,510	-477,510	-	-	-477,510	-	-	-	-	-
ThH ₃ PO ₄ ⁴⁺ (aq)	-476,721	-476,721	-	-	-476,721	-	-	-	-	-
ThHPO ₄ ²⁺ (aq)	-450,311	-450,311	-	-	-450,311	-	-	-	-	-
ThO ₂ (s)	-293,117	-293,117	-293,200	-293,117	-293,117	-293,120	-293,117	-293,117	-293,117	-
ThOH ²⁺ (aq)	-	-	-244,100	-	-	-	-	-	-	-
ThOH ³⁺ (aq)	-246,200	-246,200	-	-246,200	-246,200	-	-246,200	-	-241,475	-
ThSO ₄ ²⁺ (aq)	-396,391	-396,391	-	-396,391	-396,391	-	-	-	-396,062	-

Tabela D.5 - Dados de S° (cal mol⁻¹ K⁻¹) para as espécies de tório das fontes primárias e das duas versões (6.1 e 9.0) do software HSC. Valores em verde são os escolhidos para compor o banco de dados das espécies revisadas.

Espécie	HSC 6.1	HSC 9.0	Naumov (1976)	Wagman (1982)	Phillips (1988)	Barin (1995)	Dean (1999)	Binnewies (2002)	Rand (2008)	Kim & Osseo (2012)
Th (s)	12,380	12,380	12,760	12,761	12,581	12,760	12,381	12,763	12,581	-
Th ⁴⁺ (aq)	-101,020	-101,123	-78,800	-101,004	-101,100	-	-101,004	-	-101,123	-
Th(H ₂ PO ₄) ₂ ²⁺ (aq)	-	-	-	-	1,926	-	-	-	-	-
Th(H ₃ PO ₄)(H ₂ PO ₄) ³⁺ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th(HPO ₄) ₂ (aq)	-23,901	-23,901	-	-	-23,901	-	-	-	-	-
Th(HPO ₄) ₂ .4H ₂ O (s)	88,910	88,910	-	-	88,910	-	-	-	-	-
Th(HPO ₄) ₃ ²⁻ (aq)	20,179	20,179	-	-	20,179	-	-	-	-	-
Th(OH) ₂ ²⁺ (aq)	-52,110	-52,109	-35,800	-52,103	-52,103	-	-52,103	-	-27,356	-
Th(OH) ₃ ⁺ (aq)	-36,090	-36,090	-	-	-36,090	-	-	-	-	-
Th(OH) ₄ (aq)	-23,901	-23,901	-	-	-23,901	-	-	-	-	-
Th(OH) ₄ (s)	34,297	34,297	34,300	-	34,297	-	-	-	-	-
Th(OH) ₅ ⁻ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th(OH) ₆ ²⁻ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th(SO ₄) ₂ (aq)	-21,989	-21,989	-	-	-21,989	-	-	-	-15,571	-
Th(SO ₄) ₂ (s)	38,002	38,002	-	38,002	40,010	38,002	38,002	35,492	-	-
Th(SO ₄) ₂ .9H ₂ O (s)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th(SO ₄) ₃ ²⁻ (aq)	-	-	-	-	-1,104	-	-	-	-	-
Th(SO ₄) ₄ ⁴⁻ (aq)	-	-	-	-	-1,138	-	-	-	-	-
Th ₂ (OH) ₂ ⁶⁺ (aq)	-140,177	-140,176	-	-	-146,989	-	-	-	-149,072	-
Th ₂ (OH) ₃ ⁵⁺ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th ₄ (OH) ₁₂ ⁴⁺ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th ₄ (OH) ₈ ⁸⁺ (aq)	-173,040	-173,039	-	-	-173,040	-	-	-	-169,295	-
Th ₆ (OH) ₁₄ ¹⁰⁺ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th ₆ (OH) ₁₅ ⁹⁺ (aq)	-159,895	-159,895	-	-	-159,895	-	-	-	-145,340 ¹	-
ThH ₂ (s)	14,197	14,196	-	12,120	12,125	12,120	12,120	-	12,125	-
ThH ₂ PO ₄ ³⁺ (aq)	0,232	0,231	-	-	0,232	-	-	-	-	-
ThH ₃ PO ₄ ⁴⁺ (aq)	0,626	0,625	-	-	0,626	-	-	-	-	-
ThHPO ₄ ²⁺ (aq)	-59,990	-59,990	-	-	-59,991	-	-	-	-	-
ThO ₂ (s)	15,590	15,590	15,590	15,590	15,590	15,590	15,590	15,583	15,590	-
ThOH ²⁺ (aq)	-	-	-46,600	-	-	-	-	-	-	-
ThOH ³⁺ (aq)	-81,979	-81,978	-	-81,979	-81,979	-	-81,979	-	-60,412	-
ThSO ₄ ²⁺ (aq)	-54,971	-54,971	-	-54,971	-54,971	-	-	-	-51,699	-

¹Dados calculados com base nos valores disponíveis da referência em questão.

