

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

Dissertação de Mestrado

CARACTERIZAÇÃO E LIXIVIAÇÃO ATMOSFÉRICA COM ÁCIDO  
SULFÚRICO DE MINÉRIO LATERÍTICO DE NÍQUEL  
DE DEPÓSITO BRASILEIRO

Autor: André Luiz Alvarenga Santos  
Orientadora: Prof<sup>a</sup> Sônia Denise Ferreira Rocha  
Coorientador: Prof. Paulo Roberto de Magalhães Viana

Abril/2017

André Luiz Alvarenga Santos

CARACTERIZAÇÃO E LIXIVIAÇÃO ATMOSFÉRICA COM ÁCIDO  
SULFÚRICO DE MINÉRIO LATERÍTICO DE NÍQUEL  
DE DEPÓSITO BRASILEIRO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de 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: Tecnologia Mineral

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Sônia Denise Ferreira Rocha

Coorientador: Prof. Paulo Roberto de Magalhães Viana

Belo Horizonte

Universidade Federal de Minas Gerais

Escola de Engenharia

2017

S237c	<p>Santos, André Luiz Alvarenga. Caracterização e lixiviação atmosférica com ácido sulfúrico de minério laterítico de níquel de depósito brasileiro [manuscrito] / André Luiz Alvarenga Santos. - 2017. xv, 178 f., enc.: il.</p> <p>Orientadora: Sônia Denise Ferreira Rocha. Coorientador: Paulo Roberto de Magalhães Viana.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Anexos: f. 167-178.</p> <p>Bibliografia: f.153-166.</p> <p>1. Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses. 3. Lixiviação - Teses. 4. Beneficiamento de minério - Teses. 5. Níquel – Teses. I. Rocha, Sônia Denise Ferreira. II. Viana, Paulo Roberto de Magalhães. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 622(043)</p>
-------	--

Dedico esse trabalho à minha avó  
que não pode vê-lo finalizado.

## AGRADECIMENTOS

À Deus pela iluminação, coragem e perseverança que nos permite avançar rumo ao conhecimento técnico.

Aos meus pais, Luiz Carlos e Maria Dilse, e à minha irmã, Ana Carla, pelos sábados de ajuda no laboratório com infinitas análises, pelas noites acordados, enfim, pelo carinho e apoio incondicional.

À minha orientadora, professora e amiga, Sônia Denise Ferreira Rocha pelo acolhimento, apoio, atenção, entusiasmo, comprometimento, dedicação, auxílio, amizade e pelas oportunidades proporcionadas ao longo dos seis anos de convivência que contribuíram de forma decisiva para meu aprendizado e crescimento profissional e pessoal.

Ao meu coorientador, Paulo Roberto de Magalhães Viana, pelas inúmeras contribuições no início do projeto, sempre disponível para acompanhar análises, quando necessário, e pelas excelentes discussões junto à professora Rísia Papini.

Ao Instituto Tecnológico Vale e ao Centro de Desenvolvimento Mineral pelo fornecimento das amostras, pelo suporte técnico e financeiro para análises químicas, viagem ao IMPC 2016 (Canadá), workshops de interação.

Ao Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais, em especial aos técnicos, Cíntia, Raquel, José Alberto, Itamar, Janine e Willian, pela preparação das amostras e análises.

À professora Maria Irene Yoshida e ao técnico Bruno do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais pelo suporte com as análises térmicas.

Aos amigos do Grupo de Pesquisa em Processamento Mineral e Meio Ambiente, Ana Flávia, Carolina Maria, Elaine, Elbert, Leonardo, Patrícia Bastos, Patrícia Mesquita e as

mais novas integrantes do grupo, Cintia, Marcela, Karla e Thalita, pelo companheirismo, ideias, oportunidades para crescimento e desenvolvimento pessoal e profissional.

Aos meus colegas Lincoln Heringer, Emily Meyer e Antônio Clareti pelo auxílio no desenvolvimento conjunto desse trabalho com ideias, experiências e disponibilidade para o trabalho de horas nos laboratórios do DEMIN.

Aos colegas, Laís Nametala, Leandro Seixas, Priscila Oliveira, Nathália Pisollati, com os quais compartilhei meu curso de mestrado, e em especial a minha amiga Ana Cláudia Franca pela amizade, paciência, sinceridade e pelos momentos agradáveis dentro e fora do período laboral.

Aos professores do programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas pelo conhecimento transmitido, discussões e contribuições para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos técnicos de laboratório e administrativo do Departamento de Engenharia de Minas e do Departamento de Engenharia Metalúrgica pelo suporte com análises e amizade, em especial, Alberto, Izabel, Ilda, Juliana.

Aos membros da banca por aceitarem participar da avaliação deste trabalho e pelas contribuições propostas.

À FAPEMIG, CAPES e CNPq pelo suporte financeiro.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	iii
LISTA DE FIGURAS .....	vii
LISTA DE TABELAS .....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS .....	xiii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo geral.....	4
2.2 Objetivos específicos.....	4
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3.1 Níquel: aplicações .....	5
3.2 Contexto econômico do níquel .....	5
3.3 O níquel no Brasil: produção e novos projetos.....	11
3.4 Formação dos depósitos lateríticos de níquel .....	12
3.5 Distribuição mundial dos depósitos lateríticos de níquel e principais depósitos brasileiros.....	17
3.6 Processos minero-metalúrgicos para extração de níquel em minérios lateríticos .	18
3.7 Caracterização de minério laterítico de níquel .....	21
3.7.1 Caracterização física .....	23
3.7.2 Caracterização química .....	26
3.7.3 Caracterização mineralógica e associações químico-mineralógicas .....	30
3.8 Lixiviação .....	33
3.8.1 Fundamentação termodinâmica do sistema Ni, Fe, S e H <sub>2</sub> O .....	35
3.8.2 Fatores que afetam a lixiviação atmosférica de minérios lateríticos de níquel .	45
3.8.3 Cinética da lixiviação de minérios lateríticos de níquel: revisão da literatura..	58
4 METODOLOGIA.....	61
4.1 Caracterização do minério laterítico de níquel .....	61
4.1.1 Caracterização física .....	62
4.1.2 Caracterização química .....	65
4.1.3 Caracterização minero-morfológica .....	68
4.2 Lixiviação atmosférica .....	70
4.2.1 Preparação de amostras.....	71
4.2.2 Ensaio de lixiviação .....	72
4.2.3 Determinação da acidez livre e do consumo de ácido .....	76
4.2.4 Caracterização dos sólidos finais da lixiviação .....	77
4.2.5 Abordagem cinética da lixiviação .....	77
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	78
5.1 Caracterização do minério laterítico de níquel .....	78
5.1.1 Caracterização física .....	78
5.1.2 Caracterização química .....	82
5.1.3 Caracterização minero-morfológica .....	90

5.2 Lixiviação atmosférica .....	106
5.2.1 Ensaios exploratórios .....	106
5.2.2 Planejamento estatístico experimental.....	110
5.2.3 Determinação da extração máxima de níquel, ferro e magnésio: ensaios longos.....	127
5.2.4 Lixiviação da amostra limitante, 4-L.....	129
5.2.5 Lixiviação atmosférica do minério global .....	135
5.2.6 Caracterização dos sólidos residuais da lixiviação atmosférica .....	137
5.2.7 Abordagem cinética da etapa controladora da lixiviação atmosférica .....	146
6 CONCLUSÕES .....	150
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	152
8 REFERÊNCIAS .....	153
9 APÊNDICES .....	167
APÊNDICE I – Fundamentação da cinética química de reações heterogêneas.....	167
APÊNDICE II – Análise de amostras compostas via EDS.....	175

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Evolução do preço do níquel de Jan/2005 a Mar/2017 (INFOMINE, 2017).....	10
Figura 3.2: Evolução de um perfil laterítico em zona tectonicamente estável e com ciclo hidrogeológico bem definido. Adaptado de BIONDI (2003).....	14
Figura 3.3: Perfis típicos de depósitos lateríticos de níquel. Adaptado de DALVI, BACON e OSBORNE (2004). ....	16
Figura 3.4: Distribuição mundial de recurso de níquel laterítico por idade de formação do depósito: Mioceno ao presente (vermelho), Cretáceo até meados do Terciário (verde), Mesozóico (azul). Adaptado de BERGER et al. (2011). ....	17
Figura 3.5: Perfil laterítico típico com teores médios e processos de extração de níquel. Adaptado de ELIAS (2001). ....	19
Figura 3.6: Diagrama de solubilidade de níquel a 25°C tendo Ni(OH) <sub>2</sub> como precipitado. ....	38
Figura 3.7: Diagrama de solubilidade de ferro a 25°C tendo Fe(OH) <sub>3</sub> como precipitado. ....	40
Figura 3.8: Diagrama de especiação de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> construído a partir de [SO <sub>4</sub> ] <sub>T</sub> = 2mol/L, e constantes de ionização. ....	42
Figura 3.9: Diagramas EhxpH para os sistemas Fe-H <sub>2</sub> O, Ni-H <sub>2</sub> O e S-H <sub>2</sub> O a 25°C (linhas tracejadas) e 95°C (linhas contínuas) construídos para molalidade total de Ni 0,373mol/kg, Fe 0,712mol/kg e S 2,0mol/kg.....	44
Figura 4.1: Montagem do sistema de lixiviação dentro da capela. (1) condensador espiral, (2) agitador mecânico, (3) reator de vidro, (4) conduto coletor de amostra, (5) controlador de temperatura, (6) termômetro, (7) manta aquecedora, (8) haste de agitação. ....	72
Figura 5.1: Distribuição granulométrica consolidada (Peneiramento e <i>Cyclosizer</i> ) para amostra de minério laterítico de níquel. ....	79
Figura 5.2: Distribuição granulométrica discreta (Retida simples) consolidada (Peneiramento e <i>Cyclosizer</i> ) para amostra de minério laterítico de níquel. ....	79
Figura 5.3: Análise granuloquímica de ferro, níquel e alumínio por EDS. ....	83
Figura 5.4: Análise granuloquímica de magnésio, silício e alumínio por EDS.....	83
Figura 5.5: Análise termogravimétrica (TGA), termogravimétrica diferencial (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) para o minério global e para a fração abaixo de 75µm, em atmosfera inerte de N <sub>2</sub> (50mL/min) e razão de aquecimento de 5°C/min. ....	88
Figura 5.6: Difratograma das amostras utilizadas no estudo de lixiviação atmosférica. Clorita (C), quartzo (Q), goethita(G), hematita(H), magnetita(M), anfibólio (A), lizardita (L) e cromita (K). ....	91

Figura 5.7: Imagem de elétrons retroespalhados da Amostra 1-C (-6350+106 $\mu$ m) com a identificação das partículas analisadas.....	94
Figura 5.8: Imagem de elétrons retroespalhados da Amostra 2-C (-106+38 $\mu$ m) com a identificação das partículas analisadas.....	95
Figura 5.9: Imagem de elétrons retroespalhados da Amostra 3-C (-38+10 $\mu$ m) com a identificação das partículas analisadas.....	96
Figura 5.10: (A) Imagem de elétrons retroespalhados para a seção polida da amostra 3-C (-38+10 $\mu$ m) para aumento de 200X e voltagem de 15kV e (B e C) mapa químico da amostra para ferro (vermelho), silício (amarelo) e níquel (branco). Destaque para as partículas mistas em branco e de silicatos ferromagnesianos em verde (B).....	98
Figura 5.11: Imagem de elétrons retroespalhados da Amostra 4-C (-10 $\mu$ m) com a identificação das partículas analisadas.....	99
Figura 5.12: Imagens de elétrons retroespalhados de partículas de óxido de ferro em partículas soltas (A e B) e em seção polida (C) acompanhada de composição química.....	101
Figura 5.13: Imagens de elétrons retroespalhados de partículas de quartzo em partícula solta (A) e seção polida (B) com destaque para microfissuras e análises químicas.....	102
Figura 5.14: Imagens de elétrons retroespalhados de partículas de silicatos ferromagnesianos (A), clorita (B) e anfibólio (C) em partícula solta com respectiva análise química.....	104
Figura 5. 15: Imagens de elétrons secundários evidenciando a morfologia das partículas. (A) Hábito globular (óxido de ferro) e estriado (silicato de magnésio, ferro e níquel); (B) Cristais de quartzo e oxido de ferro; (C) Hábito placóide e laminar de silicatos contendo magnésio e ferro.....	105
Figura 5.16: Extração de níquel, ferro e magnésio para amostras 2-L (-500+150 $\mu$ m) e 4-L (-75 $\mu$ m), agitação de 200 e 400rpm, 0,90mol/L de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20% m/m de sólidos a 65°C.....	107
Figura 5.17: Extração de níquel, ferro e magnésio e relação Fe/Ni em teores e concentração molar no licor final para as amostras 4-L (-75 $\mu$ m), 3-L (150+75 $\mu$ m) e 2-L (-500+150 $\mu$ m), agitação de 400rpm, 0,90mol/L de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20% m/m de sólidos em temperaturas de 65 e 95°C e período de lixiviação de 360 minutos.....	109
Figura 5.18: Gráficos de análise de resíduos da regressão linear da extração de níquel para amostra 4-L.....	114
Figura 5.19: Gráficos de análise de resíduos da regressão linear da extração de níquel para amostra 2-L.....	114
Figura 5.20: Superfícies de respostas para a extração de níquel em função da concentração ácido e relação sólido líquido (A), concentração de ácido e temperatura (B) e relação sólido-líquido e temperatura (C) para as amostras 4-L.....	116

- Figura 5.21: Superfícies de respostas para a extração de níquel em função da concentração ácido e relação sólido líquido (A), concentração de ácido e temperatura (B) e relação sólido-líquido e temperatura (C) para as amostras 2-L.....117
- Figura 5.22: Diagramas de interação de duas variáveis para as amostras 4-L (A) e 2-L (B).....120
- Figura 5.23: Diagramas de cubo de interações das três variáveis para as amostras 4-L e 2-L.....121
- Figura 5.24: Diagrama de Pareto para análise estatística de Fe (1), Mg (2), Co (3) e Mn (4) para as amostras 4-L (esquerda) e 2-L (direita) para os termos e suas interações. Termos: A – Temperatura, B – Concentração do ácido e C – Relação sólido-líquido.....122
- Figura 5.25: Evolução da concentração dos metais e da extração (rótulos), em porcentagem, com o tempo para o licor de lixiviação a 95°C, 0,90mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% m/m de relação sólido-líquido para as amostras 4-L (linha cheia) e 2-L (linha tracejada).....124
- Figura 5.26: Evolução da extração de Ni, Fe e Mg das amostras 4-L (símbolo preenchido, linha contínua) e 2-L (símbolo sem preenchimento, linha tracejada) para os ensaios de 72 horas a 95°C, 0,90mol/L (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 10% m/m relação sólido-líquido e agitação mecânica de 400rpm.....128
- Figura 5.27: Extração de Ni, Fe, Mg, Mn e Co para a amostra 4-L nos ensaios de lixiviação a 15% m/m de relação sólido-líquido, 400 rpm, 65°C (linhas contínuas) e 95°C (linha tracejada), a 0,7mol/L (◆), 1,0mol/L (■) e 2,0mol/L (▲) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. ....130
- Figura 5.28: Detalhe do diagrama de Pourbaix para o sistema Ni-H<sub>2</sub>O, Fe-H<sub>2</sub>O e S-H<sub>2</sub>O a 25°C (linhas tracejadas) e 95°C (linhas contínuas) construídos para molalidade total de Ni 0,373mol/kg, Fe 0,7120mol/kg e S 2,0mol/kg. ....132
- Figura 5.29: Correlação de extração de ferro e níquel para os resultados de lixiviação da amostra 4-L e os respectivos ajustes lineares (A). Relação molar de extração de Ni/Fe para a amostra 4-L lixiviada a 65°C (marcadores pontuais) e 95°C (barras) a 0,7, 1,0 e 2,0mol/L.....134
- Figura 5.30: Imagens de elétrons retroespalhados para as amostras dos ensaios longos (Condições: 95°C, 10% m/m relação sólido-líquido, 0,90mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 400rpm e 72 horas de ensaio). (A) amostra 4-L, aumento de 300X, (B) amostra 2-L, aumento de 120X, (C) detalhe da partícula 1 com identificação das áreas analisadas, aumento de 1000X e (D) detalhe da partícula 2 com identificação da área analisada, aumento de 600X. ....139
- Figura 5.31: Imagens de elétrons retroespalhados para a amostra do ensaio complementar (Condições: 95°C, 15% m/m relação sólido-líquido, 2,0mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 400rpm e 120 minutos de ensaio). (A) amostra 4-L, aumento de 600X, (B) detalhe da partícula 2 com identificação da área analisada, aumento de 1400X, (C) detalhe da partícula 1 com identificação das áreas analisadas, aumento de 1400X.....141

- Figura 5.32: Imagens de elétrons retroespalhados do resíduo do minério tal e qual submetido à lixiviação (Condição: 95°C, 15% m/m relação sólido-líquido, ~1 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 400rpm e 24 horas de reação. (A) -500+150µm, (B) -150+75µm e (C) -75µm.....143
- Figura 5.33: (A) Imagem de elétrons retroespalhados da partícula 1 da figura 5.29 com identificação das áreas analisadas (a e b) e também do aumento feito na partícula (quadrado tracejado), aumento de 130X. (B) Imagem de elétrons secundários da superfície do detalhe tracejado, aumento de 600X.....144
- Figura 5.34: (A) Imagem de elétrons retroespalhados da amostra -150+75 µm com identificação das áreas analisadas e do aumento feito na partícula (quadrado tracejado), aumento de 120X. (B) Imagem de elétrons secundários da superfície do detalhe tracejado, aumento de 1400X. ....145
- Figura 5.35: Ajustes dos modelos do núcleo não reagido em contração para extração de níquel nos ensaios com as amostras 2-L e 4-L, 95°C, relação sólido-líquido 10% m/m, concentração de ácido 0,90 mol/L e 400rpm de agitação. ....147

## LISTA DE TABELAS

Tabela III.1: Reservas mundiais de níquel em metal contido no minério. Adaptado de SILVA (2016; 2014; 2013; 2012; 2011; 2010). .....	6
Tabela III.2: Produção mundial de níquel contido no minério. Adaptado de SILVA (2016; 2014; 2013). .....	7
Tabela III.3: Distribuição geográfica do consumo aparente de níquel. Adaptado de INSG (2015). .....	9
Tabela III.4: Variação composicional dos minérios lateríticos de níquel do oeste australiano (Adaptado de WATLING et al., 2011). .....	27
Tabela III.5: Eventos termogravimétricos identificados em minérios lateríticos. ....	29
Tabela III.6: Principais minerais em depósitos lateríticos de níquel (FLEISCHER, 1983 apud MCDONALD e WHITTINGTON, 2008a; GLEESON, 2003) .....	31
Tabela III.7: Energia livre de formação ( $\Delta G^{\circ}_f$ ) das espécies necessárias a construção do diagrama de solubilidade de Ni e Fe (HSC <sup>®</sup> v. 6.00). .....	36
Tabela III.8: Dados termodinâmicos da base de dados do HSC <sup>®</sup> v. 6.00 utilizados para a construção dos diagramas de fase. ....	44
Tabela III.9: Tabela resumo das características dos minérios e das condições de lixiviação dos minérios lateríticos abordado pelos autores. ....	56
Tabela IV.1: Parâmetros e métodos utilizados para a caracterização do minério. ....	61
Tabela IV.2: Condições operacionais para análise granulométrica em meio fluido. ....	63
Tabela IV.3: Parâmetros e intervalos utilizados nos ensaios de lixiviação do planejamento estatístico de experimentos. ....	74
Tabela V.1: Densidade do minério laterítico de níquel por picnometria líquida. ....	80
Tabela V.2: Área superficial específica e porosimetria determinadas pelos métodos de BET e BJH. ....	81
Tabela V.3: Umidade e perda por calcinação do minério laterítico de níquel. ....	81
Tabela V.4: Composição granulométrica e nomenclatura das amostras compostas. ....	84
Tabela V.5: Composição química elementar quantitativa das amostras de minério laterítico de níquel determinadas por ICP-OES. Teores, em negrito, e erro das análises. ....	86
Tabela V.6: Análise química quantitativa de minério laterítico de níquel por EAA. ....	87
Tabela V.7: Composição mineralógica quantitativa do minério laterítico de níquel. ....	92
Tabela V.8: Codificação do planejamento estatístico experimental dois níveis três fatores para as amostras 2-L e 4-L. ....	111
Tabela V.9: Regressão para o modelo codificado de extração de Ni da amostra 4-L. ....	112
Tabela V.10: Análise de variância para extração de Ni da amostra 4-L. ....	112

Tabela V.11: Regressão do modelo codificado de extração de Ni da amostra 2-L. ....	113
Tabela V.12: Análise de variância para extração de Ni da amostra 2-L. ....	113
Tabela V.13: Evolução da extração metálica e consumo de ácido para o minério global lixiviado com dosagens iniciais de 500 e 1020kg/t. ....	136
Tabela V.14: Balanço de massa considerando a amostra 4-L (-75 $\mu$ m) como limitante do processo. ....	137
Tabela V.15: Constante de velocidade aparente e energia de ativação para o modelo do núcleo não reagido com controle pela difusão através da camada de cinzas/poros para ensaios com amostra 4-L, relação sólido-líquido de 15% m/m e 400rpm de agitação. ....	149

**LISTA DE ABREVIATURAS**

BGS	British Geological Survey
CM	Centro de Microscopia
DEMET	Departamento de Engenharia Metalúrgica
DEMIN	Departamento de Engenharia de Minas
DTG	Termogravimetria Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
INSG	International Nickel Study Group
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LA	Lixiviação atmosférica
LAAP/HPAL	Lixiviação Ácida a Alta Pressão / High Pressure Acid Leaching
LCS	Laboratório de Caracterização de Sólidos
LFI	Laboratório de Fenômenos de Interface
LIM	Limonítico
LME	London Metal Exchange
LOI/PPC/PAF	Loss on Ignition / Perda por Calcinação / Perda ao Fogo
LPAMM	Laboratório de Processamento e Análise de Minerais e Materiais
LTM	Laboratório de Tratamento de Minérios
ROM	Run of Mine / amostra tal e qual
SAP	Saprolítico
TG	Termogravimetria

## RESUMO

Os minérios lateríticos nos últimos anos tem ganhado destaque como principal fonte de recursos para esse metal. O processamento por técnicas que apresentam menor custo tem incentivado pesquisas no ramo de lixiviação atmosférica para aqueles minérios cuja aplicação de processos hidro e pirometalúrgico consagrados não são eficientes. Nesse trabalho foi utilizada uma amostra de minério laterítico do norte do Brasil caracterizada por conter grande quantidade de partículas finas ( $d_{50} \approx 75\mu\text{m}$ , com 40% do material abaixo de  $38\mu\text{m}$ ) que conferem elevada área superficial específica (até  $72\text{ m}^2/\text{g}$ ). Análises químicas mostram uma tendência de concentração de Ni e Fe nas frações mais finas ( $-75\mu\text{m}$  – amostra 4-L) e de Si e Mg nas amostras mais grosseiras ( $-500+150\mu\text{m}$  – amostra 2-L). O minério global è composto por quartzo (27,3%), lizardita (4,8%), hematita (7,2%), magnetita (4,8%), cromita (6,0%) clorita (21,8%), goethita (28,1%), em que as duas últimas são portadoras de Ni. O minério estudado contém 1,63% (Ni), 29,2% (Fe), 16,8% (Si), 3,61% (Mg), 0,103% (Co) e 0,525% (Mn). Amostras fracionadas apresentam teores de 2,06% Ni e 35,6% Fe (4-L) e de 19,3% Si e 3,64 Mg (2-L). Dos parâmetros avaliados na lixiviação atmosférica não foi verificada qualquer influência da agitação (200 e 400rpm) na extração dos metais. Utilizando planejamento estatístico de experimentos avaliaram-se os fatores temperatura (65 e 95°C), concentração inicial de ácido (0,11 a 0,90mol/L) e relação sólido-líquido (10 a 30% m/m). A lixiviação de níquel da amostra 4-L apresentou os três fatores estudados como significativos para extração do metal, enquanto na amostra 2-L, a concentração do ácido e da relação sólido-líquido foram significativos. As maiores extrações obtidas pelo planejamento estatístico foram 47% (Ni), 34% (Fe), 65% (Mg), 53% (Co) e 67% (Mn), para amostra 4-L, e 61% (Ni), 32% (Fe), 83% (Mg), 40% (Co) e 58% (Mn), para amostra 2-L nas condições de 95°C, 10% m/m relação sólido-líquido, 0,90mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e agitação de 400rpm. A amostra 4-L é, portanto, limitante do processo e foi avaliada em condições mais drásticas de acidez (até 2mol/L) onde a extração e concentração dos elementos a 95°C e 15% m/m atingiu de 59% e 2,3 g/L (Ni), 54% e 36,8 g/L (Fe), 76% e 4,9 g/L (Mg), 58% e 106 mg/L (Co), 74% e 561 mg/L (Mn) com consumo de ácido de 700kg/t e 53g/L de acidez livre residual. Investigações com o minério global também foram realizadas e os resultados foram mais promissores, com maiores extrações e também menor consumo de ácido. A abordagem cinética indicou que o controle da lixiviação é feito pela difusão através da camada de cinzas/poros nos minutos iniciais (60 minutos) e por reação ou difusão na camada de poros nos minutos finais (60-240 minutos). As energias de ativação para as reações de extração foram da ordem de superiores a 40kJ/mol para Ni e Fe, e entre 40 e 20kJ/mol para Mg e Co.

## ABSTRACT

Nickel lateritic ores have gained prominence as the main source for the metal. The processing by techniques that present lower costs has encouraged research in the field of atmospheric leaching for ores that the application of hydro and pyrometallurgical processes are not efficient. In this work a northern-Brazilian sample of lateritic ore characterized by large amount of fine particles ( $d_{50} \approx 75\mu\text{m}$  and 40wt.% of the material below 38mm) and high specific surface area (up to  $72\text{ m}^2/\text{g}$ ). Chemical analysis showed a trend of Ni and Fe concentration in the finer fractions ( $-75\mu\text{m}$  – sample 4-L) and of Si and Mg in the coarsest size range ( $-500 \pm 150\mu\text{m}$  – sample 2-L). The ore is composed by quartz (27,3%), hematite (7,2%), magnetite (4,8%), chromite (6,0%), chlorite (21,8%) and goethite (28,1%). Goethite and chlorite is the main nickel bearing minerals in the ore. The ore contains 1.63% (Ni), 29.2% (Fe), 16.8% (Si), 3.61% (Mg), 0.103% (Co) and 0.525% (Mn). Fractionated samples had levels of 2.06% Ni and 35.6% Fe (4-L) and 19.3% Si and 3.64 Mg (2-L). According to the parameters evaluated in the atmospheric leaching, no influence of agitation (200 and 400rpm) was verified on the metals extractions. Design of experiments was carried out to evaluate the temperature (65 and 95°C), initial acid concentration (0.11 to 0.90mol/L) and solid-liquid ratio (10 to 30% w/w). Sample 4-L presented significant results for nickel extraction over the three factors evaluated, meanwhile for sample 2-L the acid concentration and solid-liquid ratio were significant for nickel extraction. The highest extractions obtained by the design of experiments were 47% (Ni), 34% (Fe), 65% (Mg), 53% (Co) e 67% (Mn), for sample 4-L, and 61% (Ni), 32% (Fe), 83% (Mg), 40% (Co) e 58% (Mn), for sample 2-L under conditions of 95°C, 10% w/w solid-liquid ratio, 0.90mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and stirring rate at 400rpm. Sample 4-L is, therefore, limiting the process and was evaluated under more drastic acid conditions (up to 2mol/L) where the extraction and concentration of elements reached 59% and 2,3g/L (Ni), 54% and 36,8g/L (Fe), 76% and 4,9g/L (Mg), 58% and 106mg/L (Co), 74% and 561mg/L (Mn) with acid consumption of 700kg/t and residual free acid of 53g/L, at 95°C and 15% w/w. Investigations with the global ore were also carried out and the results were more promising, with higher extractions and also lower acid consumption. The kinetic modelling indicated leaching control is done by diffusion through the ash/pore layer in the initial minutes (60 minutes) and by reaction or diffusion through the pore layer in the final minutes (60-240 minutes). The activation energies for the extraction reactions were greater than 40kJ/mol for Ni and Fe, and between 40 and 20kJ/mol for Mg and Co.

# 1 INTRODUÇÃO

O níquel é um dos 25 elementos mais abundantes na crosta terrestre e juntamente com ferro, sílica, oxigênio e magnésio e outros, constituem mais de 90% da crosta terrestre. Melhor e mais homogeneamente distribuído que cobre, chumbo e zinco, os depósitos de níquel podem ser encontrados na Nova Caledônia, Austrália, Indonésia, Brasil, Colômbia, Índia e Rússia (EINHORN, 2015; MOSKALYK e ALFANTAZI, 2002).

Primordialmente utilizado na indústria siderúrgica para a produção de aços inoxidáveis, o níquel apresenta vasta gama de aplicabilidade. Ademais, novos nichos de mercado têm se consolidado nos últimos anos, como é o caso de baterias de níquel e de aços especiais para a indústria de petróleo e gás. O surgimento e consolidação desses setores, assim como a recuperação dos países asiáticos consumidores, tem impulsionado o consumo de níquel e estimulado o interesse por fontes mais representativas deste elemento (GLENCORE, 2016; MUDD e JOWIT, 2014).

Depósitos de níquel podem ocorrer em associação com sulfetos ou associados a minerais oxidados/silicatados. Com a contínua redução dos teores nos depósitos e aprofundamento das minas, os minérios sulfetados vêm perdendo importância no suprimento da demanda de níquel. Por outro lado, minérios oxidados e mais especificamente, o minério laterítico, tem ganhado destaque no mercado e há expectativas de que este supere o suprimento de níquel de origem de depósitos sulfetados (MOHAMMADREZA, MOHAMMAD e ZIAEDDIN, 2014).

O tratamento dos minérios sulfetados é feito através de técnicas clássicas como flotação, por exemplo, pois os minerais que contêm o níquel podem ser liberados e diferenciado dos demais para produção de um concentrado. No entanto, em minérios lateríticos, tanto o níquel como as partículas dos minerais tendem a se concentrar em frações mais finas ( $-75\mu\text{m}$ ) associados à estrutura de minerais hospedeiros (goethita, cloritas, etc.) de forma disseminada, não sendo efetiva sua liberação e, conseqüentemente, a utilização de métodos convencionais para concentrá-lo não apresenta resultados positivos técnica

e economicamente (FARROKPHAY e FILIPPOV, 2016a; QUAIST et al., 2015a; BUTT e CLUZEL, 2013; PURON, 2001).

As ocorrências de níquel em depósitos lateríticos apresentam complexidade mineralógica que variam de acordo com as características de formação do depósito como por exemplo, o protólito (rocha-mãe), topografia, clima e duração do processo e também com o horizonte trabalhado (THORME, ROBERTS e HERRINGTON, 2012; DALVI, BACON e OSBORNE, 2004; PURON, 2001). As complexas associações impossibilitam a aplicação de métodos convencionais de processamento mineral e aplicam-se a esses minérios processamentos metalúrgicos diretos, sem necessidade de concentração mineral. Os custos mais elevados, tanto de implementação quanto de operação das plantas de processamento, por técnicas consagradas como o Processo Caron (já em desuso) e a lixiviação ácida a alta temperatura e pressão (LAAP/HPAL), tem estimulado a investigação no campo da lixiviação atmosférica como alternativa para minérios cujas características não permitem, tecnicamente, a aplicação de processamento pirometalúrgico (MCDONALD e WHITTINGTON, 2008a; DALVI, BACON e OSBORNE, 2004; RICHARDSON, STEVENS e KUHN, 1981).

Entender como os processos hidrometalúrgicos se desenvolvem requer bom conhecimento sobre as fases e agentes lixiviantes utilizados no processo de lixiviação. Por isso, diversos autores tem trabalhado na caracterização de minérios lateríticos. Entretanto, esses minérios podem apresentar peculiaridades exclusivas de determinada região. Embora esses depósitos apresentem características semelhantes, que os permite serem agrupados em depósitos lateríticos, a caracterização do horizonte trabalhado é de fundamental importância para o desenvolvimento dos processos de extração (WANG et al., 2012; PURON, 2001).

Nesse contexto, este trabalho propõe caracterizar uma amostra de minério laterítico de níquel de depósito brasileiro para o qual a aplicação de pirometalurgia não é tecnicamente viável em razão do baixo teor de Mg e problemas com formação da escória. Além de baixos teores de níquel, a aplicação de hidrometalurgia (LAAP/HPAL) não é economicamente favorecida em razão dos altos custos de implementação das

plantas de LAAP e do tamanho dessas plantas. Propõe-se também, avaliar as respostas em relação à extração e concentração dos metais de interesse em solução em um processo de lixiviação atmosférica. Pretende-se determinar ainda as condições para maior extração desses metais e o consumo de ácido no processo. Esse estudo contribuirá para verificar a possibilidade de aplicação de um novo processo para amostras de minérios lateríticos brasileiros que hoje são armazenados e, conseqüentemente, servirá também como base para novos estudos no campo de lixiviação atmosférica.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo principal deste trabalho consiste na caracterização detalhada do minério laterítico de níquel de depósito brasileiro e no estudo do comportamento do minério frente à lixiviação atmosférica com ácido sulfúrico visando-se a extração de níquel do minério.

### **2.2 Objetivos específicos**

O estudo compreende as áreas de caracterização de amostras minerais e o processo de lixiviação. Portanto, para se atingir os objetivos gerais constituem objetivos específicos:

- i. Caracterizar os parâmetros físicos da amostra como granulometria, área superficial específica, densidade, umidade e perda ao fogo;
- ii. Determinar a composição química da amostra e identificar as associações de elementos e de minerais a elementos;
- iii. Caracterizar a mineralogia e a morfologia das partículas identificando-se as fases majoritárias e minoritárias bem como as possíveis associações de fases em granulometrias distintas;
- iv. Avaliar o comportamento da extração dos metais por lixiviação, com destaque para Ni, Fe, Mg, Co e Mn frente a condições variáveis de agitação, concentração de ácido, relação sólido-líquido e temperatura para diferentes composições granulométricas da amostra;
- v. Avaliar, através de uma abordagem cinética, a lixiviação para determinação da etapa controladora do processo.

### **3 REVISÃO DA LITERATURA**

#### **3.1 Níquel: aplicações**

O níquel é um dos metais base de maior relevância comercial na atualidade. Apresenta características como (i) alta resistência à corrosão e oxidação; (ii) moderada condutividade elétrica e térmica; (iii) elevada resistência e tenacidade a altas temperaturas e, conseqüentemente, possui uma vasta gama de aplicações em produtos dos setores de bens de consumos duráveis, industrial, militar, transporte, aeroespacial, marítimo e na construção civil (FARIAS, 2009).

A aplicação mais representativa do níquel ocorre quando o níquel está associado ao cromo em ligas para aços inoxidáveis para a indústria e a construção civil (FARIAS, 2009). No entanto, outros setores têm surgido e se consolidado no mercado influenciando o crescente consumo de níquel. O mercado de baterias de níquel tem apresentado um forte crescimento no Japão, Coréia e China. Além disso, o setor de petróleo e gás tem se estabilizado após o colapso sofrido em 2015 refletindo no crescimento da demanda por aços especiais (GLENCORE, 2016).

A utilização de níquel como aço inoxidável representa 68% do mercado para o níquel. Apresentam-se ainda como formas de aplicações de níquel outras ligas ferrosas e não ferrosas (16%), galvanização (9%), fundição (3%), baterias (3%) e outros como produtos químicos e catalisadores que representam 1% das aplicações de níquel (PINIZZOTTO, 2015).

#### **3.2 Contexto econômico do níquel**

O mercado de níquel está intimamente associado ao desenvolvimento e extensão da indústria do aço, às políticas econômicas e também governamentais, principalmente dos países asiáticos (SUCDEN FINANCIAL, 2016). Recentemente observou-se no contexto mundial o surgimento de uma grande potência consumidora não só de níquel, mas também de ferro e de metais incorporados ao aço. O aumento do consumo pela China,

que responde por 51% do consumo mundial (LEE, 2016) tem sido motivado pelo seu acelerado desenvolvimento, principalmente em indústrias de base e construção civil.

As reservas mundiais de níquel contido no minério têm aumentado, consideravelmente, nos últimos anos. A tabela III.1 demonstra a evolução das reservas mundiais para o período de 2009-2014, ordenados segundo dados de 2016. Nela observa-se que a Austrália é o país que possui maiores reservas mundiais, seguido por Nova Caledônia e Brasil.

Tabela III.1: Reservas mundiais de níquel em metal contido no minério. Adaptado de SILVA (2016; 2014; 2013; 2012; 2011; 2010).

País	Reservas (10 <sup>3</sup> t)					
	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Austrália	26.000	24.000	24.000	20.000	18.000	19.000
Nova Caledônia	7.100	7.100	12.000	12.000	12.000	12.000
<b>Brasil</b>	<b>5.591</b>	<b>7.532</b>	<b>8.353</b>	<b>9.056</b>	<b>10.371</b>	<b>12.419</b>
Cuba	5.500	5.500	5.500	5.500	5.500	5.500
Indonésia	3.200	3.900	3.900	3.900	3.900	4.500
África do Sul	3.700	3.700	3.700	3.700	3.700	3.700
Canadá	4.100	3.800	3.300	3.300	3.300	2.900
China	1.100	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Madagascar	-	1.300	1.600	1.600	1.600	1.600
Colômbia	-	1.600	720	1.100	1.100	1.100
Outros	9.816	13.540	13.190	27.860	13.430	18.590
<b>TOTAL</b>	<b>66.107</b>	<b>74.972</b>	<b>79.263</b>	<b>91.016</b>	<b>75.901</b>	<b>84.309</b>

Importantes países surgiram nesses anos, dentre eles destacam-se a Colômbia e Madagascar que sequer estavam entre os dez maiores possuidores de reservas de níquel em 2009 e atualmente figuram nesse grupo. Outro aspecto observado é uma tendência de aumento das reservas principalmente daqueles países incluídos na categoria outros países, ou seja, novos depósitos vêm sendo descobertos em países que anteriormente não eram visto como importantes no contexto de níquel (SILVA, 2016; 2010).

Observando os dois períodos mais recentes, 2011-2013 e 2013-2014, verifica-se uma redução nas reservas de níquel na Austrália, que também é uma das maiores produtoras,

em função da intensificação da produção do metal em 2013. Para o período seguinte as reservas aumentaram, principalmente, em razão das mudanças no contexto econômico (SILVA, 2016; 2013).

Países que participam com menor intensidade do mercado mundial como é o caso da Colômbia apresentaram um aumento de reservas vertiginoso (52,8%) contribuindo para o aumento das reservas mundiais em, aproximadamente, de 15% para o período de 2011-2012. Rússia e Filipinas com incrementos de reservas de 29,5% e 1,8 vezes também contribuíram para o incremento das reservas mundiais no último período (SILVA, 2016; 2013; 2010).

O níquel, diferentemente de algumas outras *commodities*, apresenta sua cadeia produtiva bem integrada. As empresas que lavram o minério possuem, em geral, usinas metalúrgicas para obtenção de níquel ou de ligas de Fe-Ni. Assim, a produção de mina torna-se de mensuração difícil. No entanto, os produtos são facilmente mensuráveis (FARIAS, 2009). A tabela III.2 mostra os dez maiores produtores de níquel no mundo ordenados segundo a produção referida ao ano de 2014.

Tabela III.2: Produção mundial de níquel contido no minério. Adaptado de SILVA (2016; 2014; 2013).

País	Produção (t)					
	2009	2010	2011	2012	2013	2014*
Filipinas	137.000	173.000	270.000	424.000	446.000	440.000
Rússia	262.000	269.000	267.000	255.000	275.000	260.000
Indonésia	203.000	232.000	290.000	228.000	440.000	240.000
Canadá	137.000	158.000	220.000	205.000	223.000	233.000
Austrália	165.000	170.000	215.000	246.000	234.000	220.000
<b>Brasil</b>	<b>41.059</b>	<b>108.983</b>	<b>124.983</b>	<b>139.531</b>	<b>104.829</b>	<b>167.063</b>
Nova Caledônia	92.800	130.000	131.000	132.000	164.000	165.000
China	79.400	79.000	89.000	93.300	95.000	100.000
Colômbia	72.000	72.000	76.000	64.000	75.000	75.000
Cuba	67.300	70.000	71.000	68.200	66.000	66.000
Outros	319.200	425.000	513.000	374.000	360.500	506.100

\* Dados preliminares de SILVA (2016).

A crise vivida em 2009 nos Estados Unidos refletiu no mercado internacional e reduzindo a demanda mundial por aços inoxidáveis (18%) e provocando queda na produção de parques siderúrgicos mundiais (SILVA, 2010). Embora lenta, a produção mundial cresceu aproximadamente 43% comparada ao ano de 2009. O crescimento elevado da produção deve-se, principalmente, ao aumento da produção nas Filipinas e Indonésia que elevaram suas produções em 1,4 vezes e 68%, respectivamente. O Brasil também apresentou um aumento na produção de 3 vezes em 2014 em relação à produção de 2009, entretanto, a produção brasileira no início do período não era elevada (SILVA, 2016; 2014).

Embora as Filipinas e a Rússia não figurem entre os maiores detentores de reservas, a produção destes países, juntamente com a produção de Indonésia, Austrália e Canadá, correspondem a mais de 56% da produção mundial (SILVA, 2016). Reduções nas produções do ano de 2015 e 2016 são esperadas para as Filipinas e para a Indonésia. Nas Filipinas o novo governo busca controlar a mineração, sobretudo aquela a céu aberto, para minimizar danos ambientais (SUCDEN FINANCIAL, 2016). A pequena produção da Indonésia em 2014 foi resultado da proibição de exportação de minério bruto (LEE, 2016), com isso, a produção de ferro gusa níquel também apresentou um declínio e muitas indústrias com altos custos de produção foram fechadas (SUCDEN FINANCIAL, 2016).

O *International Nickel Study Group* (INSG) define consumo aparente de níquel referindo-se ao metal contido em produtos de níquel fundido/refinado utilizado pelos consumidores na manufatura de diversos aços inoxidáveis ou aços ligados, galvanoplastia, manufaturas de produtos químicos, catalisadores e baterias, dentre outros. A tabela III.3 mostra o consumo aparente de níquel mundial por regiões geográficas. O consumo desse metal, com poucos períodos de desequilíbrio foi acompanhado pelo aumento da produção de refinarias de níquel que nem sempre operaram em total capacidade.

Tabela III.3: Distribuição geográfica do consumo aparente de níquel. Adaptado de INSG (2015).

Continentes	Consumo (10 <sup>3</sup> t)						
	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
África	27,0	31,7	24,0	23,9	24,6	22,9	21,4
América	160,5	121,8	153,2	165,0	166,4	174,8	181,9
Ásia	688,3	760,4	929,4	1050,6	1.102,0	1.233,6	1308,6
Europa	407,5	317,7	355,9	364,5	364,1	350,8	353,9
Oceania	2,9	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
TOTAL	1.286,1	1.234,3	1.465,2	1.606,7	1.667,7	1.784,9	1.868,5

O consumo mundial também foi afetado pela crise de 2008-2009 que atingiu o mercado mundial, retraindo o consumo em 2009, porém nos anos seguintes apresentou uma lenta recuperação. Com exceção da Ásia, onde se encontram as principais unidades consumidoras (China e Japão), impulsionadas principalmente pelo acelerado desenvolvimento que vem ocorrendo na China, todas as regiões apresentaram uma retração no consumo em função da crise (INSG, 2015). A África, por sua vez, também não sofreu com a crise nos anos iniciais que pode ter sido devido à Copa do Mundo que ocorreu anos mais tarde nesse continente (2012).

Considerando como ano base 2008, grande parte dos países consumidores, distribuídos nos cinco continentes, reduziram o consumo ou o aumentaram ligeiramente ao longo dos anos seguintes. A China, no entanto, foi a grande responsável por aumentar o consumo nos anos pós-crise. Ainda hoje esse país absorve a maior parte do níquel produzido na Ásia e Oceania para sua principal aplicação na indústria de aços inoxidáveis (PINIZZOTTO, 2015; FARIAS, 2009)

O mercado de níquel apresentou entre os anos de 2009-2015 um excesso de oferta, chegando ao final de 2015 com estoque de 480.000 toneladas que corresponde a 25% do consumo mundial (SUCDEN FINANCIAL, 2016). No ano de 2016 os estoques da *London Metal Exchange* (LME) foram diminuídos em grande parte em função do desempenho superior chinês, no campo de aços inoxidáveis, e do surgimento do setor de baterias como um grande nicho de demanda de níquel (GLENCORE, 2016). De acordo com LEE (2016), as expectativas apontadas pelo relatório do Departamento Australiano

de Indústria, Inovação e Ciência de junho de 2016 são de que o consumo mundial seja mantido estável nos anos de 2016 e 2017 devido ao fraco crescimento econômico esperado para esse biênio.

Ao longo dos últimos 12 anos esse o preço do níquel vivenciou três momentos distintos (Figura 3.1). O primeiro deles, anterior ao ano de 2006 em que sua cotação estava em baixa. Com o início do deslocamento do eixo consumidor para a Ásia, a demanda aumentou consideravelmente e, conseqüentemente, o preço também aumentou, atingindo um pico de 54.000 US\$/t, no segundo trimestre de 2007. A crise econômica que iniciou em 2007 e se prolongou pelo ano 2008 e o aumento dos estoques de níquel provocaram uma queda acentuada no preço do níquel atingindo 10.000 US\$/t nos meses iniciais de 2009. Desde então, o preço do níquel tem apresentado ciclos de oscilação em torno de 15.000-30.000 US\$/t, porém desde o início de 2015, o preço não ultrapassou os 14.000 US\$/t (INFOMINE, 2017).

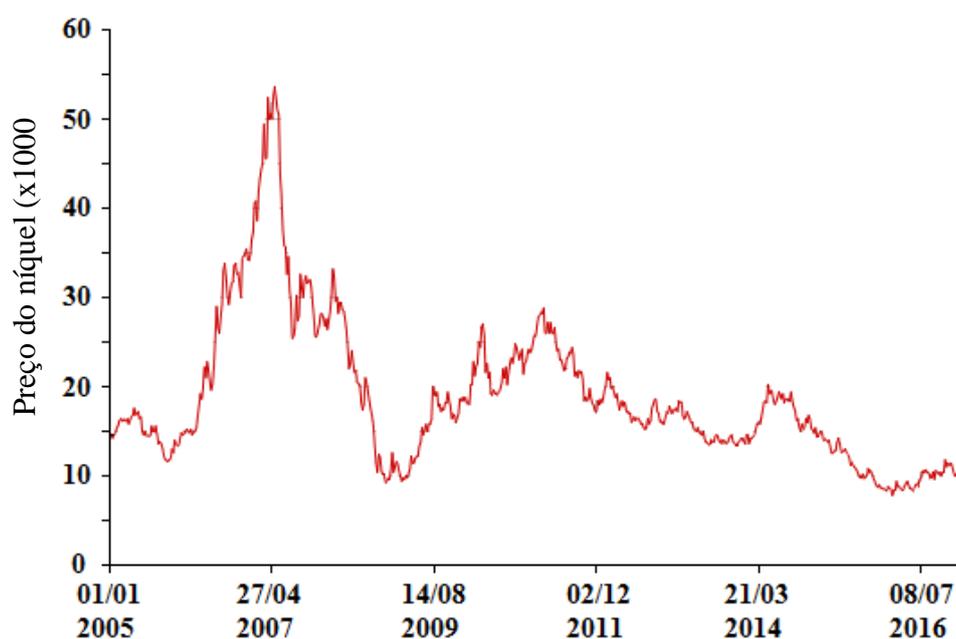


Figura 3.1: Evolução do preço do níquel de Jan/2005 a Mar/2017 (INFOMINE, 2017).

Os preços de fato caíram desde 2007, principalmente em razão das incertezas sobre as novas regras econômicas e políticas (ADANS, 2017). Somado a isso, o estoque da LME

sofreu um aumento no período de 2009-2014 de 9% ao ano, contribuindo para o declínio dos preços do níquel.

A comercialização do níquel mudou muito pouco nos últimos anos. A China se tornou o principal importador e junto com Estados Unidos e Japão respondem por aproximadamente 38% das importações de níquel refinado, que em 2015 totalizaram US\$ 27,2 bilhões. Por outro lado os principais países exportadores no mercado de níquel são Canadá, Rússia, Estados Unidos que respondem por cerca de 35% das exportações de níquel refinado (WORLD'S, 2015).

A expectativa para os próximos anos compreende um aumento na necessidade de níquel por parte da China e dos países emergentes devido à grande demanda pela construção civil e também a originada em outros setores que aplicam o aço inoxidável como matéria prima. O níquel é um produto de ciclo tardio e aplicações de ponta, portanto, a demanda tende a crescer. A aplicação em novos setores e estabilização desses setores como consumidores (baterias e óleo e gás) tendem a contribuir para o aumento do consumo de níquel e redução dos estoques da LME (GLENCORE, 2016). Como consequência da demanda, acredita-se que o preço do metal deva atingir valores melhores, como a tendência observada no final de 2016 (Figura 3.1), porém não alcançará os patamares de outrora em curto prazo. Na China, a oferta doméstica deve se manter estável, mas o consumo chinês é elevado e necessita de recursos importados. Os recursos filipinos são limitados e de menores teores. Recursos provenientes de outros lugares, como Nova Caledônia, por exemplo, passarão a ser importantes (GLENCORE, 2016).

### **3.3 O níquel no Brasil: produção e novos projetos**

A produção nacional de minério de níquel em 2014 totalizou 13.800.000 toneladas de minério com 167.063 toneladas de metal contido (1,21%), distribuídos entre os estados de Goiás (55,8%), Bahia (30,9%), Pará (12,9%) e Minas Gerais (0,4%) (SILVA, 2016).