Tabela D.6 - Dados de ΔG° (kcal mol⁻¹) para as espécies de tório das fontes primárias e das duas versões (6.1 e 9.0) do software HSC. Valores em verde são os escolhidos para compor o banco de dados das espécies revisadas.

Espécie	HSC 6.1	HSC 9.0	Naumov (1976)	Wagman (1982)	Phillips (1988)	Barin (1995)	Dean (1999)	Binnewies (2002)	Rand (2008)	Kim & Osseo (2012)
Th (s)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Th ⁴⁺ (aq)	-168,634	-168,507	-173,000	-168,523	-168,404	-	-168,523	-	-168,447 ¹	-167,800
Th(H ₂ PO ₄) ₂ ²⁺ (aq)	-	-	-	-720,962	-724,116	-	-	-	-726,317	-
Th(H ₃ PO ₄)(H ₂ PO ₄) ³⁺ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-	-725,253	-722,489
Th(HPO ₄) ₂ (aq)	-677,847	-677,847	-	-	-720,197	-	-	-	-	-
Th(HPO ₄) ₂ .4H ₂ O (s)	-952,667	-952,667	-	-	-952,511	-	-	-	-	-952,667
Th(HPO ₄) ₃ ²⁻ (aq)	-1001,906	-1001,906	-	-	-1001,961	-	-	-	-	-
Th(OH) ₂ ²⁺ (aq)	-272,693	-272,693	-275,300	-272,682	-272,682	-	-272,682	-	-273,345	-272,693
Th(OH) ₃ ⁺ (aq)	-322,711	-322,711	-323,500	-	-322,491	-	-	-	-	-
Th(OH) ₄ (aq)	-379,729	-379,729	-	-	-373,495	-	-	-	-371,421	-
Th(OH) ₄ (s)	-382,263	-382,263	-382,200	-	-382,194	-	-	-	-	-382,263
Th(OH) ₅ ⁻ (aq)	-	-	-411,900	-	-	-	-	-	-	-
Th(OH) ₆ ²⁻ (aq)	-	-	-449,500	-	-	-	-	-	-	-
Th(SO ₄) ₂ (aq)	-537,701	-537,701	-	-	-537,596	-	-	-	-537,310	-537,701
Th(SO ₄) ₂ (s)	-552,289	-552,289	-	-552,176	-551,220	-552,179	-552,199	-551,437 ¹	-	-
Th(SO ₄) ₂ .9H ₂ O (s)	-	-	-	-	-	-	-	-	-1049,540	-1045,540
Th(SO ₄) ₃ ²⁻ (aq)	-	-	-	-716,636	-716,636	-	-	-	-716,575	-713,840
Th(SO ₄) ₄ ⁴⁻ (aq)	-	-	-	-891,827	-891,827	-	-	-	-	-
Th ₂ (OH) ₂ ⁶⁺ (aq)	-444,241	-444,241	-	-445,005	-441,803	-	-	-	-442,201	-441,241
Th ₂ (OH) ₃ ⁵⁺ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-	-497,651	-495,755
Th ₄ (OH) ₁₂ ⁴⁺ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-	-1317,635	-1312,614
Th ₄ (OH) ₈ ⁸⁺ (aq)	-1099,168	-1099,168	-	-	-1098,304	-	-	-	-1099,382	-1099,168
Th ₆ (OH) ₁₄ ¹⁰⁺ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-	-1753,970	-1747,287
Th ₆ (OH) ₁₅ ⁹⁺ (aq)	-1811,602	-1811,602	-	-	-1810,590	-	-	-	-1810,648	-1811,602
ThH ₂ (s)	-25,527	-25,527	-	-23,901	-25,239	-23,887	-23,901	-	-25,207 ¹	-
ThH ₂ PO ₄ ³⁺ (aq)	-446,378	-446,378	-	-444,981	-446,392	-	-	-	-447,860	-446,150
ThH ₃ PO ₄ ⁴⁺ (aq)	-445,706	-445,706	-	-	-445,722	-	-	-	-445,731	-444,030
ThHPO ₄ ²⁺ (aq)	-401,224	-401,224	-	-	-443,500	-	-	-	-	-
ThO ₂ (s)	-279,455	-279,455	-279,400	-279,343	-279,343	-279,345	-279,446	-279,342 ¹	-279,395 ¹	-278,330
ThOH ²⁺ (aq)	-	-	-224,400	-	-	-	-	-	-	-
ThOH ³⁺ (aq)	-220,069	-220,070	-	-220,005	-220,005	-	-220,005	-	-221,715	-220,069
ThSO ₄ ²⁺ (aq)	-354,099	-354,099	-	-353,896	-353,896	-	-	-	-354,686	-354,099