O estado de Goiás, o maior produtor de níquel do Brasil, concentra sua produção em duas unidades da AngloAmerican que produzem ligas de Fe-Ni (pirometalurgia) localizadas nos municípios de Niquelândia (43,2%) e Barro Alto (56,8%) (SILVA, 2016). A Votorantin Metais que atuava também na região de Niquelândia empregando o Processo Caron ao seu minério suspendeu as atividades no início de 2016 e terminou finalizando as atividades ainda nesse ano (VELASCO, 2016). Na Bahia, a produção é dominada pela Mirabela Mineração na unidade de Itagibá com foco na produção de concentrado de níquel por se tratar de minério sulfetado (MIRABELA MINERAÇÃO, 2017).

Investimentos previstos em projetos já em operação ou que irão operar totalizam, aproximadamente, 735 milhões de reais. Desde 2014 as empresas Fortaleza de Minas (MG) e Americano do Brasil (GO) paralisaram suas produções. Entretanto, a Horizonte Minerals apresentou ao governo paraense o Projeto Araguaia de minério laterítico de níquel com potencial de produção de 14.500 toneladas de níquel em ferro-níquel, com operação prevista para 2017 e vida útil de 28 anos de produção (HORIZONTE MINERALS, 2017). Os investimentos em projetos de minérios lateríticos se tornaram significativos uma vez que esse tipo de depósito representa grande parte dos recursos de níquel.

### **3.4 Formação dos depósitos lateríticos de níquel**

Os depósitos de níquel podem ocorrer basicamente de duas formas: os depósitos sulfetados de níquel, conhecidos como depósitos primários, formado através de processos de resfriamento do magma; e os depósitos lateríticos, que embora apresentem processos de formação semelhantes, apresentam diferentes minerais e zonas hospedeiras de níquel (BUTT e CLUZEL, 2013). O níquel pode ser encontrado ainda em nódulos oceânicos, na forma de minerais oxidados ou oxi-hidroxidados. No entanto, processos para o tratamento desses nódulos polimetálicos na plataforma oceânica ainda estão sendo avaliados (MOSKALYK e ALFANTAZI, 2002).

Os depósitos lateríticos de níquel são caracterizados por uma concentração residual ou enriquecimento supergênico de rochas máficas/ultramáficas formados através do intemperismo físico e químico de dunitos, peridotitos, piroxenitos e serpentinitos onde os minerais, elementos e substâncias químicas são mobilizados e transportados durante longos períodos geológicos (DALVI, BACON e OSBORNE, 2004; BIONDI, 2003). Esse tipo de depósito é formado, geralmente, em climas tropicais a subtropicais ou zonas que outrora ocuparam regiões com essas características e que apresentam estações de seca e de chuva bem definidas separadas por períodos também definidos, mantendo um ciclo hidrogeológico aproximadamente constante (BUTT e CLUZEL, 2013; DALVI, BACON e OSBORNE, 2004; GLEESON, BUTT e ELIAS, 2003).

A laterização está intimamente ligada ao intemperismo e as características litológicas, tectônicas, climatológicas bem como hidrogeomorfológicas (BUTT e CLUZEL, 2013; BIONDI, 2003). Assim, é comum observar a formação de perfis lateríticos com graus de maturação e características – potência do depósito, teor, mineralogia e associações químicas – diferentes (DALVI, BACON e OSBORNE, 2004). BUTT e CLUZEL (2013) classificaram os depósitos lateríticos de níquel em (i) regolitos lateríticos, (ii) depósitos oxidados, (iii) depósitos de silicatos de magnésio e (iv) depósitos argilossilicatados de níquel.

O desenvolvimento de perfis maduros ou completos do sistema mineralizador laterítico requer a continuidade dos processos superficiais de lixiviação, trocas químicas e precipitação durante milhares de anos (DALVI, BACON e OSBORNE, 2004). A figura 3.2 ilustra o processo de desenvolvimento e evolução de uma protólito para um perfil laterítico. Em (a), a rocha inalterada (protólito) é exposta à superfície tendo contato com água meteórica, onde se iniciam os processos de hidratação, hidrólise e oxidação dos minerais, criando uma frente de alteração com progressão descendente, permitindo assim diferenciar a zona de rocha saprolítica localizada abaixo da superfície freática (b). A zona fortemente alterada, em (c), permite maior percolação de água meteórica acelerando o processo de lixiviação. Ocorre, ainda nessa fase, o desenvolvimento de horizontes de solo que, devido à decomposição da matéria orgânica presente, torna o fluido percolante ácido e capaz de mobilizar Ni e Co. Já em (d), a

grande quantidade de fluido percolado de forma descendente e lateralmente é suficiente para concentrar residualmente substâncias não lixiviadas na zona oxidada, formando a duricrosta e a zona manchada. Essa zona de oxidação é caracterizada por um baixo pH e Eh neutro a oxidante, que facilita a formação de minerais oxidados. Em (e), o perfil está completo e maturo. A partir desse estágio, o que pode ocorrer é o avanço da zona manchada sobre o saprólito e deste sobre a rocha inalterada, desde que hajam variações no nível d'água da região (BIONDI, 2003). Em função da composição da rocha original podem ser geradas duricrostas ferruginosas ou aluminosas, formadas a partir de rochas feldspáticas dando origem a bauxitas, ou ferroniquelíferas formadas a partir de rochas ultrabásicas dando origem às garnieritas oxidadas.

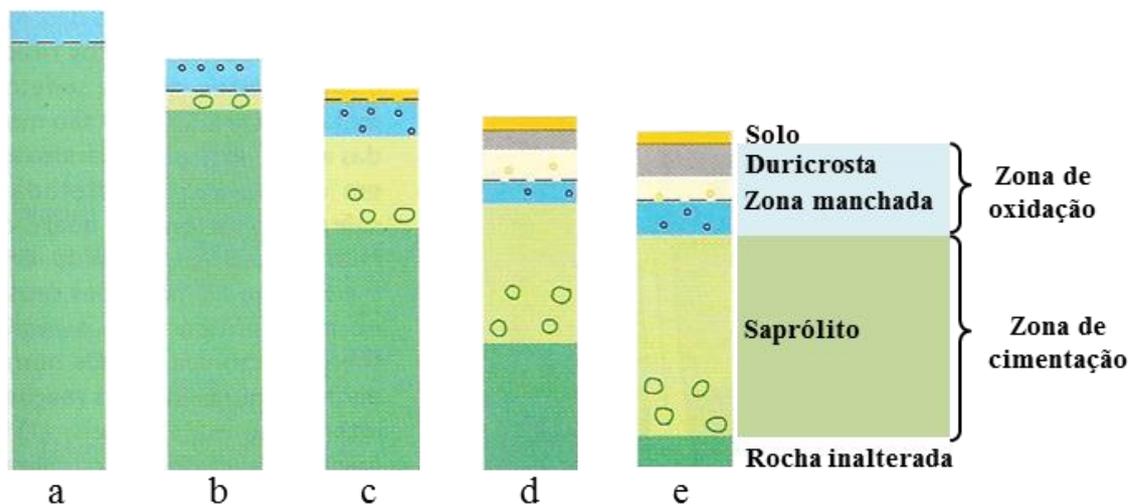


Figura 3.2: Evolução de um perfil laterítico em zona tectonicamente estável e com ciclo hidrogeológico bem definido. Adaptado de BIONDI (2003).

Embora os depósitos sejam formados por diversas zonas de alteração, não é possível identificar as zonas isoladas de concentração de ferro e níquel quando estes ocorrem juntos. Em função dos processos anteriores sofridos pela rocha (metamorfismo, fissuração, etc) parte do níquel pode ser encontrado na zona superior do perfil, logo abaixo da duricrosta associados a óxidos de ferro (goethita). Por outro lado, o níquel também pode estar associado aos silicatos presentes na zona inferior do perfil conhecida como saprólito (BUTT e CLUZEL, 2013; BIONDI, 2003; PURON, 2001).

O perfil laterítico desenvolve duas zonas com formas de concentrações distintas, mas que ocorrem na maioria dos depósitos de forma concomitante na evolução do perfil laterítico. A zona de oxidação apresenta fluxo de água meteórica elevado e rápido. Normalmente o fluido que percola a rocha é bastante ácido devido à decomposição da matéria orgânica do solo. A interação do fluido com os minerais é capaz de alterar e mobilizar alguns minerais, ou mesmo elementos metálicos, sendo estes lixiviados e carregados pelo fluido para zonas abaixo da zona de oxidação. As substâncias não lixiviadas formam uma concentração dos resíduos não lixiviados na duricrosta e na zona manchada. O material lixiviado é precipitado na zona de cimentação, cujas condições de pH neutras a alcalinas, de Eh neutras a redutoras e fluxo lento de água favorecem a precipitação de níquel e cobre (BIONDI, 2003).

O processo metamórfico de serpentinização é comum nesse tipo de depósito e compreende alteração das olivinas na presença de água em temperaturas na faixa de 200-500°C sem alteração significativa de volume (DALVI, BACON e OSBORNE, 2004). Durante a serpentinização, parte do níquel é solubilizado e transportado para outros sítios, enquanto uma parte substitui o magnésio na serpentina ou se combina com magnetita, que é um coproduto do processo. A presença de serpentinas nas rochas ultramáficas representa uma grande influência no perfil gerado pelo intemperismo, principalmente, relacionado ao aumento do teor de níquel durante o processo de laterização da rocha (DALVI, BACON e OSBORNE, 2004). No entanto, os perfis lateríticos podem se desenvolver em rochas parcialmente serpentinizadas, sendo a formação das serpentinas comum como produtos primários da intempérie na rocha (BUTT e CLUZEL, 2013).

A figura 3.3 ilustra, de forma simplificada, os complexos perfis lateríticos que podem ser encontrados em climas seco e úmido. Os depósitos apresentam abaixo da camada de solo uma cobertura ferruginosa resistente (duricrosta), seguida de uma camada limonítica/ferruginosa composta por goethita e por fragmentos de rochas ou nódulos de óxidos de ferro concentrados residualmente. Abaixo dessa zona (duricrosta e limonítica) encontra-se o corpo mineralizado saprolítico que antecede a zona de rocha ultramáfica alterada (alteração da rocha mãe). O perfil completo das lateritas de níquel compreende

minerais oxí-silicatos, conhecido como garnierita, em que o Ni substitui parcialmente o Fe ou o Mg em minerais como as serpentinas, talco e esmectitas. Em clima seco, pode ocorrer uma zona de transição conhecida como nontronita composta principalmente por esmectitas (DALVI, BACON e OSBORNE, 2004; BIONDI, 2003).

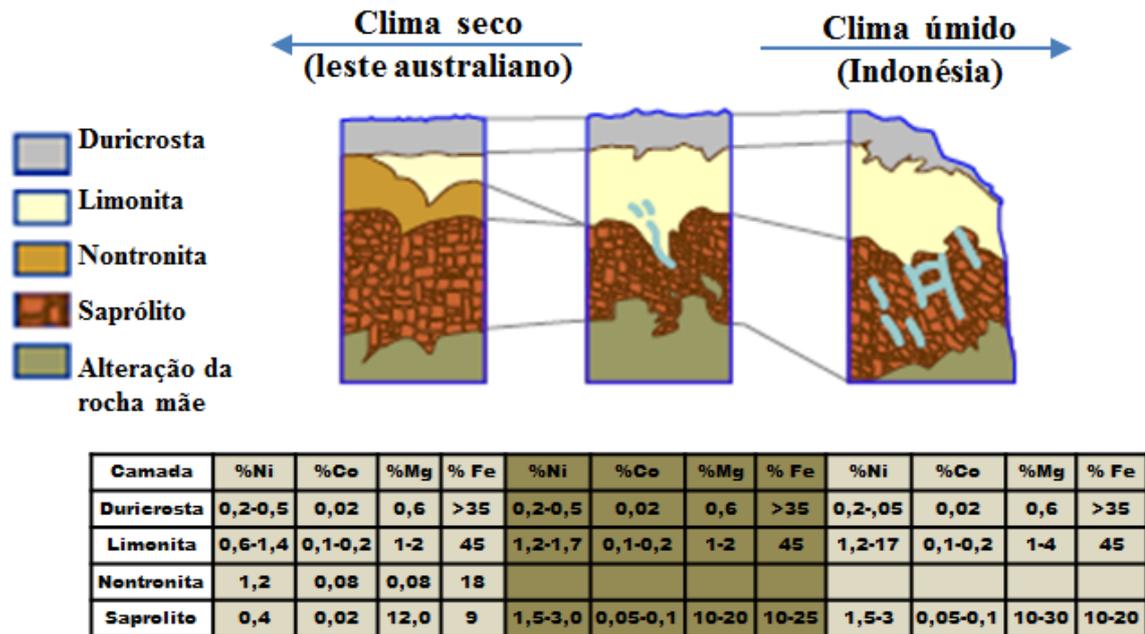


Figura 3.3: Perfis típicos de depósitos lateríticos de níquel. Adaptado de DALVI, BACON e OSBORNE (2004).

Ainda segundo DALVI, BACON e OSBORNE (2004), a transição de uma camada a outra é gradacional sendo suas espessuras variáveis e dependentes de fatores como presença de falhas ascendentes, nível de pluviosidade, relevo e também de processos anteriores vividos pela rocha original. A presença de níquel e cobalto, elementos comumente associados aos depósitos lateríticos ultramáficos, é maior em qualquer dos climas de formação dos depósitos nas camadas limoníticas (goethita, gibbsita e cromita) e saprolíticas (talco, quartzo, serpentina, olivina e garnierita).

### 3.5 Distribuição mundial dos depósitos lateríticos de níquel e principais depósitos brasileiros

Os depósitos de minérios lateríticos de níquel estão distribuídos na zona intertrópicos por ser uma região de regimes secos e chuvosos, aproximadamente, constantes. Poucos depósitos são encontrados afastados desta zona, principalmente na Ásia e Europa, que em tempos geológicos anteriores (Jurássico e Cretáceo) ocuparam posição favorável à formação dos mesmos (THORME, ROBERTS e HERRINGTON, 2012; MARSH e ANDERSON, 2011; ELIAS, 2002). A figura 3.4 ilustra a distribuição dos depósitos lateríticos no mundo.

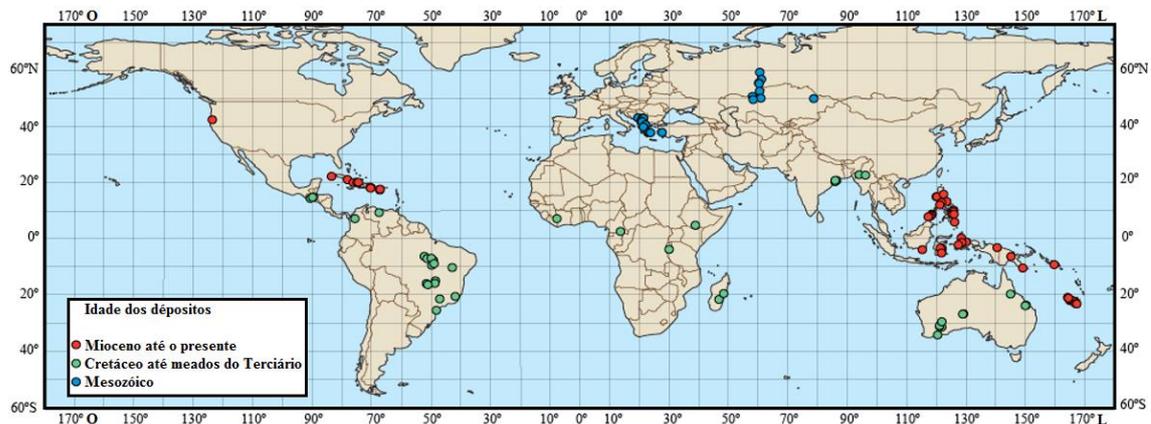


Figura 3.4: Distribuição mundial de recurso de níquel laterítico por idade de formação do depósito: Mioceno ao presente (vermelho), Cretáceo até meados do Terciário (verde), Mesozóico (azul). Adaptado de BERGER et al. (2011).

No Brasil, assim como na Austrália, Indonésia, Nova Caledônia e Filipinas, a maioria, senão todos os depósitos são do tipo laterítico. Por outro lado, os depósitos sulfetados ocorrem principalmente na África do Sul, Canadá, Austrália e Finlândia (BROOK HUNT, 2005).

Dentre os depósitos brasileiros destacam-se os depósitos de Niquelândia e Barro Alto (GO), os depósitos do Vermelho na Serra de Carajás (PA) e também do complexo das Serras do Onça e do Puma em Ourilândia do Norte (PA). Os primeiros exemplos, Niquelândia e Barro Alto, são caracterizados por laterização de dunitos e harzburgitos

maciços em altitudes mais elevadas (Jacuba) e por dunitos e piroxenitos parcialmente serpentizados (Angiquinho) em altitudes menores. Apresentam teores de níquel que podem variar de 0,1% a 8% desde a superfície até a camada saprolítica. Os depósitos de Barro Alto caracterizam-se por apresentar três tipos de minérios em que o níquel se encontra associado à goethita, crisotila, lizardita, antigorita e nontronita em função da profundidade do depósito (BIONDI, 2003).

Os depósitos localizados no Pará, na Província Mineral de Carajás, são resultados de prolongado intemperismo químico sobre corpos máficos e ultramáficos muito antigos (Proterozóico, 542-2500 milhões de anos). O processo de laterização que agiu nessa região foi intenso e resultaram em um espesso horizonte saprolítico ferruginoso. No depósito do Vermelho, o teor pode atingir valores máximos de 4% no minério saprolítico enquanto no minério limonítico os teores médios são de 1,2% (ALVES, BERNARDELLI, e BEISIEGEL, 1986). Já os depósitos de Onça-Puma, formados a partir de dunitos e peridotitos serpentizados são caracterizados por elevados teores de níquel com teor médio de 2% (HEIN e CASTRO FILHO, 1986).

Investigações feitas por SILVA e OLIVEIRA (1995) em perfis lateríticos brasileiros (Depósito do Vermelho – Pará), demonstraram que os óxidos de ferro podem apresentar-se com conteúdo significativo de níquel. Foram também identificados por eles a presença de filossilicatos portadores de níquel, como cloritas, vermiculitas e esmectitas.

### **3.6 Processos minero-metalúrgicos para extração de níquel em minérios lateríticos**

O minério laterítico de níquel, diferentemente do minério de níquel associado a sulfetos, apresenta rotas de processamento diferentes. O conhecimento do processamento de minério sulfetado já é bastante desenvolvido, embasado em técnicas convencionais como: britagem, moagem e flotação. O processo de refino do concentrado mineral é realizado por meio de fundição em fornos que separam o *matte* (contendo o metal) da

escória associada. E por fim, o *matte* é refinado para aumentar a pureza do níquel e geração de coprodutos (XAVIER, 2008).

O processamento do minério laterítico de níquel apresenta algumas técnicas consagradas – Pirometalurgia, Processo Caron e Lixiviação Ácida a Alta Pressão (LAAP, ou HPAL, em inglês). Devido às características físicas, químicas, localização e de mercado para os produtos o processo pode ser diferente para os diferentes depósitos (XAVIER, 2008; GRIFFIN et al., 2002). A figura 3.5 mostra a associação do tipo de depósito com a rota de processamento mais utilizada.

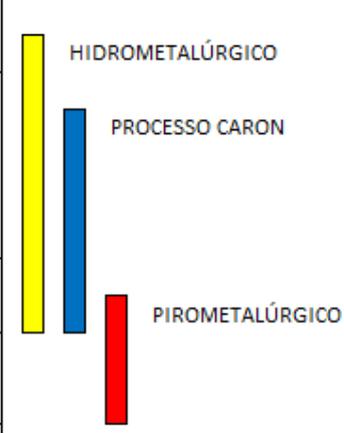
PERFIL LATERÍTICO	IDENTIFICAÇÃO	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%)				PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE NÍQUEL
		Ni	Co	Fe	MgO	
	LIMONITA VERMELHA	<0,8	<0,1	>50	<0,5	 <p>HIDROMETALÚRGICO</p> <p>PROCESSO CARON</p> <p>PIROMETALÚRGICO</p>
	LIMONITA AMARELA	0,8 a 1,5	0,1 a 0,2	40 a 50	0,5 a 5	
	ZONA DE TRANSIÇÃO	1,5 a 4		25 a 40	5 a 15	
	SAPRÓLITO / GARNIERITA / SERPENTINIA	1,8 a 3,0	0,02 a 0,1	10 a 25	15 a 35	
	ROCHA INALTERADA	0,3	0,01	5	35 a 45	

Figura 3.5: Perfil laterítico típico com teores médios e processos de extração de níquel. Adaptado de ELIAS (2001).

As rotas de extração de níquel dos minérios lateríticos relacionam-se intimamente com a fase de produção mineral, assim não é possível dissociá-las durante o processo. As técnicas de processamento estão intimamente relacionadas a fase portadora e a origem do minério também. Existem três rotas consagradas de processamento de níquel subdivididas em processamento pirometalúrgico (ferro-gusa-níquel), hidrometalúrgicas (LAAP e lixiviação em pilhas) e um processo misto conhecido como Processo Caron,

sendo esta última com poucas unidades e já em desuso (MCDONALD e WHITTINGTON, 2008a; DALVI, BACON e OSBORNE, 2004).

O processo pirometalúrgico é intensivo no consumo energético tanto de fontes elétricas como de hidrocarbonetos para o processo de secagem do minério (DALVI, BACON e OSBORNE, 2004). A LAAP requer a utilização de autoclaves de titânio que suportam condições elevadas de temperatura (240-270°C) e pressão (3800-5400kPa) e também a utilização de ácido sulfúrico como agente lixiviante (DALVI, BACON e OSBORNE, 2004; XAVIER, 2008). Tais requisitos conferem à LAAP um custo maior de aquisição – CAPEX – (DALVI, BACON e OSBORNE, 2004). O Processo Caron, apesar de versátil, apresenta uma grande desvantagem, pois no início do processo existe um estágio que carece muito de energia (pirometalurgia) e posterior a esse estágio, o processo hidrometalúrgico necessita e consome muitos reagentes tanto básicos como ácidos, para neutralizações anteriores ao descarte (DALVI, BACON e OSBORNE, 2004).

Diversos autores vêm desenvolvendo estudos e conhecimento sobre a lixiviação atmosférica (LA) como forma para processamento de minérios lateríticos de níquel (MACCARTHY et al., 2016; 2015; MACCARTHY, ADDAI-MENSAH e NOSRATI, 2014; MOHAMMADREZA, MOHAMMAD E ZIAEDDIN, 2014; PANDA et al., 2014; THUBAKGALE, MBAYA e KABONGO, 2013; WANG et al., 2013; WANG et al., 2012; LIU et al., 2012; LIU et al., 2010; LIU, CHEN e HU, 2009; OXLEY, SIRVANCI e PURKISS, 2007; KUMAR et al., 1993). Entretanto, REID e BARNETT (2002) concluíram que para ser competitivo com o LAAP, a LA precisa apresentar boa extração dos elementos de interesse, com consumo de ácido aceitável e baixas concentrações de ferro residual para o processamento posterior do licor. No entanto, esses autores não especificam faixas de valores para extração, consumo e concentração de ferro. Para o minério estudado neste trabalho, não há condições de extração mínimas, visto que é a primeira vez que se aplica a lixiviação atmosférica para um material cuja aplicação de pirometalurgia não é viável em razão do

baixo teor MgO, dificultando a formação da escória, e teor de níquel baixo. No entanto, há indícios econômicos de que o consumo de ácido esteja na ordem de 500kg/t.

Outros autores tem estudado a utilização de estratégias como (i) aumento da temperatura ou tempo de residência no reator (LUO et al., 2009), (ii) lixiviação em ambiente com potencial redox controlado ou na presença de agentes redutores (LUO et al., 2015; DAS e LANGE, 2011; LI, et al., 2011 e SENANAYAKE e DAS, 2004), (iii) adição de sal – NaCl (CHANDER, 1982; CORNELL, POSNER e QUIRK, 1976 e WESTON, 1974), (iv) pré-tratamento térmico e com microondas (BOBICKI, LIU e XU, 2014; ZHAI et al., 2010; LANDERS e GILKES 2007; O’CONNOR, CHEUNG e VALIX, 2006; PICKLES, 2004; VALIX e CHEUNG, 2002) e (v) sulfatação do minério (SWAMY, KAR e MOHANTY, 2003 e KAR, SWAMY e MURTHY, 2000). O estado da arte será discutido posteriormente.

### **3.7 Caracterização de minério laterítico de níquel**

A caracterização tecnológica compreende o conjunto de trabalhos e estudos realizados com o objetivo de conhecer as propriedades do minério em avaliação (BRANDÃO et al., 2007). O conhecimento das características e propriedades dos materiais permite estabelecer uma sequência lógica para o processamento dos minerais. Diversos autores definem a caracterização mineralógica, entretanto, a definição dada por NEUMANN, SCHNEIDER e ALCOVER NETO (2010) aborda diversos aspectos.

“A caracterização mineralógica de um minério determina e quantifica toda a assembleia mineralógica, define quais são os minerais de interesse e de ganga, bem como quantifica a distribuição dos elementos úteis entre os minerais de minério, se mais de um. Além disso, estuda as texturas da rocha, definindo o tamanho de partícula necessário para liberação do(s) minera(is) de interesse dos minerais de ganga, e ainda define diversas propriedades físicas e químicas destes minerais, gerando informações potencialmente úteis na definição das rotas de processamento.” (NEUMANN, SCHNEIDER e ALCOVER NETO, 2010).

Simplificadamente, a caracterização mineralógica identifica e quantifica as fases minerais presentes no minério, além de ser responsável por determinar se há ou não liberação das fases minerais de interesse, bem como, em que faixa granulométrica isso ocorre.

Segundo NEUMANN, SCHNEIDER e ALCOVER NETO (2010), a caracterização mineralógica pode variar de um minério para outro, dependendo dos objetivos e da abrangência da caracterização e observando as propostas para os processamentos possíveis. Deve-se levar em consideração a representatividade das amostras, uma vez que essas constituem apenas uma parte da jazida, e suas conclusões serão transportadas para a jazida como um todo. Assim, propõe-se quatro estágios para a caracterização que permitem identificar os constituintes mineralógicos e as características tecnológicas do minério.

O primeiro estágio, fracionamento da amostra sem perda da representatividade do conjunto, é aplicado para conhecer algumas características físicas, como suscetibilidade magnética, fornecendo alguns subsídios para o planejamento de operações. O segundo estágio compreende a identificação das fases presentes no material fracionado utilizando técnicas de raios-X. A terceira etapa constitui a quantificação dos minerais após seleção dos minerais minério e da ganga. Essa é uma etapa muito complexa, principalmente, em amostras com grande número de minerais associados. Por fim, o quarto estágio constitui a verificação da liberação dos minerais de interesse em relação aos de ganga por faixa granulométrica (NEUMANN, SCHNEIDER e ALCOVER NETO, 2010).

A caracterização de minérios lateríticos de níquel vem ganhando importância nas últimas décadas, pois os recursos mundiais de níquel contido nos minérios lateríticos foram estimados em aproximadamente 60-70%, entretanto, apenas 50% da produção anual de níquel, no final da década passada, tiveram como origem os depósitos lateríticos (MUDD, 2010). Somado a esse aspecto, a contínua redução nos teores dos depósitos sulfetados, menor participação de níquel de origem sulfetada no suprimento

de níquel no mercado, condições mais caras para lavra do minério (lavra subterrânea), e aumento da demanda por níquel nos próximos anos têm contribuído ainda mais para tornar os recursos lateríticos mais atrativos (NORGATE e JOHANSHAHI, 2010).

As composições mineralógicas e químicas dos minérios lateríticos variam com a origem e também com maturidade do depósito. O conhecimento da composição do minério permite avaliar diferentes opções de processamento minero-metalúrgico (WANG et al., 2012). Nesse sentido, PURON (2001) observa que além das características físicas do portador de níquel é importante o conhecimento de sua cristaloquímica, granulometria de concentração, e o grau de retenção de níquel na estrutura cristalina do mineral portador.

Diversos estudos vêm abordando, especificamente, a caracterização de aspectos físicos, químicos e mineralógicos dos minérios lateríticos e como essas características contribuem para o processamento minero-metalúrgico do minério (PANDA et al., 2014; FAN e GERSON, 2013; HUNTER, HERRINGTON e OXLEY, 2013; WANG et al., 2012; WATLING et al., 2011; ANDERSEN et al., 2009; PURON, 2001).

### **3.7.1 Caracterização física**

A caracterização física dos minérios lateríticos é o aspecto menos abordado ao longo dos últimos anos. Os minérios lateríticos apresentam como principal característica a presença de grande quantidade de material fino, além de maior possibilidade de gerar particulados finos, uma vez que são friáveis. PURON (2001) observou para um perfil laterítico bem desenvolvido (maturo) da jazida de Moa Bay (Cuba) uma concentração de partículas na região mais fina ( $-75\mu\text{m}$ ) que varia de 56 a 78% em função do horizonte do perfil. Para o perfil menos desenvolvido as partículas nessa faixa representam menos de 50% do material. Essas diferenças foram atribuídas ao estágio de desenvolvimento do perfil que refletem, conseqüentemente, na potência (espessura) dos horizontes.

Amostras de minério laterítico de Raja Ampat (Indonésia) apresentam um perfil de distribuição granulométrica com partículas concentradas em tamanho inferior a  $100\mu\text{m}$ . FAN e GERSON (2013), ao estudarem esse minério, verificaram que a fração limonítica apresenta-se com grande quantidade de partículas finas ( $d_{80} = 30\mu\text{m}$ ), enquanto a saprolítica apresenta-se um pouco mais grosseira ( $d_{80} = 250\mu\text{m}$ ). Comparativamente aos estudos de PURON (2001), as amostras avaliadas por FAN e GERSON (2013) apresentam 90% e 58% abaixo de  $75\mu\text{m}$  para fração limonítica e saprolítica, mostrando que o perfil laterítico na Indonésia é mais desenvolvido (intemperizado) do que em Cuba.

WATLING et al. (2011) realizaram um levantamento com mais de 50 minérios lateríticos do oeste australiano e verificaram que a fração da amostra abaixo de  $75\mu\text{m}$  pode representar desde uma pequena fração do minério (20%) até quase sua totalidade (81%) dependendo das características da origem do mesmo. SEN et al. (1987) já haviam observado também para o minério californiano uma grande quantidade de partículas finas. A amostra desse minério continha pequena quantidade de partículas retidas acima de  $75\mu\text{m}$  (7-8%) e a amostra compreendida entre  $41,6$  e  $11,3\mu\text{m}$  representa 50-60% do material. O minério saprolítico chinês (Yunnan e Yuanjiang) também apresenta-se composto por partículas finas,  $d_{80} = 100\mu\text{m}$  e  $d_{50} = 25\mu\text{m}$ , (LUO et al., 2009), podendo algumas amostras apresentarem 100% das partículas inferiores a  $75\mu\text{m}$  e grande quantidade de partículas abaixo de  $10\mu\text{m}$  (LIU, CHEN e HU, 2009).

A capacidade de geração de finos foi observada por PANDA et al. (2014), MACCARTHY et al. (2016; 2015) e MACCARTHY, ADDAI-MENSAH e NOSRATI (2014). O primeiro trabalho verificou a friabilidade do material e sua capacidade de geração de finos durante o processo de moagem com bolas. PANDA et al. (2014) verificaram na composição granulométrica do minério valores de  $d_{80}$  iguais a 30, 18 e  $17\mu\text{m}$  para 30, 45 e 60 minutos de moagem a partir de amostra inicial, com 100% do material abaixo de 3mm. Por outro lado, o processo de agitação e as condições de acidez e temperaturas nos reatores de lixiviação atmosférica também provocaram a desagregação de partículas contribuindo para a geração de finos

(MACCARTHY et al., 2016; 2015; MACCARTHY, ADDAI-MENSAH e NOSRATI, 2014).

A densidade dos minérios lateríticos é pouco levantada na literatura. KAYA e TOPKAYA (2011) determinaram a densidade do minério da região de Manisa/Gördes (Turquia) apenas para conhecimento do material, pois não apresenta implicações no processo de lixiviação avaliado por eles. Os resultados apurados por eles através de picnometria indicam que a densidade do minério é da ordem de  $3,26\text{g/cm}^3$ .

Valores de perda ao fogo (PAF/PPC/LOI) e umidade também têm sido pouco apresentados e discutidos na literatura para minérios lateríticos de níquel. Segundo PICKLES (2003), o conteúdo de água, tanto em umidade (água livre) quanto associada à estrutura cristalina de minerais, em alguns minérios pode atingir até 45%. Os minérios lateríticos indonésios avaliados por LUO et al. (2015) e PANDA et al. (2014) apresentaram perda ao fogo de 12,1 e 15,2%, respectivamente. Ambos os minérios foram caracterizados como limoníticos através do conjunto das características apresentadas pelos mesmos.

O minério avaliado por PICKLES (2004) da unidade de Falconbridge (Nova Caledônia) apresentava umidade de 28,1% determinada por análise termogravimétrica. WATLING et al. (2011) em seu levantamento dos minérios do oeste australiano para testes de lixiviação em coluna verificaram que a umidade encontrava-se entre 8-35%. Ainda segundo eles, a umidade da amostra impacta a quantidade de fluido que pode ser adicionada à coluna de lixiviação para evitar a formação de aglomerados. Em amostras turcas (Manisa/Gördes), a umidade identificada através de secagem em estufa a  $105^{\circ}\text{C}$  foi de 23,47% (KAYA e TOPKAYA, 2011), enquanto para Çaldağ, também na Turquia, o minério apresentava, em média, umidade de 15% (OXLEY, SIRVANCI e PURKISS, 2007). Em todos os minérios avaliados por esses autores a umidade apresenta valores bastante elevados que, segundo KAYA e TOPKAYA (2011), a aplicação de processamento pirometalúrgico para esse tipo de minério seria muito intensivo no uso de energia para remoção da umidade.

Características como granulometria e área superficial, embora pouco descritas na literatura, são importantes aspectos para o processamento do minério. Processos em que é necessário o contato da fase fluida com uma fase sólida, como é o caso da lixiviação comumente empregada em minérios lateríticos (LAAP e Processo Caron) e, mais recentemente, em estudos de lixiviação atmosférica, podem ter a cinética alterada em função desses parâmetros. Portanto, o conhecimento dessas características também é relevante.

### **3.7.2 Caracterização química**

A caracterização química compreende o conhecimento dos teores dos elementos de interesse bem como a associação desses elementos com os elementos de ganga, que no processo de lixiviação podem ser dissolvidos. Dada sua formação intempérica, os depósitos lateríticos de níquel apresentam uma grande variedade na composição bem como nos teores e na disponibilidade dos elementos para a lixiviação (BUTT e CLUZEL, 2013; WATLING et al., 2011).

WATLING et al. (2011) identificaram uma grande variedade na composição elementar dos minérios (Tabela III.4). A composição elementar tem grande importância, pois os teores dos elementos de interesse variam de acordo com o tipo de minério e sua facilidade de extração guiam os processos. Teores mais elevados de níquel (2,1%) foram encontrados em minérios lateríticos associados à esmectitas, cloritas e caolinita, com pequena quantidade de goethita, indicando características de minérios saprolíticos. Por outro lado, teores de níquel mais baixos (0,3-0,6%) estão associados a minérios limoníticos, onde além de maior presença de quartzo, a goethita se torna bastante presente (13-62%), sendo que o quartzo presente produz um efeito de diluição na amostra (WATLING et al., 2011).

Os minérios lateríticos de níquel, em suma, são caracterizados pelos baixos teores dos metais de interesse (Ni e Co) além de uma infinidade de elementos de ganga como Fe, Al, Mg, Cr, Mn e Na. Em minérios do tipo limonítico, a presença de ferro como elemento constituinte é comum sobretudo com teores acima de 40%, enquanto, em

minérios silicatados (saprolíticos) a presença de Si, Mg e Al é mais representativa (ELIAS, 2001).

Tabela III.4: Variação composicional dos minérios lateríticos de níquel do oeste australiano (Adaptado de WATLING et al., 2011).

Elemento	Composição das amostras iniciais	
	Mínimo (%)	Máximo (%)
Ni	0,39	2,1
Co	0,01	0,1
Fe	6,2	45
Cr	0,05	2,7
Mn	0,05	1,9
Mg	0,15	14
Ca	0,01	3,2
Al	0,51	12
Si	4,00	36
Na	0,05	2,7
K	0,01	0,45
Ti	0,04	0,12
S	0,01	0,49

Outros autores como HUNTER, HERRINGTON e OXLEY (2013), ANDERSEN et al. (2009) e PURON (2001) caracterizaram, assim como WATLING et al. (2011), os minérios de forma mais minuciosa. HUNTER, HERRINGTON e OXLEY (2013) caracterizaram o minério da Turquia e observaram que sua composição é basicamente de Fe (27,5-31,7%), Si (11,6-19,2%), Al (2,13-2,18%) e Ni (1,11-1,48%). Outros elementos (Ca, Mg, Cr, Mn) também foram identificados porém em quantidades menores. O Fe é encontrado intimamente relacionado a partículas de goethita enquanto Si e Al podem ser encontrados tanto em partículas de silicatos quanto em substituição a Fe na estrutura dos óxidos.

ANDERSEN et al. (2009) caracterizaram três tipos de minérios (Turquia, Albânia e Filipinas) e verificaram para o minério turco que NiO pode representar até 4% associado a CoO em 0,3%. As partículas com elevados conteúdo de NiO estão associadas a conteúdos mais elevados de SiO<sub>2</sub>, CoO e MnO, enquanto partículas com

baixo conteúdo de níquel estão associadas a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O minério de Devoli (Albânia) é bastante semelhante ao de Çaldağ (Turquia). Por outro lado, no minério das Filipinas o níquel encontra-se nas fases limoníticas, principalmente, na goethita e no óxido de manganês. Embora essa associação proporcione quantidades de NiO menores (0,8-1,2%) e CoO de até 0,14%, o  $\text{SiO}_2$  está correlacionado a FeO, MnO e NiO.

PURON (2001), por sua vez, caracterizou diversos horizontes do perfil laterítico desenvolvido de Moa Bay (Cuba) e verificou que há uma concentração de Fe e Ni para a fração granulométrica abaixo de  $45\mu\text{m}$ , enquanto alumínio e cromo se concentram nas frações maiores ( $+75\mu\text{m}$ ). Manganês e cobalto se concentram entre 830 e  $75\mu\text{m}$ . O Mn mostra ainda comportamento semelhante ao do Al e os conteúdos de Ni e Co no perfil menos desenvolvido são mais elevados e podem concentrar em frações diferentes.

Diversos outros autores também caracterizaram suas amostras de minérios lateríticos da Indonésia, China, Austrália, África do Sul, Turquia e Iran avaliando os teores dos principais elementos de interesse (Ni e Co) e também dos principais elementos de ganga (Fe, Si, Mg, Al) para o processo de lixiviação (LUO et al., 2015; MACCARTHY et al., 2015; MOHAMMADREZA, MOHAMMAD e ZIAEDDIN, 2014; PANDA et al., 2014; FAN e GERSON, 2013; THUBAKGALE, MBAYA e KABONGO, 2013; WANG et al., 2013; LIU et al., 2012; WANG et al., 2012; KAYA e TOPKAYA, 2011; LI et al., 2011; LIU, CHEN e HU, 2009; LUO et al., 2009; OXLEY, SIRVANCI e PURKISS, 2007). Esses autores aplicaram diferentes técnicas de quantificação, mas frequentemente utilizaram espectrometria de absorção atômica (EAA) e algumas vezes fluorescência de raios-X (FRX). Os resultados obtidos por esses autores corroboram aqueles apresentados por WATLING et al. (2011) para a composição química dos elementos (Tabela III.4).

Análises termogravimétricas foram realizadas por PANDA et al. (2014), FAN e GERSON (2013), KAYA e TOPKAYA (2011), LI et al., (2009), LUO et al. (2009) e PICKLES (2004) para minérios lateríticos de diversas origens (China, Indonésia, Turquia e Nova Caledônia). A tabela III.5 sumariza os eventos de perda de massa

observado por esses autores tanto para minérios limoníticos como saprolíticos, em função da presença e quantidade de fases oxidadas e silicatadas.

Tabela III.5: Eventos termogravimétricos identificados em minérios lateríticos.

Evento	Temperaturas de observação do evento (°C)					
	PANDA et al. (2014)	FAN e GERSON (2013)	KAYA e TOPKAYA (2011)	LI et al. (2009)	LUO et al. (2009)	PICKLES (2004)
Remoção de Umidade (H <sub>2</sub> O)	104	40	130*	100	66	
Remoção de água da estrutura	206					35-175
Desidroxilação da goethita	385	257	270	277		250-400
Desidroxilação da lizardita/serpentina	667	560		607	607	
Recristalização da forsterita		812		807		

Os eventos de transformações térmicas ocorrem em temperaturas semelhantes para alguns dos trabalhos acima. As discrepâncias estão relacionadas à composição químico-mineralógica bem como à cristalinidade dos minerais. A remoção de água de umidade ocorre em uma vasta região de temperatura (40-175°C). De acordo com PICKLES (2004) a umidade começa a ser removida em 35°C com máximo de remoção ocorrendo em 130°C, no entanto, pode haver ainda umidade (água) fortemente adsorvida que vai sendo removida lentamente até 250°C.

A transformação de goethita em hematita de acordo com a equação 3.1 ocorre em temperaturas de 385°C (SCHWERTMANN, SCHULZE e MURAD, 1992 apud LI et al., 2009) a 337°C (SWAMY, KAR e MOHANTY, 2003) para amostras cristalinas. LI et al. (2009) indicaram, portanto, que a decomposição da goethita em temperaturas menores ocorre devido à menor cristalinidade do mineral. A menor cristalinidade pode permitir maior associação de níquel a essa fase mineral.



\* Interpretação do autor do presente trabalho

LI et al. (2009) demonstram ainda, através de difratogramas, a conversão de uma fase em outra de acordo com a temperatura de tratamento da amostra.

A desidroxilação da lizardita ocorre comumente em 607°C, sendo transformada em silicato de magnésio amorfo (FAN e GERSON, 2013; LI et al., 2009), porém o silicato amorfo é recristalizado em forsterita ( $Mg_2SiO_4$ ) e enstatita ( $MgSiO_3$ ) (LI et al., 2009). O evento final observado em 800°C consiste na recristalização da forsterita (FAN e GERSON, 2013; LUO et al., 2009).

### **3.7.3 Caracterização mineralógica e associações químico-mineralógicas**

A caracterização mineralógica e as associações químico-mineralógicas são o aspecto mais desenvolvido em termos de caracterização de minérios lateríticos. PURON (2001) destaca que o conhecimento da forma de associação do níquel tanto nos minérios oxidados como silicatados permite definir a estratégia mais efetiva para recuperação do metal.

A tabela III.6 apresenta os minerais apontados por FLEISCHER (1983 apud MCDONALD e WHINTINGTON, 2008a) como os minerais de interesse para a indústria do níquel, bem como os silicatos sumarizados por GLEESON, BUTT e ELIAS (2003). Os minerais mais comuns observados nos depósitos lateríticos de níquel, bem como os de maior interesse para indústria do níquel, são óxidos e silicatos compostos por Fe, Mg e Al.

Muitos dos trabalhos realizados para lixiviação do minério laterítico também caracterizaram a mineralogia das amostras. Os resultados apontam para um consenso entre os autores na identificação de fases como lizardita, magnetita/maghemita, hematita e goethita em diversos depósitos localizados na Austrália, China, Turquia, Indonésia, Iran e África do Sul (MOHAMMADREZA, MOHAMMAD e ZIAEDDIN, 2014; THUBAKGALE, MBAYA e KABONGO, 2013; WANG et al., 2013; LIU et al., 2012; WANG et al., 2012; OXLEY, SIRVANCI e PURKISS, 2007)

Tabela III.6: Principais minerais em depósitos lateríticos de níquel (FLEISCHER, 1983 apud MCDONALD e WHITTINGTON, 2008a; GLEESON, 2003)

Mineral	Tipo	Fórmula
Goethita	Óxido	$\alpha\text{-FeOOH}$
Hematita	Óxido	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Magnetita	Óxido	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
Maghemita	Óxido	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Lizardita-Nepouita	Serpentina	$(\text{Mg, Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Talco-Willemseita	Talco	$(\text{Mg, Ni})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Kerolita-Pimelita	Talco	Várias fórmulas
Sepiolita-Falcondoita	Sepiolita	$(\text{Mg, Ni})_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Clinocloro-Nimita	Clorita	$(\text{Mg, Ni, Al})_6(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

PURON (2001) detectou o caráter magnético para as partículas com granulometria inferior a  $45\mu\text{m}$ , compostas basicamente por goethita. As partículas das frações superiores são compostas por hematita, maghemita, espinélios e gibbsita. Para essas frações o caráter magnético é dado pela maghemita. Além disso, a gibbsita, identificada no difratograma com o pico em  $4,86\text{\AA}$ , predomina nas frações mais grosseiras e ocorre frequentemente associada a partículas de hematita e goethita.

WATLING et al. (2011) identificaram albita, esmectita, caolinita, clorita, hematita, cromita, goethita, serpentinas, quartzo e talco como constituintes dos mais de 50 minérios avaliados. Algumas fases encontram-se presentes em todos os minérios, entretanto, outras são limitadas a determinadas condições de formação dos depósitos.

WANG et al. (2012) caracterizaram o minério limonítico da Indonésia como composto por goethita, crisotila e também por siderita (carbonato). ANDERSEN et al. (2013) também observaram no minério estudado a presença de carbonatos (dolomita e calcita). A presença de carbonatos em minérios lateríticos de níquel não é comum, entretanto, pode ser um indicativo de processo de formação do depósito bastante longo (SENANAYAKE et al., 2011; MCDONALD e WHITTINGTON, 2008a). Além de dolomita, foram identificados também óxidos de ferro (magnetita, hematita e goethita), quartzo, montmorilonita, sanidina e biotita em minério de origem iraniana (MOHAMMADREZA, MOHAMMAD e ZIAEDDIN, 2014).

O minério de Çaldağ estudado por ANDERSEN et al. (2009) é caracterizado pela presença de quartzo e goethita, principalmente. Entretanto, apenas esses dois minerais não revelam a complexidade mineralógica do depósito. Em trabalho minucioso de separação manual de partículas, os autores conseguiram selecionar e identificar lizardita, clinocloro rico em Fe, muscovita, talco e argilominerais (caolinita) além dos carbonatos já descritos anteriormente para essa mesma amostra.

Outras fases relativamente comuns em minérios lateríticos limoníticos são gibbsita (LUO et al., 2015; FAN e GERSON, 2013; LI et al., 2011; PURON, 2001) e cromita (MACCARTHY et al., 2016; 2015; LIU et al., 2012; 2009). Em minérios saprolíticos, as fases mais representativas são os hidroxil-silicatos de magnésio identificados pela lizardita. No entanto, são encontrados também flogopita (LUO et al., 2009), clinopiroxênios (FAN e GERSON, 2013) e crisotila (PANDA et al., 2014; WANG et al., 2012). Em trabalhos das décadas de 1970 e 1960 citados por PURON (2001) indicam-se que os minerais silicatados compreendem uma mistura de silicatos de magnésio-níquel hidratados com distâncias interplanares de 7,3Å (lizardita-nepouita) e 10,0Å (kerolita-pimelita).

O níquel apresenta-se, em geral, associado a vários minerais presentes nos minérios lateríticos (LUO et al., 2009). Assim, conhecer como ocorre essa associação torna-se fundamental para propor os processos mínero-metalúrgicos, bem como, compreendê-los.

Segundo LANDERS e GILKES (2007), goethita e hematita raramente são encontradas de forma pura nos minérios lateríticos, pois podem ocorrer substituições isomórficas do  $\text{Fe}^{3+}$  por alguns metais (Ni, Al, Si, Co). A substituição é comum nos óxidos quando em ambientes oxidantes e na presença de silicatos e hidróxidos de ferro (SCHWERTMANN et al., 2000). Essas substituições distorcem e deixam aberto o ordenamento estrutural (célula unitária, tamanho de cristal e cristalinidade) dos minerais como foi observado por RUAN e GILKES (1995) e LIM-NUNEZ e GILKES (1985) citados por LANDERS e GILKES (2007), e também por SILVA et al. (2003). Avaliando a substituição em amostras de goethita sintética SILVA et al. (2003)

concluíram que essas distorções na estrutura cristalina são, provavelmente, o principal fator responsável pelos baixos teores de níquel na goethita. Em amostras sintéticas, a substituição ocorreu até proporcionar um teor de Ni de 2%, enquanto em amostras naturais, também estudadas por SILVA et al. (2002), o teor de n de 2,6%.

O níquel pode ser encontrado frequentemente associado a óxidos de ferro, e nesse sentido, a goethita é a principal portadora de níquel em minérios limoníticos (LUO et al. 2015; FAN e GERSON, 2013; HUNTER, HERRINGTON e OXLEY, 2013; WANG et al. 2013; LI et al. 2011; PURON, 2001). A associação de Ni a goethita pode ocorrer de três formas (i) associado à goethita amorfa ou de baixa cristalinidade, (ii) adsorvido à superfície da partícula e (iii) substituindo ferro na estrutura cristalina (SWAMY et al., 2003). Além de Ni, Al, Si, o cobalto e cromo podem ser encontrados substituindo, naturalmente, o ferro em goethitas de minérios lateríticos (ANDERSEN et al., 2009 e MANCEAU et al., 2000).

Em minérios saprolíticos ou naqueles cujos silicatos também são portadores de níquel (lizardita, clorita, clinocloro, talco) o níquel pode substituir o Mg na estrutura dos silicatos (HUNTER, HERRINGTON e OXLEY, 2013). SILVA e OLIVEIRA (1995) também observaram a presença de filossilicatos (clorita, vermiculita, esmectita) como minerais portadores de níquel no depósito do Vermelho (Pará). A substituição se deve à similaridade dos raios iônicos de Ni e Mg (HUNTER, HERRINGTON e OXLEY, 2013) reforçado pelo fato do número de oxidação de Ni e Mg nos silicatos ser o mesmo, não causando distorções na carga.

### **3.8 Lixiviação**

O termo lixiviação refere-se, originalmente, a transferência de massa através da percolação de um líquido por um leito fixo de sólidos (TREYBAL, 1981). Entretanto, este termo foi expandido e é empregado aos processos cujo objetivo principal é a transferência de massa do sólido para a solução por quaisquer que sejam os meios (leito fixo, reatores agitados, pilhas, etc). É interessante ainda que a transferência de massa

seja feita de maneira seletiva para evitar consumo excessivo e contaminação do licor (GUPTA e MUKHERJEE, 1990; TREYBAL, 1981).

No setor mineiro-metalúrgico a operação é amplamente empregada para abertura de minérios, concentrados ou produtos metalúrgicos visando à solubilização de metais de interesse, e também para solubilização de elementos de baixo valor nos minérios (ganga) produzindo no sólido uma maior concentração do elemento de interesse. Esse último processo também é conhecido como beneficiamento químico de minérios (MORAIS, ALBUQUERQUE e LADEIRA, 2014).

A lixiviação pode ser desenvolvida em condições ambientes, a elevadas temperaturas, à pressão atmosférica ou também em elevadas pressões. As condições de contorno do processo dependem das reações químicas que ocorrem para a solubilização dos constituintes da amostra. A natureza da amostra ou do depósito mineral também é importante na escolha do método de lixiviação (lixiviação *in situ*, em pilhas, em tanques, colunas, etc.) (GUPTA e MUKHERJEE, 1990).

Os agentes lixiviantes também desempenham papel importante no processo uma vez que as reações ocorrem pela presença deles. Os reagentes aplicados em lixiviação devem apresentar como principais características (GUPTA e MUKHERJEE, 1990):

- i. Rápida solubilidade dos minerais de interesse, de modo que a extração seja comercialmente possível;
- ii. Ser inerte aos minerais/elementos de ganga para evitar consumos elevados do reagente e etapas de purificação mais onerosas;
- iii. Apresentar baixa viscosidade ou quando em solução não aumentar excessivamente a viscosidade da solução para diminuir a camada limite entre a partícula e a solução, favorecendo a transferência de massa;
- iv. Ser um produto barato e de fácil obtenção no mercado;

- v. Se possível, ser regenerado no processo subsequente a lixiviação para reduzir o consumo do reagente.

Reunindo todas essas características, a água é o agente lixivante ideal para muitos sólidos, porém sua aplicação é restrita a solubilização de sulfatos (calcantita, caulinita, copiapita) e cloretos (halita, silvita, carnalita). Outros reagentes como ácidos, bases e soluções alcalinas são comumente empregados no setor minero-metalúrgico. Dentre os agentes lixivantes, os ácidos são os que apresentam maior área de aplicação. Entretanto, sua aplicação para minérios com quantidade excessiva de minerais de ganga reativos não é adequada, pois, em geral, os ácidos não são muito seletivos (GUPTA e MUKHERJEE, 1990).

Os minérios lateríticos de níquel por apresentarem complexas associações químico-mineralógicas em que o níquel encontra-se disseminado em minerais hospedeiros como goethita, clorita, talco, pirolusita ( $MnO_2$ ) e crisotila, dificulta a aplicação de métodos de processamento mineral convencional para concentração do minério (FARROKHPAY e FILIPPOV, 2016a). A aplicação de métodos físicos e físico-químicos foi avaliada por FARROKHPAY e FILIPPOV (2016a; 2016b) e QUAIST et al. (2015a; 2015b), no entanto, os resultados obtidos por eles indicam que embora haja algum incremento no teor de níquel no concentrado, esse incremento não é suficiente para cobrir os custos de aquisição e implementação das técnicas além dos custos operacionais do processo.

Processos hidrometalúrgicos, nesse sentido, constituem uma alternativa a ser avaliada para minérios de baixo teor, como o minério laterítico de níquel, onde o processamento físico ou físico-químico não é economicamente viável (GUPTA e MUKHERJEE, 1990).

### **3.8.1 Fundamentação termodinâmica do sistema Ni, Fe, S e H<sub>2</sub>O**

Os três principais diagramas que auxiliam na análise e estudo da lixiviação são discutidos e construídos nos itens seguintes.

## Diagramas de solubilidade do Ni e Fe

Segundo CIMINELLI e CALDEIRA (2013) as reações de dissolução/precipitação de óxidos hidróxidos em água apresentam inúmeras e importantes aplicações no processamento aquoso, seja no tratamento de emissões aquosas, na lixiviação de minérios oxidados ou na síntese de precursores para materiais cerâmicos. Os diagramas de precipitação ilustram as regiões de pH e concentração onde a precipitação dos hidróxidos dos metais, que são fases mais estáveis e insolúveis, podem ocorrer.

A fim de se construir os diagramas de solubilidade de Ni a 25°C, apresentam-se os seguintes equilíbrios químicos do sistema Ni-H<sub>2</sub>O cujos dados necessários a construção dos diagramas de solubilidade são apresentados na tabela III.7.

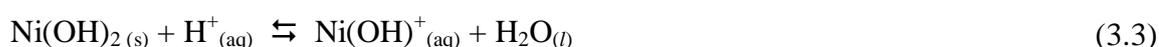
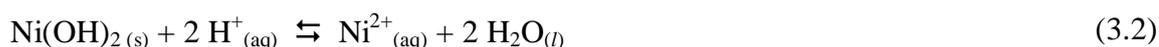


Tabela III.7: Energia livre de formação ( $\Delta G_f^\circ$ ) das espécies necessárias a construção do diagrama de solubilidade de Ni e Fe (HSC<sup>®</sup> v. 6.00).

Espécie	$\Delta G_f^\circ$ (kcal/mol) a 25°C
Ni <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub>	-10,919
Ni(OH) <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	-54,318
Ni(OH) <sub>2(s)</sub>	-106,818
Ni(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	-140,321
Fe <sup>3+</sup> <sub>(aq)</sub>	-4,107
Fe(OH) <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub>	-57,830
Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	-108,077
Fe(OH) <sub>3(s)</sub>	-168,638
Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub> *	-201,156
H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	-56,678
OH <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub> *	-37,568

\* Dados termodinâmico retirados de STUMM e MORGAN (1996)

Para cada uma das equações acima (3.2 a 3.4) existe uma constante de equilíbrio que pode ser escrita genericamente como apresentado nas equações 3.5 e 3.6.

$$\ln K = \frac{-\Delta G_{\text{reação}}^{\circ}}{RT} \Leftrightarrow \log K = \frac{-\Delta G_{\text{reação}}^{\circ}}{2,303RT} \quad (3.5)$$

$$\log K = \frac{-\Delta G_{\text{reação}}^{\circ}}{2,303RT} = - \frac{(\sum_i v_i \Delta_i G_f^{\circ})_{\text{produtos}} - (\sum_i v_i \Delta_i G_f^{\circ})_{\text{reagentes}}}{2,303RT} \quad (3.6)$$

Nas equações 3.5 e 3.6,  $\Delta G_{\text{reação}}^{\circ}$  é a energia livre da reação, calculada através das energias livres de formação das espécies da reação ( $\Delta_i G_f^{\circ}$ ), sendo  $v_i$  o coeficiente estequiométrico da espécie  $i$ ,  $T$  a temperatura absoluta (298,15K) e  $R$  a constante universal dos gases ideais (8,314J/(mol·K) ou 1,987cal/(mol·K)).

Assim, tomando como exemplo a equação 3.2, pode-se obter as equações 3.7 e 3.8, que possibilitam obter equações que relacionam a concentração da espécie solúvel em função do pH.

$$K_1 = \frac{[Ni^{2+}]}{[H^+]^2} \Leftrightarrow \log K_1 = \log[Ni^{2+}] - 2 \log[H^+] \quad (3.7)$$

$$\log [Ni^{2+}] = \log K_1 - 2\text{pH} \quad (3.8)$$

A partir de equação 3.6 é possível calcular o valor da constante de equilíbrio,  $K$ .

$$\log K = \frac{-\Delta G_{\text{reação}}^{\circ}}{2,303RT} = - \frac{(-10,919 + 2 \times (-56,678) - (-106,818)) \times 10^3 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}}{2,303 \times 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298,15 \text{ K}} \quad (3.9)$$

$$\log K = 12,8 \quad (3.10)$$

Portanto, a equação 3.8 se converte na equação 3.11.

$$\log [\text{Ni}^{2+}] = 12,8 - 2\text{pH} \quad (3.11)$$

Analogamente, a partir dos equilíbrios químicos representados pelas equações 3.3 e 3.4 obtém-se as equações para as demais espécies (3.12 e 3.13) e a equação para a concentração total de níquel solúvel no meio (equação 3.14).

$$\log [\text{Ni}(\text{OH})^+] = 3,06 - \text{pH} \quad (3.12)$$

$$\log [\text{Ni}(\text{OH})_3^-] = -15,7 + \text{pH} \quad (3.13)$$

$$\log [\text{Ni}_{\text{total}}] = \log ([\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}(\text{OH})^+] + [\text{Ni}(\text{OH})_3^-]) \quad (3.14)$$

A figura 3.6 contem a representação gráfica das equações 3.11 a 3.13 sendo o eixo das abscissas representado pelo pH e das ordenadas o logaritmo da concentração da espécie ( $\log [\text{espécie}]$ ). A curva cheia e em preto é a representação gráfica da equação 3.14 e representa a curva de precipitação do níquel sendo o hidróxido de níquel –  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  – o precipitado formado acima da curva. Através desse diagrama é possível verificar se há precipitação da espécie a partir de uma determinada concentração total de níquel.

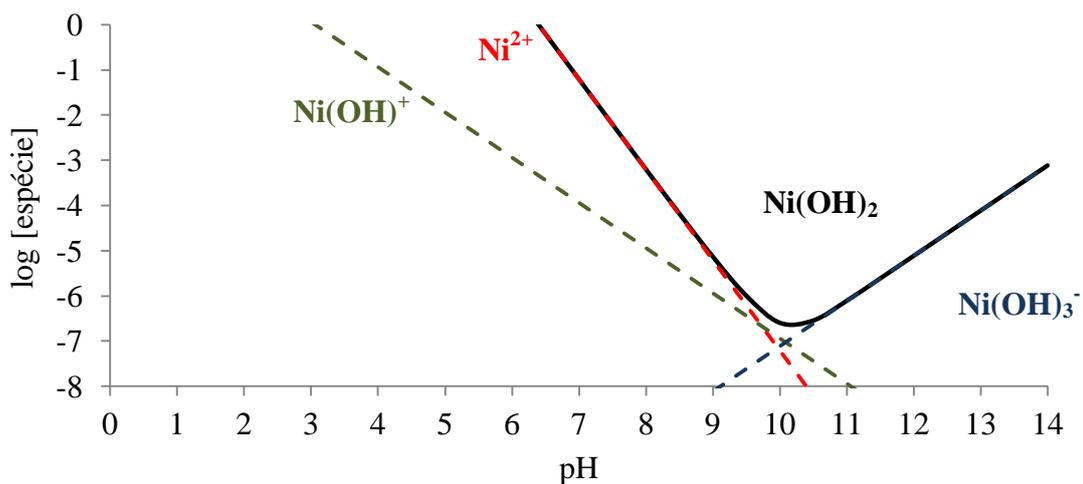
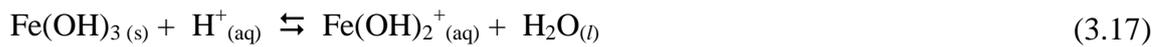
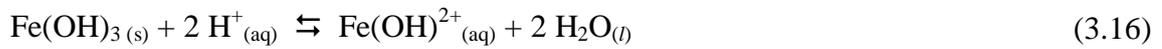


Figura 3.6: Diagrama de solubilidade de níquel a 25°C tendo  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  como precipitado.

De maneira semelhante, o raciocínio pode ser estendido para as espécies de ferro relacionados segundo as reações de equilíbrio representados pelas equações 3.15 a 3.18.



As equações da concentração das espécies iônicas de ferro são apresentadas nas equações 3.19 a 3.22 e a concentração de ferro total na equação 3.23, todas expressas pelo logaritmo da concentração da espécie.

$$\log [\text{Fe}^{3+}] = 4,03 - 3\text{pH} \quad (3.19)$$

$$\log [\text{Fe(OH)}^{2+}] = 1,87 - 2\text{pH} \quad (3.20)$$

$$\log [\text{Fe(OH)}_2^+] = -2,85 - \text{pH} \quad (3.21)$$

$$\log [\text{Fe(OH)}_4^-] = -19,0 + \text{pH} \quad (3.22)$$

$$\log [\text{Fe}_{\text{total}}] = \log ([\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe(OH)}^{2+}] + [\text{Fe(OH)}_2^+] + [\text{Fe(OH)}_4^-]) \quad (3.23)$$

A figura 3.7 contém a representação gráfica das equações 3.19 a 3.22 sendo o eixo das abscissas representado pelo pH e as ordenadas o logaritmo da concentração da espécie ( $\log [\text{espécie}]$ ). A curva cheia e em preto é a representação gráfica da equação 3.23 e representa a curva de precipitação do níquel sendo o hidróxido de níquel –  $\text{Fe(OH)}_3$  – o precipitado acima da curva.

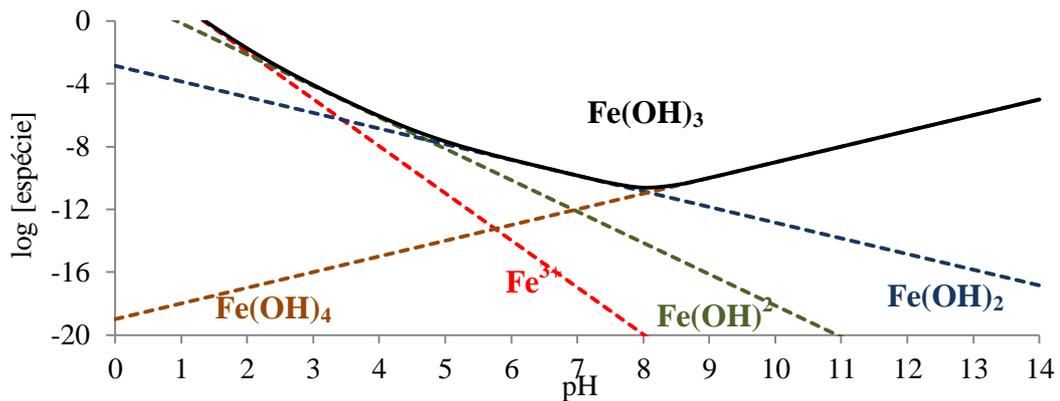


Figura 3.7: Diagrama de solubilidade de ferro a 25°C tendo Fe(OH)<sub>3</sub> como precipitado.

### Diagrama de especiação do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

No estudo de lixiviação o diagrama de especiação também tem um importante papel, pois informa como o agente lixiviante encontra-se em solução. Para o entendimento da cinética e proposição de mecanismos de lixiviação faz-se necessário conhecer a espécie predominante nas condições de realização dos ensaios.

A especiação dos ácidos reflete-se na desprotonação do mesmo até atingir sua espécie aniônica final. O ácido sulfúrico, muito utilizado em lixiviações, pode-se apresentar de três formas diferentes expressas pelos equilíbrios descritos pelas equações 3.24 e 3.25.



A construção do diagrama de especiação parte do pressuposto de duas equações básicas: as de equilíbrio (equações 3.26, 3.27 e 3.28) e do balanço de massas (equação 3.29). A equação 3.28 representa a constante de equilíbrio de ionização da água.

$$K_{a1} = \frac{[\text{HSO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} \quad (3.26)$$

$$K_{a2} = \frac{[SO_4^{2-}] \cdot [H^+]}{[HSO_4^-]} \quad (3.27)$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \quad (3.28)$$

$$[SO_4]_T = [H_2SO_4] + [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] \quad (3.29)$$

Das equações 3.26 a 3.29 obtém-se uma equação que relaciona a quantidade total das espécies que contém sulfato com a quantidade total do sal ( $SO_4$ <sub>T</sub>) através das constantes de equilíbrio. A equação 3.30 mostra essa relação e as equações 3.31, 3.32 e 3.33 as concentrações das espécies  $SO_4^{2-}$ <sub>(aq)</sub>,  $HSO_4^-$ <sub>(aq)</sub>, e  $H_2SO_4$ <sub>(aq)</sub>, respectivamente.

$$[SO_4]_T = [SO_4^{2-}] \times \left( \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + 1 \right) = [SO_4^{2-}] \times A \quad (3.30)$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{[SO_4]_T}{A} \quad (3.31)$$

$$[HSO_4^-] = \frac{[H^+]}{K_{a1}} \times \frac{[SO_4]_T}{A} \quad (3.32)$$

$$[H_2SO_4] = \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \times \frac{[SO_4]_T}{A} \quad (3.33)$$

A figura 3.8 mostra o gráfico de especiação do ácido sulfúrico para  $[SO_4]_T = 2\text{mol/L}$  ( $\log [SO_4]_T = 3,01 \times 10^{-1}$ ) cujos valores das constantes de equilíbrio  $K_{a1}$  é muito elevada ( $10^3$ ) e  $K_{a2}$  da ordem de  $10^{-2}$  (STUMM e MORGAN, 1996). Observa-se que a forma sulfúrica predominante na região de aplicação como agente lixiviante ( $\text{pH} < 2$ ) é o hidrogenossulfato ( $HSO_4^-$ ).

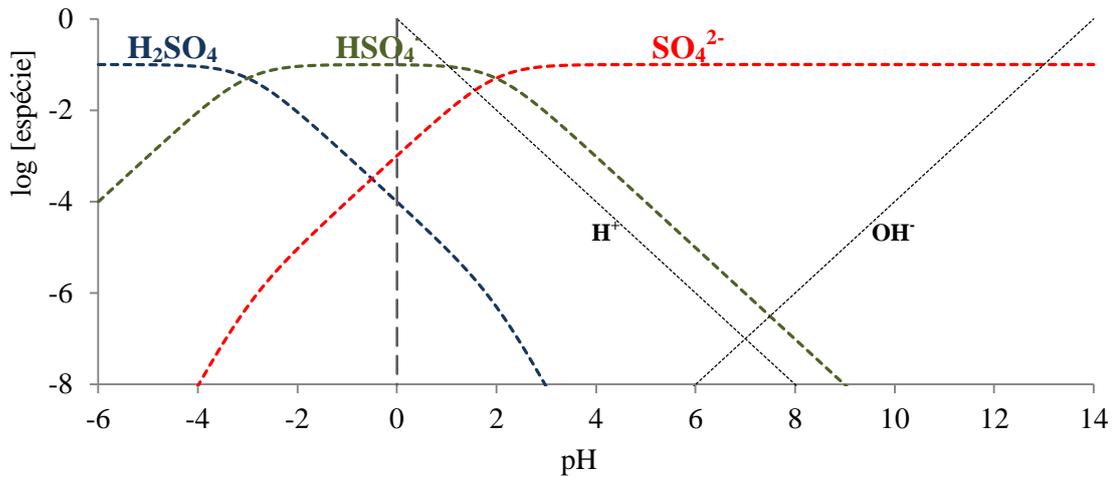


Figura 3.8: Diagrama de especiação de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  construído a partir de  $[\text{SO}_4]_{\text{T}} = 2\text{mol/L}$ , e constantes de ionização.

### Diagrama EhxpH para o sistema Fe- $\text{H}_2\text{O}$ , Ni- $\text{H}_2\text{O}$ e S- $\text{H}_2\text{O}$

Os diagramas de Pourbaix, ou diagrama EhxpH ou ainda diagrama de fases são diagramas de estabilidade termodinâmica que ilustram a predominância relativa de diversos constituintes de um meio aquoso em função do pH e do potencial eletroquímico da solução (CIMINELLI e CALDEIRA, 2013). Os diagramas de fases, inicialmente estudados por Pourbaix e consolidados com a publicação do Atlas de Equilíbrio Eletroquímico em Soluções Aquosas (Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions), em 1966, foram aplicados principalmente para sistemas de dissolução de metais para prever a espécie termodinamicamente estável em condições diversas de potencial de oxidação/redução e pH (HAN, 2002). Entretanto, a aplicação desses diagramas se estende também para sistemas minerais. Os estudos nessa direção foram iniciados por Garrels e Christ com a publicação do título Soluções, Minerais e Equilíbrio (Solutions, Minerals and Equilibria), em 1961 (CIMINELLI e CALDEIRA, 2013).

Atualmente, existem *softwares* que constroem os diagramas de fase de forma simples e rápida baseados nos fundamentos das equações termodinâmicas, representados pelas equações 3.34 a 3.36.



Pela equação de Nernst, sendo E o potencial da célula eletroquímica, ou do par redox, F a constante de Faraday (96500C/mol ou 23062cal/Veq), m o coeficiente estequiométrico de H<sup>+</sup> na reação, n o número de elétrons envolvidos na reação e Q o quociente de equilíbrio, relação entre as espécies do produto e dos reagentes da reação, obtém-se:

$$E = E^o - \frac{2,303RT}{nF} \log Q - \frac{2,303RT}{F} \frac{m}{n} pH \quad (3.35)$$

As equações de equilíbrio podem ser (i) dependentes unicamente do potencial eletroquímico, por exemplo, o par Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>, quando o terceiro termo da equação 3.35 torna-se nulo; (ii) dependentes tanto do pH quanto do Eh, por exemplo, o par Fe<sup>2+</sup>/FeOOH, em que os três termos da equação são utilizados; (iii) dependentes unicamente do pH, por exemplo Ni<sup>2+</sup>/NiO ou HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, na qual a equação 3.35 não pode ser utilizada. A abordagem, portanto, deve ser feita pela equação de equilíbrio e da energia livre de Gibbs como apresentado na equação 3.36

$$\frac{-\Delta G_{reação}^o}{2,303 RT} = \log K = \log \frac{\prod_i P_i^p}{\prod_j R_j^r} \quad (3.36)$$

em que  $\prod_i P_i^p$  e  $\prod_j R_j^r$  são os produtórios dos produtos e reagentes da reação ponderados exponencialmente pelos coeficientes estequiométricos. A resolução da equação 3.36 para determinadas condições de concentração conhecidas das espécies iônicas fornece o valor do pH para o equilíbrio das espécies.

A figura 3.9, construída a partir dos dados termodinâmicos apresentados na tabela III.8, apresenta um diagrama de estabilidade de fases a 25°C e 95°C para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O e S-H<sub>2</sub>O. As espécies foram selecionadas de acordo com aquelas esperadas para serem formadas no ambiente de lixiviação do minério. As constantes dielétricas utilizadas para a construção dos diagramas apresentaram valor de 78,382 (25°C) e 56,805 (95°C).

Tabela III.8: Dados termodinâmicos da base de dados do HSC<sup>®</sup> v. 6.00 utilizados para a construção dos diagramas de fase.

Espécie	$\Delta G_f^\circ$ (kcal/mol) a 25°C	$\Delta G_f^\circ$ (kcal/mol) a 95°C
Ni <sub>(s)</sub>	0	0
Ni <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub>	-10,919	-10,382
NiO <sub>(s)</sub>	-50,570	-48,996
Fe <sub>(s)</sub>	0	0
Fe <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub>	-21,875	-21,793
Fe <sup>3+</sup> <sub>(aq)</sub>	-4,107	-2,194
FeOOH <sub>(s)</sub>	-116,928	-112,971
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq)	-164,894	-157,990
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)	-180,524	-172,978
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-177,907	-168,017
H <sub>2</sub> O (l)	-56,678	-54,004

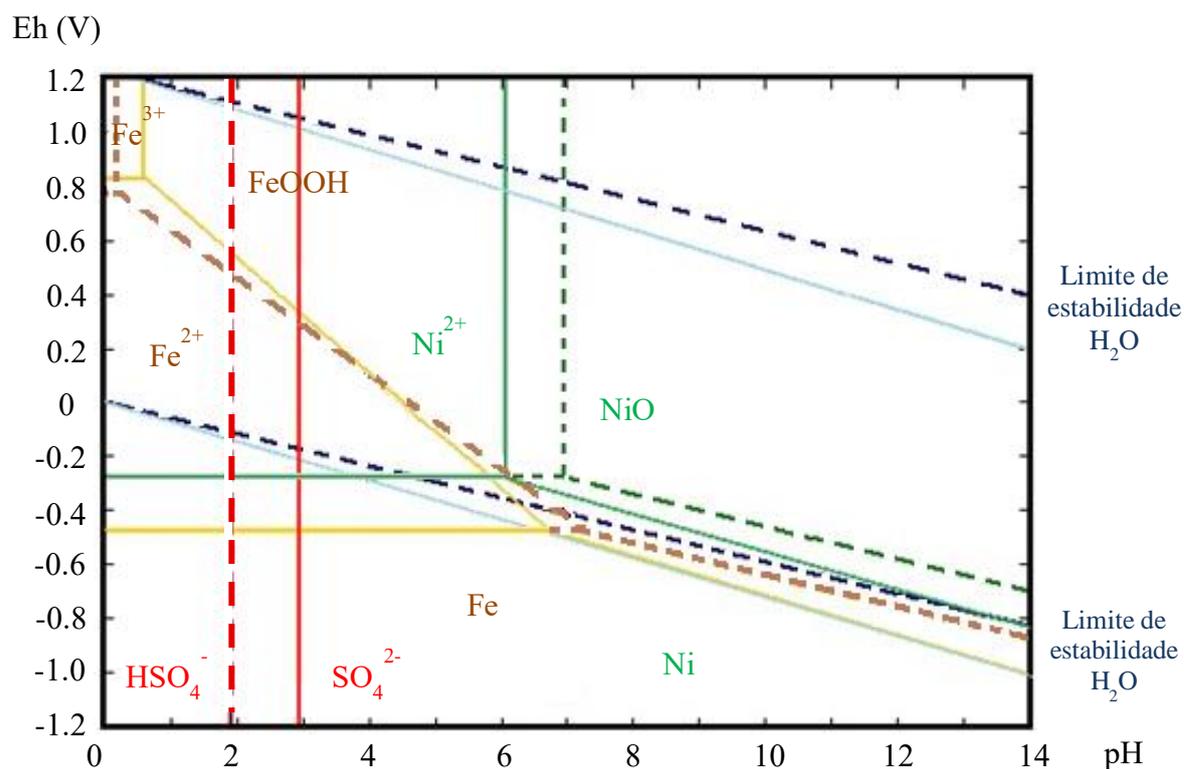


Figura 3.9: Diagramas Eh-pH para os sistemas Fe-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O e S-H<sub>2</sub>O a 25°C (linhas tracejadas) e 95°C (linhas contínuas) construídos para molalidade total de Ni 0,373mol/kg, Fe 0,712mol/kg e S 2,0mol/kg.

Através da figura 3.9 é possível observar que o níquel encontra-se, termodinamicamente estável sob a forma de  $\text{Ni}^{2+}$  para quaisquer pH menores que 6 e dentro da região de estabilidade da água. Em condições de lixiviação ácida, pH menor que 2, o níquel pode ser lixiviado e permanecerá na solução como íon níquel(II).

O ferro, por sua vez, apresenta maior complexidade. Em soluções bastante ácidas (pH < 0,5) a espécie Fe(III) é mais estável para Eh mais elevados (Eh > 0,7V), entretanto, pode ser reduzido a Fe(II) com a redução do potencial eletroquímico. Portanto, para promover a lixiviação do ferro oriundo da goethita ( $\text{FeOOH}$ ) são necessárias condições de pH mais baixos e Eh redutor.

O ácido sulfúrico é encontrado nessa região como  $\text{HSO}_4^-$ , também previsto pela figura 3.8 aportando ao processo íons  $\text{H}^+$  suficientes para promover a lixiviação em maior ou menor escala, dependendo da concentração inicial do ácido.

### **3.8.2 Fatores que afetam a lixiviação atmosférica de minérios lateríticos de níquel**

A lixiviação atmosférica (LA), seja ela em pilhas ou em reatores, tem sido investigada por apresentar baixo custo de investimento e de operação. Porém, para que o emprego da LA seja efetivo e competitivo é necessário que apresente boa recuperação dos elementos de interesse (Ni, Co), consumo de ácido moderado e produza um licor com baixo conteúdo de ferro (REID e BARNETT, 2002) comparado à lixiviação ácida a alta pressão (LAAP). Para GRIFFIN et al. (2002) a escolha entre LA e LAAP está relacionada ao custos de suprimentos (ácidos), mineralogia do corpo mineral e situações comparativas (*trade off*) entre recuperação/extração e custos de unidades industriais.

Estudos de lixiviação de minérios lateríticos de diversas partes do mundo como, Austrália, África do Sul, China, Filipinas, Indonésia, Iran e Turquia, apresentam-se como destaque para a área. Muitos deles são de minérios limoníticos (óxidos de ferro), mas alguns também apresentam estudos com minérios silicatados (garnierita) (MACCARTHY et al., 2016; 2015; PANDA et al., 2014; MOHAMMADREZ,

MOHAMMAD e ZIAEDDIN, 2014; FAN e GERSON, 2013; THUBAKGALE, MBAYA e KABONGO, 2013; LIU, CHEN e HU, 2009; LUO et al., 2009).

Os autores desses trabalhos avaliaram diversos parâmetros (temperatura, tipo e concentração de agente lixiviante, velocidade de agitação da polpa, relação sólido-líquido, granulometria e tempo) e suas influências no processo de lixiviação. Muitas das observações são compartilhadas pelos autores, entretanto, algumas diferenças podem ser resultados de diferentes condições experimentais ou mesmo da origem do minério.

### **Temperatura**

A temperatura é o fator mais estudado pelos autores no campo da lixiviação atmosférica de minério laterítico de níquel. Em geral, o aumento da temperatura é acompanhado de um aumento na extração dos elementos. Esse aumento pode ser mais acentuado, dependendo das condições do experimento e também da origem do minério.

LUO et al. (2009) observaram, para o minério saprolítico chinês, aumentos na extração de níquel, de 83,7% para 90,2%, não tão expressivos com o aumento da temperatura de 70°C para 80°C. LIU, CHEN e HU (2009) também observaram esse pequeno aumento na extração de níquel (80% para 92%) em temperaturas um pouco mais elevadas (80°C para 105°C). WANG et al. (2012) observaram também aumentos na extração de Ni e Fe com o aumento da temperatura, entretanto, o aumento da extração de cobalto não foi expressivo. Entre 40 e 80°C o aumento é expressivo, Ni (77,9-95%), Fe (75,0-95%) e Co (95-99%), porém entre 80 e 100°C as alterações são pouco significativas, podendo inclusive apresentar extração menor que a 80°C, Ni (95-97%), Fe (95-94%) e Co (99-98%).

MOHAMMADREZA, MOHAMMAD e ZIAEDDIN (2014) avaliaram através de planejamento estatístico de experimentos além de temperatura (30-80°C), agitação (500-1000rpm) e concentração do ácido (1,5-2,5mol/L – 3-5N) para 2 e 4 horas de lixiviação. Os resultados indicaram forte dependência da temperatura tanto para concentração de níquel quanto para a extração do metal. A temperatura, segundo o

estudo, é o parâmetro que mais contribui para a elevação da extração dos metais. Em condições otimizadas por esses autores observou-se uma extração de 83% a 95°C, 2,5mol/L (5N) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, agitação de 1000rpm e lixiviação por 4 horas.

PANDA et al. (2014) também verificaram com o aumento da temperatura a influência positiva na extração de níquel e ferro. O aumento da temperatura de 30°C (303K) para 90°C (363K) foi responsável por dobrar a extração de níquel, saindo de 42% para 95%, enquanto a extração de ferro situou-se entre 22 e 32% após 4 horas (240 minutos) de lixiviação.

MACCARTHY et al. (2016; 2015) observaram para o minério laterítico do oeste australiano que o aumento da temperatura promoveu um aumento significativo na concentração de níquel em solução, de 950mg/L para 5800mg/L (950-5800mg/dm<sup>3</sup>) com o incremento de 25°C na temperatura (70-95°C). O cobalto também acompanhou a tendência do níquel tendo sua concentração elevada em, aproximadamente, 5 vezes. A extração para níquel nesse estudo apresentou uma elevação de 13% para 74% e de 15% para 77% para as frações abaixo de 2000µm e abaixo de 200µm, respectivamente. O cobalto, por sua vez, também atingiu extração próxima a 80% para ambas as granulometrias com o aumento da temperatura. Os autores apontam ainda que, em baixas temperaturas, a extração dos metais está associada à maior susceptibilidade a lixiviação dos minerais esmectíticos e também silicatos magnesianos associados ao níquel. Por outro lado, a temperaturas mais elevadas, há um aumento na lixiviação de minerais refratários que também podem conter níquel (goethita, quartzo).

A temperatura altera a cinética das reações, uma vez que o aumento da temperatura, de acordo com a equação de Arrhenius (equação 3.37), aumenta a velocidade das reações químicas (HAN, 2002).

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.37)$$

k é a constante de velocidade, k<sub>0</sub> o fator de frequência (independe da temperatura), E<sub>a</sub> a energia de ativação, R a constante universal dos gases ideais e T a temperatura absoluta.

A viscosidade da solução lixiviante também se torna menor com o aumento da temperatura, facilitando a difusão do agente pelos poros e interstícios das partículas e reduzindo, portanto, a influência da difusão na cinética de reação (MACCARTHY et al., 2015; DIAS, 2010). A equação 3.38 (equação de Stokes-Einstein) demonstra essa relação entre o coeficiente de difusão ( $D$ ), a temperatura absoluta ( $T$ ), viscosidade do meio ( $\mu$ ), raio absoluto ( $R_o$ ) e a constante de Boltzman ( $k_b$ ). A elevada dependência da temperatura na extração dos metais contribui para que o controle do processo seja dependente da reação química (MACCARTHY et al., 2015).

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\mu R_o} \quad (3.38)$$

#### **Agente lixiviante: tipo, concentração e consumo**

O agente lixiviante apresenta papel fundamental no processo de lixiviação. É necessário que o agente apresente força suficiente para romper as estruturas dos minerais e liberar os elementos para a solução. MCDONALD e WHITTINGTON (2008a; 2008b) enumeraram diversos trabalhos que estudaram a lixiviação com vários agentes lixiviantes como ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ainda tecnologias que empregam fungos e bactérias como precursores da lixiviação. No entanto, as tecnologias que utilizam o ácido sulfúrico apresentam maior aplicabilidade por algumas razões como, o ácido sulfúrico ser um ácido barato, estar disponível no mercado e, comparado ao ácido clorídrico, não é volátil e é menos corrosivo em caso de acidentes ambientais (LI et al., 2009; MCDONALD e WHITTINGTON, 2008a; 2008b).

WANG et al. (2012) utilizaram ácido clorídrico como agente lixiviante para o minério indonésio. A maior corrosividade do HCl permitiu a extração dos metais em pouco tempo (2 horas) na ordem de 95% para Ni e Fe e de 99% para Co a 80°C, relação sólido-líquido igual a 0,25 (Relação líquido-sólido 4) e ácido-minério de 1,25.

PANDA et al. (2014) avaliaram a utilização de três ácidos minerais ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$ ) também para o minério indonésio e verificaram que o ácido sulfúrico apresentou melhores resultados em relação aos demais, principalmente em concentrações mais elevadas (4 e 10mol/L). Nessas condições, a extração de níquel e ferro foram 45, 35 e 20% (Ni) e 25, 30 e 10% (Fe) para  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$ , respectivamente, a 4mol/L. Como demonstrado por eles, a extração de níquel em relação a de ferro é maior para o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , principalmente, quando em concentrações mais elevadas (10mol/L) onde a extração de ferro pode atingir 60% com  $\text{HCl}$  e 10% com  $\text{HNO}_3$  e não ultrapassa os 35% com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enquanto as de níquel atingem 60% ( $\text{HCl}$ ), 25% ( $\text{HNO}_3$ ) e 50% ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

MOHAMMADREZA, MOHAMMAD e ZIAEDDIN (2014) avaliaram também a utilização de ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) como agente lixiviante em concentrações no intervalo de 3-5N. Os resultados, porém, não foram expressivos, pois esse agente é um ácido fraco, e foi obtido o máximo de 14% de extração de níquel.

Os demais autores aplicaram em seus estudos o ácido sulfúrico em uma grande variedade de concentrações. Concentrações inferiores a 5mol/L foram aplicadas por FAN e GERSON (2013), THUBAKGALE, MBAYA e KABONGO (2013) e LUO et al. (2009). Esses autores conseguiram atingir a faixa de 90% de extração de níquel para os minérios lateríticos avaliados.

MOHAMMADREZA, MOHAMMAD e ZIAEDDIN (2014), PANDA et al. (2014) e LIU et al. (2009) e avaliaram intervalos de concentrações mais extensos, como por exemplo 1,5 a 2,5mol/L (3-5N), 1 a 10mol/L e 0,5 a 8mol/L, respectivamente. Os primeiros autores, através do planejamento estatístico de experimentos, demonstraram que a concentração do ácido é uma variável significativa, porém menos significativa que a temperatura. Embora os níveis de extração variem entre esses autores, todos concordam que o aumento da concentração implica em um aumento significativo da extração de metais devido à maior disponibilidade de íons  $\text{H}^+$  para reagir com os minerais, liberando os metais para a solução.

MACCARTHY et al. (2016; 2015), diferentemente dos demais autores acima, não adotaram uma concentração específica de ácido, mas mantiveram o pH constante em 1, restituindo ácido a solução quando foram observados acréscimos no pH.

Outros aspectos importantes em relação ao agente lixiviante são a dosagem inicial do reagente e o consumo desse agente para se atingir as extrações observadas. MCDONALD e WHITTINGTON (2008a) resumiram que dosagens iniciais de ácido elevadas da ordem de 700-1000kg/t de minério são necessárias para atingir maior acidez livre no licor e promover a lixiviação.

Dosagens de ácido de 2000kg/t não foram suficientes para atingir extrações elevadas (>70% Ni) para o minério trabalhado por WANG et al. (2013). Por outro lado, LIU et al. (2009) atingiram extrações da ordem de 90% para ferro e níquel, entretanto, foi necessária uma dosagem inicial de ácido bastante elevada (4900kg/t) e o consumo atingiu níveis proibitivos (1500kg/t). MACCARTHY et al. (2016; 2015) conseguiram atingir consumos ácidos relativamente menores. Para ambas as granulometrias avaliadas por eles o consumo de ácido variou entre 120-180kg/t e 600-700kg/t em função da temperatura (70 e 95°C). Nas condições de consumo mais elevado a extração de níquel e cobalto aproximaram-se de 80% para ambas as granulometrias (-2000µm e -200µm).

### **Velocidade de agitação**

A lixiviação em tanques agitados requer a manutenção da polpa homogênea (sólidos em suspensão). Em geral, o mecanismo de agitação promove na polpa uma diminuição na espessura da camada limite que envolve as partículas sólidas, diminuindo a resistência à difusão do sólido para o seio da solução e favorecem a extração. O nível de agitação foi avaliado por MOHAMMADREZA, MOHAMMAD e ZIAEDDIN (2014) por planejamento estatístico de experimentos, em dois níveis com avaliação do erro no ponto central (500, 750 e 1000rpm). Eles concluíram que o nível de agitação não promoveu significativa alteração na extração de níquel, na faixa estudada. A agitação, nos níveis avaliados acima, já pode ter atingido a condição de máxima redução da camada limite, sendo desnecessário o incremento da velocidade.

THUBAKGALE, MBAYA e KABONGO (2013) e WANG et al. (2012) utilizaram velocidades mais baixas, 200 e 400rpm, fora da faixa estudada por MOHAMMADREZA, MOHAMMAD e ZIAEDDIN (2014). Mesmo nessas condições de agitação mais baixas, os autores conseguiram manter a amostra em suspensão. Em geral, a agitação é necessária apenas para manter a polpa homogênea e pode variar com a granulometria e também com a densidade dos minerais que compõem o minério. Portanto, quando se está trabalhando com granulometrias maiores, é necessária uma agitação mais intensa.

### **Relação sólido-líquido**

A relação sólido-líquido ou concentração de sólidos na polpa refere-se à quantidade de sólido, em massa, para uma dada quantidade de solução, também em massa. Esta relação implica também na dosagem inicial do ácido, uma vez que o aumento da quantidade de sólidos reduz a relação ácido-minério. A maioria dos autores apontam uma redução na extração dos metais com o aumento da relação sólido-líquido. Conforme justificam PANDA et al. (2014), esse efeito pode ocorrer devido a dois fatores principais: (i) quando se aumenta a relação sólido-líquido, independentemente da unidade utilizada (m/m, m/v, v/v), a disponibilidade de íons  $H^+$  por unidade de massa do sólido tende a reduzir contribuindo, conseqüentemente, para a redução na extração dos metais; (ii) devido à natureza argilosa do minério, o aumento da relação sólido-líquido provoca aumento da viscosidade do sistema, prejudicando a mobilidade dos íons responsáveis pela reação de lixiviação.

PANDA et al. (2014) e WANG et al. (2012) avaliaram diferentes relações sólido-líquido, o primeiro utilizando  $H_2SO_4$  e o segundo  $HCl$ , e chegaram a conclusões distintas. PANDA et al. (2014) observaram que o aumento da relação sólido-líquido reduz a extração pelos motivos expostos anteriormente, entretanto, esses autores não se preocuparam com a relação ácido-minério. WANG et al. (2012), por outro lado, mantiveram a relação ácido-minério constante, variaram a relação sólido-líquido e observaram um aumento da extração com aumento da relação sólido-líquido (0,10 para

0,25). Segundo eles, é possível observar que mantida constante a relação ácido-minério, o aumento da relação sólido-líquido requer trabalhar com maiores concentrações iniciais do ácido, o que favorece a extração dos metais.

THUBAKGALE, MBAYA e KOBONGO (2013) observaram situações opostas às de PANDA et al. (2014). De acordo com os primeiros, o incremento da relação sólido-líquido de 10 para 40%, leva a um aumento na extração de níquel passando de pouco mais de 20% para pouco menos de 65% após 480 minutos. Os autores, no entanto, não discutem os motivos do aumento na extração. As diferenças entre os dois trabalhos estão na concentração do agente lixiviante, 2mol/L e 4mol/L, respectivamente, que geram um aporte de íons  $H^+$  muito maior para a concentração maior. Além disso, a extração de níquel para relações sólido-líquido crescentes, mostraram-se estabilizadas ao final do processo (480 minutos).

### **Granulometria e geração de finos no processo**

A granulometria, ou também o tamanho de partícula, no processo de lixiviação tem implicação em dois principais aspectos do processo. É de conhecimento comum que tamanho de partículas menores são necessários para facilitar a homogeneidade da polpa. Além desse aspecto, há também que se considerar que partículas menores apresentam maior área superficial e, portanto, o contato partícula-ácido se torna mais frequente. Como consequência desse efeito é possível que a cinética de reação seja mais rápida.

Tanto PANDA et al. (2014) como THUBAKGALE, MBAYA e KOBONGO (2013) avaliaram a influência da granulometria em escalas diferentes. THUBAKGALE, MBAYA e KOBONGO (2013) avaliaram a granulometria nas frações  $-250\mu m$ ,  $-106+75\mu m$ ,  $-75+45\mu m$  e  $-45\mu m$ . Os resultados indicaram uma maior extração para a fração  $-106+75\mu m$  até 98%, entretanto, as amostras da fração  $-106+75\mu m$  apresentavam o menor conteúdo de níquel (0,02%). A fração mais fina ( $-45\mu m$ ) apresentou resultados bastante inferiores às demais e apenas 18% de Ni foi extraído em 480 minutos.

PANDA et al. (2014), por sua vez, utilizaram amostras com  $d_{80}$  de 30, 18, e 17  $\mu\text{m}$  produzidas pela moagem por diferentes períodos (30, 45 e 60 minutos). Os resultados indicaram maior extração para as partículas mais finas. De acordo com eles, as partículas mais finas apresentaram área superficial específica maior que as partículas maiores, o que contribuiu para a redução da camada difusa ao redor da partícula, favorecendo a lixiviação.

MACCARTHY et al. (2016; 2015) observaram para duas amostras (-2000 $\mu\text{m}$  e -200 $\mu\text{m}$ ) que a granulometria não produziu impacto significativo na extração de Ni e Co, ao final de 4 horas de lixiviação. O estudo do efeito da granulometria da amostra na lixiviação pode tornar-se relativamente complexo quando há concentração de uma fase mineral ou outra em determinadas faixas. Por isso, é importante verificar, quando se trata de avaliar a influência da granulometria na amostra, se a composição química e mineralógica é semelhante. Quando houver concentrações de fases minerais em determinada faixa granulométrica é ideal que as frações para avaliação sejam cominuidas, como foi feito por PANDA et al. (2014).

A granulometria da amostra é importante não só no início do processo, mas também é ao final do processo. MACCARTHY et al. (2016; 2015) observaram uma redução significativa no tamanho das partículas, principalmente das partículas maiores. Os autores atribuíram esse fenômeno à desagregação de partículas ou agregados friáveis, como resultado da agitação do sistema (600rpm) e das condições hidrodinâmicas.

### **Tempo**

O tempo é um dos fatores relevantes na lixiviação, pois indiretamente representa uma parte dos custos do processo. De modo geral, a extração dos metais aumenta com o aumento do tempo de residência da amostra no reator (tanque de reação), até um momento em que se estabiliza. MACCARTHY et al. (2016; 2015), MOHAMMADREZA, MOHAMMAD e ZIAEDDIN (2014), PANDA et al. (2014), e WANG et al. (2012) relatam que o aumento no tempo de lixiviação produz licores com maiores concentrações de metais uma vez que a reação se desenvolve em maior

extensão. Entretanto, para que não haja uma diminuição da concentração do metal solubilizado, condições de estabilidade das espécies metálicas, tais como pH, temperatura, Eh, dentre outras, devem ser mantidas no reator.

PANDA et al. (2014) e WANG et al. (2012) observaram, para a lixiviação de minérios da Indonésia com  $H_2SO_4$  e HCl, respectivamente, resultados bastante semelhantes. O tempo de lixiviação necessário para que se atingisse o equilíbrio, independentemente do agente lixiviante, foi de 2 horas. WANG et al. (2012) avaliaram ainda a extração para Fe e Co e também observaram a mesma tendência.

MOHAMMADREZA, MOHAMMAD e ZIAEDDIN (2014) observaram em seus estudos que o aumento do tempo de lixiviação de 2 horas para 4 horas promoveu um incremento de aproximadamente 20% na extração de níquel em relação a extração com 2 horas de lixiviação.

MACCARTHY et al. (2016; 2015) detalharam melhor a influência do tempo para diversos elementos (Ni, Co, Fe, Al, Ca, Na, Mg, Mn, Si). A extração de Ni, Fe, Mg, Co, Mn e Al aumentaram significativamente com o aumento do tempo de lixiviação. A lixiviação de Ca e Na, no entanto, ocorreu nos 10 minutos iniciais e permaneceu constante ao até o final (240 minutos). Entretanto, para o Si a tendência observada é completamente diferente dos demais elementos. A lixiviação de Si ocorre nos minutos iniciais (10 minutos) onde atinge seu máximo. O conteúdo de sílica nos minutos posteriores decresce sistematicamente. Os autores indicam como causa dessa redução a baixa solubilidade do silício, que volta a se precipitar quando seu limite de solubilidade é atingido.

O monitoramento de Si, portanto, é um fator importante uma vez que a precipitação de sílica amorfa nas condições de pH da lixiviação pode ocorrer. Além disso, encontram-se na superfície grupos Si-O-H os quais possuem elevada área superficial e também elevada energia potencial, que torna o sólido formado um excelente adsorvente. Esta pode ser uma via de perda de níquel sob a forma adsorvida em sílica amorfa, mesmo na

presença de íons magnésio (LUO et al., 2009; WHITTINGTON e JOHNSON, 2005; WHITTINGTON et al., 2003).

LANDERS e GILKES (2007) destacam ainda que a dissolução de minerais contidos nos minérios lateríticos apresenta forte relação com a energia da ligação metal-oxigênio (M-O). As ligações Al-O, Cr-O e Fe-O apresentam energias de 512,1, 429,3 e 390,4kJ/mol, enquanto as ligações de Ni-O e Co-O apresentam energias de 382,0 e 384,5kJ/mol. Embora a energia de ligação M-O seja menor para Ni e Co, SINGH et al. (2002) e MANCEAU et al. (2000) observaram que o comprimento da ligação Ni-O é menor que Fe-O tornando-a mais forte e difícil de ser rompida.

A tabela III.9 sumariza os principais estudos de lixiviação com a descrição da origem do minério e dos parâmetros de lixiviação aplicados pelos autores.

Tabela III.9: Tabela resumo das características dos minérios e das condições de lixiviação dos minérios lateríticos abordado pelos autores.

Autores	Origem do Minério	Mineralogia	Composição química (%)			
			Ni	Fe	Co	Mg
MACCARTHY et al. (2016; 2015)	Austrália (oeste)	Quartzo, goethita, esmectita, asbolano, silicatos de Mg e cromita	1,13	22,3	0,07	4,02
PANDA et al. (2014)	Indonésia	Amesita, crisotila e forsterita	1,2	40,6	-	9,59 <sup>ii</sup>
MOHAMMADREZA, MOHAMMAD E ZIAEDDIN (2014)	Iran	Quartzo, goethita, dolomita, hematita e magnetita	0,88	29,89	0,06	-
FAN e GERSON (2013)	Indonésia	LIM. Goethita lizardita, maghemita, quartzo, talco, clinopiroxênio e hercenita.	1,2	42,3	0,3	0,2
		SAP. Lizardita, goethita, estantita, diopsídio, olivina e montmorilonita	1,6	6,2	0,0	16,6
THUBAKGALE, MBAYA e KOBONGO (2013)	África do Sul	Silicatos de Mg	0,02-0,08	13,32	0,01	18,72
LIU et al. (2012)	China	Maghemita, magnetita, hematita, ringwoodita, cromita e lizardita.	0,90	60,3	0,3	-
WANG et al. (2012)	Indonésia	Goethita, crisotila, siderita e maghemita/magnetita	0,82	49,92	-	-
LUO et al. (2009)	China	Lizardita, magnetita, flogobita, hexahidrita e sílica amorfa	1,38	7,48	0,023	20,41
LIU, CHEN e HU (2009)	China	Maghemita, lizardita, goethita, magnetita, cromita e hematita	0,96-1,23	32,98-48,5	0,088-0,1	1,12-6,39

<sup>ii</sup> Valor referente a MgO

Tabela III.9: Tabela resumo das características dos minérios e das condições de lixiviação dos minérios lateríticos abordado pelos autores. (continuação ...)