Tabela D.7 - Dados de ΔH° (kcal mol⁻¹) para as espécies de lantânio das fontes primárias e das duas versões (6.1 e 9.0) do software HSC. Valores em verde são os escolhidos para compor o banco de dados das espécies revisadas.

Espécie	HSC 6.1	HSC 9.0	Naumov (1976)	Wagman (1982)	Phillips (1988)	Barin (1995)	Pankratz (1995)	Haas (1995)	Dean (1999)	Binnewies (2002)	Popa (2006)	Kim & Osseo (2012)
La (s)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-	-
La ³⁺ (aq)	-169,600	-168,977	-169,000	-169,001	-169,001	-	-	-	-169,001	-	-	-
La(OH) ₃ (s)	-337,500	-337,500	-337,000	-336,998	-336,998	-	-	-	-	-338,313	-	-
La(SO ₄) ₂ ⁻ (aq)	-599,280	-599,280	-	-599,212	-589,054	-	-	-	-	-	-	-
La ₂ (SO ₄) ₃ (s)	-941,993	-939,771	-	-941,994	-941,994	-	-	-	-941,994	-941,994	-	-
La ₂ O ₃ (s)	-429,135	-428,203	-428,600	-428,705	-428,705	-428,706	-	-	-428,705	-428,705	-	-
LaH ₂ (s)	-48,100	-48,100	-	-48,303	-	-48,303	-	-	-	-48,112	-	-
LaH ₂ PO ₄ ²⁺ (aq)	-482,800	-482,800	-	-	-	-	-	-482,800	-	-	-	-
LaO ⁺ (aq)	-208,900	-208,900	-	-	-	-	-	-208,900	-	-	-	-
LaO ₂ ⁻ (aq)	-230,200	-230,200	-	-	-	-	-	-230,200	-	-	-	-
LaO ₂ H (aq)	-249,500	-249,500	-	-	-	-	-	-249,500	-	-	-	-
LaOH ²⁺ (aq)	-218,200	-218,200	-	-	-	-	-	-218,200	-	-	-	-
LaPO ₄ (s)	-455,000	-470,746	-	-	-	-	-455,000 ^b	-	-	-457,099 ^b	-470,770 ^a	-
LaSO ₄ ⁺ (aq)	-382,600	-382,600	-382,820	-383,103	-373,447	-	-	-382,600	-	-	-	-

^aReferente a fase cristalina do LaPO₄. ^bReferente a fase amorfa do LaPO₄.

Tabela D.8 - Dados de S° (cal mol⁻¹ K⁻¹) para as espécies de lantânio das fontes primárias e das duas versões (6.1 e 9.0) do software HSC. Valores em verde são os escolhidos para compor o banco de dados das espécies revisadas.