Autores	Temperatura (°C)	Agente Lixivante	Concentração do agente lixivante	Agitação (rpm)	Relação sólido-líquido	Granulometria (µm)	Tempo de lixiviação (minutos)	Observação
MACCARTHY et al. (2016; 2015)	70 e 95	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	600	40%	-2000 e -200	240	Consumo de ácido: 124-607 (70°C) e 176-698 (95°C)
PANDA et al. (2014)	30, 50, 70, e 90	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl e HNO <sub>3</sub>	1, 2, 4, 10mol/L	-	0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5	30, 18 e 17	120	
MOHAMMADREZA, MOHAMMAD E ZIAEDDIN (2014)	30, 55 e 80	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	3, 4 e 5N	500, 750 e 1000	15% m/v	-100	120 e 240	
FAN e GERSON (2013)	100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	155ml/600ml	550	25%	LIM. -75 SAP. -75+38	LIM. 180 SAP. 660	LIM. Eh 750-770 SAP. Eh 710-720
THUBAKGALE, MBAYA e KOBONGO (2013)	25 e 90	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4mol/L	200	10, 20, 35 e 40%	-250, -106+75, -75+45 e -45	480	
LIU et al. (2012)	230, 250, 260 e 270	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,19-0,42mol/L	150-600	10% m/v	50, 35, 20 e 10	90-150	
WANG et al. (2012)	40 e 80	HCl		400	0,1-0,25m/m	-75	240	
LUO et al. (2009)	70, 80 e 90	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10% v/v	500	0,02-0,25g/mL	-25	120	
LIU, CHEN e HU (2009)	50, 60, 70, 80, 90 e 105	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,6-7,5mol/L	750	100g/300mL	-165	120	

### 3.8.3 Cinética da lixiviação de minérios lateríticos de níquel: revisão da literatura

A fundamentação cinética é apresentada no Apêndice I, aqui são apresentados e discutidos os resultados de estudos que avaliaram a cinética de lixiviação de minérios lateríticos de níquel. Estudos cinéticos de lixiviação de minérios lateríticos de níquel indicam forte dependência da extração com a temperatura. Essa dependência corrobora a ideia de um controle por reação química (MACCARTHY et al., 2015; THUBAKGALE, MBAYA e KABONGO, 2013; LIU et al., 2012). A determinação da ordem de reação pode ser bastante complexa uma vez que os minérios lateríticos podem apresentar mais de uma fonte de níquel cujas constantes podem variar em função do mineral hospedeiro de níquel.

THUBAKGALE, MBAYA e KABONGO (2013) avaliaram a cinética de reação do ponto de vista do controle através de reação química e também através do controle por difusão na camada de cinzas/poros para níquel e cobalto. Os resultados indicaram como etapa controladora da reação a difusão de produtos na camada de cinzas, para o níquel, em diferentes condições de tamanho de partículas, e também concentração de sólidos. Por outro lado, a extração de cobalto foi controlada por difusão na camada de cinzas (25°C) e por reação química a temperaturas mais altas (90°C). Essa inversão dos papéis controladores da cinética pode ser um indicativo de controle misto, uma vez que com o aumento da temperatura, um controle predomina ao outro.

Na literatura, no entanto, é comum verificar o controle por reação química para temperaturas mais baixas e controle por transferência de massa (difusão) em temperaturas mais altas. Conforme demonstrado por GHOSH e GHOSH (2014, p.162) e através das equações de Arrhenius (equação 3.37) e da equação do coeficiente de difusão (equação 3.8), verifica-se que para a equação de Arrhenius a temperatura influencia de modo exponencial invertido, enquanto para o coeficiente de difusão essa influência é direta. Assim, para temperaturas mais baixas, a reação química tende a controlar o processo enquanto para temperaturas mais elevadas, o controle é feito por transferência de massa.

MACCARTHY et al. (2015) aplicaram os modelos apresentados no Apêndice I aos seus resultados e observaram que o ajuste para todo o período de lixiviação não foram bons. Entretanto, eles observaram também que nos minutos iniciais (30 minutos) a extração dos elementos (Ni, Co, Fe, Mg) foi acelerada e nos minutos posteriores (30-240 minutos) a velocidade da extração é reduzida. A extração de níquel, por exemplo, atingiu, aproximadamente, 40% nos 30 minutos iniciais e não chegou a atingir 80% ao final do processo (240 minutos) para partículas de  $-200\mu\text{m}$ ,  $95^{\circ}\text{C}$  e  $\text{pH} = 1$ , mantido durante a lixiviação.

Os modelos cinéticos avaliados em dois estágios (30 minutos e 30-240 minutos) mostraram-se mais ajustados aos resultados observados. A divisão em dois estágios foi realizada, pois, segundo os autores, é possível que ocorra a solubilização de minerais mais solúveis (esmectita e silicato de magnésio) nos minutos iniciais da lixiviação seguido por uma lixiviação gradual e lenta de minerais refratários (goethita e quartzo) nos minutos seguintes (MACCARTHY et al., 2015). Ainda segundo os autores, os dois estágios apresentam a reação química como etapa controladora da lixiviação.

De modo geral, o mecanismo da lixiviação de partículas mais grosseiras, abaixo de  $2000\mu\text{m}$  ( $-2\text{mm}$ ) envolve o rompimento de partículas friáveis ou aglomerados nos minutos iniciais (5 minutos). Nos minutos posteriores, a lixiviação se desenvolve segundo o modelo do núcleo não reagido formando poros ao redor da partícula sem redução de tamanho para partículas menores. A fração  $-200\mu\text{m}$  também seguiu o modelo cinético do núcleo não reagido (MACCARTHY et al., 2015).

LIU et al. (2012) fizeram uma abordagem bastante detalhada a respeito da lixiviação do minério laterítico chinês contendo maghemita e magnetita através do modelo cinético do núcleo não reagido. Eles concluíram que o controle por reação química ocorre para os períodos iniciais e médios do processo e o controle por difusão na camada de cinzas ocorre no estágio mais tardio da reação. O período de lixiviação adotado por LIU et al. (2012) foi de 75 minutos, porém a temperatura de lixiviação foi maior ( $230\text{-}270^{\circ}\text{C}$ ) e, portanto, os períodos podem. O período tardio foi identificado como 50-75 minutos ( $270^{\circ}\text{C}$ ), enquanto a  $250^{\circ}\text{C}$  o período tardio considerado foi de

60-75 minutos. Os períodos iniciais também variam com a temperatura, mas estão entre 0-45 minutos e 0-10 minutos para 230 e 270°C, respectivamente.

Ainda de acordo com LIU et al. (2012), os melhores resultados cinéticos indicam que a lixiviação deve ocorrer a 270°C ou em temperaturas mais elevadas e para reduzir a influência da resistência à difusão é aconselhável uma redução no tamanho de partículas anterior ao processo de lixiviação, uma vez que em seu trabalho foram utilizadas partículas na faixa inferior a 50µm. No entanto a redução do tamanho de partículas pode dificultar os processos de separação sólido/líquido subsequente.

## 4 METODOLOGIA

O minério laterítico de níquel foi fornecido por uma mineradora brasileira localizada no norte do país em amostras de 5kg totalizando, aproximadamente, 190kg de amostra para o desenvolvimento de todas as etapas necessárias a esta pesquisa: caracterização e estudos de lixiviação atmosférica. O minério foi amostrado do horizonte denominado limonítico pela empresa e previamente homogeneizado, mantendo-se a representatividade do horizonte do qual foi extraído.

### 4.1 Caracterização do minério laterítico de níquel

A caracterização foi dividida em três etapas, buscando-se analisar aspectos físicos, químicos e mineralógicos, cujos parâmetros e métodos utilizados são apresentados na tabela IV.1.

Tabela IV.1: Parâmetros e métodos utilizados para a caracterização do minério.

Caracterização	Parâmetro	Método
Física	Granulometria	Peneiramento e classificação em meio fluido
	Área superficial específica e Porosimetria	BET e BJH
	Densidade	Picnometria
	Umidade e Perda por calcinação	Aquecimento em estufa e mufla
Química	Análise semiquantitativa	Espectrometria de raios-X dispersivo em energia (EDS) Fluorescência de raios-X (FRX)
	Análise quantitativa	Espectrometria de emissão atômica (ICP-OES)
	Análise térmica	Espectrometria por absorção atômica Termogravimetria (TGA/DTA)
Mineralógica	Identificação de fases	Difratometria de raios-X (DRX) qualitativa e quantitativa
	Avaliação minero-morfológica	Espectrometria de raios-X dispersivo em energia acoplada à microscopia de varredura de feixe de elétrons (MEV-EDS)

A caracterização física buscou identificar as características da amostra que poderiam influenciar nos processos de lixiviação atmosférica. A análise química buscou determinar as associações do níquel nas amostras, bem como, o teor de níquel, além de transformações de fase que podem ocorrer com o aumento da temperatura. A análise mineralógica, por sua vez, buscou determinar além das fases majoritárias e aspectos quantitativos da amostra, aspectos morfológicos tanto das fases majoritárias quanto minoritárias.

#### **4.1.1 Caracterização física**

##### **Análise granulométrica**

Para a caracterização granulométrica foi utilizada uma amostra de 5kg. A granulometria da amostra foi caracterizada através de peneiramento a úmido com corte do material em 38 $\mu$ m em peneiras Bertel de 50x50 (cmxcm) montadas em agitador de peneiras Produtes. O peneiramento a úmido, ou corte a úmido em 38 $\mu$ m, se faz necessário uma vez que esse tipo de minério pode apresentar grande quantidade de finos e a presença de finos é prejudicial ao peneiramento a seco.

O *oversize* dessa etapa foi seco em estufa a 60°C por 24 horas, homogeneizado e amostrado, sendo parte do material submetido à análise granulométrica a seco em peneiras Bertel de 20cm de diâmetro, montadas em agitador suspenso de construção própria, com motor Weg W22 e conjunto Steel 2100. Foram adotadas 18 peneiras com aberturas de 6350, 4750, 3350, 2360, 1700, 1200, 850, 600, 500, 425, 300, 212, 150, 106, 75, 53, 45 e 38 $\mu$ m. A primeira série foi composta pelas peneiras de 6350 $\mu$ m a 500 $\mu$ m e a segunda série composta por peneiras de 425 $\mu$ m a 38 $\mu$ m. O tempo de peneiramento a seco utilizado foi de 25 minutos, tempo previamente determinado em ensaios de peneiramento a seco até o momento em que não ocorresse variação nas massas de cada faixa granulométrica superior a 1%. O peneiramento a seco foi realizado em triplicata, sendo alimentado na primeira peneira aproximadamente 300g por peneiramento.

O *undersize*, após decantação e remoção do sobrenadante, foi seco em estufa a 60°C por 48 horas, homogeneizado e amostrado. A análise granulométrica na faixa inferior a 38µm foi realizada por classificação em meio fluido, em *cyclosizer* Warman M4. Os ensaios foram realizados em triplicatas com massa inicial de, aproximadamente, 50g. As condições de operação do *cyclosizer* são apresentadas na tabela IV.2.

Tabela IV.2: Condições operacionais para análise granulométrica em meio fluido.

Condição operacional	Valor
Temperatura (°C)	23
Vazão (mm)	200
Peso específico (g/cm <sup>3</sup> )	3,0
Tempo de elutriação (min)	20

Nessas condições, aplicando-se os devidos fatores de correção, determinou-se que os tamanhos de partículas recolhidas em cada hidrociclone são de 36, 25, 18, 12 e 10µm. Foram coletadas, além das amostras retidas nos hidrociclones, a amostra passante pelo menor hidrociclone durante os primeiros 40L de polpa, o restante foi descartado durante o tempo de elutriação.

As análises foram realizadas no Laboratório de Tratamento de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais (LTM/DEMIN/UFMG). Os resultados de ambos os meios de classificação foram reunidos e consolidados em uma única análise granulométrica, ajustando-se os resultados da classificação em meio fluido aos do peneiramento em peneiras de malha graduada.

### **Área superficial específica e porosimetria**

A área superficial específica ( $BET_{ASE}$ ) e a porosimetria foram determinadas pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) e pelo modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH) no Laboratório de Caracterização de Sólidos do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Minas Gerais (LCS/DEMET/UFMG). As análises foram realizadas em Quantachrome, modelo Nova 1000, atingindo temperatura

máxima de desgaseificação das amostras de 150°C e utilizando como adsorvato o nitrogênio gasoso. As amostras foram preparadas nas faixas granulométricas -2360+500µm, -500+150µm, -150+75µm e -75µm. As análises se limitaram ao minério passante em 2360µm, pois a célula onde ocorre a adsorção apresenta uma abertura de aproximadamente 4mm (4000µm) evitando, assim, que a amostra apresentasse dificuldade para ser introduzida ou removida da célula.

### **Densidade**

A análise da densidade foi realizada em picnômetro JS de 100mL e pesagens em balança analítica Shimadzu modelo AY220 com precisão de 0,1mg no Laboratório de Processamento e Análises de Minerais e Materiais do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais (LPAMM/DEMIN/UFMG). Foram realizadas determinações das densidades, em triplicata, do material global com granulometria inferior a 2360µm e também de amostras com granulometria inferior a 38µm, cuja determinação é necessária como um dos parâmetros de operação do *cyclosizer*.

A determinação da densidade pelo método do picnômetro, equação 4.1, é feita baseada nos pesos do picnômetro vazio ( $P_1$ ), do picnômetro com água ( $P_2$ ), do picnômetro com amostra ( $P_3$ ) e do picnômetro com a amostra e água ( $P_4$ ).

$$d = \frac{P_3 - P_1}{(P_2 - P_1) - (P_4 - P_3)} \quad (4.1)$$

Para a determinação do peso do picnômetro com a amostra e água esperou-se, após a adição de água a ascensão de pequenas bolhas de ar, que em grande número podem afetar a densidade do material, reduzindo-a. Após a ascensão das bolhas o picnômetro foi tampado, seco externamente e pesado.

## **Umidade e Perda ao fogo**

A umidade e perda ao fogo (PAF), ou perda por calcinação, foram determinadas para minério global, contendo todas as faixas granulométricas. Foram realizadas análises em triplicatas utilizando, aproximadamente, 2g em cada uma das avaliações. As amostras foram colocadas em cadinhos de porcelana, pesadas e submetidas a aquecimento em estufa Orion 515 em temperatura de 120°C por 3 horas. Após esse período, os cadinhos foram resfriados dentro de dessecador (1 hora) e pesados. Essa primeira diferença de massa corresponde à umidade da amostra.

A determinação da perda ao fogo (PAF) foi realizada em mufla de alta temperatura. As mesmas amostras de determinação da umidade foram submetidas, em seguida, ao aquecimento a 1100°C, também por 3 horas, e após o término desse prazo as amostras foram resfriadas em dessecador e pesadas novamente. À segunda perda de massa corresponde a PAF. Ambos os testes foram realizados no Laboratório de Fenômenos de Interface do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais (LFI/DEMIN/UFMG) e no LPAMM/DEMIN/UFMG.’

### **4.1.2 Caracterização química**

A caracterização química foi realizada abordando diversas técnicas como, EDS e FRX para análises semi-quantitativas, ICP-OES e EAA para análises quantitativas e também TGA/DTA para análise de perda de massa e possíveis transformações químicas e mineralógicas do minério.

#### **Análise granuloquímica**

As análises EDS foram realizadas em caráter exploratório para todas as faixas de tamanho obtidas na análise granulométrica completa (peneiramento e classificação em meio fluido). Cada uma das faixas granulométricas foi homogeneizada e amostrada preparando-se 2g de amostra para essas análises. As faixas granulométricas superiores a 45µm foram reduzidas, em graal de ágata, a passante em 45µm para reduzir o efeito de

tamanho de partícula nas análises químicas. As frações abaixo de  $45\mu\text{m}$  foram mantidas em tamanho original para a análise.

As amostras foram preparadas por deposição em fita de carbono e pressionadas suavemente. Posteriormente, o material foi assoprado com uma bombinha de ar para remoção de partículas fracamente aderidas a fita que poderiam danificar os equipamentos, pois verificou-se que as amostras apresentavam caráter magnético. O recobrimento (metalização) com dois fios de carbono foi necessário para tornar as amostras condutoras melhorando as imagens e também as análises químicas geradas.

As análises e preparações foram realizadas no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (CM/UFMG) em microscópio de varredura por feixe de elétrons JEOL LSM 6360LV acoplado com microsonda EDS Thermo Noran 6714A-1SUS-SN. Nessas análises buscou-se avaliar a presença de Fe, Ni, Mg, Si, Al, Co, Cr, Ti, além de outros elementos que aparecem com menor frequência (Cu, Zn, Pb, S) na composição desse minério.

### **Análise de amostras compostas**

Um primeiro lote de amostras compostas pelas granulometrias  $+106\mu\text{m}$ ,  $-106+38\mu\text{m}$ ,  $-38+10\mu\text{m}$  e  $-10\mu\text{m}$ , cuja composição foi determinada através dos resultados das análises exploratórias, foram submetidas à fluorescência de raios-X (FRX), qualitativa, em espectrômetro de FRX pastilhas Philips (Panalytical) modelo PW2400 com tubo de Ródio ( $Z = 45$ ) do Laboratório de Raios-X do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais (LRX/DEMIN/UFMG). As duas primeiras composições de amostras foram previamente cominuídas para passante em  $45\mu\text{m}$ . Essas composições foram prensadas juntamente com KBr para formação de pastilhas para análise. As amostras compostas também foram submetidas à análise em MEV/EDS preparadas por deposição em fita de carbono e também em seção polida.

As amostras em seção polida foram preparadas através de embutimento a frio em resina com tempo de secagem de 24 horas, polimento lixa d'água grão 800, 1000, 1200 e

1500 *mesh*. Posteriormente, para refino do polimento proporcionando acabamento especular ao embutido poliu-se a amostra em politriz Minimet 1000 com suspensão de pasta de diamante com granulometria de 9, 6, 3 e 1 $\mu$ m sob carga de 2lb e por um período de 60 minutos com cada pasta. Ao final, foi realizado acabamento da amostra com pasta de diamante de 0,25 $\mu$ m de granulometria, carga de 1lb e por período de 60 minutos.

Um segundo lote de amostras, compostas para o estudo de lixiviação (-500+150 $\mu$ m, -150+75 $\mu$ m e -75 $\mu$ m), também foram submetidas à análise por MEV/EDS, bem como a amostra cabeça, preparadas em deposição de fita de carbono. Todas as amostras desse lote foram preparadas com partículas passante em 45 $\mu$ m para análise MEV/EDS.

As análises dessas amostras foram realizadas em microscópio por varredura de feixe de elétrons Quanta 200 FEI e em Jeol GSM 6360LV do CM/UFMG. O primeiro foi utilizado para análises de imagem, pois fornece melhor qualidade nas imagens, enquanto o Jeol foi utilizado principalmente para análises química.

### **Análise quantitativa**

A análise química do sólido foi realizada através da abertura da amostra, em triplicatas, por fusão em mufla com tetraborato de sódio ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) em cadinhos de platina. As análises químicas foram realizadas para o lote de amostras composto pelas faixas granulométricas +500 $\mu$ m, -500+150 $\mu$ m, -150+75 $\mu$ m e -75 $\mu$ m, que são faixas comuns empregadas na literatura, e também pelo minério global.

Cada uma das amostras do lote foram cominuídas para passante em 45 $\mu$ m e colocada na estufa a 105°C por 12 horas para remoção de umidade da amostra. Após esse prazo as amostras foram transferidas para dessecador onde permaneceram até o momento da pesagem. Pesou-se 0,1g da amostra, 0,4g de tetraborato de sódio e 0,8g de carbonato de sódio em cadinho de platina e homogeneizou-se o sistema. Iniciou-se a fusão em bico de Bünsen (bico a gás) e em seguida a amostra continuou o processo de fusão em mufla a (1000 $\pm$ 5)°C durante 10 minutos.

As amostras foram retiradas da mufla e resfriadas a temperatura ambiente. Posteriormente, os cadinhos foram lavados com 80mL de ácido clorídrico 1:3v/v à 90°C em béquer de 300mL. Aqueceu-se o conjunto (béquer, cadinho e solução) a 120°C até a completa dissolução da amostra fundida. Após a dissolução, o conteúdo foi transferido para balões de 200mL deixando os balões em banho de resfriamento para atingir a temperatura ambiente por, aproximadamente, 2 horas.

As análises foram realizadas em ICP-OES Varian Vista Pro no Centro de Desenvolvimento Mineral da Vale, mesmo lugar onde as amostras foram preparadas. As mesmas amostras também foram analisadas por espectrometria de absorção atômica (EAA) para que os resultados de todo o projeto fossem normalizados para um único equipamento. O equipamento EAA utilizado para análises de Ni, Fe, Mg, Co e Mn foi um Avanta GBC do LPAMM/DEMIN/UFMG.

### **Análise termogravimétrica**

As análises termogravimétricas (TG/DTG/DTA) foram realizadas para a amostra tal e qual foi recebida e também para a amostra inferior a 75µm. Foram preparados 2g das amostras, ambas com granulometria inferior a 45µm. As curvas termogravimétricas foram realizadas em termobalança Shimadzu DTG60H do Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (LAT/DQ/UFMG), com as seguintes condições: taxa de aquecimento (5°C/min), atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) com fluxo de 30mL/min, da temperatura ambiente (25°C) a 900°C.

### **4.1.3 Caracterização mínero-morfológica**

A caracterização mínero-morfológica compreende a identificação de fases majoritárias através de difratometria de raios-X (DRX), sua quantificação e também análises morfológicas e químicas, tanto de fases majoritárias quanto minoritárias, através de microscopia por varredura de feixe de elétrons acoplado com microsonda de análise por espectrometria de raios-X dispersivo em energia (MEV/EDS).

### **Caracterização mineralógica: Difractometria de raios-X**

As amostras preparadas para a difratometria correspondem às faixas granulométricas compostas por +106 $\mu$ m, -106+38 $\mu$ m, -38+10 $\mu$ m e -10 $\mu$ m e também pelo minério global. As duas primeiras composições foram cominuídas, em graal de ágata, para passante em 45 $\mu$ m para aumentar o sinal recebido pelo detector, gerando 10g de material previamente amostrado. Outras amostras com composições +500 $\mu$ m, -500+150 $\mu$ m, -150+75 $\mu$ m e -75 $\mu$ m também foram submetidas à difratometria de raios-X com preparação semelhante à primeira. Essas amostras foram prensadas em disco e submetidas à difratometria pelo método do pó.

Foram analisadas também amostras obtidas via separação magnética de alta intensidade com granulometria inferior a 53 $\mu$ m. As amostras foram concentradas em separador magnético Carpco Inc. modelo Whins 3x4L utilizando 5,2A de corrente e matriz de 1,5mm. Nessas condições a amostra estava submetida a um campo de 10.000G. Essa separação buscava concentrar na amostra magnética todos os óxidos de ferro e minerais magnéticos deixando fases minoritárias não magnéticas mais suscetíveis de serem detectadas no difratograma. As separações magnéticas foram realizadas nas etapas *Rougher*, *Scavenger* e *Cleaner* utilizando uma polpa de 15% m/v de sólidos e 1L de água de lavagem.

As amostras “concentrado magnético *cleaner*” e “rejeito não magnético *scavenger*” foram submetidas à caracterização por DRX para verificar a presença de novas fases, sobretudo não magnéticas, estariam presentes no rejeito scavenger.

A detecção do padrão de difratometria de raios-X foi realizadas em difratômetro de raios-X Philips (Panalytical) para amostras em pó com sistema X'Perd-APD, controlador PW 3710/31, gerador PW1830/40 e detector PW3020/000 executando varredura de  $2\theta$  de 3°-80° do LRX/DEMIN/UFMG. Após a coleta de dados comparou-se o resultado com um banco de dados de amostras de minerais identificando as fases que presentes no difratograma.

Amostras com granulometria nas faixas submetidas a lixiviação foram submetidas à difratometria de raios-X quantitativa pelo método de Rietveld. Além das amostras submetidas a lixiviação (-500+150 $\mu\text{m}$  e -75 $\mu\text{m}$ ) também foram quantificadas as fases do minério global.

### **Análise mínero-morfológica por MEV/EDS**

As análises mínero-morfológicas e químicas foram realizadas para dois lotes de amostras compostas de acordo com as especificações a seguir: Lote 1: +106 $\mu\text{m}$ , -106+38 $\mu\text{m}$ , -38+10 $\mu\text{m}$  e -10 $\mu\text{m}$ ; Lote 2: +500 $\mu\text{m}$ , -500+150 $\mu\text{m}$ , -150+75 $\mu\text{m}$  e -75 $\mu\text{m}$ . O primeiro lote foi composto através das análises semi-quantitativas (EDS) e o segundo composto de acordo com o que a literatura apresenta de comum para esse tipo de minério.

O primeiro lote foi preparado através de cominuição do material acima de 500 $\mu\text{m}$  para a faixa entre -500+106 $\mu\text{m}$  em graal de ágata e o restante das amostras foram mantidos em tamanho original. No segundo lote a amostra com material acima de 500 $\mu\text{m}$  foi cominuída para a faixa -500+150 $\mu\text{m}$  e as demais mantidas em tamanho original. Ambos os lotes foram preparados através da deposição de partículas em fita de carbono (página 65).

O segundo lote foi preparado também através de embutimento a frio em resina (pagina 66). As análises dessas amostras foram realizadas em microscópio por varredura de feixe de elétrons Quanta 200 FEI e em Jeol GSM 6360LV.

### **4.2 Lixiviação atmosférica**

A lixiviação atmosférica foi avaliada através de (i) ensaios exploratórios para conhecimento da amostra frente a variação da agitação; (ii) ensaios de avaliação de parâmetros significativos para o processo por planejamento estatístico de experimento; (iii) determinação da extração máxima de Fe, Ni e Mg; (iv) ensaios complementares para a amostra limitante (-75 $\mu\text{m}$ ); (v) ensaios com a amostra tal e qual. Foram avaliadas

também o aspecto dos modelos controladores da cinética de lixiviação. Os ensaios de lixiviação atmosférica foram desenvolvidos no LPAMM/DEMIN/UFMG e no LFI/DEMIN/UFMG.

#### **4.2.1 Preparação de amostras**

Foram preparados, aproximadamente, 50kg de minério para a lixiviação atmosférica. As amostras foram preparadas através de peneiramento a úmido em peneiras Bertel 50x50 (cmxcm) com aberturas de 500 $\mu$ m, 150 $\mu$ m e 75 $\mu$ m sobre agitador de peneiras Produtes. O minério em pacotes de 5kg foi peneirado em lotes de 15kg sendo um dos pacotes distribuídos ao longo dos três lotes. Uma amostra de 5kg foi adicionada a peneira superior (500 $\mu$ m). Ao notar uma redução da quantidade de material na peneira superior adicionou-se outra amostra de 5kg à peneira, repetindo o processo até atingir os 15kg do lote de peneiramento.

Após os 15kg peneirados a série de peneiras foi desmontada, lavando-se cada uma das peneiras sob agitação até o momento em que não se verificou mais sólidos no fluxo passante pela peneira de 75 $\mu$ m. O material retido em cada peneira foi separado e agrupado ao final de cada lote. O material passante em 75 $\mu$ m foi coletado na forma de polpa em tambores de 60L que após decantação foram sifonados para retirada do excesso de água.

As amostras compostas pelas frações retidas nos deques (+500 $\mu$ m, -500+150 $\mu$ m, -150+75 $\mu$ m) foram secas em estufa a 60°C por 48 horas. O material passante em 75 $\mu$ m foi seco também em estufa a 60°C, porém foram necessárias 96 horas para secagem, uma vez que o conteúdo de água nessa amostra era maior. Os materiais, após secagem, foram acondicionados em sacos plásticos separados por granulometria. A fração passante em 75 $\mu$ m necessitou de desagregação com rolo de acrílico antes de serem armazenadas em sacos plásticos.

#### 4.2.2 Ensaios de lixiviação

Os ensaios de lixiviação foram desenvolvidos em reator de vidro de 1L montados em manta termostática. O sistema foi montado acoplado a um condensador espiral aberto para atmosfera e agitado mecanicamente por hastes de politetrafluoretileno (teflon). Um sensor de temperatura foi inserido no sistema e a temperatura controlada. Eletrodo de pH também foi utilizado em alguns ensaios, dependendo das condições experimentais. A figura 4.1 ilustra o sistema montado para lixiviação. A coleta do material é feita através de seringa por um conduto que se localiza a 3cm do fundo do reator.

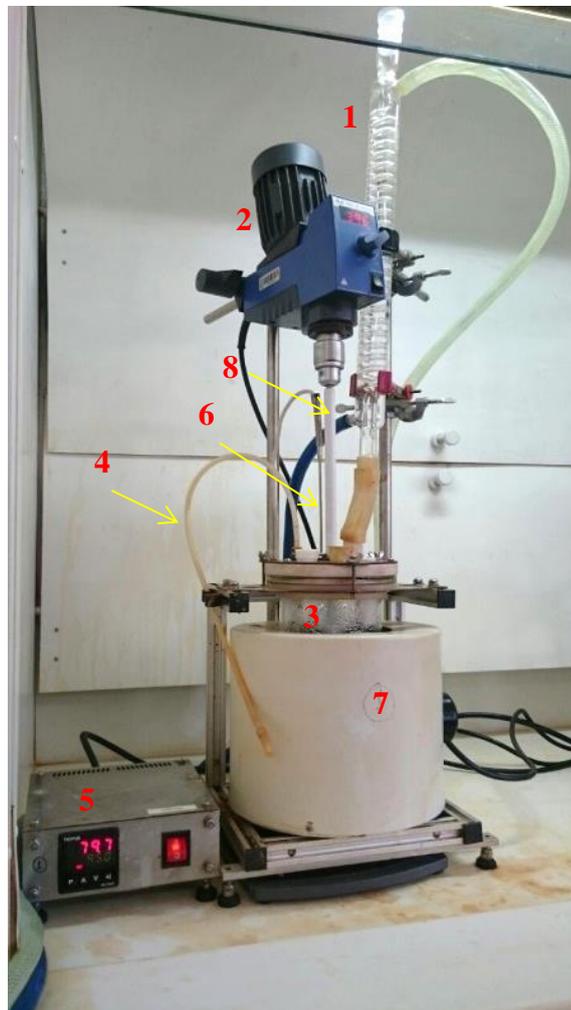


Figura 4.1: Montagem do sistema de lixiviação dentro da capela. (1) condensador espiral, (2) agitador mecânico, (3) reator de vidro, (4) conduto coletor de amostra, (5) controlador de temperatura, (6) termômetro, (7) manta aquecedora, (8) haste de agitação.

Os ensaios foram realizados adicionando-se a solução lixiviante na concentração pré-estabelecida para aquecimento, sob agitação, até atingir a temperatura de realização do ensaio. Posteriormente, o minério foi adicionado e iniciou-se a contagem do tempo de lixiviação. Foram coletadas alíquotas de 10mL da solução lixiviante em tempos pré-estabelecidos de modo que o volume coletado ao final do processo fosse sempre inferior a 10% do volume inicial. As amostras foram filtradas a vácuo em papel de filtro com porosidade de 8 $\mu$ m seguido de filtração a vácuo em fibra de vidro (porosidade 1 $\mu$ m). Os licores filtrados foram caracterizados por EAA. Todos os ensaios seguiram os procedimentos descritos acima.

### **Ensaio de lixiviação exploratórios**

Os ensaios exploratórios constituíram a primeira fase dos experimentos de lixiviação e buscaram avaliar a influência da agitação na extração dos metais. Nessa etapa, o agente lixiviante ( $H_2SO_4$ ) foi utilizado em concentração de 8% m/m (0,90 mol/L), temperaturas de 65 e 95°C controlada por termostato ( $\pm 0,1^\circ C$ ), agitação de 200 e 400 rpm ( $\pm 5$  rpm) e relação sólido-líquido de 20% m/m para as faixas granulométricas -500+150 $\mu$ m (2-L), -150+75 $\mu$ m (3-L) e -75 $\mu$ m (4-L). As amostras foram coletadas com tempos de lixiviação de 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360 minutos para análise da composição do licor para os elementos Ni, Fe e Mg.

### **Planejamento estatístico experimental**

O planejamento estatístico experimental foi realizado para avaliar a influência de algumas variáveis operacionais apresentadas pela literatura como significativas para a extração de metais, como o níquel. Foram avaliadas a temperatura, a relação sólido-líquido e concentração inicial de ácido. Os limites de cada parâmetro (Tabela IV.3) foram selecionados de acordo com o que a literatura apresenta em estudos recentes. A relação sólido-líquido não pôde ser maior uma vez que aumenta bastante a viscosidade do meio dificultando a lixiviação. A agitação foi previamente avaliada e optou-se por mantê-la em níveis mais elevados para garantir a homogeneidade da polpa composta pela amostra entre 500 e 150 $\mu$ m.

O planejamento foi realizado em Minitab® 17 em sua versão livre. Utilizou-se o planejamento de experimento de três variáveis, dois níveis e ponto central com experimentos realizados em triplicatas para duas faixas granulometrias distintas (-500+150 $\mu$ m e 75 $\mu$ m) selecionadas a partir das características mineralógicas e químicas. Foram gerados e organizados de forma aleatória 27 experimentos de lixiviação para cada uma das granulometrias.

Tabela IV.3: Parâmetros e intervalos utilizados nos ensaios de lixiviação do planejamento estatístico de experimentos.

Parâmetros	Valores	Referências
Granulometria ( $\mu$ m)	-500+150 -75	-
Relação sólido-líquido (% m/m)	10, 20 e 30	THUBAKGALE, MBAYA e KOBONGO (2013) PANDA et al. (2014)
Concentração inicial de ácido (%m/m - mol/L)	1 - 0,11 4 - 0,50 8 - 0,90	LUO et al. (2009) LIU et al. (2012) LIU, CHEN e HU (2009)
Agitação (rpm)	400	-
Temperatura (°C)	65, 80 e 95	MACCARTHY et al. (2016; 2015); PANDA et al. (2014); LIU, CHEN e HU (2009)
Tempo de lixiviação (min)	15 a 360	THUBAKGALE, MBAYA e KOBONGO (2013) MACCARTHY et al. (2016; 2015) FAN e GERSON (2013)

Os ensaios foram realizados segundo ordenamento gerado pelo planejamento estatístico experimental reduzindo os erros experimentais de ensaios sucessivos com mesmas características.

As alíquotas da solução lixiviante foram coletadas em 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360 minutos de lixiviação e caracterizadas. O pH dos licores foi medido com eletrodo

ANALION em pHmetro Tecnoport mPA210 e o Eh foi medido para a primeira e para a última amostra (15 e 360 minutos) com eletrodo Instruthem ORP-897 após a filtração da amostra.

### **Ensaio longo de lixiviação atmosférica**

Ensaio longo de lixiviação atmosférica foram realizados para identificar a máxima extração dos elementos Ni, Fe e Mg. Os testes foram realizados em duplicatas para as granulometrias de -500+150 $\mu$ m (2-L) e -75 $\mu$ m (4-L). Utilizou-se como agente lixiviante o ácido sulfúrico, em concentração de 8% m/m (0,90 mol/L), relação sólido-líquido de 10% m/m, 95°C e agitação mecânica de 400 rpm.

As amostras foram coletadas com 3, 6, 9, 12, 24, 36, 48 e 72 horas os licores caracterizados e o sólido final, após 72 horas de lixiviação, foi caracterizado através de microscopia por varredura de feixe de elétrons acoplada a microsonda de análise química por espectrometria de raios-X dispersivos em energia (MEV/EDS).

### **Ensaio de lixiviação atmosférica para amostra fina (abaixo de 75 $\mu$ m )**

Os ensaios complementares foram realizados de forma a observar a influência de concentrações de ácido em uma faixa mais ampla (0,7; 1 e 2 mol/L) para as mesmas temperaturas (65 e 95°C), relação sólido-líquido de 15% m/m e agitação de 400 rpm.

Para esses ensaios foram coletados 5 mL de amostra em intervalos de 5, 15, 30, 60 e 120 minutos totalizando ao final do processo entre 5-10% do volume inicial. Nesses experimentos, para manter a polpa com volume constante, houve ainda restituição ao reator do volume de amostra coletada com ácido, na mesma concentração inicial da solução, e também do sólido retido no papel de filtro.

O licor foi caracterizado para concentrações de Ni, Fe, Mg, Mn e a acidez livre (item 4.2.3, página 76) inicial e final foram determinadas para avaliar o consumo de ácido.

### **Lixiviação atmosférica do minério global**

Os ensaios de lixiviação atmosférica do minério global foram realizados a 95°C, 15% m/m de relação sólido-líquido, ~1mol/L (dosagem inicial de 500kg/t) e 2mol/L (dosagem inicial de ácido de 1020kg/t) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Foram coletados 5mL do licor lixiviante em 3, 6, 12 e 24 horas de ensaio (dosagem ácida de 500kg/t) e com 2 e 3 horas para a segunda dosagem (1020kg/t). Nesses experimentos também houve restituição do volume de amostra coletada com ácido, na mesma concentração inicial da solução, e também do sólido retido no papel de filtro.

O licor foi analisado para determinar as concentrações de Fe, Ni, Mg, Mn e Co e o consumo de ácido também foi determinado. O resíduo sólido dos experimentos com dosagem inicial de ácido 500kg/t foi classificado em quatro faixas de tamanho de partículas (+500µm, -500+150µm, -150+75µm, -75µm), por peneiramento a úmido, durante 20 minutos, em peneiras Bertel de 20cm de diâmetro com malha de aberturas de 500, 150 e 75µm e sistema de vibração com agitador de construção própria (motor Weg W22 e conjunto Steel 2100) do LTM/DEMIN/UFMG. Esses sólidos foram caracterizados por MEV/EDS.

#### **4.2.3 Determinação da acidez livre e do consumo de ácido**

Acidez livre é definida como a concentração de ácido em uma determinada solução, independentemente da concentração dos íons hidrolisáveis (Fe, Al, Cu, etc.) presentes na amostra. O consumo de ácido é definido como a diferença entre acidez livre inicial e acidez livre ao final do processo de lixiviação.

A determinação da acidez livre foi feita pelo método titulométrico com hidróxido de sódio (NaOH) e oxalato de potássio (K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) como agente complexante. A necessidade do agente complexante se justifica uma vez que as amostras apresentam íons hidrolisáveis que podem formar hidróxidos – Fe(OH)<sub>3</sub> – antes do pH de neutralidade (pH=7).

O método consiste na titulação, monitorada por eletrodo de pH, de uma mistura formada pela solução do agente complexante, amostra e adição de NaOH sob agitação magnética. Em um béquer de 100mL adicionou-se 25mL de  $K_2C_2O_4$  (280g/L), mediu-se o pH ( $\sim 6,5$ ) sob agitação. Adicionou-se ainda 1,0mL do licor e verificou-se novamente o pH atingido ( $\sim 5,5$ ), que embora seja elevado não resultou na precipitação de hidróxido de Fe(III), pois este encontrava-se complexado pelo oxalato. A mistura ( $K_2C_2O_4$  e amostra) foi titulada com solução de NaOH ( $(0,1046 \pm 0,0006)$ mol/L) previamente padronizada até que o titulado atingisse o pH inicial ( $\sim 6,5$ ).

#### **4.2.4 Caracterização dos sólidos finais da lixiviação**

Os sólidos dos ensaios de lixiviação longos, dos ensaios complementares com a amostra  $-75\mu\text{m}$  para concentração de 2mol/L,  $95^\circ\text{C}$ , 400rpm e relação sólido-líquido de 15% m/m e do ensaio de lixiviação do minério global, cuja dosagem inicial de ácido foi 500kg/t foram caracterizados por microscopia de varredura de feixe de elétrons acoplada com microsonda EDS (MEV/EDS). As amostras descritas dos ensaios complementares ( $-75\mu\text{m}$ ) foram ainda analisadas através de difratometria de raios-X para verificar o surgimento ou desaparecimento de fases minerais ou formação de precipitados posteriores ao processo de lixiviação. Os resíduos da lixiviação do minério global foram caracterizados também por análise granulométrica por peneiramento a úmido, por 20 minutos e sequência de peneiras de  $500\mu\text{m}$ ,  $150\mu\text{m}$  e  $75\mu\text{m}$ .

#### **4.2.5 Abordagem cinética da lixiviação**

Os ajustes dos modelos do controle cinético foram realizados para as condições que apresentaram maiores extrações ( $95^\circ\text{C}$ , 0,9mol/L  $H_2SO_4$ , 10% m/m relação sólido-líquido e 400rpm de agitação) dos ensaios do planejamento estatístico para ambas as faixas granulométricas avaliadas. Além desses experimentos, modelou-se também os ensaios de lixiviação da fração fina ( $-75\mu\text{m}$ ) para determinação da energia de ativação.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados referentes à (i) caracterização do minério laterítico de níquel nos aspectos físicos, químicos e minero-morfológicos e também (ii) o estudo das variáveis de lixiviação atmosférica acompanhado de uma abordagem cinética da dissolução de níquel, cobalto, ferro e magnésio.

### 5.1 Caracterização do minério laterítico de níquel

#### 5.1.1 Caracterização física

A caracterização física compreende os aspectos de granulometria, área superficial específica, densidade, umidade e perda ao fogo.

A figura 5.1 ilustra a distribuição de tamanhos de partículas passante acumulada da amostra reunindo os dados da análise por peneiramento e também por classificação em meio fluido (*cyclosizer*). Verifica-se que a amostra é composta por material fino, com  $d_{50}$  de  $75\mu\text{m}$ , pouco mais de 40% abaixo de  $38\mu\text{m}$ , e ainda, 20% da amostra encontra-se abaixo de  $10\mu\text{m}$ , o que pode contribuir também para a não aplicabilidade de métodos convencionais de concentração mineral.

A composição granulométrica observada, com predominância de partículas finas, é característica dos minérios lateríticos, dado o processo de formação dos depósitos, que ocorre através do intemperismo de rochas por longos períodos de exposição. Estudos realizados por PANDA et al. (2014), FAN e GERSON (2013), LUO et al. (2009) e PURON (2001) corroboram os resultados observados.

A distribuição granulométrica para toda a faixa apresenta-se ainda de forma monótona não sendo possível identificar grandes variações de massa para as faixas analisadas. No entanto, é possível verificar populações granulométricas de partículas (Figura 5.2). A distribuição retida simples permitiu identificar quatro populações de partículas cujas

faixas granulométricas são  $+1200\mu\text{m}$ ,  $-1200+425\mu\text{m}$ ,  $-425+75\mu\text{m}$  e  $-75\mu\text{m}$ . Essa observação, juntamente com as análises químicas exploratórias, contribuíram para definir as faixas de composição das amostras para a caracterização.

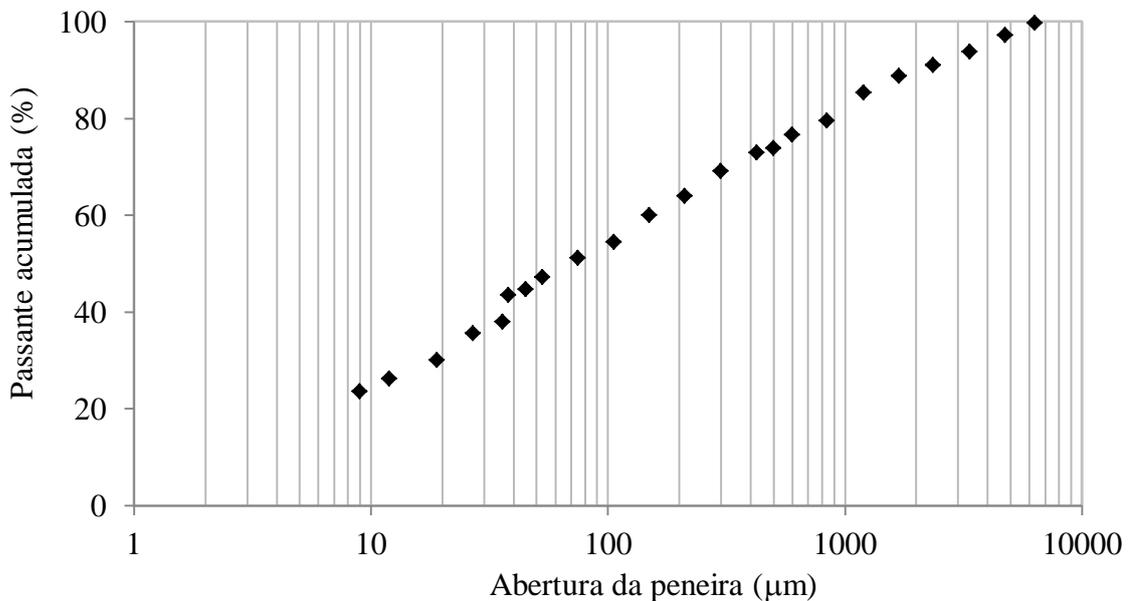


Figura 5.1: Distribuição granulométrica consolidada (Peneiramento e *Cyclosizer*) para amostra de minério laterítico de níquel.

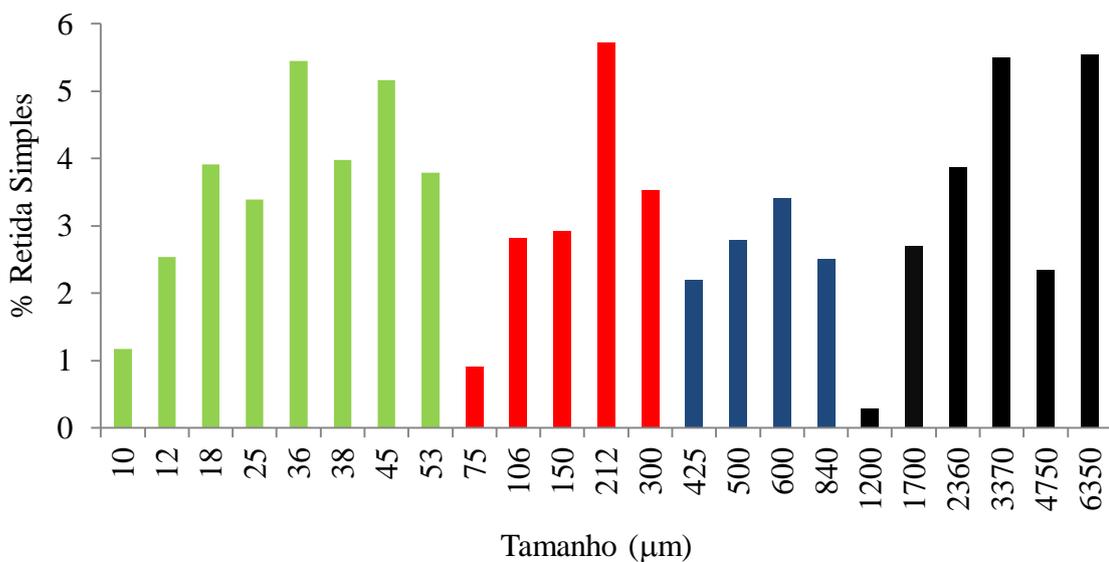


Figura 5.2: Distribuição granulométrica discreta (Retida simples) consolidada (Peneiramento e *Cyclosizer*) para amostra de minério laterítico de níquel.

A densidade do minério, determinada pelo método de picnometria em água, é apresentada na tabela V.1. O minério global apresenta uma densidade de  $(2,9\pm 0,1)\text{g/cm}^3$ , enquanto, a amostra de granulometria inferior a  $38\mu\text{m}$ , utilizada no *cyclosizer*, apresenta uma densidade de  $(3,0\pm 0,1)\text{g/cm}^3$ . Os valores das densidades para a amostra são os mesmos dentro do erro e adotou-se, portanto, o valor de  $3,0\text{g/cm}^3$ . A densidade determinada encontra-se dentro do esperado, uma vez que minerais mais densos como os óxidos de ferro (goethita, hematita, magnetita) apresentam densidades variáveis de 3,3 a  $5,2\text{g/cm}^3$ , enquanto os silicatos normalmente apresentam densidades da ordem de  $2,5\text{g/cm}^3$  (quartzo, cloritas, lizardita).

Tabela V.1: Densidade do minério laterítico de níquel por picnometria líquida.

Parâmetro	Massas (g)					
Picnômetro vazio	32,0637					
Picnômetro com água	130,6570					
Amostra	Minério global (-2360 $\mu\text{m}$ )			-38 $\mu\text{m}$		
Picnômetro com amostra	60,5963	68,6521	70,7513	64,9011	72,8429	64,5267
Picnômetro com amostra e água	148,7293	155,1249	156,2385	152,7293	158,2250	151,9120
Densidade	2,7277	3,0187	2,9519	3,0504	3,0867	2,8964
Média	2,9			3,0		
Desvio padrão	0,1			0,1		

A área superficial específica, embora não tenha sido caracterizada pelos autores apresentados na revisão bibliográfica, é um importante fator a se considerar em processos onde haja interface sólido-líquido, pois os parâmetros cinéticos do processo podem ser alterados.

A tabela V.2 reporta os resultados observados para as amostras que foram utilizadas no estudo de lixiviação atmosférica. Os resultados indicam, como era esperado, um aumento na área superficial específica com a redução da faixa granulométrica da amostra. No entanto, as amostras apresentam áreas elevadas, da ordem de 40 a  $75\text{m}^2/\text{g}$ . O volume de poros determinado é pequeno, indicando que a maioria das partículas é

compacta e composta por poros de pequenos diâmetros. Além disso, o tamanho médio dos poros permite classificar a amostra como mesoporosa, segundo classificação da IUPAC, tamanhos de poros entre 2 a 50nm. O incremento da área é resultado da redução do tamanho das partículas uma vez que tanto o volume de poros como o tamanho médio mantem-se aproximadamente constante.

Tabela V.2: Área superficial específica e porosimetria determinadas pelos métodos de BET e BJH.

Amostra	BET <sub>ASE</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	Porosimetria	
		Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Tamanho médio de poros (nm)
<i>In natura</i> -2360μm	53	0,112	9,27
-2360+500μm	44	0,088	8,67
-500+150μm	42	0,081	8,56
-150+75μm	46	0,066	6,82
-75μm	72	0,130	8,33

A umidade e perda ao fogo determinados estão apresentados na tabela V.3. Os resultados indicam uma perda de massa referente à umidade a 120°C de (7,2±0,4)% do minério global. A perda por calcinação (PPC) a 1100°C do minério global *in natura* indicou uma perda de massa de (8,1±0,5)%. A perda de massa total da ordem de 15% esta de acordo com os estudos de LUO et al. (2015) e PANDA et al. (2014).

Tabela V.3: Umidade e perda por calcinação do minério laterítico de níquel.

Amostra	Massas (g)				Umidade (%)	PPC (%)
	Cadinho	Cadinho com amostra	Cadinho com amostra (120°C – 3h)	Cadinho com amostra (1100°C – 3h)		
Amostra 1	19,7719	22,6969	22,5012	22,2978	6,6905	7,4524
Amostra 2	20,8200	23,2497	23,0677	22,8826	7,4906	8,2350
Amostra 3	17,1231	19,4906	19,3179	19,1320	7,2946	8,4700
				Média	7,2	8,0
				Desvio padrão	0,4	0,5

### 5.1.2 Caracterização química

A caracterização química das amostras compreenderam diferentes fases. Na primeira delas, realizou-se uma caracterização granuloquímica. A partir dessa análise, foram compostas frações para uma avaliação mais global e, posteriormente, avaliou-se também a composição das amostras submetidas ao estudo de lixiviação. Essa primeira parte foi realizada por análises semi-quantitativas em MEV/EDS. Por fim, determinou-se a composição química quantitativa por ICP-OES e EAA das amostras submetidas à lixiviação.

#### Análise granuloquímica

A análise granuloquímica consistiu na avaliação das 24 frações geradas na análise granulométrica, para os elementos frequentemente observados (Fe, Ni, Mg, Si e Al). Todas as faixas foram mantidas abaixo de 45 $\mu$ m para minimizar o efeito do tamanho de partícula na análise e as análises atingiram contagem de raios-X da ordem de 160.000 pulsos por amostra. As figuras 5.3 e 5.4 ilustram a consolidação dos dados, em porcentagem acumulada do elemento, considerando que as análises nessa etapa são apenas um indicativo da presença do elemento e de tendências observadas para esses elementos.

A figura 5.3 indica uma boa correlação entre ferro e níquel na distribuição acumulada dos metais, sugerindo que pode haver uma fase onde esses dois elementos se correlacionem. Silício e magnésio encontram-se distribuídos mais uniformemente na amostra, conforme mostra a figura 5.4, pois apresentam menos variações de inclinação na curva de distribuição acumulada.

O alumínio, representado nas figuras 5.3 e 5.4 pode estar tanto associado aos minerais que contem Fe e Ni como também aos silicatos de Mg. Na faixa entre 40 a 400 $\mu$ m, o alumínio apresenta uma distribuição semelhante a do Mg e Si, podendo estar presente na composição de silicatos. Por outro lado, para as frações compostas por partículas na faixa -40 $\mu$ m e +400 $\mu$ m o alumínio pode estar associado ao Fe. De acordo com

SCHWERTMANN et al. (2000), é comum verificar a presença de Al nas fases minerais de óxidos de ferro (goethita). Segundo eles, a substituição de Fe por Al em óxidos de ferro (goethita) ocorre, em ambientes oxidantes, na presença de silicatos e hidróxidos de alumínio; condições semelhantes às de formação dos depósitos lateríticos de níquel (BIONDI, 2003).

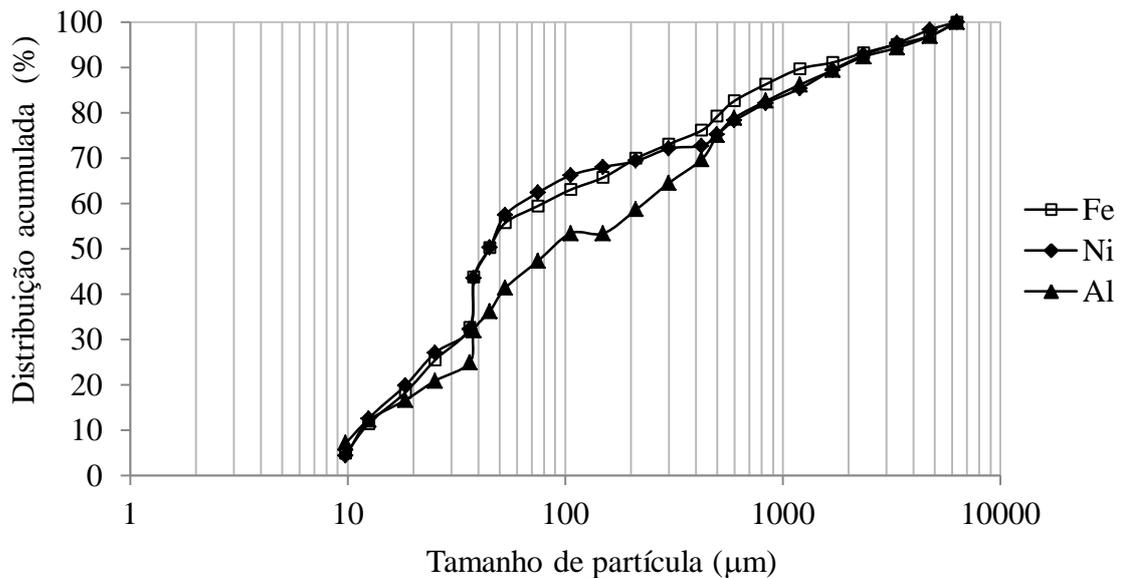


Figura 5.3: Análise granuloquímica de ferro, níquel e alumínio por EDS.

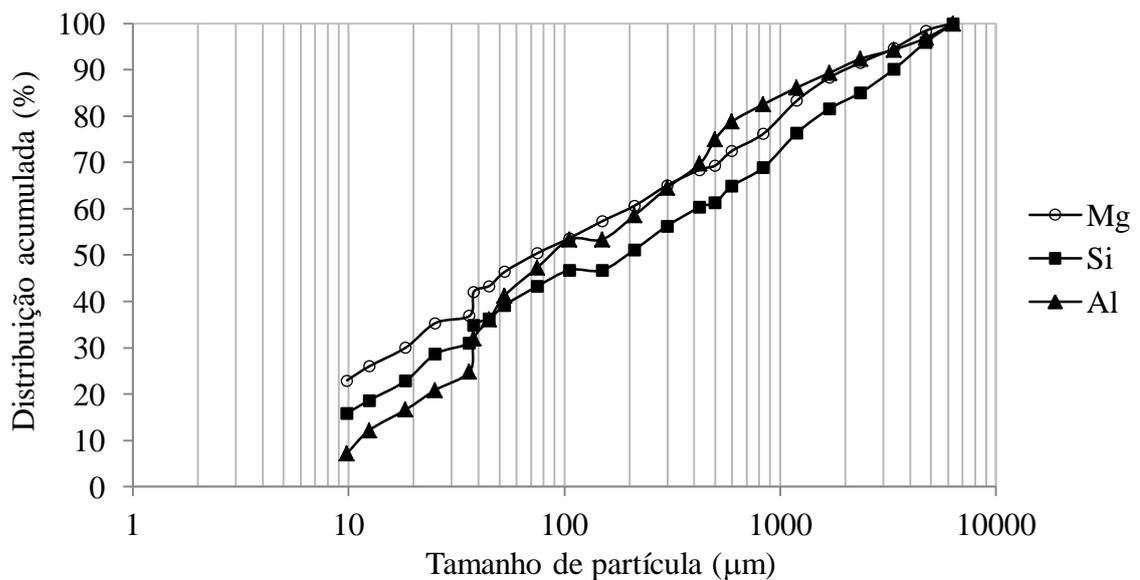


Figura 5.4: Análise granuloquímica de magnésio, silício e alumínio por EDS.

Comparando-se as figuras 5.3 e 5.4 é possível verificar ainda que há uma inversão na distribuição acumulada de Fe, Ni e Mg, sendo os primeiros mais presentes na faixa de 40 a 400 $\mu$ m, enquanto na faixa -40 $\mu$ m a distribuição acumulada de Mg atinge valores mais elevados. Outros elementos como titânio, manganês, cromo, cálcio, cloro, cobalto e enxofre foram detectados, esporadicamente, em algumas amostras

### **Análise de amostras compostas**

As análises granuloquímicas associadas com a análise granulométrica do minério foram a base para a composição das amostras nessa etapa da caracterização. Foram compostos dois lotes de amostras com faixa granulométricas diferentes. A tabela V.4 mostra a composição e a faixa granulométrica para ambos os lotes.

Tabela V.4: Composição granulométrica e nomenclatura das amostras compostas.

Lote	Nomenclatura	Faixa granulométrica ( $\mu$ m)
1	1-C	-5350+106
	2-C	-106+38
	3-C	-38+10
	4-C	-10
2	1-L	-5350+500
	2-L	-500+150
	3-L	-150+75
	4-L	-75

As análises qualitativas de fluorescência de raios-X indicaram, para as amostras do lote 1, quantidades de Si e Fe elevadas; Mg intermediário; Al, Ni e Cr baixos e ainda diversos elementos em traços – Zn, Co, Ti, Ca, Cl, S, Na, Mn. Os resultados de FRX, por serem qualitativos, não conseguiram evidenciar as tendências observadas previamente nas análises EDS.

As análises das amostras de ambos os lotes, apresentadas no Apêndice II, mostram que há uma tendência de concentração de Fe e Ni nas faixas com menor granulometria, enquanto Si e Mg, tendem a se concentrar nas faixas acima de 75 $\mu$ m. De acordo com PURON (2001), Fe e Ni tendem a se concentrar nas partículas mais finas, sobretudo

naquelas abaixo de 45µm onde foi observada a concentração de goethita na amostra do perfil de Moa Bay (Cuba).

Embora tenha demonstrado apenas tendências, as análises EDS indicaram ainda para a amostra cabeça recalculada e para a amostra analisada boas aproximações em relação aos teores analisados por essa técnica. No entanto, os teores da amostra cabeça do lote 1 e do lote 2 são diferentes, indicando que a análise EDS depende do tipo de amostragem também no momento da análise, já que as partículas do lote 1 possuem tamanhos diferentes.

A análise EDS mostrou também que os elementos majoritários na amostra são Fe e Si que se associam as duas principais matrizes de minérios do tipo laterítico: os minérios oxidados e os minérios de depósitos silicatados. No entanto, as análises via EDS são apenas semi-quantitativas, e não podem ser utilizadas unicamente como método de quantificação de amostras. As tendências observadas foram ainda corroboradas pelas análises químicas quantitativas discutidas a seguir.

### **Composição química quantitativa**

Os resultados das análises quantitativas realizadas no Centro de Desenvolvimento Mineral (Vale) são apresentados na tabela V.5 em termos elementares e dos óxidos dos elementos, respectivamente.

Os resultados da análise química quantitativa confirmam o que já havia sido observado como tendência nas análises químicas por EDS. Dos principais elementos constituintes da amostra (Fe, Ni, Mg, Si e Al) que foram detectados na análise EDS, o teor de silício se reduz (21,9% para 10,9%) com a diminuição da granulometria (amostra 1-L para 4-L), enquanto, ferro e níquel apresentam um aumento significativo (Fe: 19,0% para 35,0%; Ni: 1,34% para 2,07%) com a diminuição da granulometria. O teor de magnésio exibe uma ligeira redução (4,89% para 3,29%), o de alumínio apresenta um ligeiro aumento (1,50% para 2,23%) com a diminuição da granulometria, cobalto e manganês tem o teor reduzido para menos da metade com a redução da granulometria.

Tabela V.5: Composição química elementar quantitativa das amostras de minério laterítico de níquel determinadas por ICP-OES. Teores, em negrito, e erro das análises.

Amostra	Teor (%) e erro										
	Fe	Ni	Mg	Al	Si	Co	Ca	Cr	Mn	Ti	Zn
Minério global	<b>28,7</b>	<b>1,64</b>	<b>3,61</b>	<b>1,97</b>	<b>16,8</b>	<b>0,143</b>	<b>0,162</b>	<b>1,11</b>	<b>0,59</b>	<b>0,132</b>	<b>0,050</b>
	0,1	0,01	0,02	0,01	0,1	0,005	0,006	0,02	0,02	0,002	0,001
1-L	<b>19,0</b>	<b>1,34</b>	<b>4,89</b>	<b>1,50</b>	<b>21,9</b>	<b>0,181</b>	<b>0,254</b>	<b>0,59</b>	<b>0,888</b>	<b>0,082</b>	<b>0,037</b>
	0,1	0,01	0,03	0,01	0,1	0,001	0,003	0,01	0,008	0,002	0,001
2-L	<b>23,7</b>	<b>1,27</b>	<b>3,60</b>	<b>1,94</b>	<b>19,3</b>	<b>0,095</b>	<b>0,159</b>	<b>2,31</b>	<b>0,529</b>	<b>0,183</b>	<b>0,054</b>
	0,1	0,01	0,01	0,01	0,1	0,001	0,002	0,01	0,003	0,002	0,001
3-L	<b>25,5</b>	<b>1,48</b>	<b>3,47</b>	<b>2,29</b>	<b>17,0</b>	<b>0,088</b>	<b>0,167</b>	<b>3,18</b>	<b>0,496</b>	<b>0,182</b>	<b>0,069</b>
	0,1	0,01	0,01	0,01	0,1	0,001	0,002	0,01	0,003	0,002	0,001
4-L	<b>35,0</b>	<b>2,07</b>	<b>3,29</b>	<b>2,23</b>	<b>10,9</b>	<b>0,074</b>	<b>0,148</b>	<b>0,67</b>	<b>0,421</b>	<b>0,139</b>	<b>0,065</b>
	0,1	0,01	0,01	0,01	0,1	0,001	0,002	0,01	0,001	0,001	0,001

Outros elementos como, Ca, Cr, Ti, Zn aparecem distribuídos aleatoriamente nas amostras. O fechamento do balanço composicional em termos dos óxidos dos elementos juntamente com a perda por calcinação constituem 98% da amostra indicando que grande parte dos elementos da amostra foram identificados e caracterizados. A composição do minério global recalculado apresentou para os elementos majoritários (Fe, Ni, Mg, Si, Al) valores próximos ao determinado pela análise direta da amostra, as variações máximas percentuais em relação ao valor obtido diretamente são de 7,8% para Si em que a amostra recalculada apresentou teor de 15,5%.

As amostras do lote 2 também foram caracterizados no LPAMM/DEMIN/UFMG para que os resultados da lixiviação fossem comparativos aos de determinação dos teores, pois os licores da lixiviação foram analisados por espectrometria de absorção atômica (EAA). Os resultados da caracterização das amostras para os elementos avaliados na lixiviação são apresentados na tabela V.6. Comparados aos resultados por ICP-OES, não existem muitas discrepâncias.

Tabela V.6: Análise química quantitativa de minério laterítico de níquel por EAA.

Amostra	Teor (%)				
	Ni	Fe	Mg	Co	Mn
Minério global	1,63	29,2	3,61	0,103	0,525
2-L	1,27	23,7	3,64	0,118	0,467
3-L	1,48	25,5	3,47	0,105	0,437
4-L	2,07	35,6	3,40	0,095	0,401

O minério global é composto por 1,63% (Ni), 29,2% (Fe), 16,8% (Si), 3,61% (Mg), 0,103% (Co) e 0,525% (Mn). Os teores de níquel e ferro aumentam para 2,07% e 35,6% para a amostra 4-L e, para a amostra 2-L o teor de silício e magnésio são maiores atingindo 19,3% e 3,64%, respectivamente. Portanto, nos cálculos de extração dos elementos nos ensaios de lixiviação utilizaram os resultados apresentados nessa tabela como teor dos elementos avaliados.

A composição química do minério global permite classificá-lo como um minério de transição entre a zona de limonita amarela e o saprólito (Figura 3.5). No entanto, como a transição da laterita limonítica para a saprolítica no perfil de origem do minério não é bem clara pode ter ocorrido coleta da região mais próxima ao saprólito.

### Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TG, DTG e DTA) para o minério global (*in natura*) e também para a amostra abaixo de 75 $\mu$ m são apresentadas na figura 5.5. Embora seja uma análise exploratória, os eventos de perda de massa observados (TGA) apresentam um perfil semelhante para as amostras. A primeira perda de massa é da ordem de 2% e 3% para o minério global e -75 $\mu$ m. Esse evento inicia-se em temperaturas mais baixas, da ordem de 40°C, com pico de perda de massa em 56°C finalizando o processo em temperaturas da ordem de 120°C. Esse primeiro evento corresponde à perda de água fracamente associada aos minerais. Esses valores seriam comparáveis com a determinação da umidade da amostra, entretanto, a determinação da umidade foi feita com o minério global sem redução de tamanho. O atrito durante a cominuição pode ter sido suficiente para já remover alguma umidade da amostra.

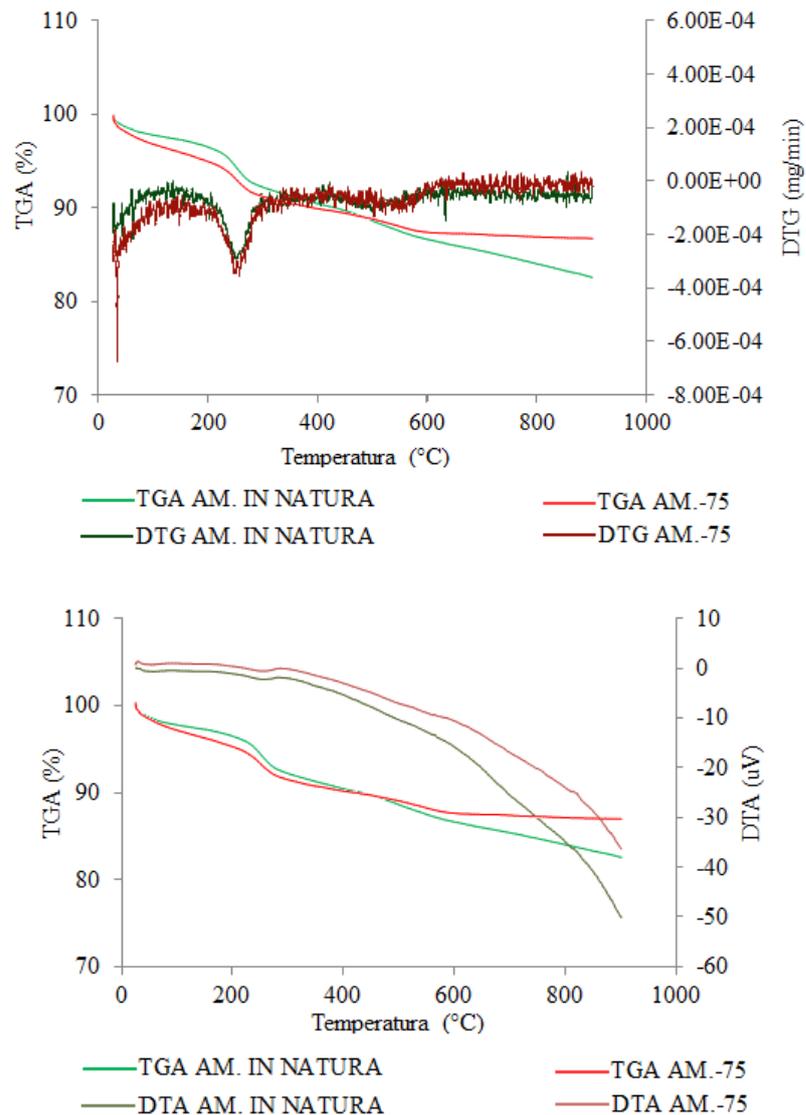


Figura 5.5: Análise termogravimétrica (TGA), termogravimétrica diferencial (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) para o minério global e para a fração abaixo de 75 $\mu$ m, em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> (50mL/min) e razão de aquecimento de 5°C/min.

O evento seguinte destacado, embora a transição do primeiro para o segundo seja bastante sutil, corresponde a perdas de massa da ordem de 5,5% na faixa de temperaturas de 120-320°C. Esse processo é um processo endotérmico marcado pelo vale na DTG/DTA com temperatura de máxima perda em 253-259°C (Figura 5.5). Essa transição corresponde a desidroxilação da goethita, transformando-se em hematita. Diversos autores identificaram essas transformações em faixas de temperaturas diferentes, como por exemplo, 385°C (PANDA et al., 2014) e 257°C (FAN e

GERSON, 2013) e ainda para uma ampla faixa entre 250 e 400°C (PICKLES, 2004). Segundo LI et al. (2009) a temperatura de conversão da goethita em hematita é um importante sinalizador da cristalinidade da fase, sendo mais cristalina quanto maior for a temperatura de transformação. Portanto, é provável que a goethita da amostra esteja pouco cristalina e produza picos de baixa intensidade na DRX e também ligeiramente abaulados.

Os demais eventos mostram uma perda de massa contínua entre 320 e 900°C característica de decomposição de fases minerais. Entretanto, de acordo com a curva de DTA, não foi identificada temperatura de máxima decomposição. Nessa região, principalmente, a partir de 600°C a amostra -75µm tem a massa praticamente estabilizada e o minério global continua sofrendo perda de massa. Ao final desse evento, a amostra -75µm apresenta uma perda de massa de 4,1% e o minério global sofre perda de 9,5% de massa. Os autores que estudaram essas transformações apresentam para essa faixa de temperatura (560-670°C) a desidroxilação de oxi-hidroxissilicatos de magnésio – serpentinas, lizardita, cloritas – (PANDA et al., 2014; FAN e GERSON, 2013; LI et al., 2009; LUO et al., 2009). A estabilização da massa da amostra -75µm pode ser atribuída à menor concentração de minerais oxi-hidroxissilicatos de magnésio.

Observa-se ainda, na figura 5.5, a partir de 320°C a modificação de inclinação da curva de DTA próximo a 600°C e a 800°C para ambas as amostras. Essas temperaturas correspondem às demarcações já apresentadas pela literatura para decomposição dos oxi-hidroxissilicatos de magnésio e também para recristalização dos mesmos. Essas reações podem estar ocorrendo de forma sobreposta e, por isso, é verificada a mudança na curva de DTA com continua perda de massa.

A análise termogravimétrica mostrou ainda uma perda de massa total de 16,9% para a o minério global que é semelhante à umidade e perda ao fogo determinadas anteriormente (15,2%). As discrepâncias estão relacionadas ao tamanho das partículas utilizadas nos ensaios, para a termogravimetria a amostra foi cominuída abaixo de 45µm e para a

umidade e perda ao fogo a amostra foi utilizada em sua composição granulométrica original.

### **5.1.3 Caracterização mínero-morfológica**

A caracterização mínero-morfológica compreende a identificação de fases majoritárias por difratometria de raios-X e a avaliação de partículas através de microscopia por varredura de feixes de elétrons com microsonda de análise química acoplada (MEV/EDS).

#### **Caracterização mineralógica: Difratometria de raios-X**

As amostras utilizadas na caracterização (Amostras 1-C, 2-C, 3-C e 4-C), nos estudos de lixiviação (Amostras 2-L, 3-L e 4-L) e também a amostra cabeça foram submetidas à difratometria de raios-X. A figura 5.6 mostra os resultados obtidos. As amostras utilizadas para a caracterização indicaram padrões semelhantes embora as faixas de tamanho de partículas sejam diferentes.

Quartzo, clorita, lizardita, hematita, goethita, magnetita/maghemita e cromita são fases minerais detectadas comuns a todas as amostras. Observa-se que a intensidade dos picos referentes à clorita apresentam uma tendência a diminuição da intensidade, relacionada à menor quantidade desse elemento com a diminuição do tamanho das partículas, enquanto os picos dos óxidos de ferro tendem a sobressair aos silicatos.

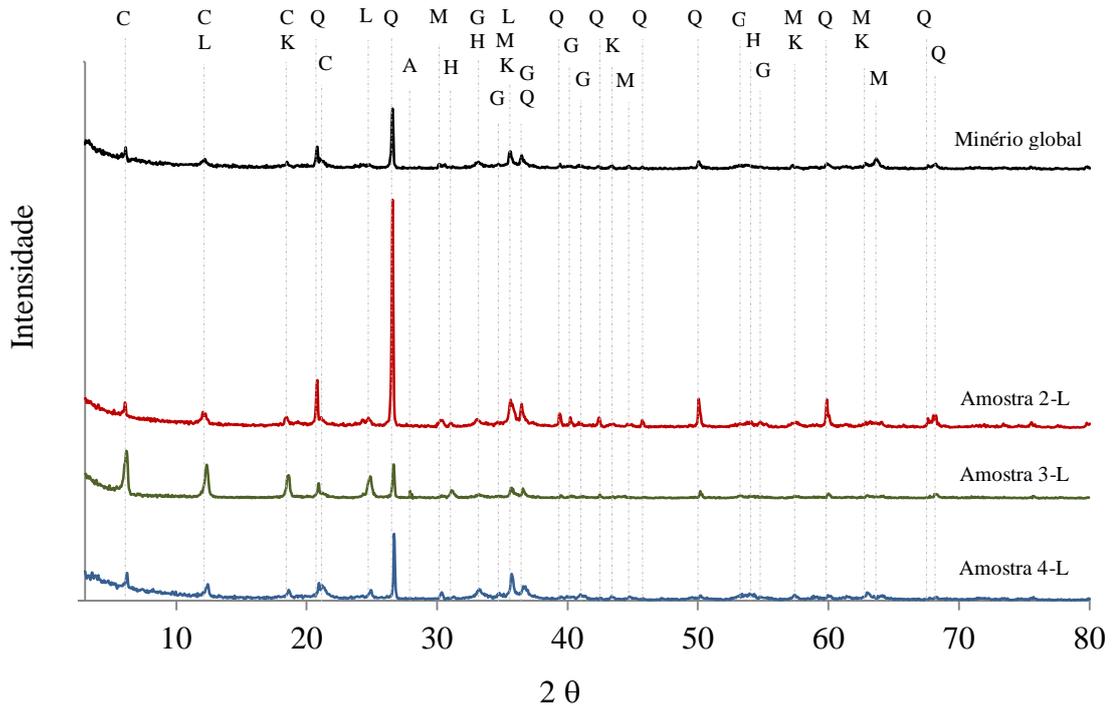


Figura 5.6: Difratoograma das amostras utilizadas no estudo de lixiviação atmosférica. Clorita (C), quartzo (Q), goethita(G), hematita(H), magnetita(M), anfibólio (A), lizardita (L) e cromita (K).

Nas amostras 2-C (-106+38 $\mu\text{m}$ ) e 3-L (-150+75 $\mu\text{m}$ ) foram identificados picos na região característica de anfibólios, próximo a  $2\theta$  de  $30^\circ$  ( $d \sim 3,12\text{\AA}$ ). Entretanto, como apenas um pico característico identificado e a intensidade do mesmo é bastante reduzida, não foi possível confirmar a presença desta fase, que se presente, apresenta-se em pequena quantidade (<5%).

Outros dois picos ( $8,42\text{\AA} - 10,5^\circ$  e  $8,53\text{\AA} - 10^\circ$ ) distintos aos demais apresentados na figura 5.6 foram detectados para as amostras 1-C (-6350+106 $\mu\text{m}$ ) e 4-C (-38+10 $\mu\text{m}$ ). No entanto, esses picos não foram identificados pelas fichas utilizadas e nem como pico de maior intensidade para outras fases com a composição dos elementos identificados pela FRX.

Os difratogramas das amostras concentrado magnético *cleaner* e rejeito não magnético *scavenger* não evidenciaram a presença de fases diferentes daquelas identificadas na figura 5.6. No entanto, as amostras se diferenciaram pelo número e intensidade dos

picos sendo na amostra magnética os picos de óxidos de ferro mais intensos e numerosos, enquanto na amostra não magnética os picos de silicatos foram mais intenso (SANTOS, BRANDÃO e ROCHA, 2016).

A amostra magnética reteve grande parte dos óxidos de ferro, entretanto, devido ao arraste ou mesmo à presença de partículas mistas, a amostra ainda apresenta quartzo e clorita como fases constituintes. Do mesmo modo, a fração não magnética também apresenta os óxidos de ferro como parte de seus constituintes. A separação magnética, portanto, não foi suficiente para identificar fases minoritárias nem no concentrado magnético nem no rejeito não magnético.

Estudos detalhados de caracterização mineralógica com a mesma amostra utilizada nesse trabalho foram realizados no CETEM. Nesta investigação observou-se a presença de grande quantidade de fases minoritárias (<5%), como por exemplo, actinolita, lizardita, crisotila, talco. Como fases majoritárias, destacam-se quartzo, goethita, e clorita, cromita (ESPINOSA e NEUMANN, 2015).

A caracterização mineralógica quantitativa apresentada na tabela V.7 mostra que há uma concentração de óxidos de ferro na fração mais fina (-75 $\mu$ m), tornando a goethita a fase majoritária na amostra, e de silicatos na fração mais grosseira (-500+150 $\mu$ m). Como os teores de níquel tendem a aumentar com a redução da granulometria é provável que na fração mais fina o níquel esteja majoritariamente associado aos óxidos de ferro.

Tabela V.7: Composição mineralógica quantitativa do minério laterítico de níquel.

Fase mineral	Composição da amostra (%)		
	Minério global	-500+150 $\mu$ m	-75 $\mu$ m
Quartzo	27,3	46,7	21,0
Clorita	21,8	15,3	19,9
Lizardita	4,8	13,4	2,0
Goethita	28,1	13,2	41,7
Hematita	7,2	2,2	7,3
Magnetita	4,8	2,1	8,6
Cromita	6,0	8,2	0,5

Diferentemente da caracterização feita por ESPINOSA e NEUMMAN (2015), a caracterização nesse trabalho utilizou a granulometria do minério tal e qual foi recebido e pode-se verificar a acumulação da goethita na fração -75mm e de silicatos na fração -500+150mm. A análise termogravimétrica que havia evidenciado perda contínua de massa a partir de 320°C é resultado da maior concentração dos silicatos (clorita e lizardita) na fração mais grosseira. A composição da amostra cabeça comparada com o estudo realizado por ESPINOZA e NEUMANN (2015) com a mesma amostra mostram discrepâncias podem ser resultados do menor número de fases identificados nesse estudo. No entanto, as fases majoritárias – goethita (26,2%), clorita (19,5%) e quartzo (27,6%) – apresentam valores próximos.

#### **Análise mínero-morfológica por MEV/EDS de amostras compostas**

As análises mínero-morfológicas foram realizadas para as amostras 1-C, 2-C, 3-C e 4-C buscando destacar algumas partículas pelos aspectos de composição ou associação de elementos e também pela morfologia.

A amostra 1-C, composta de faixas granulométricas entre -6350+106 $\mu$ m foi cominuída para uma faixa entre 500 e 106 $\mu$ m, para uso na microscopia. As partículas analisadas são apresentadas na figura 5.7.

A análise, das dez partículas em destaque, na figura 5.7, indicou que grande parte do material é composto por óxidos de ferro e também por silicatos. As partículas 1A, 2, 6, 7, 8A e 9A apresentaram como principal constituinte o ferro acompanhado por oxigênio, na forma de óxidos de ferro. Por outro lado, as partículas 1B, 3, 4, 5, 8B, 9B e 10 caracterizaram-se por serem partículas contendo grande quantidade de Si, Al e Mg na forma de silicatos. Partículas, como as indicadas pelos números 1, 8 e 9 são partículas mistas, uma vez que determinadas regiões claras ou escuras apresentam como principais constituintes elementos diferentes. Há partículas que, embora apresentem os elementos tradicionais de óxidos de ferro, são constituídas por elementos como Cr e Ti de acordo com análises via EDS – partícula 2, Cr (4,1%) e partícula 6, Cr (1,3%) e

Ti (1,4%). Os minérios lateríticos podem ser constituídas também por cromita ( $\text{FeCrO}_4$ ), responsável por aportar cromo na amostra.

O níquel foi observado tanto associado aos óxidos quanto aos silicatos, entretanto, para essa amostra, a frequência de partículas contendo níquel é maior para os silicatos. As partículas 3 e 4 apresentam um elevado teor de níquel (1,4% e 4,6%, respectivamente) se comparado as demais, um silicato (provavelmente clorita). Além de partículas de óxidos de ferro e de silicatos, como a clorita, é possível identificar partículas de quartzo mistas e também livres, como é o caso das partículas 8, 9 e 10, respectivamente.

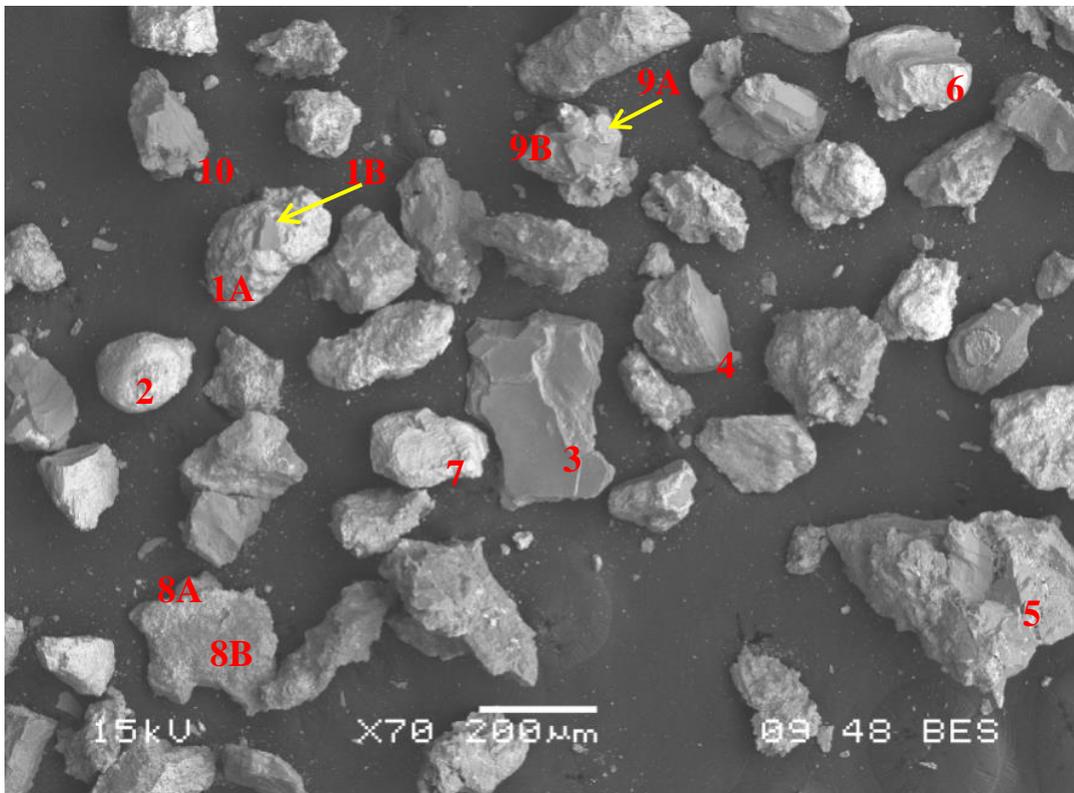


Figura 5.7: Imagem de elétrons retroespalhados da Amostra 1-C (-6350+106µm) com a identificação das partículas analisadas.

A amostra 2-C compreende as partículas mantidas em seu tamanho original, na faixa granulométrica entre 106 e 38µm. A figura 5.8 identifica as partículas analisadas dessa amostra. As amostras 1-C e 2-C são, do ponto de vista mineralógico, bastante semelhantes. Foram identificadas partículas predominantemente silicatadas, como por

exemplo, as partículas 2, 3, 6, 7, 9 e 10, e também partículas predominantemente compostas por óxidos de ferro, como é o caso das partículas 1, 4, 5, 8.

As partículas analisadas da amostra 2-C encontram-se, frequentemente, mistas ou contaminadas com elementos distintos ou com matriz de silicato em partícula de óxido e o oposto também é verdadeiro. A partícula 1 apresenta-se como óxido com elevados teores de Ni e Cr. A partícula 7 apresenta Fe, Si, Al, Mg e Ni como elementos majoritários em sua composição. As partículas 2 e 10 correspondem a silicatos, especificamente quartzo, entretanto, contaminados com Fe. Outras partículas apresentam composição distinta daquelas comumente observadas no minério, apresentando elementos menos frequentes, como a partícula 4 que apresenta Fe, Ni, Ca, Si e Al.

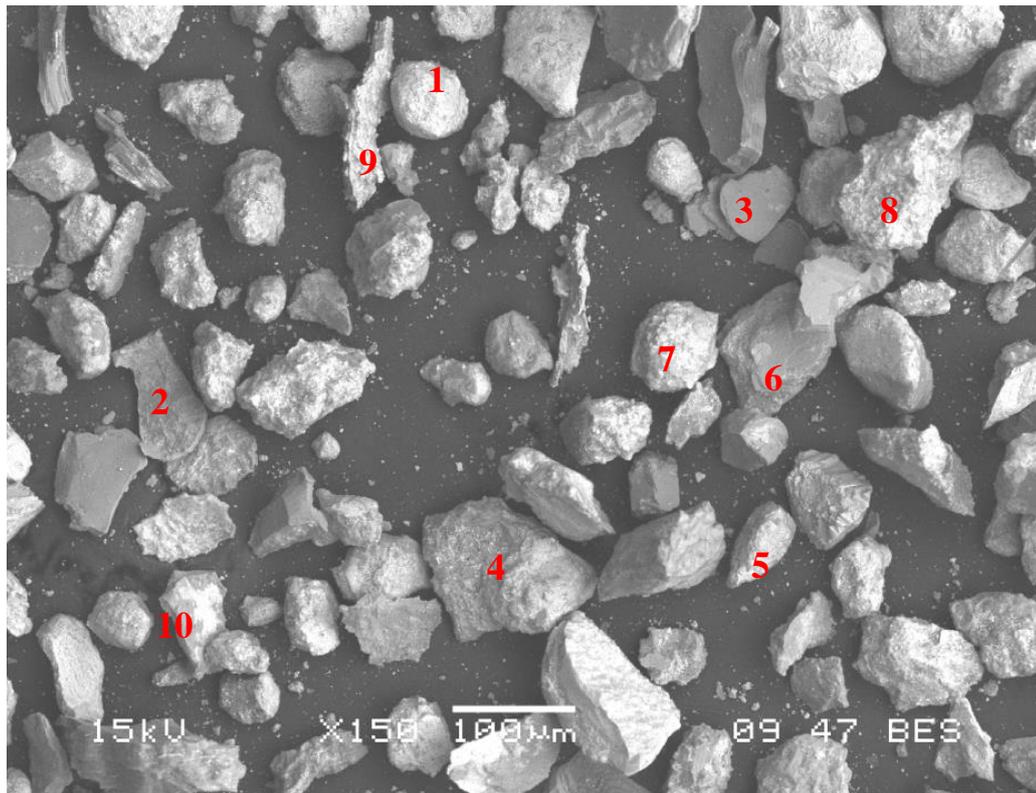


Figura 5.8: Imagem de elétrons retroespalhados da Amostra 2-C (-106+38µm) com a identificação das partículas analisadas.

De modo geral, verificou-se que o níquel pode estar presente tanto nas partículas com base silicatada quanto nas de óxido de ferro, porém não há um mineral específico de

níquel liberado na amostra. A análise DRX da amostra 2-C, assim como da amostra 3-L, demonstrou a presença de anfibólio, entretanto nas análises exploratórias não foram identificadas partículas características desse grupo mineral. Embora a partícula 9 (Figura 5.8) apresente composição elementar semelhante a dos minerais do grupo dos anfibólios (Fe, Mg, Ca, Si), não é possível confirmar, uma vez que a morfologia desta é diferente da morfologia comum. No entanto, a literatura descreve minerais do grupo dos anfibólios para os minérios lateríticos de níquel (DALVI, BACON e OSBORNE, 2004).

A Amostra 3-C corresponde ao material classificado pelo *cyclosizer*, composta por partículas de tamanhos compreendidos entre 38 e 10 $\mu\text{m}$ . A figura 5.9 mostra as partículas analisadas. A classificação em meio fluido permite uma variação muito grande no tamanho de classificação das partículas, pois depende da densidade e da forma de cada partícula, conferindo a essa amostra heterogeneidade granulométrica.

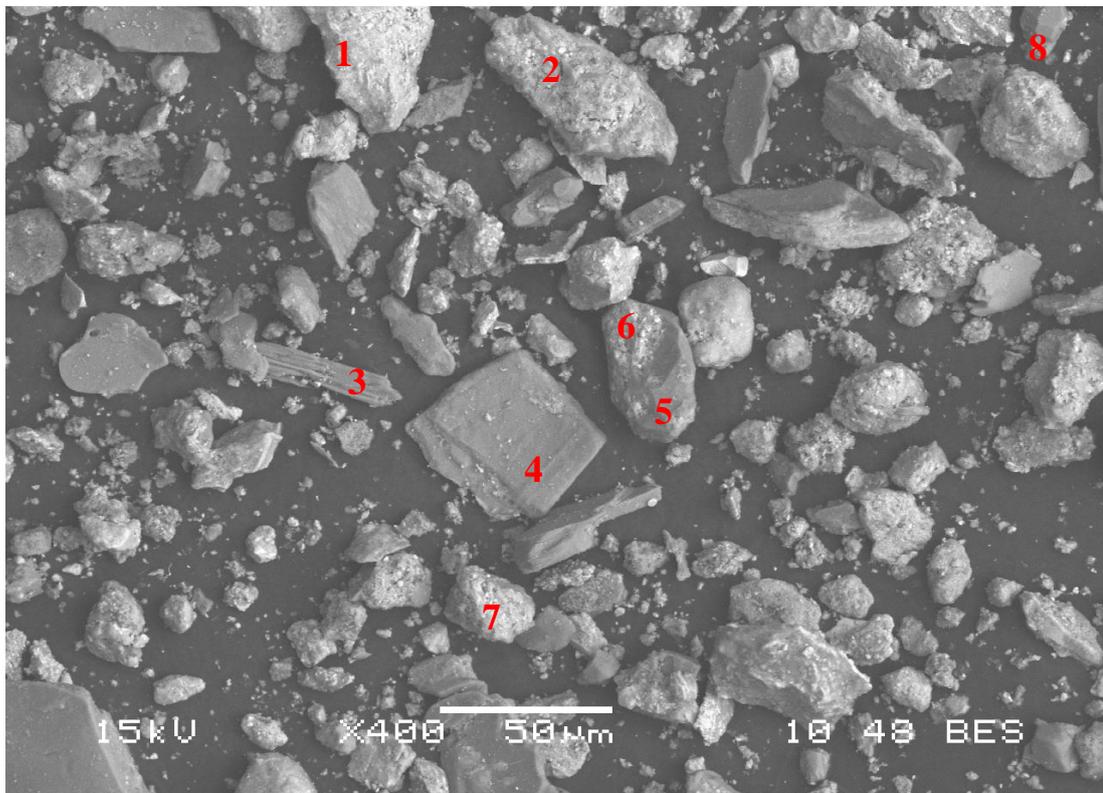


Figura 5.9: Imagem de elétrons retroespalhados da Amostra 3-C (-38+10 $\mu\text{m}$ ) com a identificação das partículas analisadas.

As partículas da Amostra 3-C assim como as partículas das demais amostras apresentam-se compostas por fases oxidadas e também silicatadas. Dentre as partículas analisadas é possível identificar que as partículas 1, 6 e 7 representam os óxidos de ferro, pois o principal componente dessas partículas é o Fe, e as partículas 2, 3, 4, 5 e 8 representam os silicatos, mais especificamente, as partículas 5 e 8 correspondem a fase mineral quartzo, uma vez que não apresenta outros elementos constituintes além de Si e oxigênio.

Nessa amostra também foi identificada uma partícula semelhante à de anfibólio (partícula 3) que por ser estriada é bastante diferente das demais. A análise química pontual indicou a presença de Si, Mg, Ca, Al, Fe e Na, podendo indicar a presença de tremolita, actinolita ou hornblenda. Ainda nessa amostra, composta por partículas muito pequenas, é possível identificar partículas mistas como ocorre para as partículas 5 e 6, que apresentam uma região característica de quartzo e outra característica de óxido de ferro.

A figura 5.10 exibe uma análise de mapa químico para a seção polida da amostra 3-C. Observa-se para esse tamanho de partículas, algumas partículas já liberadas tanto de óxidos de ferro (representado pelas partículas unicamente vermelhas), partículas liberadas também de silicatos (representado pelas partículas amarelas, principalmente quartzo) e também partículas mistas (destacadas na figura em tracejado branco).

Esperava-se que houvesse liberação da fase portadora do níquel, pois o tamanho das partículas nessa faixa é pequeno ( $-38+10\mu\text{m}$ ). No entanto, como o níquel encontra-se associado às matrizes oxidadas e silicatadas e, ainda, o processo de formação permite a associação a partículas muito finas ( $-75\mu\text{m}$ ), não foi possível separar as partículas portadoras de níquel das demais. Essas indicações contribuem para a aplicação direta de técnicas de processamento por rotas metalúrgicas. Verifica-se ainda que o níquel encontra-se distribuído de maneira aleatória para essa região avaliada estando presente tanto na estrutura de silicatos ferromagnesianos como também nas de óxidos de ferro. Apesar da distribuição aleatória de níquel (Figura 5.10C) não foi verificada associação de níquel ao quartzo.

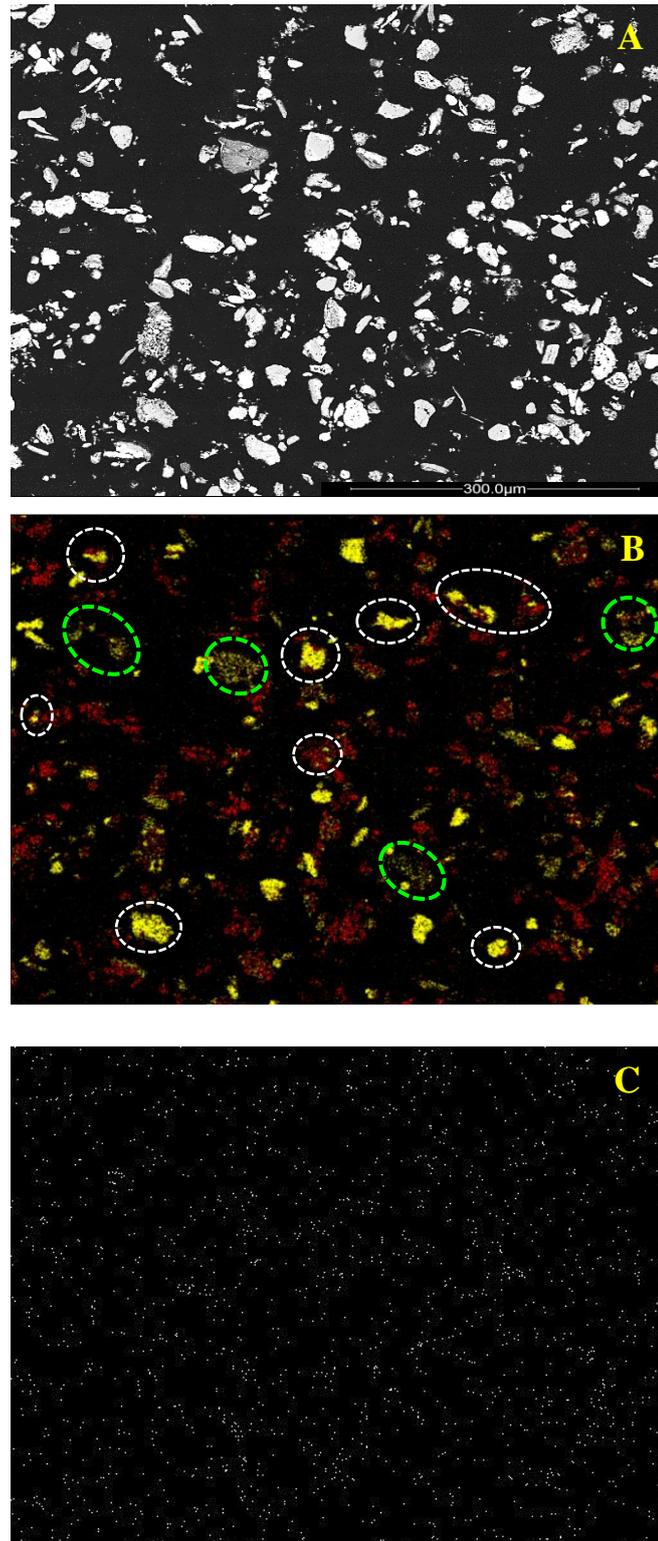


Figura 5.10: (A) Imagem de elétrons retroespalhados para a seção polida da amostra 3-C (-38+10μm) para aumento de 200X e voltagem de 15kV e (B e C) mapa químico da amostra para ferro (vermelho), silício (amarelo) e níquel (branco). Destaque para as partículas mistas em branco e de silicatos ferromagnesianos em verde (B).

A amostra 4-C apresenta-se constituída por partículas do overflow do último hidrociclone do *cyclosizer* e, portanto, suas partículas são inferiores a  $10\mu\text{m}$ . Entretanto, nesse tamanho de partículas, forças de agregação se tornam mais efetivas e as partículas podem permanecer agregadas. A figura 5.11 indica as partículas que foram analisadas.

A amostra 4-C também é constituída por partículas de óxidos de ferro e silicatos que se apresentam frequentemente aglomeradas, tanto por atrações eletrostáticas quanto por atração magnética (presença de magnetita), cuja composição mineralógica indicou acumulação de magnetita na fração abaixo de  $75\mu\text{m}$ . Dentre as partículas analisadas, as partículas 1, 4, 5, 6 e 8 são constituídas majoritariamente por Fe e as partículas 2, 3 e 7 compostas por Si, Mg e Al, caracterizando silicatos. Nessa amostra não foi possível identificar partículas de anfibólios e estes também não foram detectados pelo DRX dessa amostra.