Espécie	HSC 6.1	HSC 9.0	Naumov (1976)	Wagman (1982)	Phillips (1988)	Barin (1995)	Pankratz (1995)	Haas (1995)	Dean (1999)	Binnewies (2002)	Popa (2006)	Kim & Osseo (2012)
La (s)	13,600	13,600	13,520	13,599	13,599	13,600	-	-	13,599	13,599	-	-
La ³⁺ (aq)	-52,000	-49,952	-50,000	-52,008	-50,000	-	-	-	-52,008	-	-	-
La(OH) ₃ (s)	28,160	28,159	34,600	-	28,155	-	-	-	-	34,011	-	-
La(SO ₄) ₂ ⁻ (aq)	-3,110	-3,110	-	-3,107	13,180 ¹	-	-	-	-	-	-	-
La ₂ (SO ₄) ₃ (s)	67,000	76,242	-	-	-	-	-	-	66,922	68,666	-	-
La ₂ O ₃ (s)	30,435	30,434	30,430	30,430	30,430	30,430	-	-	30,430	30,425	-	-
LaH ₂ (s)	12,350	12,350	-	-	-	12,350	-	-	-	12,357	-	-
LaH ₂ PO ₄ ²⁺ (aq)	-30,200	-30,199	-	-	-	-	-	-30,200	-	-	-	-
LaO ⁺ (aq)	9,200	9,200	-	-	-	-	-	9,200	-	-	-	-
LaO ₂ ⁻ (aq)	33,800	33,799	-	-	-	-	-	33,800	-	-	-	-
LaO ₂ H (aq)	44,000	44,000	-	-	-	-	-	44,000	-	-	-	-
LaOH ²⁺ (aq)	-6,600	-6,600	-	-	-	-	-	-6,600	-	-	-	-
LaPO ₄ (s)	23,500	25,869	-	-	-	-	23,500 ^b	-	-	28,991 ^b	25,879 ^a	-
LaSO ₄ ⁺ (aq)	-16,000	-16,000	-18,100	-20,077	13,180	-	-	-16,000	-	-	-	-

¹Dados calculados com base nos valores disponíveis da referência em questão. ^aReferente à fase cristalina do LaPO₄. ^bReferente à fase amorfa do LaPO₄.

Tabela D.9 - Dados de ΔG° (kcal mol⁻¹) para as espécies de lantânio das fontes primárias e das duas versões (6.1 e 9.0) do software HSC. Valores em verde são os escolhidos para compor o banco de dados das espécies revisadas.

Espécie	HSC 6.1	HSC 9.0	Naumov (1976)	Wagman (1982)	Phillips (1988)	Barin (1995)	Pankratz (1995)	Haas (1995)	Dean (1999)	Binnewies (2002)	Popa (2006)	Kim & Osseo (2012)
La (s)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-	0,000
La ³⁺ (aq)	-164,010	-163,997	-164,000	-163,408	-164,006	-	-	-	-163,408	-	-	-164,010
La(OH) ₃ (s)	-305,945	-305,945	-307,400	-	-305,450	-	-	-	-	-308,505 ¹	-	-305,745
La(SO ₄) ₂ ⁻ (aq)	-526,596	-526,596	-	-526,674	-521,265	-	-	-	-	-	-	-526,596
La ₂ (SO ₄) ₃ (s)	-859,291	-859,824	-	-	-	-	-	-	-859,283 ¹	-859,803 ¹	-	-859,291
La ₂ O ₃ (s)	-408,171	-407,239	-407,600	-407,696	-407,696	-407,740	-	-	-407,696	-407,744 ¹	-	-407,700
LaH ₂ (s)	-38,415	-38,415	-	-	-	-38,618	-	-	-	-38,428 ¹	-	-
LaH ₂ PO ₄ ²⁺ (aq)	-437,575	-437,575	-	-	-	-	-	-437,600	-	-	-	-437,575
LaO ⁺ (aq)	-204,935	-204,935	-	-	-	-	-	-195,900	-	-	-	-
LaO ₂ ⁻ (aq)	-216,948	-216,948	-	-	-	-	-	-221,700	-	-	-	-
LaO ₂ H (aq)	-239,289	-239,289	-	-	-	-	-	-239,300	-	-	-	-
LaOH ²⁺ (aq)	-209,524	-209,524	-	-	-208,487	-	-	-208,900	-	-	-	-
LaPO ₄ (s)	-425,785	-442,238	-439,100 ^a	-	-	-	-425,802	-	-	-429,529 ^{1b}	-442,280 ^a	-441,887
LaPO ₄ (amorfo)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-425,785
LaSO ₄ ⁺ (aq)	-346,908	-346,908	-346,560	-346,200	-343,045	-	-	-346,900	-	-	-	-346,908

¹Dados calculados com base nos valores disponíveis da referência em questão. ^aReferente à fase cristalina do LaPO₄. ^bReferente à fase amorfa do LaPO₄.

Apêndice E: Certificados de análise química dos materiais de referência



Instituto de Pesquisas Tecnológicas

CERTIFICADO DE ANÁLISES

MINÉRIO DE FERRO
(ITABIRA)

Amostra Padrão IPT 21A

Os resultados referem-se ao material seco a 110°C.
Este material foi moído e passado em peneira ABNT n° 270 (abertura de 0,053 mm).