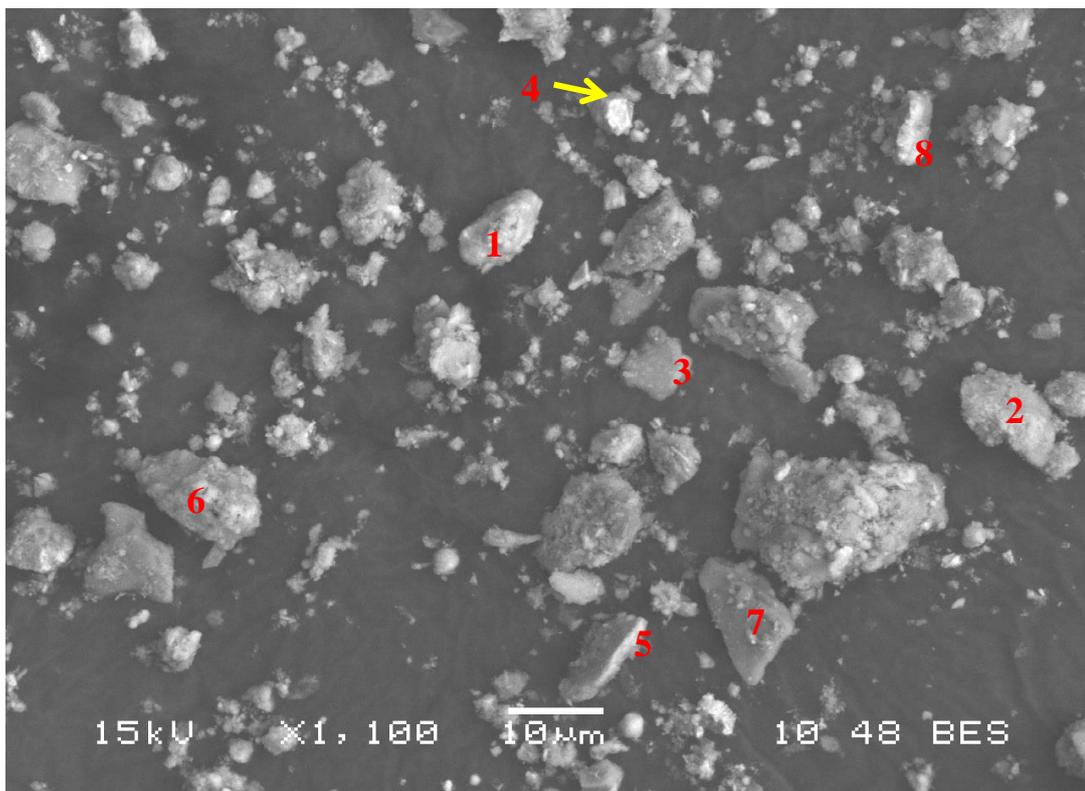


Figura 5.11: Imagem de elétrons retroespalhados da Amostra 4-C ( $-10\mu\text{m}$ ) com a identificação das partículas analisadas.

### **Análise mínero-morfológica por MEV/EDS de partículas**

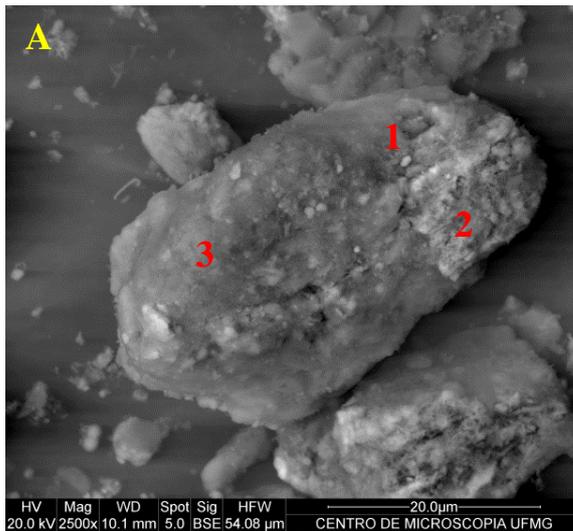
Nesse tópico são apresentadas as análises das partículas obtidas pelo Quanta 200 FEI, que fornece imagens de detalhe com melhor resolução. São apresentadas as fases mais frequentes encontradas na amostra (óxidos de ferro, quartzo, silicatos) e também são apresentadas partículas com morfologias características dessas fases.

Os óxidos de ferro correspondem a maior quantidade de partículas identificadas. Frequentemente estão associadas a algum tipo de contaminação por silício, alumínio e níquel ou mesmo cobalto. Isso pode ocorrer porque os óxidos de ferro, nesse tipo de minério são representados, majoritariamente, pela goethita que admite certa substituição do ferro por outros elementos.

A figura 5.12 apresenta algumas imagens de partículas cujas análises indicaram a presença de óxidos de ferro. A figura 5.12A mostra uma partícula mista, onde na região 2 (mais clara) verifica-se a presença de Fe, Ni e Co em maior quantidade que os demais elementos. Na região 1 e 3 a presença de silício, alumínio e magnésio é mais frequente que na região 2. Essa partícula, portanto, é uma partícula mista de um óxido de ferro com silicato.

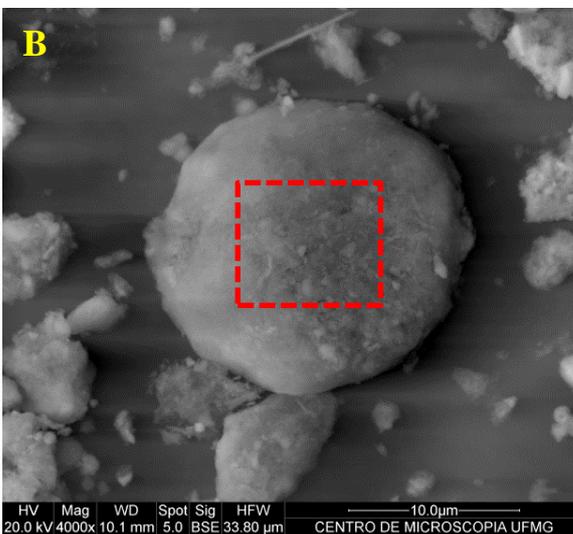
A partícula da figura 5.12B apresenta-se menos contaminada, em quantidade, por outros elementos sendo o Fe seu principal constituinte. Para essa partícula não foram observados sinais significativos da presença de níquel, no entanto, verificou-se a presença de cobalto de forma mais significativa que níquel.

Por fim, a figura 5.12C exibe a imagem de uma partícula em seção polida onde é possível observar a presença de estruturas características de crescimento de goethitas de hábito globular. A análise química em termos de óxido indicou que a área selecionada é constituída por, aproximadamente 93% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , o que permite concluir que se trata de uma amostra de óxido de ferro.



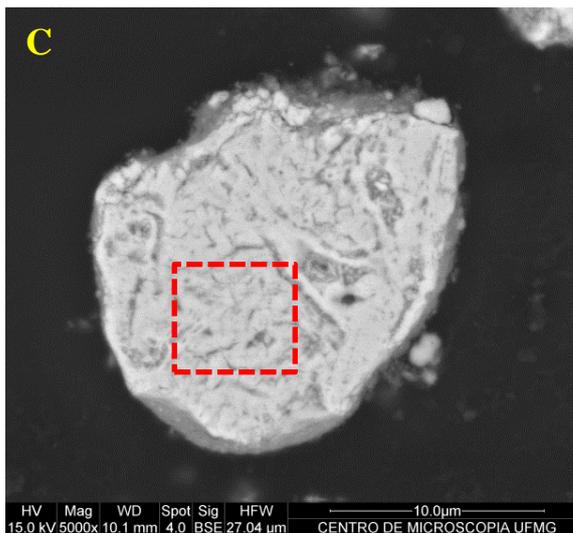
## Análise química EDS

Análise química	Área 1	Área 2	Área 3
Alto	Si, Fe	Fe	Si
Médio	Al, Mg	Ni, Co	Al, Fe
Baixo	Ni,	Al, Mg, Si	Ni, Mg
Traço	Co, Cr, Ti	Cr	Ca, Co, Cr



## Análise química EDS

Análise química	Área destacada
Alto	Fe
Médio	-
Baixo	Al, Si
Traço	Ca, Co, Cr, Ni, Mg

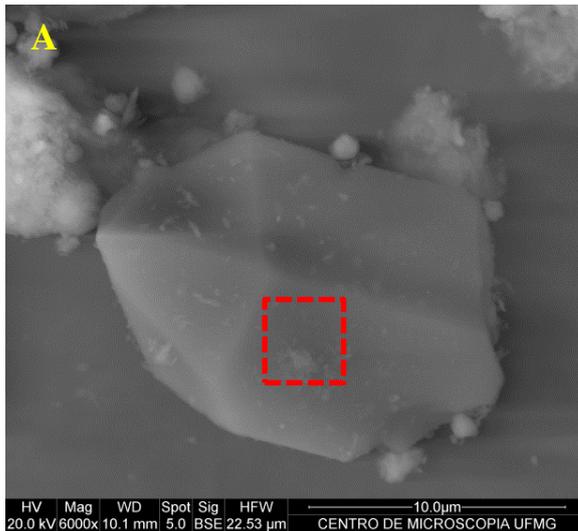


## Análise química EDS

Análise química	Área destacada
Alto	Fe
Médio	-
Baixo	Si, Al, Mg
Traço	Cl

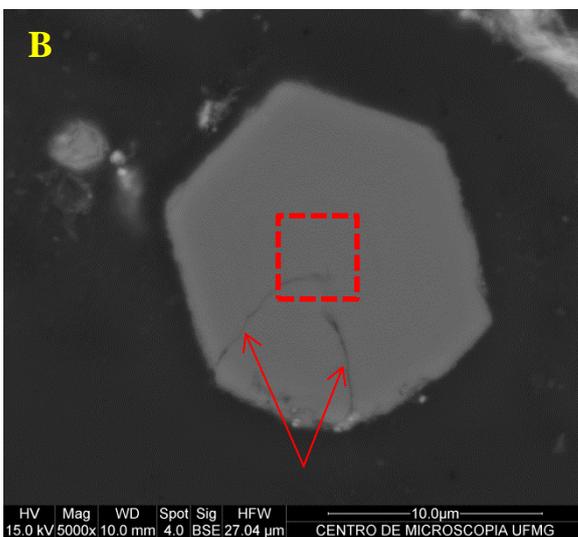
Figura 5.12: Imagens de elétrons retroespalhados de partículas de óxido de ferro em partículas soltas (A e B) e em seção polida (C) acompanhada de composição química.

Os silicatos identificados na DRX correspondem a três fases majoritárias: o quartzo, um mineral referente ao grupo das cloritas, ambos presentes em todas as amostras, e um mineral do grupo dos anfibólios presente em algumas faixas. As figuras 5.13 e 5.14 ilustram algumas partículas representantes desses grupos.



Análise química EDS

Análise química	Área destacada
Alto	Si
Médio	-
Baixo	Fe, Al
Traço	Mg



Análise química EDS

Análise química	Área destacada
Alto	Si
Médio	-
Baixo	-
Traço	Al, Fe

Figura 5.13: Imagens de elétrons retroespalhados de partículas de quartzo em partícula solta (A) e seção polida (B) com destaque para microfissuras e análises químicas.

A figura 5.13 mostra imagens de elétrons retroespalhados de cristais de quartzo, em partícula solta e seção polida, caracterizados pela presença de Si como principal elemento constituinte da partícula. A presença de Fe, Al e Mg também pode ser

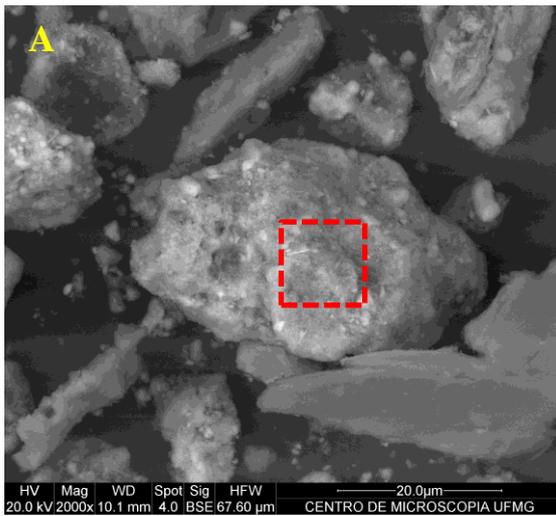
verificada, no entanto, apenas em pequenas concentrações (traços), que pode ser devida à pequenas partículas recobrando a superfície da partícula analisada (Figura 5.13A).

A figura 5.14 apresenta exemplos de partículas de silicatos ferromagnesianos encontrados no minério laterítico de níquel, comuns a todas as faixas granulométricas caracterizadas. A figura apresenta ainda uma partícula de anfibólio (Figura 5.14 C) detectado apenas para a amostra 2-C (-106+38 $\mu$ m) e 3-L (-150+75 $\mu$ m) na análise por DRX.

Os silicatos ferromagnesianos são originários a partir dos dunitos e peridotitos que são as rochas-mães dos depósitos lateríticos ferroniquelíferos. Como a rocha-mãe é composta por minerais como olivina, piroxênios e anfibólios os minerais derivados dessas fases são compostos basicamente pelos mesmos elementos (Fe, Mg, Si e Al) e minerais (DALVI, BACON e OSBORNE, 2004; BIONDI, 2003).

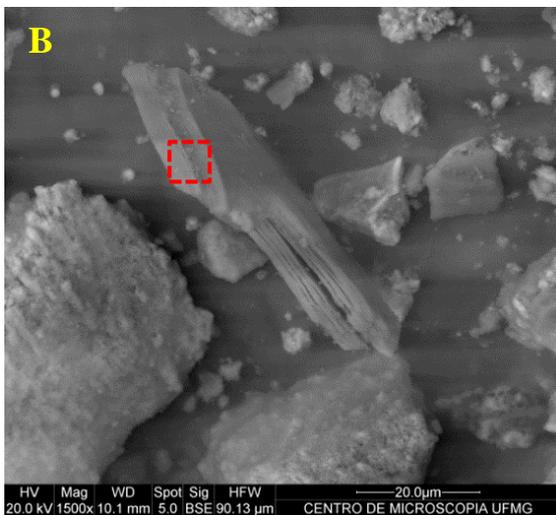
As figuras 5.14A e 5.14B indicam partículas de silicatos com composição semelhantes, porém com morfologias diferentes. Ambas as partículas apresentam pequena concentração de níquel. A figura 5.14C, foi identificada como um anfibólio pela presença de estrias na parte externa da partícula. Além disso, a composição química com presença de cálcio sugere que a fase possa ser tremolita, actinolita ou ainda hornblenda. Esses minerais são mais frequentemente encontrados em depósitos lateríticos de sulfetados como foi descrito por COLIN et al. (1990) para o depósito de Niquelândia, Goiás.

De modo geral, a amostra do minério em estudo é constituída por partículas sem hábitos bem definidos, no entanto algumas partículas apresentam morfologias placoidais, estriadas, laminares e também globulares. A figura 5.15 apresenta algumas imagens da morfologia das partículas. Partículas com hábito globular (goethita), estriado (silicato ferromagnesiano que contém níquel), cristais hexagonais com finalização em pirâmide (quartzo), cristal bipiramidal de óxido de ferro (provavelmente magnetita) e também hábitos placoidais de silicatos de magnésio (cloritas) podem ser observados.



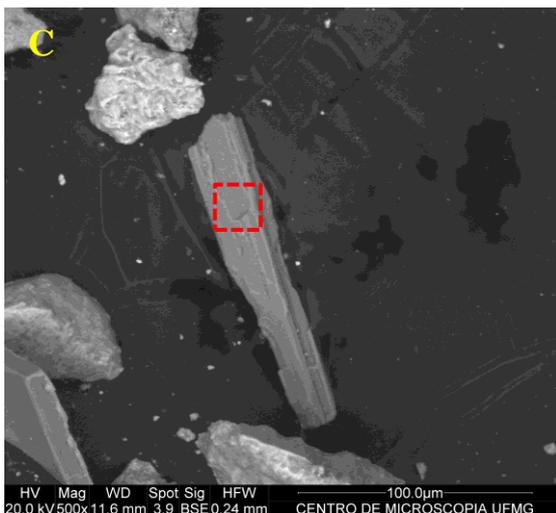
## Análise química EDS

Análise química	Partícula toda
Alto	Si, Mg
Médio	Al, Fe
Baixo	Ni
Traço	Cr



## Análise química EDS

Análise química	Área destacada
Alto	Si, Mg
Médio	Al, Fe
Baixo	Ni
Traço	Cr, Cl, Ti



## Análise química EDS

Análise química	Área destacada
Alto	Si, Mg
Médio	Ca
Baixo	Al, Fe
Traço	Ni

Figura 5.14: Imagens de elétrons retroespalhados de partículas de silicatos ferromanesianos (A), clorita (B) e anfibólio (C) em partícula solta com respectiva análise química.

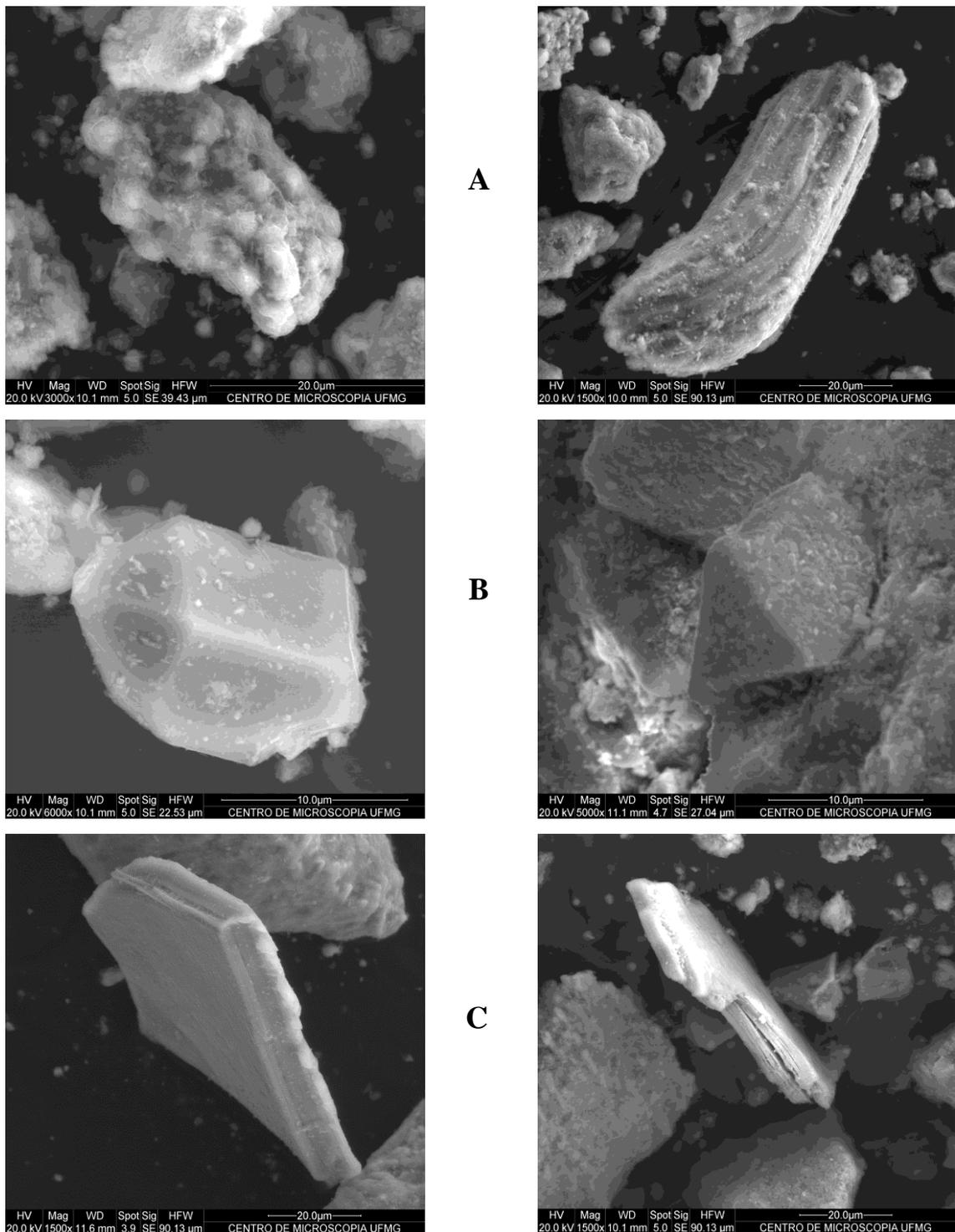


Figura 5. 15: Imagens de elétrons secundários evidenciando a morfologia das partículas. (A) Hábito globular (óxido de ferro) e estriado (silicato de magnésio, ferro e níquel); (B) Cristais de quartzo e oxido de ferro; (C) Hábito placóide e laminar de silicatos contendo magnésio e ferro.

## 5.2 Lixiviação atmosférica

O estudo compreendeu ensaios exploratórios para avaliação do comportamento do minério no processo de lixiviação, avaliação das variáveis significativas através de planejamento estatístico, determinação da extração máxima para condições específicas, ensaios complementares para amostra 4-L (-75 $\mu$ m) e avaliação do minério global. As extrações dos ensaios foram baseadas na disponibilidade total dos elementos para serem lixiviados, tendo como base o teor do elemento e a massa de minério utilizada.

### 5.2.1 Ensaios exploratórios

Buscou-se avaliar inicialmente o comportamento do minério para os elementos Fe, Ni e Mg, frente a diferentes níveis de agitação. A figura 5.16 apresenta a curva cinética da extração de níquel, ferro e magnésio em diferentes condições experimentais (granulometria e agitação). É possível verificar que mesmo após 360 minutos de reação, a extração de ferro não se estabilizou, o que não foi verificado para Ni e Mg. A extração do ferro não foi afetada pelo tamanho das partículas, no entanto, para níquel e magnésio a granulometria apresenta-se como fator importante devido à composição mineralógica das amostras.

Não se observou efeito da velocidade de agitação, quando amplificada de 200 para 400rpm, sobre a extração dos metais, indicando assim que uma boa mistura foi obtida mesmo no nível de agitação mais baixo. Esses resultados encontram-se de acordo com o observado por MOHAMMADREZA, MOHAMMAD e ZIAEDDINN (2014) THUBAKGALE, MBAYA e KOBONGO (2013) e WANG et al. (2012). No entanto, observou-se para a amostra mais grosseira que a polpa manteve-se melhor homogeneizada a 400rpm e, portanto, para testes subsequentes adotou-se essa velocidade de agitação.

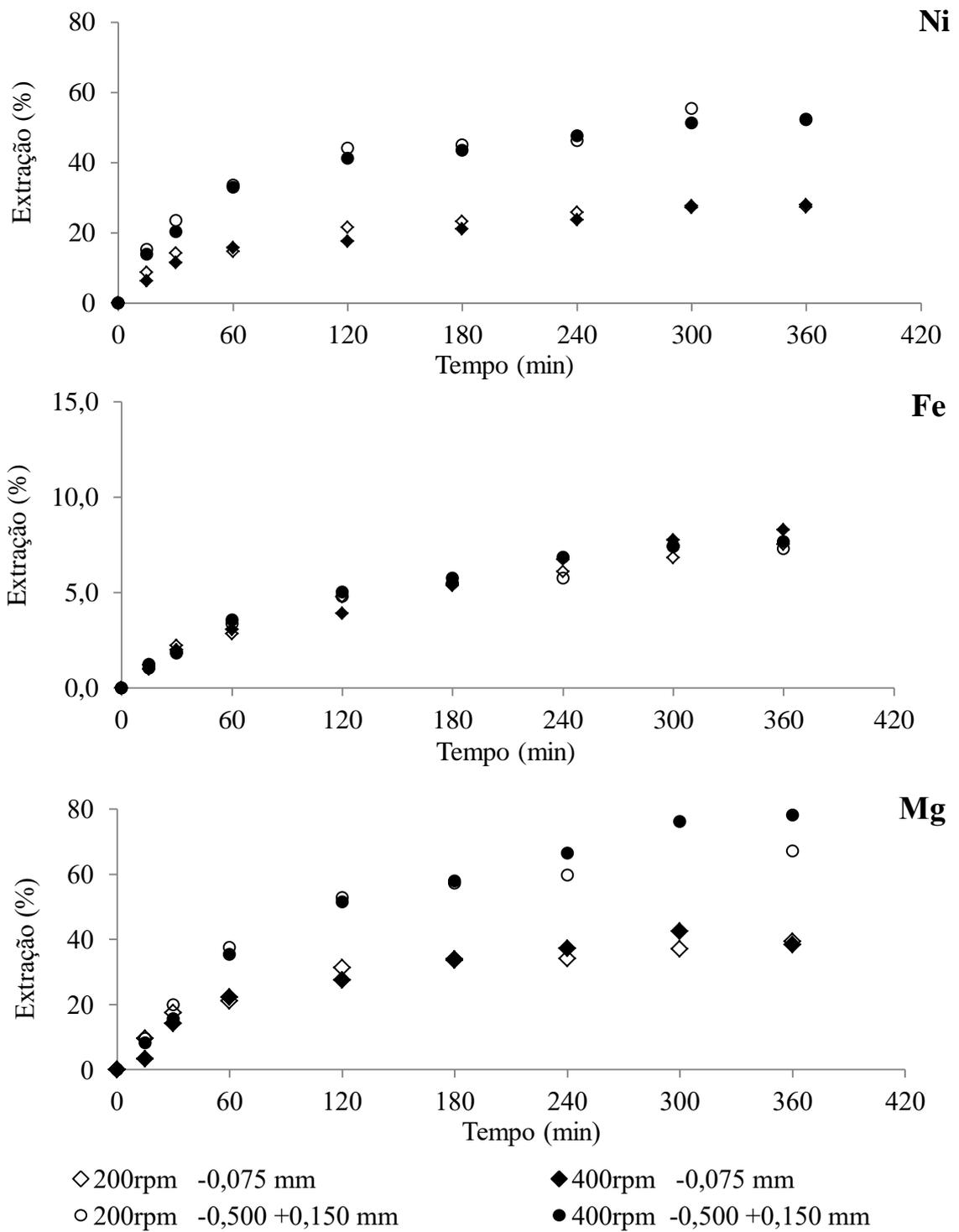


Figura 5.16: Extração de níquel, ferro e magnésio para amostras 2-L (-500+150 $\mu$ m) e 4-L (-75 $\mu$ m), agitação de 200 e 400rpm, 0,90mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20% m/m de sólidos a 65°C.

A extração de ferro alcançou cerca de 7% para todas as condições em 360 minutos de lixiviação, porém não se verificou a estabilização da extração para esse metal. No entanto, a extração de níquel para fração grosseira (-500+150 $\mu$ m) foi mais elevada (53%) que para a fração mais fina (28%). À primeira vista, isso pode parecer inconsistente. No entanto, existem diferenças mineralógicas e químicas marcantes, sobretudo em relação ao níquel para cada uma das frações estudadas.

Na amostra mais grosseira (2-L), o níquel encontra-se, majoritariamente, associado aos silicatos, como pode ser verificado pela presença de clorita e lizardita, pelos teores de Si, Mg na amostra (Tabela V.5, Tabela V.7 e Figura 5.6) e também pelos estudos de ESPINOSA e NEUMANN (2015). Essa composição reflete nos resultados da lixiviação indicando assim como foi observado por MACARTHY et al. (2015) maior facilidade de lixiviação do níquel de origem silicatada. Na amostra mais fina (4-L), a associação do níquel aos óxidos de ferro tende a ser maior que em amostras mais grosseiras (2-L) uma vez que os teores de Fe e Ni aumentam com a redução da granulometria. Os óxidos de ferro necessitam de condições mais drásticas de acidez para rompimento da estrutura dos minerais e, conseqüente, liberação do níquel e ferro para o lixiviado. Nas condições apresentadas na figura 5.16 é possível que o níquel associado aos óxidos não tenham sido lixiviados, uma vez que o comportamento de Ni e Mg são mais semelhantes que o de Fe e Ni e que a extração do níquel foi menor para a fração mais fina.

A composição mineralógica e associações dos minerais hospedeiros de níquel refletem em maiores relações molares Ni/Fe para a amostra 2-L que para a amostra 4-L (Figura 5.17). Observa-se ainda para a amostra 2-L uma relação Ni/Mg bem menor que na amostra 4-L indicando grande quantidade de Mg sendo lixiviado da amostra 2-L.

Ambas as relações molares Ni/Fe e Ni/Mg tendem a diminuir ao longo do processo estabilizando-se em 0,19 e 0,36 para Ni/Fe e 0,17 e 0,09 para Ni/Mg, respectivamente, para as amostras 4-L e 2-L. Desse modo, evidencia-se que a amostra 4-L requer maiores investigações a respeito das condições de lixiviação (temperatura, concentração de ácido relação sólido-líquido e tempo) que serão abordadas no item 5.2.4.

A amostra intermediária também foi avaliada como mostra a figura 5.17. Para os três elementos majoritários e de interesse avaliados nessa etapa inicial (Ni, Fe e Mg) observou-se que o comportamento da amostra 3-L tende para extração intermediária entre os dois extremos (2-L e 4-L). A extração de níquel e de magnésio demonstra uma tendência bem alinhada entre a extração das amostras dos extremos. Ferro, no entanto, apresenta um comportamento aproximadamente estável para temperaturas mais baixas enquanto em temperaturas mais elevadas há um ligeiro aumento (1-2%) da extração de Fe nas amostras.

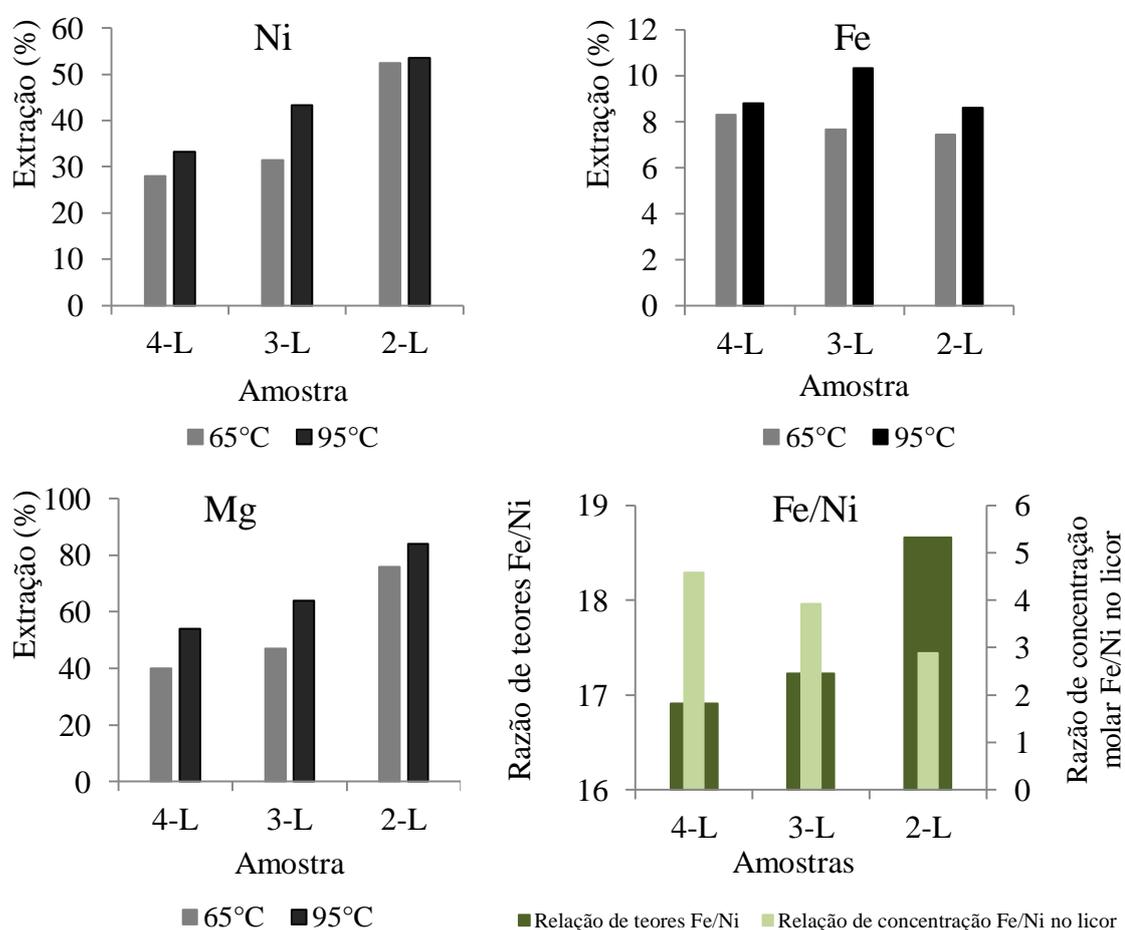


Figura 5.17: Extração de níquel, ferro e magnésio e relação Fe/Ni em teores e concentração molar no licor final para as amostras 4-L (-75 $\mu$ m), 3-L (150+75 $\mu$ m) e 2-L (-500+150 $\mu$ m), agitação de 400rpm, 0,90mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20% m/m de sólidos em temperaturas de 65 e 95°C e período de lixiviação de 360 minutos.

Observa-se ainda a relação entre os teores e as concentrações no licor apresentam tendências opostas. Quanto menor a relação entre os teores de Fe/Ni maiores são as razões de concentração no licor. Embora as relações Fe/Ni na amostra 4-L sejam menores indicando maior conteúdo de níquel que na amostra 2-L, as maiores relações Fe/Ni no licor indicam maior dificuldade de extração do níquel associado ao ferro. Por outro lado, a relação na amostra 2-L sugere maior facilidade de extração de níquel em relação a ferro, indicando que a principal fonte de níquel na amostra 2-L não esteja tão relacionada ao conteúdo de ferro. A tendência de decréscimo na relação Fe/Ni no licor é acompanhada pela tendência de acréscimo na relação Fe/Ni na amostra. Ou seja, embora haja mais níquel na amostra 4-L a associação aos óxidos de ferro torna a amostra mais complexa para a lixiviação.

A composição química e mineralógica da amostra 3-L mostra-se intermediária entre as amostras 2-L e 4-L e representa apenas 8,6% do minério global, enquanto as amostras 2-L e 4-L representam 14% e 51%, respectivamente, e apresentam composição química e associações mínero-morfológicas distintas uma da outra. Portanto, nos estudos subsequentes optou-se por utilizar as amostras 2-L e 4-L para se verificar as condições e a amostra que proporcionam maiores e menores extrações.

### **5.2.2 Planejamento estatístico experimental**

O delineamento dos experimentos foi realizado para as variáveis temperatura, relação sólido-líquido e concentração inicial de ácido sulfúrico. A combinação das duas últimas variáveis gera uma terceira variável, a dosagem de ácido ( $\text{kg H}_2\text{SO}_4$  por tonelada de minério), porém esta não é independente.

Optou-se por realizar o planejamento com as três variáveis acima uma vez que se fosse avaliada a dosagem de ácido inicial, as concentrações de ácido ou a relação sólido/líquido seriam conseqüentemente alteradas. Além disso, a literatura não aponta a dosagem ácida como um parâmetro, mas sim como um fator decorrente dos dois fatores primários.

De acordo com RODRIGUES e IEMMA (2014) é indicado o delineamento composto central rotacional com  $2^3$  (8) experimentos, 6 pontos axiais e triplicata no ponto central (totalizando 17 experimentos) para o conhecimento do comportamento e obtenção de superfícies respostas melhor delineadas. No entanto, optou-se por um planejamento mais simples utilizando  $2^3$  (8) experimentos e o ponto central, ambos realizados em triplicata, pois observou-se no início alguma dificuldade na reprodutibilidade dos testes. Contudo, com a evolução dos ensaios a reprodutibilidade melhorou.

A tabela V.8 indica a composição do planejamento fatorial completo. A análise estatística foi realizada para Ni, Fe, Co, Mg e Mn utilizando-se o software Minitab® 17 utilizando os dados de 360 minutos de lixiviação.

Tabela V.8: Codificação do planejamento estatístico experimental dois níveis três fatores para as amostras 2-L e 4-L.

Variável	Nomenclatura	Código		
		-1	0	1
Temperatura (°C)	A	65	80	95
Concentração de ácido (mol/L)	B	0,11	0,50	0,90
Relação sólido-líquido (% m/m)	C	10	20	30

Os coeficientes de regressão apresentados nas tabelas V.9 e V.11 foram calculados a partir dos resultados obtidos para lixiviação de níquel nas amostras 4-L (-75 $\mu$ m) e 2-L (-500+150 $\mu$ m). Observa-se que as variáveis, estatisticamente mais significativas, são aquelas que apresentam o p-valor menor que 0,05 (nível de significância). Assim, a equação 5.1 descreve a extração de níquel para a amostra 4-L em função dos parâmetros codificados.

$$X_{Ni}^{4-L} = 19,57 + 4,19A + 9,12B - 7,08C + 2,25AB - 1,62AC - 1,93BC \quad (5.1)$$

A tabela de análise de variância (Tabela V.10) para extração de níquel na amostra 4-L mostra que a regressão linear foi altamente significativa com porcentagem de variação explicada de 95,37%

Tabela V.9: Regressão para o modelo codificado de extração de Ni da amostra 4-L.

Termo	Coefficiente	Erro padrão	p-Valor
Constante	19,57	0,66	<0,001
A (Temperatura)	4,19	0,66	<0,001
B (Concentração do ácido)	9,12	0,66	<0,001
C (Relação sólido-líquido)	-7,08	0,66	<0,001
AB	2,25	0,66	0,003
AC	-1,62	0,66	0,026
BC	-1,93	0,66	0,009
ABC	-1,11	0,66	0,114

Tabela V.10: Análise de variância para extração de Ni da amostra 4-L.

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F <sub>calculado</sub>	p-Valor
Regressão	8	3933,94	491,74	46,32	<0,001
Resíduo	18	191,10	10,62		
Total	26	4125,04			

% Variação explicada ( $R^2$ ) = 95,37%       $F_{8; 18; 0,05} = 3,16$

Para a amostra 2-L as variáveis estatisticamente significativas para os resultados de extração de níquel são concentração de ácido e relação sólido-líquido (Tabela V.11), pois os p-valores dessas variáveis são inferiores ao nível de significância (0,05) A amostra mais grosseira é composta, predominantemente, por silicatos que são facilmente lixiviados. Portanto, a dependência da concentração de ácido e da relação sólido-líquido são mais significativas que a temperatura, pois não é necessária tamanha energia como no caso das amostras 4-L onde a quantidade de níquel associada aos óxidos de ferro é maior que na amostra grosseira (2-L) como demonstrado por ESPINOSA e NEUMANN (2015).

A equação 5.2 representa o modelo ajustado a extração de níquel para a amostra 2-L. De acordo com a tabela V.12, embora o ajuste tenha sido bom (p-valor <0,001) a

porcentagem de variação explicada é de 85,86%, menor que para o modelo ajustado à extração da amostra 4-L. Observa-se que neste caso as interações de segundo e terceiro graus não são significativas.

$$X_{Ni}^{2-L} = 26,43 + 11,64B - 8,46C \quad (5.2)$$

Tabela V.11: Regressão do modelo codificado de extração de Ni da amostra 2-L.

Termo	Coefficiente	Erro padrão	p-Valor
Constante	26,43	1,54	<0,001
A (Temperatura)	-3,11	1,54	0,060
B (Concentração do ácido)	11,64	1,54	<0,001
C (Relação sólido-líquido)	-8,46	1,54	<0,001
AB	1,62	1,54	0,308
AC	-1,99	1,54	0,215
BC	-3,14	1,54	0,057
ABC	-5,23	1,54	0,061

Tabela V.12: Análise de variância para extração de Ni da amostra 2-L.

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F <sub>calculado</sub>	p-Valor
Regressão	8	6254,85	781,85	13,67	<0,001
Resíduo	18	1029,82	57,21		
Total	26	7284,61			

% Variação explicada ( $R^2$ ) = 85,86%       $F_{8; 18; 0,05} = 3,16$

A análise dos gráficos de resíduos apresentados nas figuras 5.18 e 5.19 para níquel das amostras 4-L e 2-L indicaram uma distribuição normal para os resíduos da análise estatística. Os gráficos de probabilidade normal, em ambos os casos, se aproximam de uma reta, cuja tendência indica distribuição normal dos resultados.

Os gráficos de resíduos por valores ajustados e por ordem de observação indicam aleatoriedade dos resíduos nos ensaios sem tendências lineares, crescentes ou decrescentes além de boa dispersão dos dados. Esses fatores contribuem para caracterização de normalidade nos ensaios, evitando que os resultados fossem enviesados.

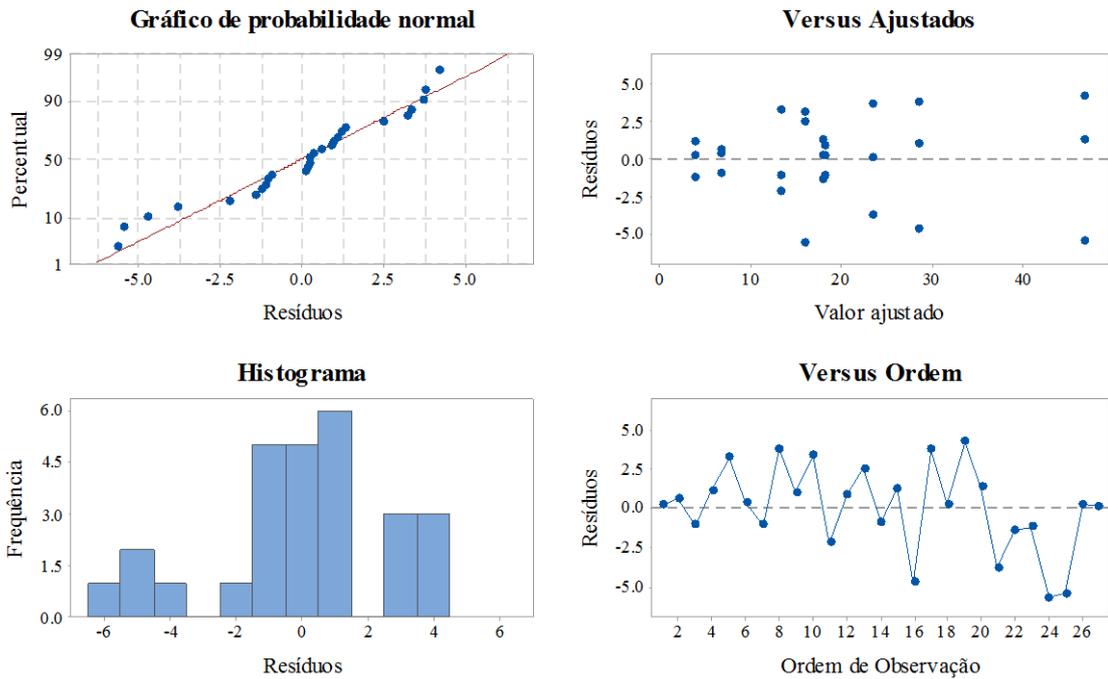


Figura 5.18: Gráficos de análise de resíduos da regressão linear da extração de níquel para amostra 4-L.

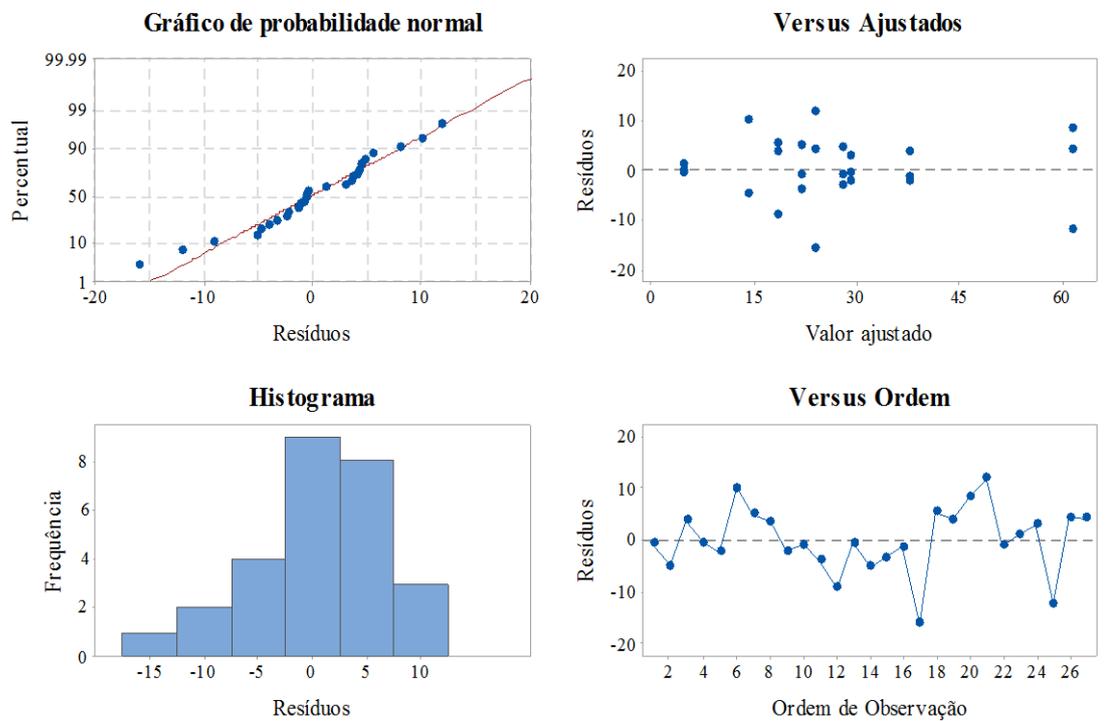


Figura 5.19: Gráficos de análise de resíduos da regressão linear da extração de níquel para amostra 2-L.

Os histogramas também apresentam uma distribuição aparentemente normal da frequência dos resíduos, contribuindo para a corroboração da caracterização da normalidade dos resultados. A importância da distribuição normal dos resíduos e dos resultados demonstra que não houve tendências na realização dos experimentos, garantido basicamente pela aleatoriedade na realização dos ensaios segundo o planejamento estatístico.

De modo geral, a extração de níquel, em ambas as granulometrias, é afetada diretamente pela relação sólido-líquido e pela concentração do ácido. Como apresentado nas superfícies respostas das figuras 5.20 e 5.21, o aumento da relação sólido-líquido apresenta um efeito negativo, ou seja, reduz a extração do metal enquanto o aumento da concentração de ácido gera resultados positivos na extração dos metais. Esse efeito já era esperado uma vez que reduz a disponibilidade de íons  $H^+$  por unidade de massa do minério. PANDA et al. (2014) também já havia verificado esse efeito e atribui as causas desse efeito a menor mobilidade dos íons, pois a polpa se torna mais viscosa.

Estudos feitos por MOHAMMADREZA, MOHAMMAD e ZIARDDIN (2014) com amostra de minério do Iran, indicaram que a agitação não influenciam os resultados de lixiviação de níquel, mas temperatura e concentração de ácido são significativos sendo a temperatura o fator mais significativo. Diferentemente das amostras avaliadas nesse estudo, as amostras iranianas eram compostas basicamente de quartzo e óxidos de ferro, o que pode indicar maior dependência da temperatura para a lixiviação do níquel.

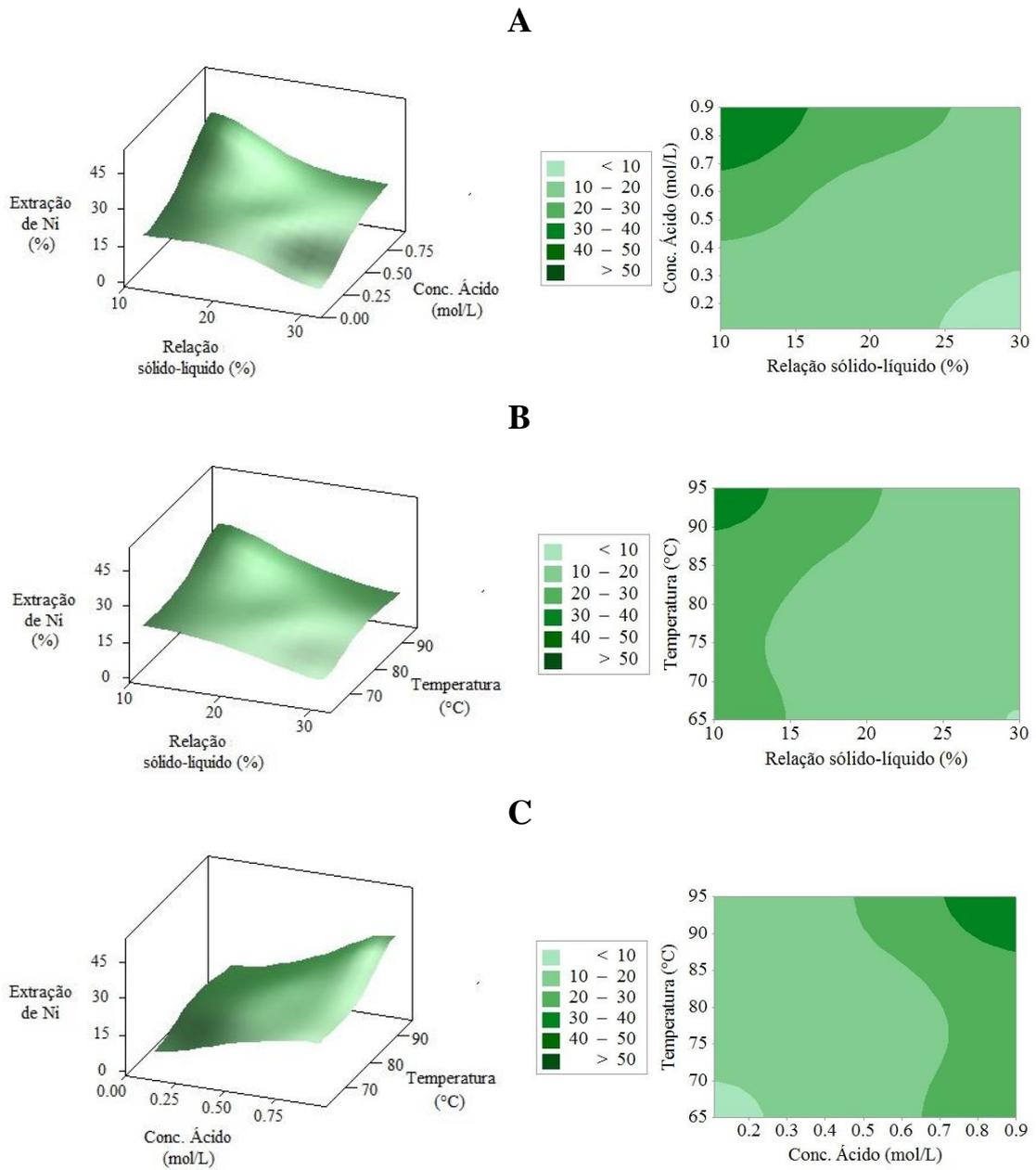


Figura 5.20: Superfícies de respostas para a extração de níquel em função da concentração ácido e relação sólido líquido (A), concentração de ácido e temperatura (B) e relação sólido-líquido e temperatura (C) para as amostras 4-L.

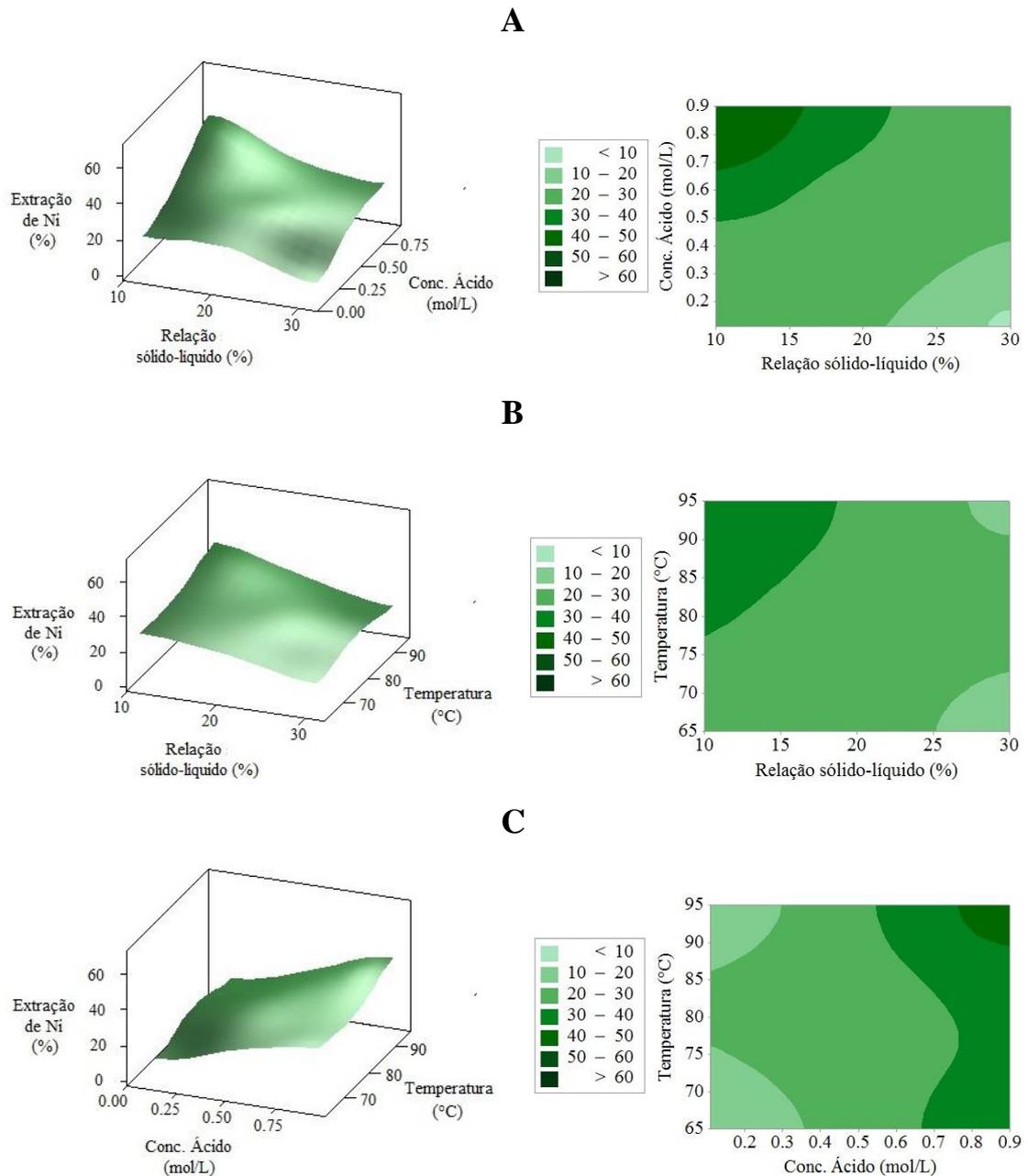


Figura 5.21: Superfícies de respostas para a extração de níquel em função da concentração ácido e relação sólido líquido (A), concentração de ácido e temperatura (B) e relação sólido-líquido e temperatura (C) para as amostras 2-L.

A redução na extração pode ser atribuída a menor dosagem inicial de ácido (kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por tonelada de minério) que variou de 25kg/t a 790kg/t para as condições 0,11mol/L ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e relação sólido-líquido de 30% m/m e 0,90mol/L e relação sólido-líquido de 10% m/m, respectivamente. A extração foi maior na condição em que a dosagem de ácido foi maior. Além desse aspecto, contribui também para observação da redução da

extração, a constatação visual de que a polpa tende a se tornar mais viscosa com o aumento da porcentagem de sólidos, dificultando a mobilidade dos íons para promover a lixiviação do minério. Resultados semelhantes foram observados comentados por PANDA et al. (2014).

O aumento da concentração de ácido para uma mesma condição de temperatura e de relação sólido-líquido disponibiliza maior quantidade de íons  $H^+$  para interação com as partículas dos minerais. Esses íons são responsáveis por romper as ligações dos metais com as estruturas dos minerais liberando-os para a solução. Mecanismos de reação foram propostos por LUO et al. (2015), MCDONALD e WHITTINGTON (2008a) e SENANAYAKE e DAS (2004) tanto para minerais silicatados como minerais oxidados, onde observa-se a necessidade de íons  $H^+$ . Nos primeiros, os íons  $H^+$  substituem outros íons o que permite a liberação sequencial dos metais nos octaedros de silicatos seguido pela liberação dos metais, por isso o consumo de ácido é elevado. Para os óxidos as reações podem ser representadas pelas equações 5.3 e 5.4 (OXLEY, SIRVANCI e PURKISS, 2007)



A temperatura também afeta a extração de níquel para ambas as amostras, no entanto na amostra 4-L esse efeito é mais significativo que na amostra 2-L, pois nesta fração granulométrica o níquel encontra-se majoritariamente associado aos silicatos, enquanto na amostra com menor faixa granulométrica a associação aos óxidos é maior que na amostra predominantemente mais grosseira (ESPINOSA e NEUMANN, 2015). A temperatura atua na aceleração da velocidade das reações químicas e também na viscosidade do sistema diminuindo-a e facilitando a difusão tanto de produtos como de reagentes nos sólidos.

O planejamento experimental permitiu ainda verificar o efeito causado pela interação das variáveis na extração de níquel. Os diagramas de vetores das interações das

variáveis são apresentados na figura 5.22. Em ambas as amostras, a interação responsável pela maior alteração na extração de níquel são as de concentração de ácido e relação sólido-líquido. Observa-se ainda, nas interações com a relação sólido-líquido uma inversão na extração. Maiores extrações são obtidas com menores relações sólido-líquido.

A interação temperatura e concentração de ácido, como é esperado, promove melhores extrações de níquel em ambas as amostras. Entretanto, como já foi verificado anteriormente, a significância da temperatura para a amostra 2-L é menor que para a amostra 4-L. Os p-valores das interações de segunda ordem da temperatura são menores para a amostra 4-L (0,003 e 0,026) que para a amostra 2-L (0,308 e 0,215). Portanto, na interação Temperatura – Concentração inicial de ácido, o peso do termo concentração é maior naquela que nessa amostra.

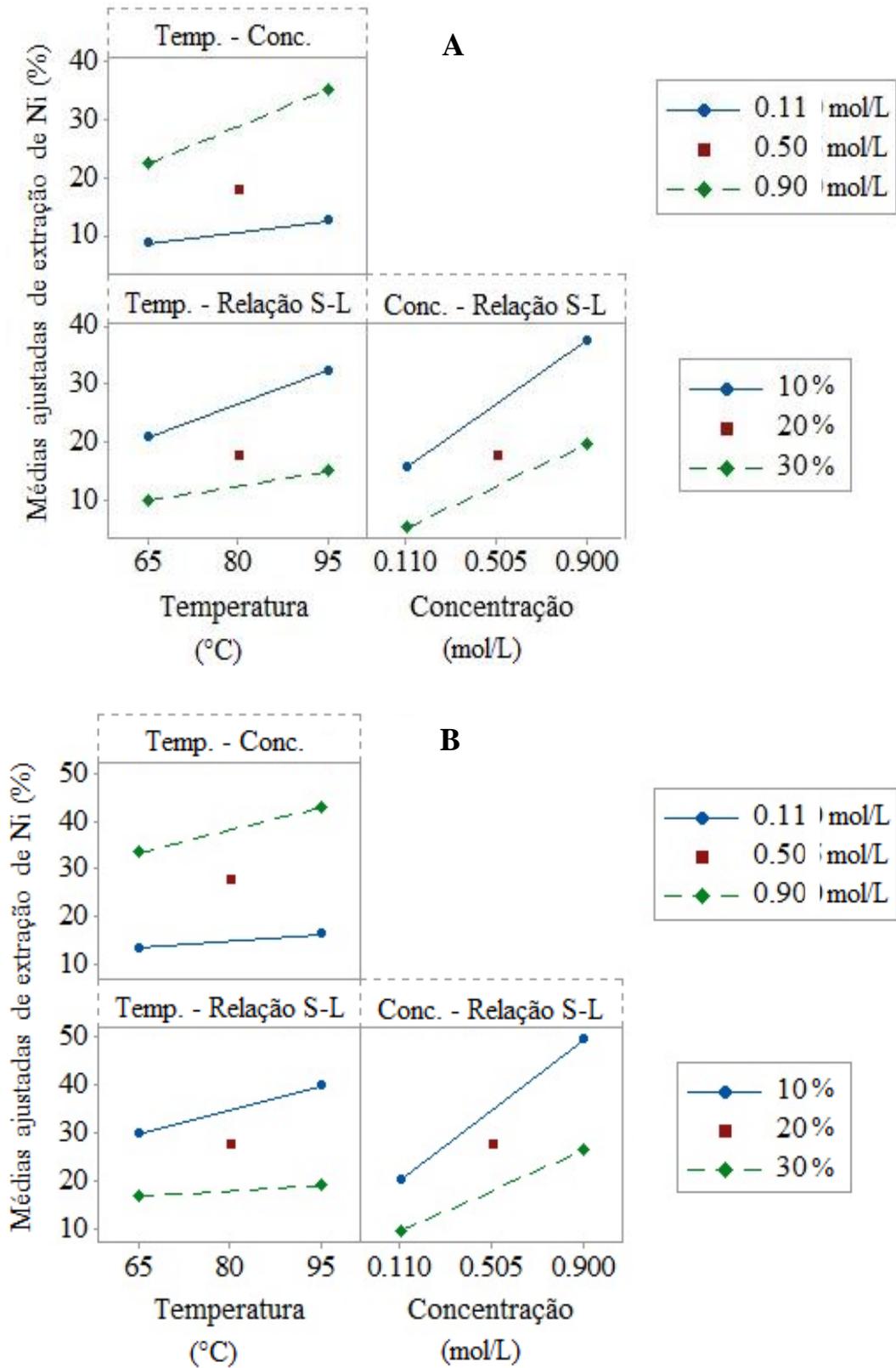


Figura 5.22: Diagramas de interação de duas variáveis para as amostras 4-L (A) e 2-L (B).

Os diagramas vetoriais mostram que os resultados mais expressivos ocorreram para a interação Concentração de ácido – Relação sólido-líquido, onde recuperações da ordem de 40% e 50% para as amostras 4-L e 2-L, respectivamente, foram obtidas.

O diagramas de cubo (Figura 5.23) mostram a interação das três variáveis, e indicou que as maiores extrações foram obtidas pelas seguintes condições: Relação sólido-líquido 10% m/m, Concentração de ácido 0,90 mol/L e Temperatura de 95°C. As extrações de níquel atingiram, nessas condições, aproximadamente 47% e 62% para as amostras 4-L e 2-L respectivamente.

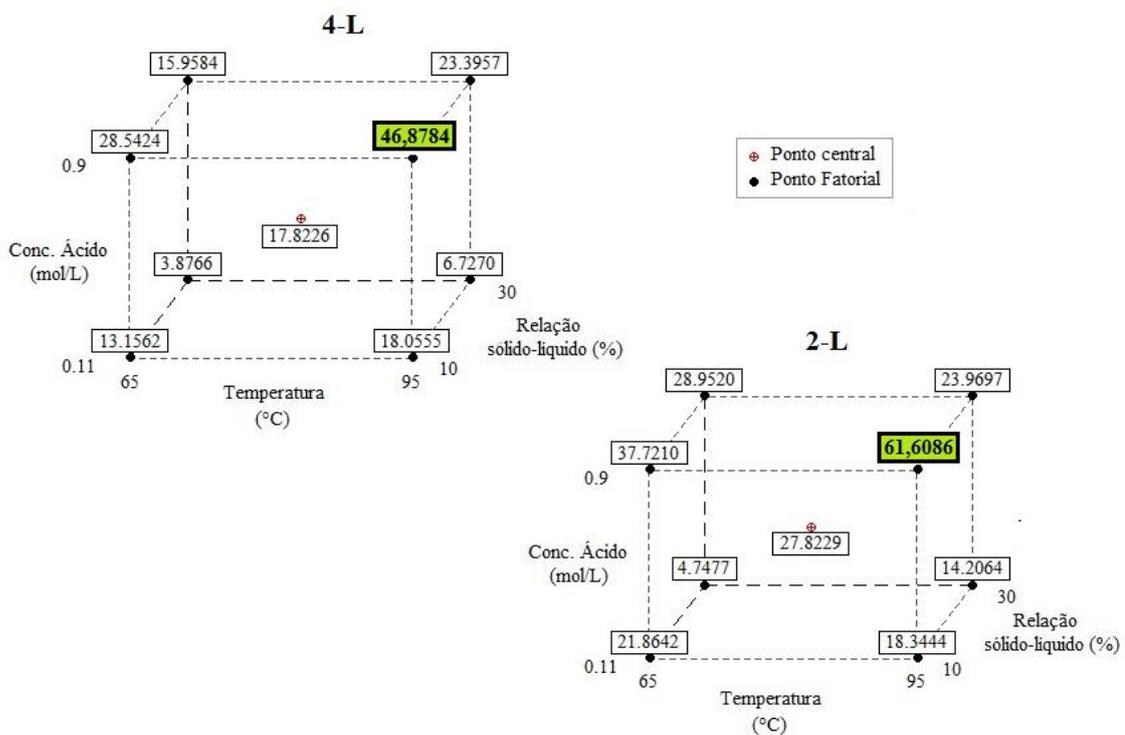


Figura 5.23: Diagramas de cubo de interações das três variáveis para as amostras 4-L e 2-L.

A análise estatística para os demais elementos (Fe, Mg, Co e Mn) indicou diferentes dependências em relação às variáveis e às interações das mesmas. A figura 5.24 mostra os diagramas de Pareto para esses elementos.

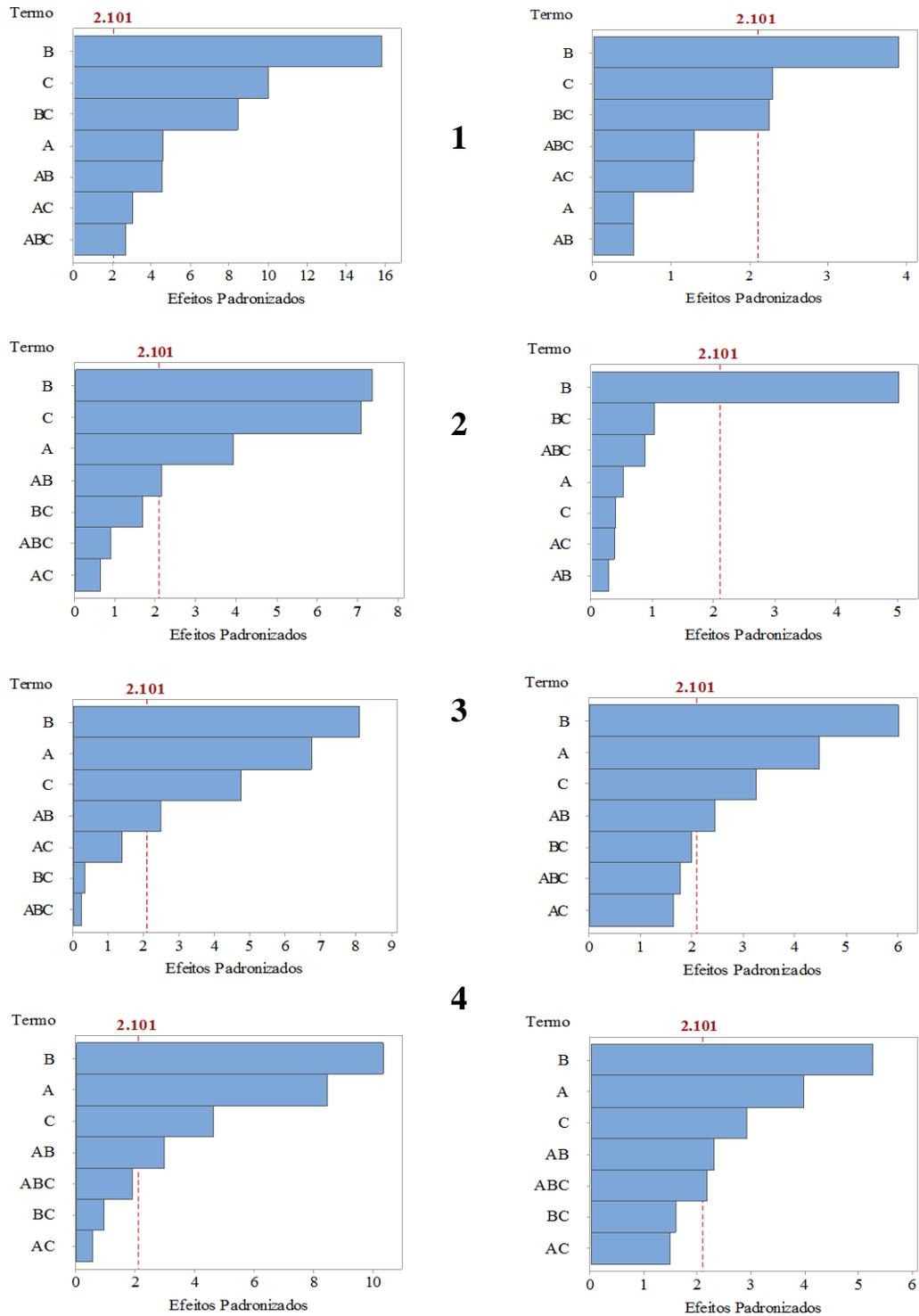


Figura 5.24: Diagrama de Pareto para análise estatística de Fe (1), Mg (2), Co (3) e Mn (4) para as amostras 4-L (esquerda) e 2-L (direita) para os termos e suas interações. Termos: A – Temperatura, B – Concentração do ácido e C – Relação sólido-líquido.

O aporte de ferro no licor das amostras 4-L ocorre principalmente pela dissolução dos óxidos de ferro, portanto, há uma significância maior das variáveis independentes e também das interações entre elas. Já na amostra 2-L a fonte de ferro para o licor é oriunda, principalmente, da dissolução dos silicatos (cloritas, lizardita) que também disponibilizam níquel. Em ambas as granulometrias, a significância das variáveis e das interações entre elas é semelhante ao observado para o níquel.

O magnésio apresenta as maiores diferenças em termos da dependência e dos efeitos das variáveis na extração. Para a amostra 2-L, composta majoritariamente por silicatos de magnésio, a dependência em relação à concentração de ácido é a que causa maiores efeitos em relação à extração desse elemento, as demais variáveis não são significativas. Como a fonte de magnésio nessa amostra é de silicato (clorita, lizardita) a concentração do ácido se torna a variável mais importante.

Cobalto e manganês são frequentemente encontrados como óxidos, assim como o níquel e o ferro. LI et al. (2011) observaram o favorecimento da lixiviação de Mn e Co da pirolusita ( $MnO_2$ ) sobre a dissolução de Fe da goethita. Em ambas amostras, a significância das variáveis e das interações foram semelhantes para o Co e Mn. Não foram observadas na caracterização mineralógica fases exclusivas portadoras de Co e Mn, mas como os teores nas amostras são baixos, é possível que essas fases estejam presentes, porém em minoria.

A figura 5.25 mostra a evolução da concentração dos metais ao longo do período de lixiviação para as condições de maiores extrações de níquel determinadas pelo planejamento estatístico de experimentos.

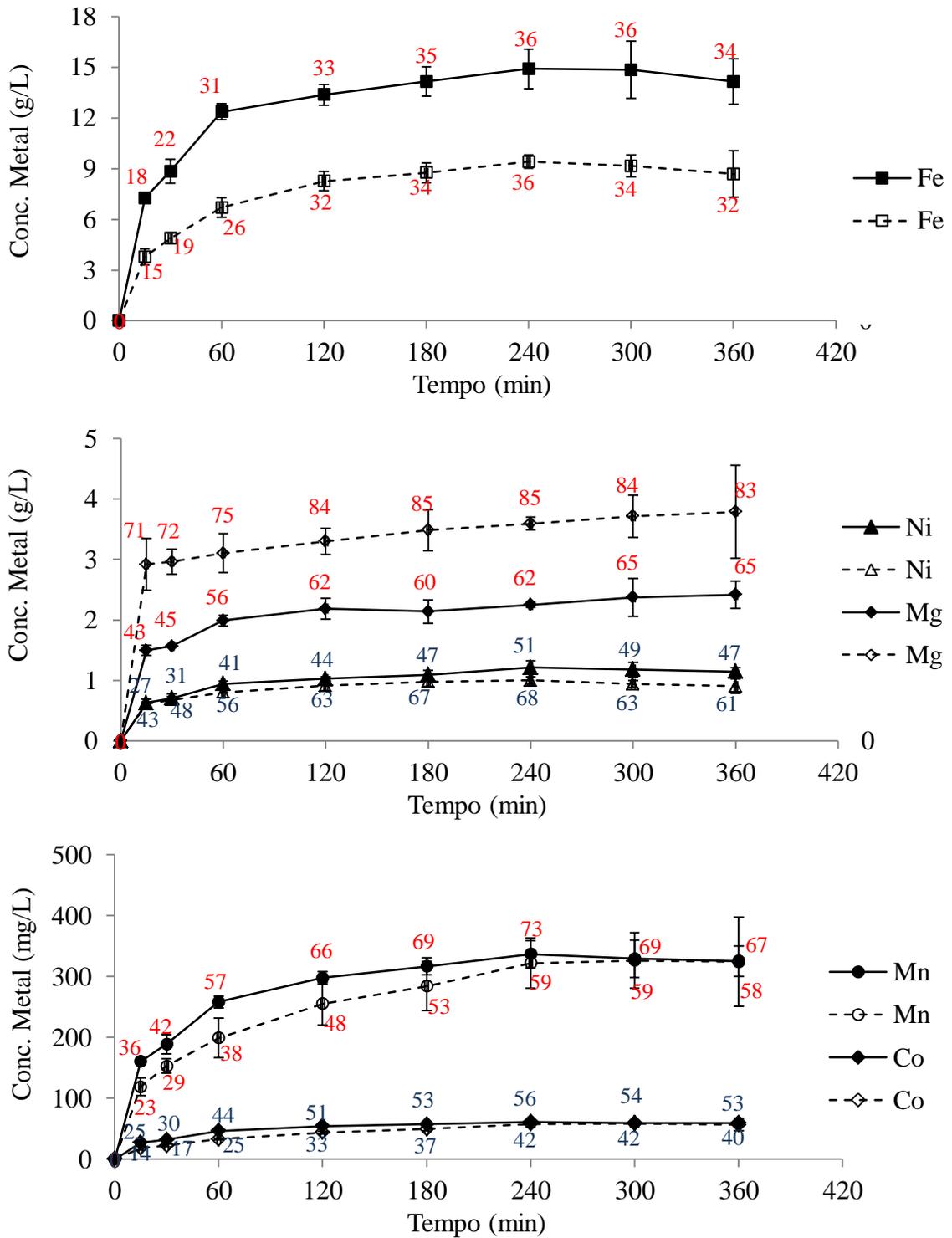


Figura 5.25: Evolução da concentração dos metais e da extração (rótulos), em porcentagem, com o tempo para o licor de lixiviação a 95°C, 0,90mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% m/m de relação sólido-líquido para as amostras 4-L (linha cheia) e 2-L (linha tracejada).

Observa-se nos gráficos da figura 5.25 que a concentração dos metais no licor tende a aumentar com o decorrer do processo de lixiviação atingindo níveis diferentes para cada um dos metais. O ferro é o elemento que apresenta maior concentração no licor em 6 horas de lixiviação, atingindo entre 15g/L e 9g/L – extração de 34% e 32 – para as amostras 4-L e 2-L, respectivamente. O magnésio, por sua vez, apresenta tendência oposta em relação à lixiviação de ferro, atingindo 2,8g/L contra 3,8g/L – extração de 65% e 83% – para lixiviação das amostras 4-L e 2-L, respectivamente. Essas tendências opostas ocorrem devido as maiores concentrações de fases portadoras de níquel como a goethita na amostra 4-L e clorita e lizardita na amostra 2-L.

Outros elementos como cobalto e manganês apresentam comportamento semelhante, atingindo concentrações finais próximas. Concentrações finais de 330mg/L de manganês e de 60mg/L para o cobalto foram observadas para ambas as amostras. Embora as concentrações sejam semelhantes, as extrações são distintas (4-L 53% Co e 67% Mn; 2-L 40% Co e 58% Mn), principalmente em relação ao teor inicial que são diferentes (4-L 0,095% Co e 0,401% Mn; 2-L 0,118% Co e 0,467% Mn).

Embora as extrações obtidas para níquel tenham atingidos níveis diferentes, a concentração final no licor que apresentou as melhores extrações foram semelhantes (Figura 5.25). As concentrações para níquel no licor final atingiram em torno de 1100mg/L (4-L) e 1000mg/L (2-L). Com esse resultado, observa-se que a extração de níquel da amostra 4-L, que possui 64% do níquel do minério global e maior concentração de ferro (35%), necessita de condições mais drásticas para aumento da extração requerendo estudo adicional.

O fato de o níquel ocorrer nos minerais em substituição a outros metais, como por exemplo, a substituição do ferro em goethitas (PURON, 2001) e de magnésio em alguns filossilicatos (HUNTER, HERRINGTON e OXLEY, 2013), pode ser o fator responsável pelas variações observadas no desempenho da lixiviação. AGATZINI-LEONARDU e ZAFIRATOS (2004) já haviam observado que a lixiviação por ácido sulfúrico é mais seletiva para minerais serpentiniticos (silicatos) enquanto a hematita (óxido) permanece inalterada. RICE (2016) também observou que minerais

serpentiníticos em minérios lateríticos de níquel são mais facilmente lixiviáveis que os minerais oxidados (magnetita, maghemita e cromita). LIU et al. (2010) e LUO et al. (2009) reportaram que o níquel presente em argilo-minerais é mais facilmente lixiviado que em fases oxidadas (magnetita/magemita e cromita).

A caracterização mineralógica realizada demonstrou que a fração mais fina apresenta maior concentração de minerais de ferro, representados principalmente pela goethita, enquanto a fração mais grosseira é composta por silicatos, sendo o quartzo o mais representativo, porém há também as cloritas e lizardita associadas ao níquel. A caracterização mineralógica mostrou que a relação entre goethita e clorita mais que dobra da amostra 2-L para a amostra 4-L. Para a faixa granulométrica mais grosseira (-500+150 $\mu$ m) a relação Goethita/Clorita é de 0,86 enquanto para amostra fina (-75 $\mu$ m) a relação é de 2,09. Essas observações estão de acordo com o estudo de caracterização de ESPINOSA e NEUMANN (2015), mesmo com as diferenças nas preparações das amostras. Assim, a maior extração de níquel está associada a maior facilidade de lixiviação dos minerais silicatados, embora o teor de níquel nesta fração seja menor.

O pH e o Eh das amostras do planejamento estatístico se mantiveram abaixo de 2,5 e abaixo de 700mV, respectivamente, para as concentrações de 0,11mol/L, enquanto para concentrações maiores (0,90mol/L) o pH tende a diminuir mantendo-se para a maioria dos testes pH abaixo de 1 e Eh de 1000mV.

Concentrações maiores nos licores foram obtidas trabalhando com maiores concentrações de sólidos, 30% m/m. Entretanto, a eficiência do processo, medida pela extração do metal é menor. Níquel, por exemplo, atingiu concentrações de 2000mg/L na lixiviação da amostra 4-L e 1800mg/L para a amostra 2-L. No entanto, a extração para essas condições não ultrapassou 25%, pois as relações ácido-minério não foram mantidas constantes dos ensaios a 10% e a 30%. Para identificar a extração máxima de níquel, ferro e magnésio avaliou-se a extração desses elementos durante 72 horas nas condições de máxima extração do planejamento estatístico.

### 5.2.3 Determinação da extração máxima de níquel, ferro e magnésio: ensaios longos

A partir dos resultados do planejamento estatístico de experimentos, buscou-se, na condição otimizada e que forneceu as maiores extrações para níquel, a determinação da extração máxima possível de Ni, Fe e Mg (95°C, 0,90mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% m/m de sólidos e 400rpm) durante o período de 72 horas. A figura 5.26 mostra a evolução da extração com o tempo.

Após 6 horas baixos acréscimos na extração foram observados até 72 horas. A extração de níquel foi relativamente rápida nas horas iniciais, até 12 horas de lixiviação e com o desenvolvimento da lixiviação (72 horas) passou-se de 56% para 68% (4-L) e 72% a 83% (2-L).

O ferro apresentou níveis de extração menores, porém estáveis a partir de 6 horas, não foi ultrapassado 35% de extração (4-L). Na lixiviação da amostra 2-L o ferro continua sendo extraído, porém de maneira extremamente lenta partindo de 29% em 6 horas para atingir 39% em 72 horas. A lenta e baixa extração de ferro é um indício de que condições mais fortes de acidez sejam necessárias, embora o pH desses licores monitorados a temperatura ambiente não tenha passado de 1,5.

O magnésio, mais abundante na amostra 2-L, apresenta uma curva de extração significativamente rápida, atingindo 94% em 12 horas e estabilizando-se após esse período na faixa 95-97%. Na amostra 4-L, a lixiviação é um pouco mais lenta, o que pode ser devido ao maior teor de ferro, que é responsável por consumir parte do ácido utilizado para lixiviação de magnésio. A lixiviação do magnésio observada sob essa ótica de extração máxima para um longo período corrobora para a afirmação de que o níquel está presente na amostra tanto na fase silicatada quanto nos óxidos de ferro. Observa-se que mesmo após estabilização da extração de magnésio, a extração de níquel e ferro permanecem aumentando, ainda que de maneira mais lenta.

Tendências de associação do níquel a ambas as fases são verificadas para a amostra 4-L quando há uma rápida extração inicial de níquel, acompanhada também de ferro e magnésio. Esse momento inicial, mesmo nos ensaios mais curtos (Figura 5.25), contribui para extração inicial do níquel em silicatos. MACCARTHY et al. (2015) já haviam ressaltado observações semelhantes quando avaliaram a cinética de lixiviação de minério laterítico australiano.

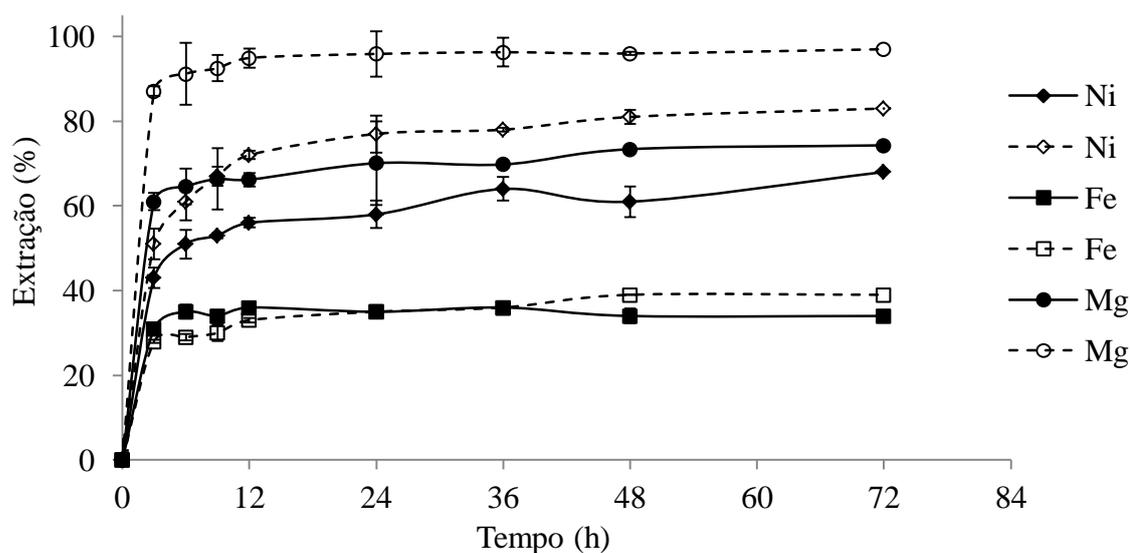


Figura 5.26: Evolução da extração de Ni, Fe e Mg das amostras 4-L (símbolo preenchido, linha contínua) e 2-L (símbolo sem preenchimento, linha tracejada) para os ensaios de 72 horas a 95°C, 0,90mol/L (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 10% m/m relação sólido-líquido e agitação mecânica de 400rpm.

As extrações máximas alcançadas nas melhores condições apontadas pelo planejamento estatístico indicaram, para a amostra 4-L, 68% (Ni), 34% (Fe) e 74% (Mg), para a amostra 2-L, 83% (Ni), 39% (Fe) e 97% (Mg). Nessas condições a composição dos licores finais dessas amostras foram 1,8g/L (Ni), 15g/L (Fe) e 3,1g/L (Mg) – 4-L – e 1,4g/L (Ni), 11,5g/L (Fe) e 4,1g/L (Mg) – 2-L.

Para o tempo de lixiviação nos testes do item de planejamento estatístico as extrações de Ni, Fe e Mg atingiram 64%, 94% e 77% (amostra 4-L) e 71%, 78% e 97% (2-L) das extrações máximas obtidas após 72 horas. Torna-se, portanto, mais evidente que a lixiviação da amostra 4-L é mais difícil que a amostra 2-L e requer condições mais

drásticas de acidez. A amostra 4-L contém 64% de todo o níquel presente no minério, cuja lixiviação requer condições mais extremas para o processo, como foi demonstrado nos itens anteriores. Essa amostra, portanto, foi considerada limitante para o processo de lixiviação do minério.

#### **5.2.4 Lixiviação da amostra limitante, 4-L**

Ensaio de lixiviação mais detalhados foram realizados apenas com a amostra 4-L em condições de acidez maiores avaliando-se o efeito da concentração inicial do ácido (0,7, 1,0 e 2,0mol/L). A velocidade de agitação de 400rpm foi escolhida como um valor seguro para propiciar uma polpa homogênea e a temperatura foi avaliada novamente em 65 e 95°C. Os ensaios dessa etapa tiveram a relação sólido-líquido e tempo alteradas para 15% m/m e 120 minutos de lixiviação.

As extrações metálicas dos testes de lixiviação ácida atmosférica são apresentadas na figura 5.27. O aumento da temperatura favorece a extração dos metais como já havia sido discutido no planejamento estatístico. A maioria dos elementos apresentam sua extração dobrada, e para algumas condições a extração pode até triplicar o valor, como é o caso do cobalto a 0,7mol/L que tem a extração aumentada de 15 para 45% devido ao aumento da temperatura. Além disso, os aumentos de temperatura podem até duplicar a concentração de níquel em solução dentro das condições avaliadas.

A forte dependência da extração com a temperatura no processo de lixiviação pode ser um indício de processo controlado por reação química, como proposto por MACCARTHY et al. (2016; 2015). O aumento da temperatura favorece a lixiviação por aumentar a velocidade de reação e também por reduzir a viscosidade do sistema. No primeiro, a temperatura possui uma influência exponencial ( $k \propto e^{-(1/T)}$ ), enquanto na viscosidade, a influência é direta conforme demonstrado pelas equações 3.37 e 3.38.

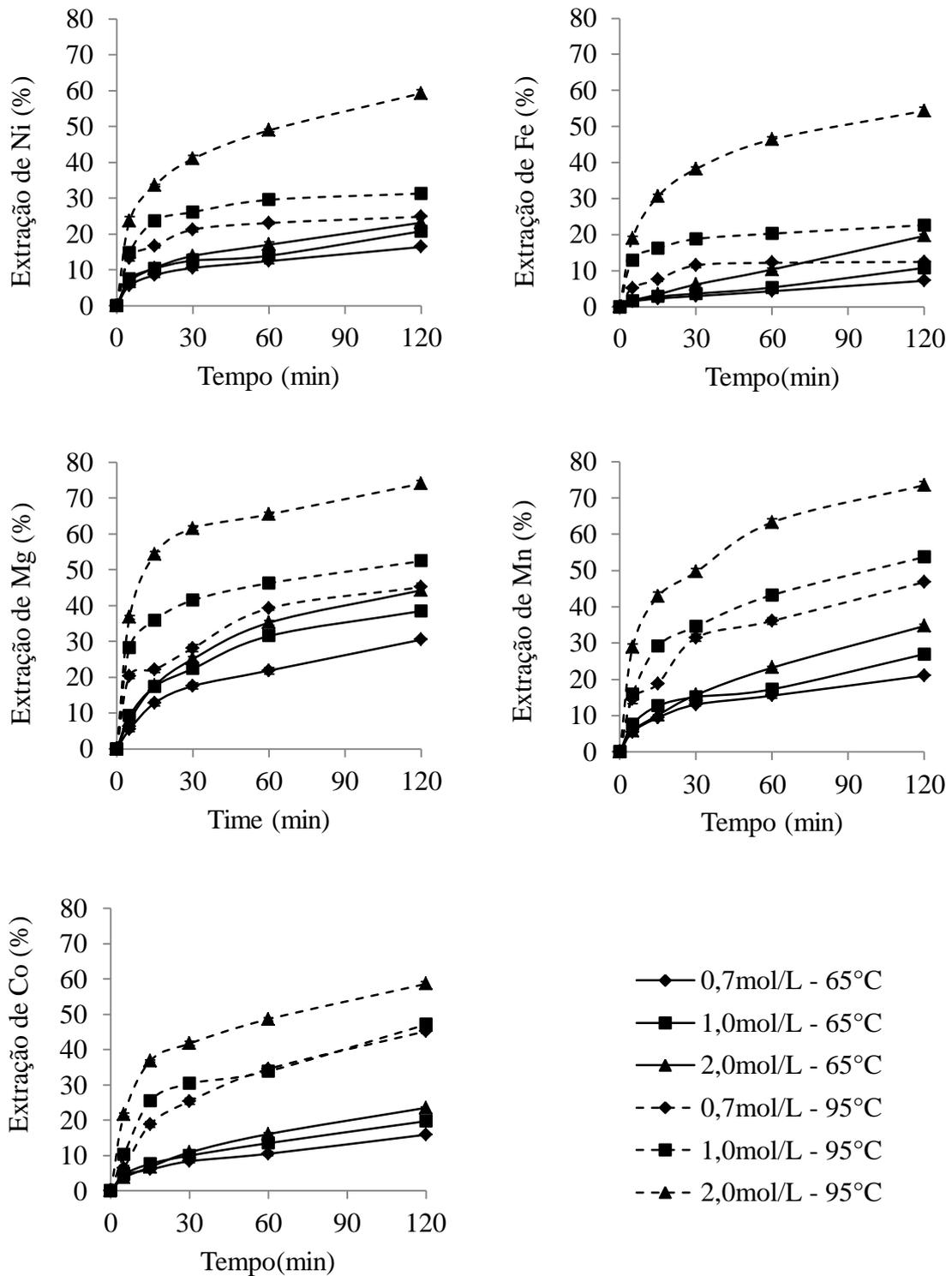


Figura 5.27: Extração de Ni, Fe, Mg, Mn e Co para a amostra 4-L nos ensaios de lixiviação a 15% m/m de relação sólido-líquido, 400 rpm, 65°C (linhas contínuas) e 95°C (linha tracejada), a 0,7mol/L (◆), 1,0mol/L (■) e 2,0mol/L (▲) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

A extração de magnésio, manganês e cobalto atinge valores mais elevados que as de níquel e ferro, sobretudo em temperaturas mais elevadas. Estes resultados estão de acordo com o trabalho de LI et al. (2011), que observaram a lixiviação favorável de Co e Mn de pirolusita (MnO) sobre a dissolução de ferro de goethita. MACCARTHY et al. (2015) pontuaram ainda que pode haver dois estágios de lixiviação: inicialmente os minerais facilmente solúveis (silicatos de magnésio) seriam lixiviados seguidos por uma lixiviação lenta e gradual dos minerais refratários (óxidos de ferro e quartzo).

O comportamento da extração de cobalto também se assemelha ao comportamento da extração de níquel para temperaturas mais baixas. Na caracterização do minério foram identificadas algumas partículas que continham Ni, Co e Fe associados. Frequentemente, em lateritas, o níquel e o cobalto substituem parcialmente o ferro na estrutura natural do goethita, conforme apontado por ANDERSEN et al. (2009) e MANCEAU et al. (2000).

Nas condições avaliadas as maiores extrações ocorreram para a lixiviação a 95°C e 2,0mol/L. As extrações e respectivas concentrações nos licores finais foram: Ni – 59% e 2,3g/L; Fe – 54% e 36,8g/L; Mg – 76% e 4,9g/L; Co – 58% e 106mg/L; Mn – 74% e 561mg/L. Comparado aos ensaios do planejamento estatístico com concentração inicial de ácido de 0,90mol/L, e relação sólido-líquido 10% m/m e 120 minutos, o aumento da concentração fez aumentar a lixiviação dos elementos mesmo alterando-se a relação sólido-líquido – Ni (44%), Fe (33%), Mg (62%), Co (51%) e Mn (66%).

A lixiviação é um processo termodinamicamente explicado pelos diagramas EhxpH que apresentam as regiões de estabilidade das espécies mediante essas duas condições. O Eh e pH para a lixiviação ácida atmosférica variaram na região de 840-1008mV e pH de 0,3-1,0 para a amostra limitante. A figura 5.28 mostra uma região do diagrama de Pourbaix apresentado anteriormente (Figura 3.9) com destaque para as regiões onde os ensaios de lixiviação atmosférica (LA) foram realizados. Os estudos de FAN e GERSON (2013) foram desenvolvidos em condições de Eh menores (710-770mV) para amostras saprolíticas e limoníticas, obtendo-se extrações da ordem de 80% com

concentrações iniciais elevadas (4,5mol/L). Esse estudo pode ser um indício de que a redução do potencial eletroquímico promova melhores extrações do metal.

As condições de Eh e pH da lixiviação atmosférica de acordo com o diagrama de Pourbaix encontram-se, majoritariamente, na região de estabilidade das espécies solúveis para 95°C. Apenas uma pequena parte encontra-se na zona de estabilidade da goethita dificultando a dissolução desse mineral que é um dos portadores de níquel nessa faixa granulométrica. Assim, termodinamicamente, a conversão de goethita em espécies solúveis é favorável, no entanto, a reação depende da disponibilidade de íons  $H^+$ , responsáveis pela dissolução dos óxidos de níquel e ferro. Os resultados indicam que a redução do potencial eletroquímico poderia ser uma alternativa para viabilizar maiores extrações.

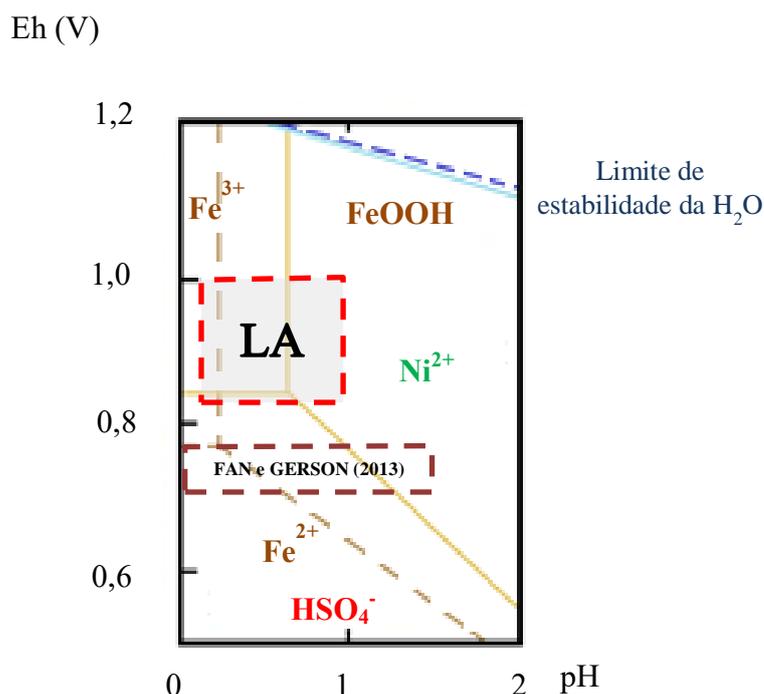


Figura 5.28: Detalhe do diagrama de Pourbaix para o sistema Ni-H<sub>2</sub>O, Fe-H<sub>2</sub>O e S-H<sub>2</sub>O a 25°C (linhas tracejadas) e 95°C (linhas contínuas) construídos para molalidade total de Ni 0,373mol/kg, Fe 0,7120mol/kg e S 2,0mol/kg.

O aumento da concentração do ácido favorece a lixiviação uma vez que a disponibilidade de íons  $H^+$  aumenta. Embora o ácido sulfúrico possa disponibilizar 2 moles de íons  $H^+$ , como sua primeira constante de ionização ( $K_{a1} \sim 10^3$ ) é bastante

elevada e a segunda ( $K_{a2}$ ) é da ordem de  $10^{-2}$ , a concentração de  $H^+$  pode ser aproximada pela concentração do ácido adicionado.

Nas concentrações de ácido sulfúrico utilizadas nesse estudo (0,11 a 2mol/L), a espécie predominante na solução de lixiviação é o bissulfato ( $HSO_4^-$ ) indicando que houve liberação de íons  $H^+$  para a solução e estes estão disponíveis para a reação de lixiviação (Figura 3.8). A presença de íons  $H^+$  em solução é necessária também para manter o sistema em condições mais ácidas evitando a precipitação de hidróxidos. Nesse sentido, o Fe é o primeiro elemento a formar hidróxido em pH ainda ácido (pH=3 e T=25°C) e precipitar-se que pode levar a retenção de níquel na estrutura do composto. No entanto, em todas as condições o pH foi mantido abaixo do limite de 3 para evitar a precipitação do Fe desde a finalização do ensaio de lixiviação a análise do licor.

Nota-se, para os níveis investigados, que a cinética apresenta tendências semelhantes, porém já nos primeiros minutos do processo há uma diferenciação na extração dos metais em função da concentração inicial do ácido. Indicando, portanto, a dependência também em relação à concentração do ácido em uma região maior que a avaliada no planejamento estatístico. Esse fator pode contribuir para que a lixiviação seja controlada por reação química, uma vez que, o íon  $H^+$  participa diretamente da reação de lixiviação.

A extração de ferro e níquel e a relação molar são apresentados na figura 5.29. Alguns autores tem estudado a correlação entre as extrações dos metais como um indicativo de que há associação dos elementos (LIU, CHEM e HU, 2009; PERRIER, GILKES e COLIN, 2006; SENANAYAKE e DAS, 2004). A correlação média da extração de todos os resultados indica, pelo ajuste linear, uma relação de extração de 0,93 entre Fe e Ni com coeficiente de correlação ( $R^2 = 0,9335$ ). A mesma correlação média é obtida para a amostra submetida a lixiviação a 95°C e 2mol/L  $H_2SO_4$ , com uma correlação ligeiramente maior ( $R^2 = 0,9954$ ). Por outro lado, em condições mais brandas (65°C e 0,7mol/L), as correlações entre a relação de Fe e Ni diminuem passando para 0,42, com coeficiente de correlação ainda elevado (0,9190).