COMPONENTE	VALORES CERTIFICADOS*										VALORES ESTIMADOS**					
	Fe total	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P	MnO	CaO	MgO	Cr	Zn	Cu	S	Na ₂ O	K ₂ O	V	
MÉDIA %	68,48	0,96	0,75	0,038	0,015	0,017	0,013	0,022	0,012	0,0011	0,0009	0,003	0,003	0,003	0,004	
DESVIO PADRÃO NA MÉDIA	0,03	0,02	0,01	0,004	0,002	0,002	0,003	0,002	0,001	0,0002	0,0002	0,002	0,001	0,001	0,001	
LIMITES DO INTERVALO DE CONFIANÇA	SUPERIOR	68,51	0,97	0,76	0,040	0,016	0,018	0,015	0,023	0,013	0,0013	0,0011	0,005	0,004	0,004	0,005
	INFERIOR	68,45	0,95	0,74	0,036	0,014	0,016	0,011	0,021	0,011	0,0009	0,0007	0,001	0,002	0,002	0,003

*/** Para utilizar estes valores, deve-se fazer pelo menos duas determinações e verificar se a média está localizada dentro dos limites fornecidos.

* Os limites dos VALORES CERTIFICADOS correspondem ao nível de 95% de confiança.

INFORMAÇÃO ADICIONAL: Pb 0,002%, Ni 0,001%

COMPONENTE %	Fe total	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P	S	MnO	CaO	MgO	Cr	Cu	Zn	Na ₂ O	K ₂ O	V
MÉTODO ANALÍTICO	VOLUMETRIA (cloreto de estanho II - dicromato de potássio)	GRAVIMETRIA (insolubilização em HCl e desidratação a 110°C)	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO (plasma acoplado indutivamente)	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO (plasma acoplado indutivamente)	FOTOMETRIA (azul de metilbênzol)	COMBUSTÃO DIRETA	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO (plasma acoplado indutivamente)	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO (plasma acoplado indutivamente)	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO (plasma acoplado indutivamente)	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO (plasma acoplado indutivamente)	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO (plasma acoplado indutivamente)	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO (plasma acoplado indutivamente)	ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO (plasma acoplado indutivamente)
	PARTICIPANTE														
1	68,46	0,96 0,99 ^a	0,75	0,033 0,042 ^a 0,043 ^e	0,013 0,012 ^b	0,001	0,016 0,018 ^a 0,015 ⁱ	0,013 0,011 ^c	0,022 0,020 ^c	0,011 0,011 ^c	0,0011 0,0010 ^e	0,0010 ^e	0,001	0,003	0,004
2	68,44	0,98 ^a 0,96 ^b 0,96 ^c	0,75 0,77 ^a 0,73 ^f	0,034 0,037 ^a 0,033 ^b	0,016 0,019 ^a	0,001	0,017 0,019 ^a 0,019 ^f	0,012	0,021 0,022 ^a	0,011	0,0008	0,0012 ^c	0,005	0,004	0,003
3	68,43	1,00 ^a	0,76	0,039	0,015 ^a	0,004 ^a	0,015	0,018	0,023	0,014 ^c	0,0010 ^e	—	0,003	0,003	0,005 ^e
4	—	0,95 ^b 0,98 ^c	0,75	0,038 0,036 ^b	0,013	—	0,019	0,010	0,024	0,011	0,0006	0,0008	0,001 ^b	0,004 ^b	0,004
5	68,49	0,95 0,97 ^d	0,73 ^c	0,033	0,012	—	0,014 ^c	0,011	0,021	0,011	0,0012	0,0014	0,003 ^b	0,004 ^b	0,004
6	68,52	0,94 0,92 ^c	0,75 ^c	0,041	0,015	0,004	0,016 ^c	0,019 ^c	0,022 ^c	0,012	0,0007	0,0010	0,002	0,003	0,003
7	68,50	0,94 0,96 ^b	0,75	-0,038	0,018 ^b	—	0,018	0,010	0,023	—	—	—	—	—	—
8	68,49	0,98 ^c	0,75 ^c	0,043 ^c	0,017	0,003 ⁱ	0,020 ^c	0,016 ^c	0,026 ^c	—	—	—	0,003	0,003	—

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. - IPT

Divisão de Química - Agrupamento de Análises Químicas e de Materiais de Referência
Cidade Universitária Armando de Salles Oliveira - Butantã - CEP 05508-901
São Paulo-SP - Caixa Postal 7141-CEP 01064-970 - Endereço Telegráfico TECNINST
Telex (11) 80934 INPT BR e (11) 83144 INPT BR - Telefax (011) 869-3353
Telefone (011) 288-2211-R, 544

MÉTODOS ALTERNATIVOS

- | | |
|---|---|
| a Espectrometria de raios X fluorescentes | f Volumetria (complexometria com EDTA) |
| b Espectrometria de emissão (plasma acoplado indutivamente) | g Fotometria (ácido cromotrópico) |
| c Gravimetria (desidratação com ácido perclórico) | h Fotometria (di-antipirimetano) |
| d Fotometria (azul de molibdênio) | i Combustão/Volumetria (água oxigenada/perclorato de bário) |
| e Espectrofotometria de absorção atômica | j Volumetria (persulfato/arsenito) |
| | ℓ Fotometria (periodato de potássio) |

PARTICIPANTES

- 1 Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. - IPT - São Paulo, SP - Vagner Tadeu Vallerde, José de Alcântara, Maria Salete de Lima Franco Soares, Adelson Lopes da Silva, Maria Isabel Lima Craveiro.
- 2 Companhia Vale do Rio Doce - Belo Horizonte, MG - Tarcísio José da Silva, Ruy Campos Oliveira, Fernando Otaviano de Castro, Maria José G. R. Costa.
- 3 GEOSOL - Geologia e Sondagens Ltda. - Belo Horizonte, MG - C.V. Dutra, Marcelo F. Cavalcanti, Donaldo de Moraes.
- 4 S/A Mineração da Trindade, SAMITRI - Belo Horizonte, MG - Galbas Madeira Peixoto, Luiz Antonio Moreira.
- 5 Minerações Brasileiras Reunidas - Belo Horizonte, MG - Myriam de Oliveira Souza Dias, Daisy de Araújo Oliveira, Dalmir Machado Torres, Geraldo do Carmo.
- 6 Companhia Vale do Rio Doce - Itabira, MG - Cláudio M. P. Lima, Ubiratan Gomes de Paiva, Márcio Veloso Castilho.
- 7 Samarco Mineração S/A - Belo Horizonte, MG - Hélio Ferreira.
- 8 Companhia Siderúrgica Nacional, CSN - Volta Redonda, RJ - Maria Augusta da Silva Tavares, Rosângela Alves Pereira, José Maria da Silva, João A. Sampaio, Karla M. Ribeiro.

A matéria-prima para a preparação deste padrão foi doada pela Companhia Vale do Rio Doce.

Dezembro, 1992

Nedir Dorta Santiago Pereira
Chefe do Laboratório de Materiais
de Referência Inorgânicos



CCRMP
Canadian Certified Reference Materials Project

CANMET Mining and Mineral Sciences Laboratories
555 Booth Street, Ottawa, Ontario, Canada K1A 0G1
Tel.: (613) 995-4738, Fax: (613) 943-0573
E-mail: ccrmp@nrcan.gc.ca
www.ccrmp.ca

PCMRC
Projet canadien de matériaux de référence certifiés

Laboratoires des mines et sciences minérales de CANMET
555, rue Booth, Ottawa (Ontario) Canada K1A 0G1
Tél. : (613) 995-4738, Téléc. : (613) 943-0573
Courriel : pcmrc@nrcan.gc.ca
www.pcmrc.ca

Certificate of Analysis

First Issued: November 1995

Last revision: November 1995

Provisional Values

TILL-1, TILL-2, TILL-3 and TILL-4

Geochemical Soil and Till Reference Materials

Source

TILL-1, TILL-2, TILL-3 and TILL-4 were collected and characterized in cooperation with the Mineral Resources Division, Minerals and Continental Geoscience Branch, Geological Survey of Canada.

TILL-1 was collected 25 kilometres north-west of Lanark, Ontario; TILL-3 was collected 8 kilometres east of Cobalt, Ontario. These two soil samples were collected from the combined B and C horizons. The two till samples (TILL-2 and TILL-4) were collected near Scission's Brook, New Brunswick. At this location, extensive trenching had been done by the mining company who owned the property in order to expose the till. The company had obtained preliminary analyses of till samples collected at various sites within the trenched areas. These analyses were used as guidelines to sampling. No effort was made to collect any particular horizon. In order to augment the molybdenum levels in TILL-4, a small quantity

of a molybdenite-bearing soil was collected near an old test pit. All sampling was done by shovelling.

Description

These four materials, two soils and two tills, complete a series of reference samples of surficial materials which also includes the lake and stream sediment materials, LKSD-1, LKSD-2, LKSD-3, LKSD-4, STSD-1, STSD-2, STSD-3 and STSD-4, which are already available.

Like the sediment series, the TILL samples are characterised for major element oxides, total elements as well as elements from partial extractions. The partial extractions are concentrated hydrochloride - concentrated nitric acids and dilute hydrochloric-dilute nitric acids. In addition, informational data from a single source are provided for a number of elements derived by EPA digestions 3050 and 3051.

Intended Use

TILL-1, TILL-2, TILL-3 and TILL-4 are intended for quality control in chemical analysis.

Instructions for Use

TILL samples should be used "as is" without drying. The contents of the bottle should be thoroughly mixed before taking samples.

Method of Preparation

In each case, the collected material was spread to a depth of 7.5 to 10 cm over a polyethylene sheet and allowed to dry for several weeks at room temperature. When dry, each sample was sieved through an 80-mesh (177 µm) screen. The +80 mesh fraction was discarded. The -80-mesh fraction was ball milled and sieved through a 200-mesh screen (74 µm). The oversize material from this sieving was retained, ball milled and sieved a second time through the 200-mesh screen. At this point, any oversize fraction (plus-200 mesh) was discarded. The two minus-200-mesh fractions were combined and tumbled as a single batch in a conical blender for eight hours. Each material was bottled in 100-g units.

State of Homogeneity

A method described by Lynch (1) was employed for homogeneity testing. No evidence of inhomogeneity was found.

Method of Certification

TILL-1, TILL-2, TILL-3 and TILL-4 were characterised by an interlaboratory analysis program involving thirty-one laboratories. The provisional values for these soil and till reference materials were assigned from the average of data after a two-step trimming method described by Lynch (1).

Legal Notice

The Canadian Certified Reference Materials Project has prepared these reference materials and statistically evaluated the analytical data of the interlaboratory certification program to the best of its ability. The purchaser, by receipt hereof, releases and indemnifies the Canadian Certified Reference Materials Project from and

against all liability and costs arising out of the use of these materials and information.

References

(1) J.J. Lynch (1990). Provisional elemental values for eight new geochemical lake sediment and stream sediment reference materials LKSD-1, LKSD-2, LKSD-3, LKSD-4, STSD-1, STSD-2, STSD-3 and STSD-4, *Geostandards Newsletter*, 14: 153-167.

The preparation and certification procedures used for TILL-1, TILL-2, TILL-3 and TILL-4, including values obtained by individual laboratories, are to be published in *Geostandards Newsletter*. This report will be available free of charge on application to:

Coordinator, CCRMP
CANMET (NRCan)
555 Booth Street
Ottawa, Ontario, Canada
K1A 0G1

Telephone: (613) 995-4738
Facsimile: (613) 943-0573
E-mail: wbowman@emr1.emr.ca

Material collection locations

Sample	NTS* Desig- nation	Location
TILL-1	31F	Joe Lake, Ontario
TILL-2	21C	5 km West Scisson's Brook, New Brunswick
TILL-3	31M	O'Brien Mine, near Cobalt Ontario
TILL-4	21C 31G	Scisson's Brook, New Brunswick Molybdenite Occurrence near Hull, Québec

*National topographic system

Summary of major and minor elements expressed as oxides (%)

	TILL-1	TILL-2	TILL-3	TILL-4
SiO₂	60.9	60.8	69.1	65.0
Al₂O₃	13.7	16.0	12.2	14.4
Fe₂O₃(T)	6.82	5.39	3.92	5.63
MgO	2.15	1.83	1.71	1.26
CaO	2.72	1.27	2.63	1.25
Na₂O	2.71	2.19	2.64	2.46
K₂O	2.22	3.07	2.42	3.25
MnO	0.18	0.10	0.06	0.06
TiO₂	0.98	0.88	0.49	0.81
P₂O₅	0.22	0.17	0.11	0.20
LOI (1000°C)	7.3	8.1	4.6	5.7
Sum	99.90	99.80	99.88	100.02