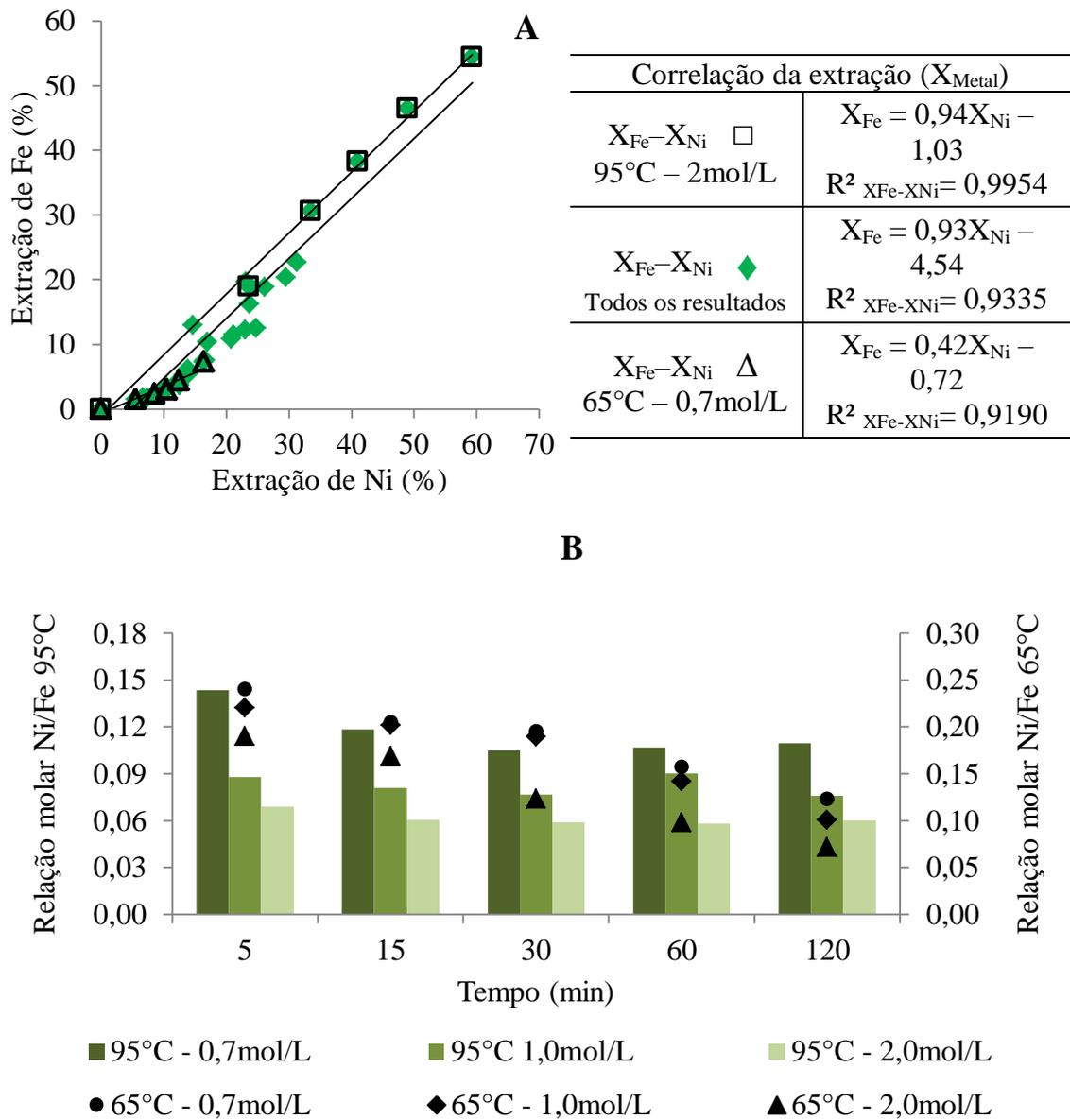


Figura 5.29: Correlação de extração de ferro e níquel para os resultados de lixiviação da amostra 4-L e os respectivos ajustes lineares (A). Relação molar de extração de Ni/Fe para a amostra 4-L lixiviada a 65°C (marcadores pontuais) e 95°C (barras) a 0,7, 1,0 e 2,0mol/L.

A redução na correlação Fe-Ni para condições mais brandas indica que a extração de Ni ocorre principalmente a partir dos silicatos, que podem ser dissolvidos em condições de menor acidez. A correlação linear e constante da extração, por exemplo, 30% Ni e 30% Fe, indicaria associação do níquel apenas a uma fase e que este ainda encontraria distribuído uniformemente na estrutura do mineral portador (WANG et al., 2009;

PERRIER, GILKES E COLIN, 2006; SENANAYAKE e DAS, 2004). De acordo com os valores observados (Figura 5.29), os coeficientes entre ferro-níquel são variáveis para as condições e, ainda segundo LANDERS e GILKES (2007) essa observação indica que o elemento está associado a mais de uma fase mineral ou não uniformemente distribuído na fase, corroborando a os resultados da caracterização de que o níquel se encontra associado às duas matrizes minerais (oxidada e silicatada)

A relação molar Níquel/Ferro (Figura 5.29) mostra uma tendência descendente para as amostras lixiviadas à 65°C. Essa tendência é reduzida quando a temperatura é aumentada, sobretudo, quando a concentração de ácido é maior, a relação molar passa a ser constante. A relação molar decrescente indica que o níquel pode inicialmente ser extraído a partir da dissolução do filossilicato (clorita, lizardita). A extração de níquel a partir dos óxidos de ferro necessita de tempo mais longo para rompimento das estruturas onde o níquel encontra-se alojado. A mesma tendência observada na extração de níquel e ferro (Figura 5.27) reforça a hipótese de associação desses metais em uma única estrutura, seja ela oxidada ou silicatada.

O consumo de ácido nessas condições atingiu a magnitude de 700kg/t, cujo valor está dentro do observado para minérios lateríticos em processos de lixiviação atmosférica (MCDONALD e WHITTINGTON, 2008a). Sabe-se que o consumo é elevado, entretanto, não há indicativos numéricos de qual valor deve ser atingido para a aplicabilidade do processo em escala industrial (REID E BARNETT, 2002). O licor final contém ainda um acidez livre de 53g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Em um processo industrial, uma separação granulométrica, da fração fina, que seria lixiviada com um ácido mais forte, pode gerar um licor com acidez residual suficiente para ser utilizado para lixiviação da amostra 2-L, que requer condições menos agressivas de lixiviação.

### **5.2.5 Lixiviação atmosférica do minério global**

A lixiviação do minério consolida os resultados finais do estudo de lixiviação. Os resultados da lixiviação para o minério tal como recebido são apresentados na tabela V.13, incluindo o consumo de ácido para cada condição. Como esperado, a

extração de metais (Fe, Ni, Mg), foi maior do que os valores observados para a amostra limitante (4-L) que é composta por apenas uma fração da amostra global. Cobalto foi completamente extraído após 24 horas, acompanhado de uma extração de 76,6% de Ni. Nesta situação, o consumo de ácido foi de 364kg/t. O Mn apresenta extração semelhante para a amostra limitante, entretanto o tempo necessário para atingir essas extrações foi maior. A melhora na extração de metal está associada à mineralogia da fração mais grosseira, composta principalmente por clorita –  $(\text{Mg, Fe})_3(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg, Fe})_3(\text{OH})_6$  – que quando associada a níquel pode apresentar a fórmula química de  $(\text{Ni, Mg, Al})_6(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ .

Tabela V.13: Evolução da extração metálica e consumo de ácido para o minério global lixiviado com dosagens iniciais de 500 e 1020kg/t.

Dosagem inicial de ácido (kg/t)	Concentração inicial (mol/L)	Tempo (h)	Extração (%)					Consumo de ácido (kg/t)
			Fe	Ni	Mg	Co	Mn	
500	~1	3	21,7	45,4	76,4	44,2	39,7	354
		6	26,3	55,8	88,4	57,5	53,2	357
		12	30,6	66,9	96,3	79,3	69,2	360
		24	32,4	76,6	99,9	100	72,1	364
1020	2	2	56,8	79,0	95,7	59,3	61,9	658
		3	58,1	85,2	99,1	65,7	67,5	672

O consumo de ácido para ambas as dosagens não apresentam alterações significativas com o tempo de lixiviação, porém observou-se um aumento na extração de metais, principalmente, níquel e cobalto, em tempos mais curtos. O consumo de ácido de 658kg/t foi ligeiramente inferior ao valor determinado para a lixiviação de níquel a partir da amostra limitante (700kg/t) e ainda apresentou como vantagem maior extração de níquel. WANG et al. (2013) utilizaram uma dosagem de ácido muito mais elevada (2000kg/t), mas não ultrapassaram 70% da extração de níquel. LIU, CHEN e HU (2009) obtiveram mais de 90% de extração de níquel e ferro, usando uma concentração inicial mais alta de ácido sulfúrico de 5mol/L (dosagem de 4900kg/t) e temperatura também mais elevadas, 105°C. Nestas condições, o consumo médio de ácido foi proibitivo (1500kg/t de minério).

A lixiviação do minério global mostrou bons resultados, confirmando que a fração abaixo de 75 $\mu$ m limita o desempenho do processo. Esta fração contém 64% de Ni para minério global, e na condição mais favorável houve extração de 59% sendo menos efetiva que os 79% de extração para o minério global (dosagem de 1020kg/t).

O balanço de massa apresentado na tabela V.14 para o tempo de 2 horas de lixiviação e dosagem ácida de 1020kg/mol indica que apenas o magnésio não apresenta um fechamento satisfatório. Maior quantidade desse elemento pode ter sido extraída da fração 4-L que nos ensaios realizados apenas com a faixa -75 $\mu$ m. Os demais elementos apresentam extrações possíveis considerando-se limitante a extração da amostra 4-L. Desse modo, quase 100% do níquel disponível nas faixas superiores a 75 $\mu$ m pode ser extraído e as extrações de Co e Mn situam-se em aproximadamente 50% do valor inicial. Como as condições desse experimento (concentração inicial de ácido de 2mol/L) são maiores que as condições testadas para a amostra mais grosseira, cuja extração de Ni, Co, Mg e Mn atingiram 60%, 40%, 83% e 58%, respectivamente, e concentração inicial de ácido de 0,90mol/L é provável que as extrações aumentem em função do aumento da concentração para todas as faixas superiores a 75 $\mu$ m.

Tabela V.14: Balanço de massa considerando a amostra 4-L (-75 $\mu$ m) como limitante do processo.

Aportes de metal	Concentração do elemento (mg/L)				
	Ni	Fe	Mg	Co	Mn
Aporte de metal da faixa -75 $\mu$ m	1163	18017	2309	41	293
Aporte necessário da faixa +75 $\mu$ m	1194	12309	4012	71	302
Aporte máximo da +75 $\mu$ m	1218	19446	3863	127	647

### 5.2.6 Caracterização dos sólidos residuais da lixiviação atmosférica

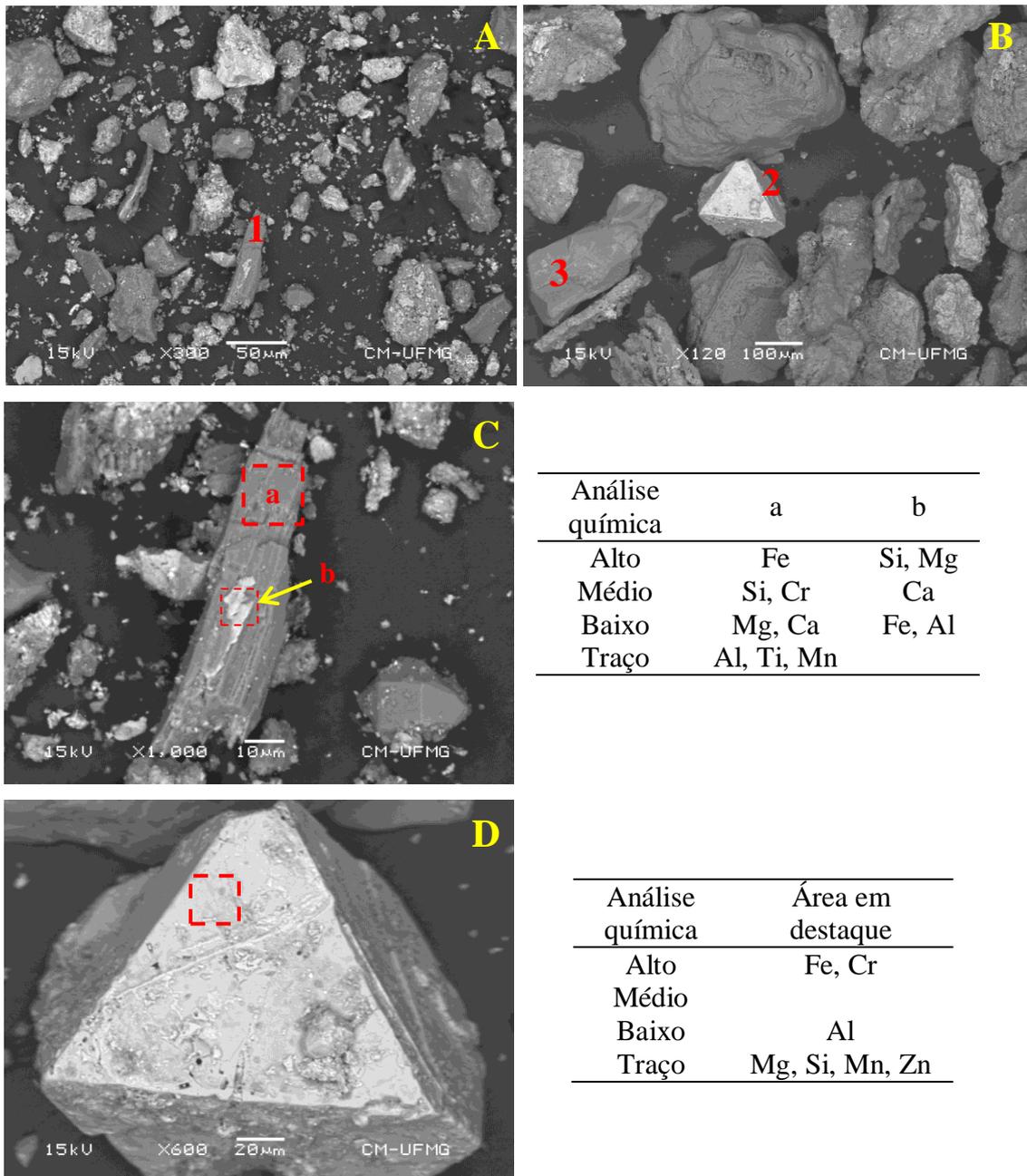
Após a lixiviação, os resíduos sólidos apresentaram uma alteração substancial na distribuição do tamanho das partículas. A distribuição do tamanho de partícula alterou-se de 26,2% para 11,1% (+500 $\mu$ m), 13,8% para 4,78% (-500+150 $\mu$ m), 8,90% para

5,12% (-150+75 $\mu$ m) e 51,1% para 79,0% (-75 $\mu$ m) ao final do ensaio com uma dosagem inicial de 500kg/t (24h). O acúmulo de partículas na faixa de tamanho fino (-75 $\mu$ m) ocorreu como consequência da dissolução do minério e também pela ruptura das partículas friáveis e dos agregados pelas condições hidrodinâmicas do reator (turbulência, agitação mecânica e cisalhamento entre partículas), observação que está de acordo com o estudo de MACCARTHY et al. (2016; 2015).

O resíduo sólido da lixiviação da amostra limitante nas condições de 95°C, 2,0mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 15% m/m de relação sólido-líquido e 400rpm foi submetido à difratometria de raios-X. Foram detectadas na amostra do resíduo as mesmas fases identificadas inicialmente (clorita, lizardita, quartzo, goethita, hematita e magnetita). Além dessas fases foi identificada uma fase que não havia sido detectada nas amostras iniciais. Com a lixiviação da amostra, essa fase pode ter se tornado mais evidente ou mesmo ter sido precipitada após a lixiviação, uma vez que é um hidróxi-sulfato de ferro e magnésio – MgFe<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>.

A fluorescência de raios-X dessas amostras mostrou que há modificação na composição química dos resíduos. Fe e Mg estavam em quantidades elevadas na amostra inicial; Si e Al apresentavam conteúdo intermediário; o Ni foi detectado como pequena quantidade e também foram detectados traços de Co, Mn, Cr, Ca, Ti, S e Na. Os resíduos de sólidos apresentaram a mesma composição qualitativa que a amostra inicial, mas a proporção de elementos foi distinta, como esperado. Fe e Mg foram detectados também com alto teor, mas em menor quantidade que a amostra inicial devido a menor intensidade dos picos de fluorescências de raios-X desses elementos. A maior diferença observada pela fluorescência entre as amostras iniciais e finais foi a intensificação dos picos referentes a enxofre, uma vez que o sistema foi lixiviado com ácido sulfúrico, é de se esperar que haja interação das espécies de sulfato (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) com o sólido. Além disso, houve ainda a identificação de uma fase de portadora de sulfato na difratometria de raios-X.

A figura 5.30 mostra as imagens em MEV dos resíduos das amostras submetidas aos ensaios longos. A maioria das partículas apresentam suas superfícies corroídas e o níquel raramente foi detectado.



Análise química	a	b
Alto	Fe	Si, Mg
Médio	Si, Cr	Ca
Baixo	Mg, Ca	Fe, Al
Traço	Al, Ti, Mn	

Análise química	Área em destaque
Alto	Fe, Cr
Médio	
Baixo	Al
Traço	Mg, Si, Mn, Zn

Figura 5.30: Imagens de elétrons retroespalhados para as amostras dos ensaios longos (Condições: 95°C, 10% m/m relação sólido-líquido, 0,90 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 400 rpm e 72 horas de ensaio). (A) amostra 4-L, aumento de 300X, (B) amostra 2-L, aumento de 120X, (C) detalhe da partícula 1 com identificação das áreas analisadas, aumento de 1000X e (D) detalhe da partícula 2 com identificação da área analisada, aumento de 600X.

As figuras 5.30A e 5.30B apresentam os resíduo sólidos das amostras submetidas à lixiviação durante 72 horas. Para a amostra mais fina (Figura 5.30A) observa-se a formação de aglomerados e a presença de grande quantidade de partículas finas, da ordem de poucos micrômetros. É possível verificar ainda que grande parte das partículas, tanto óxidos (partículas claras) como silicatos (partículas cinzas) foram atacadas pelo ácido uma vez que a superfície aparenta estar corroída. No entanto, partículas que sofreram pouca ação do ácido, evidenciado por partículas de quartzo, anfíbólio e óxido de ferro e cromo (magnetita/cromita), também foram encontradas nas amostras 4-L e 2-L (Figuras 5.30C e 5.30D).

A análise química dessas partículas (1 e 2) indicaram, para a partícula mista (Figura 5.27C) a presença de Cr, Ti e Mg (parte clara) e Ca, Mg e Si (parte cinza). Por outro lado, para a partícula com face triangular (Figura 5.30D) foi evidenciada uma composição aproximadamente binária de Fe e Cr (25% e 34%, respectivamente). Além disso, a face triangular é característica de cristais octaédricos de cromita e também de magnetita. WANG et al. (2012) verificaram que a cromita é uma das últimas fases a iniciar a dissolução requerendo concentrações de ácido ainda mais drásticas (dosagens superiores a 1000kg/t de HCl). A análise da partícula 3 indicou uma composição de Si, representando uma partícula praticamente inalterada de quartzo. Nessas partículas foram detectados ainda a presença de enxofre, mas este pode ter originado da solução uma vez que essas amostras não foram lavadas após o ensaio de lixiviação.

A lixiviação em menor tempo apresenta uma redução no tamanho das partículas menor que para tempos longos. A figura 5.31 mostra as partículas dos resíduos da lixiviação da amostra 4-L dos ensaios complementares (2h, 95°C e 2mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). As partículas dessa amostra apresentam superfície rugosa resultante do ataque ácido. A partícula 1 (Figura 5.31C), composta por Fe e traços de Al, Si e S, mostra uma superfície rugosa com formação de poros e pode se tratar de uma partícula remanescente de goethita alterada pela ação do ácido. As partículas 2 e 3, compostas por Mg, Fe e Ni e traços de Ti e Cr é sugestiva de uma partícula de silicato (clorita), porém a partícula 2 ainda apresenta superfície pouco corroída.

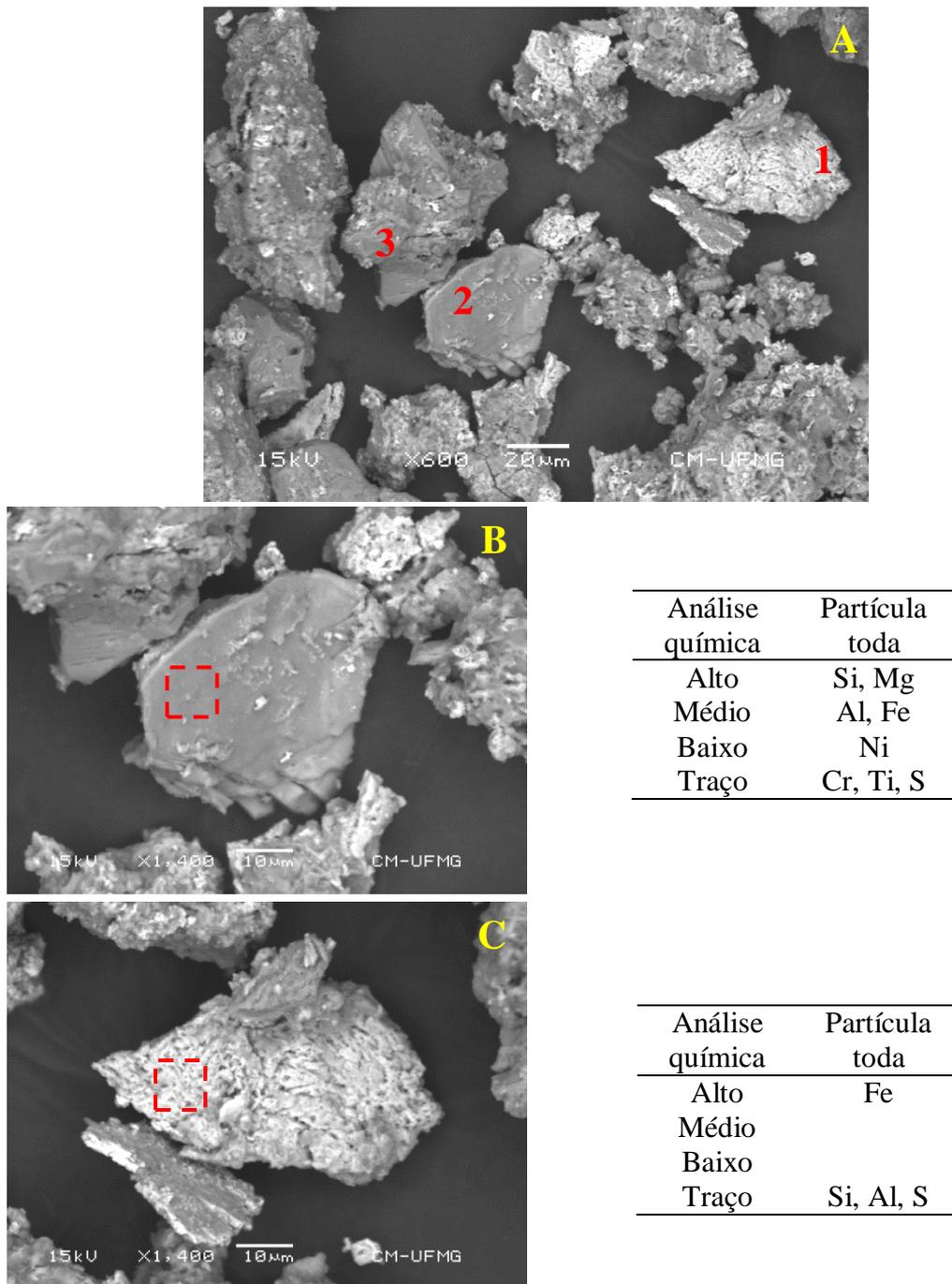


Figura 5.31: Imagens de elétrons retroespalhados para a amostra do ensaio complementar (Condições: 95°C, 15% m/m relação sólido-líquido, 2,0 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 400 rpm e 120 minutos de ensaio). (A) amostra 4-L, aumento de 600X, (B) detalhe da partícula 2 com identificação da área analisada, aumento de 1400X, (C) detalhe da partícula 1 com identificação das áreas analisadas, aumento de 1400X.

As imagens de MEV da figura 5.32 são do resíduo sólido de lixiviação atmosférica a 95°C, dosagens de ácido sulfúrico a 500kg/t (~1mol/L) e 15% m/m de sólidos para três intervalos de tamanho de partícula, -500+150 $\mu$ m, -150+75 $\mu$ m e -75 $\mu$ m, obtidos respectivamente por peneiramento à úmido. Podem ser inferidas diferentes composições de partículas devido aos tons de cinzas variados mais definidos para as partículas das figuras 5.32A e 5.32 B. Nas partículas mais finas (Figura 5.32C), como a faixa de tamanho é bastante ampla, é difícil identificar essas partículas isoladas e nessa fração as partículas podem ainda se apresentar aglomeradas contribuindo para dificuldade na identificação de partículas isoladas.

Dessa amostra foram destacadas as partículas 1 e 2 para análise química e morfológica. As partículas em destaque são apresentadas nas figuras 5.33 e 5.34. A análise química identificou para a partícula 1, na região em branco (a) a presença de Fe e também de Si que pode se tratar de uma pequena parcela de óxido de ferro em uma matriz silicatada; a região em cinza (b) predomina a composição de Si que pode-se tratar de uma partícula de quartzo, já que outros elementos não foram identificados em quantidades significativas. A análise química da partícula 2 mostrou que o principal constituinte da partícula é o ferro, entretanto, pequenas quantidades de silício e enxofre também foram detectadas.

A análise morfológica verificou a presença de inúmeros degraus (*pits*) e depressões que variam desde ordem de nanômetros a micrômetros na superfície das partículas. Esses *pits* e depressões contribuem para o aumento da área de reação aumentando, conseqüentemente, a velocidade das reações. Além de ser indicativo de que a superfície das partículas foram corroídas.

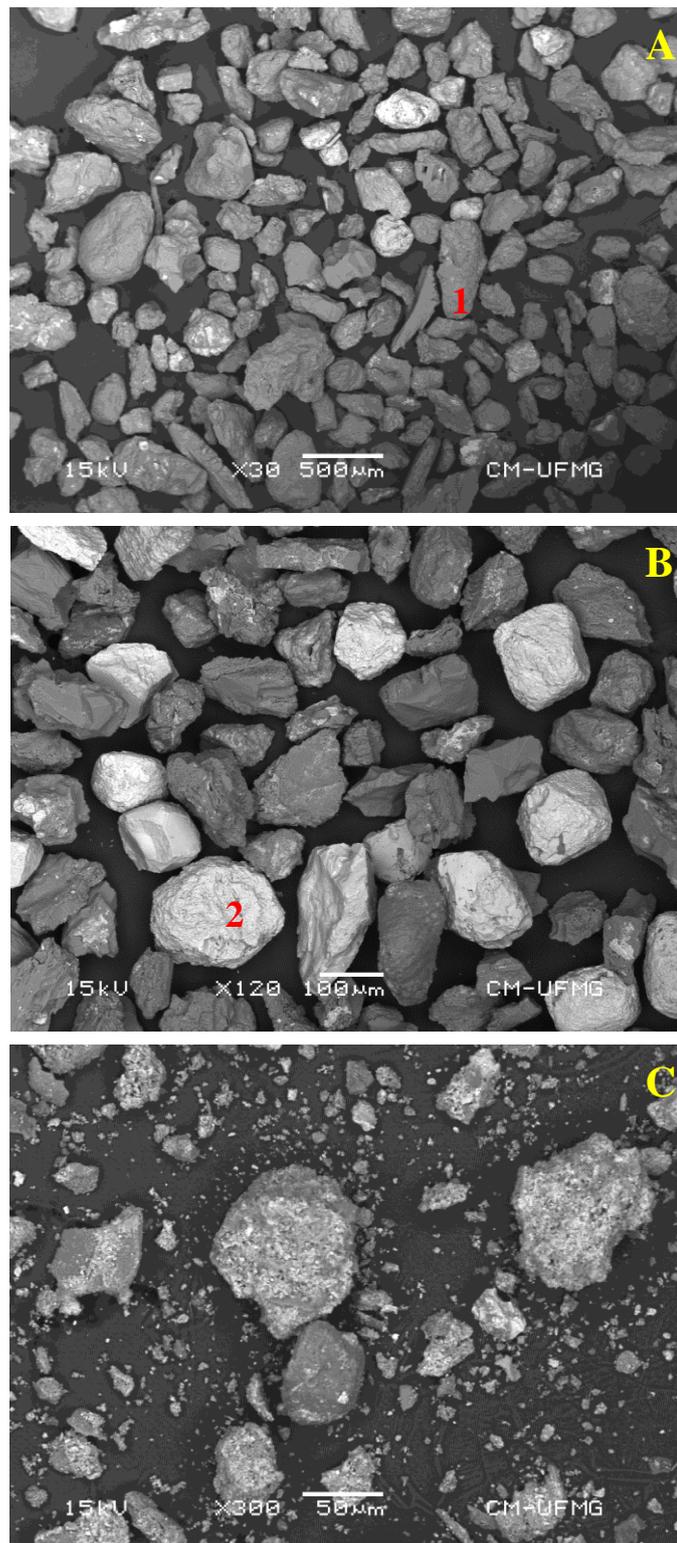
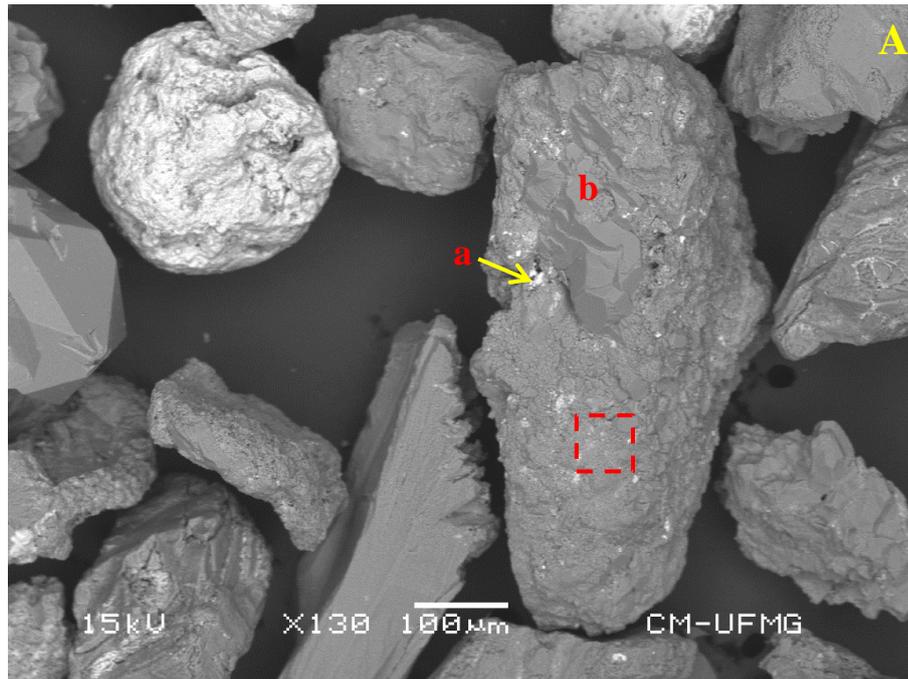


Figura 5.32: Imagens de elétrons retroespalhados do resíduo do minério tal e qual submetido à lixiviação (Condição: 95°C, 15% m/m relação sólido-líquido, ~1 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 400rpm e 24 horas de reação). (A) -500+150μm, (B) -150+75μm e (C) -75μm.



Área	Alto	Médio	Baixo	Traço
a	Fe		Si, Al	Ti, Mg
b	Si			Ga

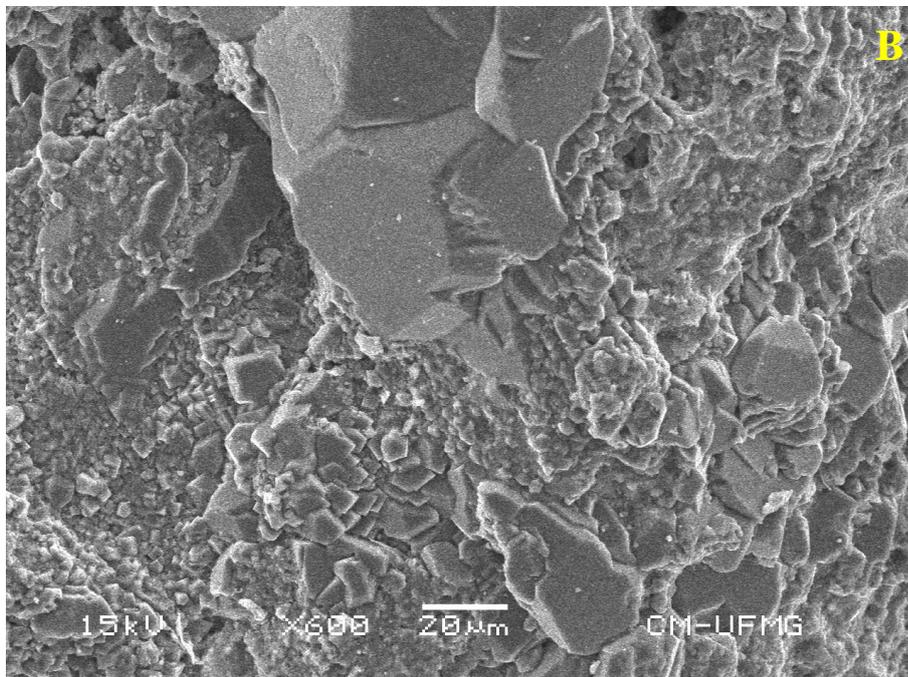
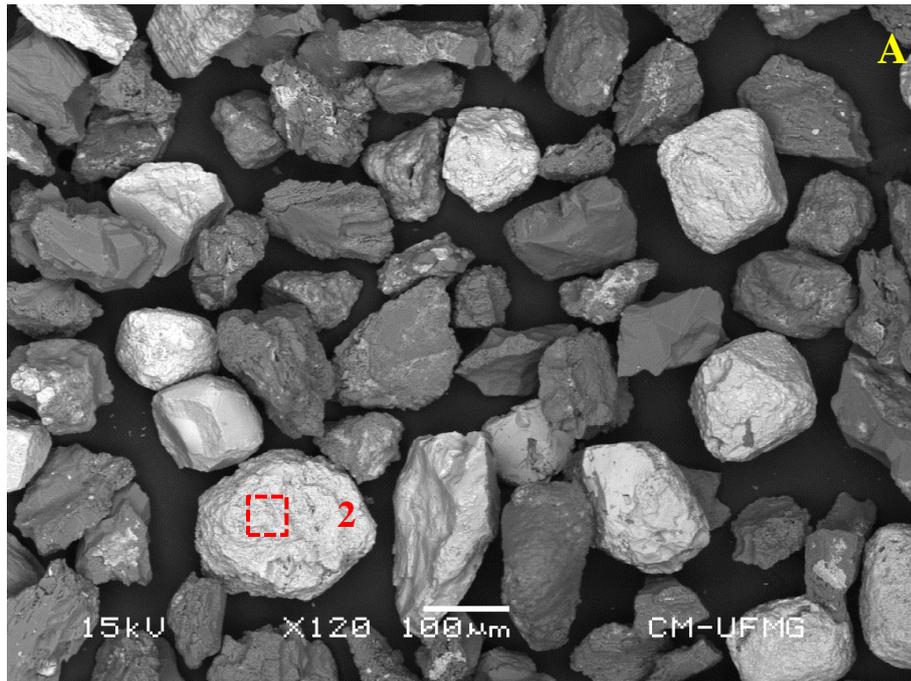


Figura 5.33: (A) Imagem de elétrons retroespalhados da partícula 1 da figura 5.29 com identificação das áreas analisadas (a e b) e também do aumento feito na partícula (quadrado tracejado), aumento de 130X. (B) Imagem de elétrons secundários da superfície do detalhe tracejado, aumento de 600X.



Área	Alto	Médio	Baixo	Traço
2	Fe			Ti, Cr, Mg, Si

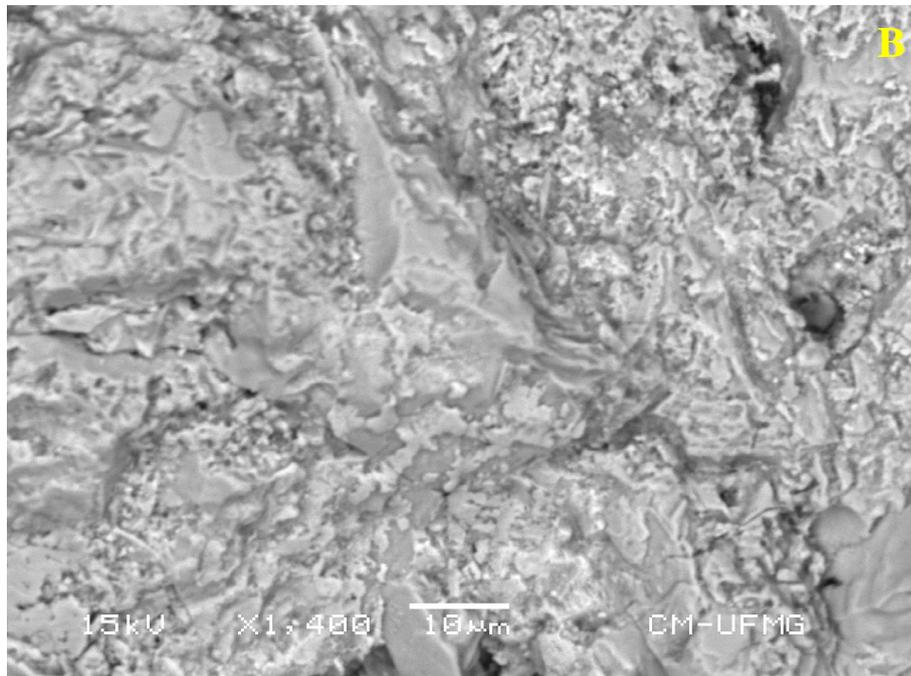


Figura 5.34: (A) Imagem de elétrons retroespalhados da amostra  $-150+75 \mu\text{m}$  com identificação das áreas analisadas e do aumento feito na partícula (quadrado tracejado), aumento de 120X. (B) Imagem de elétrons secundários da superfície do detalhe tracejado, aumento de 1400X.

### 5.2.7 Abordagem cinética da etapa controladora da lixiviação atmosférica

A abordagem cinética foi realizada utilizando os resultados de duas condições diferentes para determinação dos parâmetros cinéticos. As condições selecionadas foram as de maiores extrações no planejamento estatístico para ambas as granulometrias (amostra 2-L e 4-L, 95°C, relação sólido-líquido de 10% m/m, concentração de ácido sulfúrico 0,9 mol/L e agitação de 400rpm) e para as condições de maior e menor extração dos ensaios complementares (amostra 4-L, 2mol/L e 0,7mol/L, 95°C e 65°C, relação sólido-líquido de 15% m/m e agitação de 400rpm). Foram aplicados os modelos representados pelas equações 5.5, 5.6 e 5.7, para controle por difusão na camada fluida, difusão na camada de poros/cinzas e reação química, respectivamente. O desenvolvimento desses modelos é apresentado no Apêndice I.

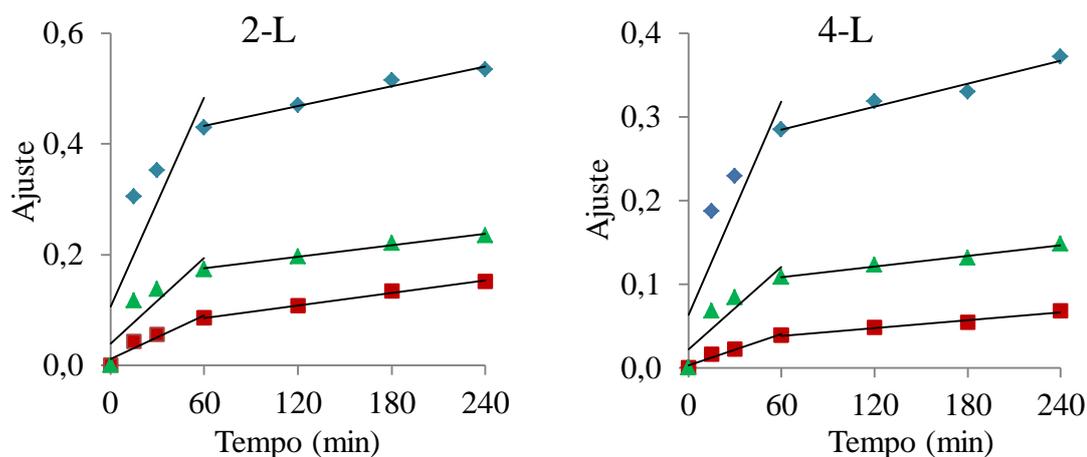
$$\frac{t}{\tau_{cf}} = X_b = k_{cf}t \quad (5.5)$$

$$1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) = \frac{t}{\tau_{cc}} = k_{cc}t \quad (5.6)$$

$$1 - (1 - X_B)^{1/3} = \frac{t}{\tau_{rq}} = k_{rq}t \quad (5.7)$$

Nessas equações, X é a conversão/extração do elemento metálico, k as constantes aparentes e t o tempo.

A figura 5.33 mostra os resultados dos ajustes para o período de 240 minutos para as amostras 2-L e 4-L. Os dois últimos pontos dos gráficos (300 e 360 minutos) foram desconsiderados, pois nestas condições houve um decréscimo nas concentrações de níquel, indicando que pode haver alguma retenção de níquel nos sólidos. A figura mostra que um controle único para todo o período não é consistente com os dados, pois há uma variação marcante no alinhamento dos pontos entre 0-60 minutos para 60-240 minutos.



Amostras	Constante cinética aparente ( $k - \text{min}^{-1}$ ) para os ajustes e coeficiente de correlação ( $R^2$ )					
	Camada Fluida (◆)		Camada de Cinzas (■)		Reação Química (▲)	
	0-60 min	60-240 min	0-60 min	60-240 min	0-60 min	60-240 min
2-L	$6,3 \times 10^{-3}$ $R^2 = 0,7338$	$6 \times 10^{-4}$ $R^2 = 0,9771$	$1,3 \times 10^{-3}$ $R^2 = 0,9156$	$3 \times 10^{-4}$ $R^2 = 0,9930$	$2,6 \times 10^{-3}$ $R^2 = 0,7714$	$4 \times 10^{-4}$ $R^2 = 0,9861$
4-L	$4,2 \times 10^{-3}$ $R^2 = 0,7772$	$5 \times 10^{-4}$ $R^2 = 0,9611$	$6 \times 10^{-4}$ $R^2 = 0,9690$	$2 \times 10^{-4}$ $R^2 = 0,9766$	$1,6 \times 10^{-3}$ $R^2 = 0,8096$	$2 \times 10^{-4}$ $R^2 = 0,9851$

Figura 5.35: Ajustes dos modelos do núcleo não reagido em contração para extração de níquel nos ensaios com as amostras 2-L e 4-L, 95°C, relação sólido-líquido 10% m/m, concentração de ácido 0,90mol/L e 400rpm de agitação.

Ainda que tenha sido avaliada apenas uma condição para ajustes dos modelos, verifica-se, para os minutos iniciais (0-60 minutos), que o controle do processo é realizado por difusão na camada de cinzas/poros dado as menores constantes cinéticas e os melhores coeficientes de correlação ( $R^2$ ) da ordem de 0,9 contra 0,7 e 0,8 para controle por difusão na camada fluida e reação química. Para os minutos posteriores (60-240 minutos) tanto o controle por difusão na camada de cinzas/poros como por reação química apresentam ajustes semelhantes ( $R^2$ ) e também constantes cinéticas aparentes da mesma ordem. Embora alguns ajustes tenham apresentado coeficientes de correlação baixos (menor que 0,97), as constantes de velocidade aparente são menores em todos os ajustes para a amostra 4-L corroborando com o que já havia sido proposto tendo a amostra 4-L como limitante do processo.

A difusão na camada de cinzas/poros como etapa controladora da reação não era um resultado esperado, uma vez que diversos autores apresentam a reação química como etapa controladora do processo (MACCARTHY et al., 2016; 2015; LIU et al., 2012). No entanto, a distribuição do níquel na amostra de forma disseminada, pode ser a explicação para tal constatação. Para ter acesso ao níquel, é necessário que haja reação do ácido com as partículas formando poros para acesso ao níquel. Essa difusão, portanto, corresponde a uma etapa mais lenta que a reação tanto na amostra majoritariamente silicatada (2-L) quanto na amostra oxidada (4-L). Ainda para a amostra 4-L uma tendência muito pouco pronunciada para o controle químico pode ser explicada pelas condições mais drásticas necessárias para lixiviação do níquel associado aos óxidos de ferro.

Aos ensaios da amostra limitante foram determinadas as constantes cinéticas aparentes e também verificou-se, para as condições de temperatura e concentração de ácido avaliadas, que os melhores ajustes determinaram como etapa limitante a difusão através da camada de poros da partícula. Nessa avaliação não foi necessário dividir o período de lixiviação em duas partes, pois os ajustes já se adequaram a todo o período. Entretanto vale ressaltar que o período de lixiviação desses ensaios é a metade (120 minutos) do avaliado anteriormente (240 minutos). A tabela V.15 mostra as energias de ativação determinadas para Ni, Fe, Mg e Co utilizando a regressão do modelo da camada de cinzas como etapa controladora do processo.

Observa-se pelas energias de ativação que os valores encontram-se desde uma área de transição entre energias de reações químicas ( $>40\text{kJ/mol}$ ) até uma área de transição entre controle por reação química e controle por difusão ( $20\text{-}40\text{kJ/mol}$ ). Para a amostra 4-L, cujos valores de energia de ativação são apresentados na tabela V.15, tanto o controle químico como o controle por difusão na camada de cinzas/poros apresentam resultados semelhantes nos ajustes (Figura 5.35).

Tabela V.15: Constante de velocidade aparente e energia de ativação para o modelo do núcleo não reagido com controle pela difusão através da camada de cinzas/poros para ensaios com amostra 4-L, relação sólido-líquido de 15% m/m e 400rpm de agitação.

Elemento	Concentração inicial de ácido (mol/L)	Constante aparente de velocidade $10^{-3}k$ ( $\text{min}^{-1}$ )		Energia de ativação $E_a$ (kJ/mol)
		65 °C	95 °C	
Ni	0,7	0,08	0,20	31,6
	2,0	0,20	1,30	64,5
Fe	0,7	0,03	0,15	55,5
	2,0	0,10	1,10	82,6
Mg	0,7	0,30	0,70	29,2
	2,0	0,70	2,20	34,3
Co	0,7	0,10	0,50	29,2
	2,0	0,20	1,50	39,5

É possível notar também que a energia de ativação é alterada em função da reação para Ni, Fe e Co, mas não significativamente para Mg. A energia de ativação está relacionada com a reação de dissolução do elemento. Em condições de acidez mais elevada (2mol/L), reações novas podem ocorrer para dissolução de fases que necessitam de condições mais drásticas de acidez e, conseqüentemente, ocorre alteração da energia de ativação.

Ni e Fe apresentam energias de ativação da ordem de reações químicas. De fato, os ajustes para controle cinético por reação química e pela difusão na camada porosa não apresentaram diferenças significativas, como pode ser observado para o níquel (Figura 5.35) mesmo em condições diferentes daquelas utilizadas nos resultados apresentados na tabela V.15. O Mg apresenta energia de ativação menores, indicando que a reação para sua dissolução é mais fácil em relação aos demais. A consequência dessa baixa energia de ativação é sua elevada extração que pode atingir até 70%.

## 6 CONCLUSÕES

O minério laterítico utilizado nesse estudo apresenta características físicas como, distribuição granulométrica concentrada na fração fina tamanhos de partícula com  $d_{50} \approx 75\mu\text{m}$  e mais de 20% da amostra composta por partículas inferiores a  $10\mu\text{m}$ . A densidade da amostra não varia significativamente para a fração mais fina apresentando valores de  $3,0\text{g/cm}^3$ . A área superficial da amostra aumenta com redução do tamanho de partícula, atingindo  $72\text{m}^2/\text{g}$ , no entanto, essa característica não demonstrou melhorias na extração dos elementos no processo de lixiviação. A perda de massa da amostra por umidade e perda ao fogo somam, aproximadamente, 15,2% semelhantes ao obtido pela termogravimetria (16,9%).

O minério é composto quimicamente por 1,63% (Ni), 29,2% (Fe), 16,8% (Si), 3,61% (Mg), 0,103% (Co) e 0,525% (Mn). Tendências foram observadas de concentração de Fe e Ni na fração amostra 4-L ( $-75\mu\text{m}$ ) atingindo 35,6% e 2,07%, respectivamente, enquanto Si, Mg e Co tendem a se concentrar na fração na amostra 2-L ( $-500+150\mu\text{m}$ ) atingindo 19,3%, 3,64% e 0,118%, respectivamente.

Mineralogicamente, a amostra de minério laterítico de níquel brasileiro utilizado nesse estudo é composta majoritariamente por silicatos – quartzo (27,3%), clorita (21,8%) e lizardita (4,8%) – e também por óxidos de ferro – goethita (28,1%), magnetita (4,8%), hematita (7,2) e cromita (6,0%) – concentrando os óxidos de ferro na fração mais fina (goethita com 41,7%) e os silicatos na fração mais grosseira (clorita e lizardita totalizando 28,7%). As cloritas, lizardita e goethita apresentam-se como portadores de níquel no minério.

A lixiviação atmosférica do minério indicou que a agitação não produz melhoras na extração dos metais. Os três fatores avaliados no planejamento estatístico de experimentos de dois níveis e três fatores (Temperatura, Concentração de ácido e Relação sólido-líquido) são significativos para a extração de níquel da amostra 4-L e apenas a concentração do ácido e relação sólido-líquido é estatisticamente significativa para extração na amostra 2-L.

As maiores extrações obtidas pelos ensaios do planejamento estatístico a 95°C, 10% m/m relação sólido-líquido, 0,90 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e agitação de 400 rpm em que a extração dos metais foi 47% (Ni), 34% (Fe), 65% (Mg), 53% (Co) e 67% (Mn) para a amostra 4-L, e 61% (Ni), 32% (Fe), 83% (Mg), 40% (Co) e 58% (Mn) para a amostra 2-L. Nessas condições, a composição final dos licores (360 minutos) foram de 1,1 g/L (Ni), 15 g/L (Fe) e 2,8 g/L (Mg) para a amostra 4-L e 1,0 g/L (Ni), 9 g/L (Fe) e 3,8 g/L (Mg) para a amostra 2-L. As concentrações de Co e Mn para ambas as amostras foram semelhantes e da ordem de 60 mg/L e 330 mg/L, respectivamente.

A fração limitante (4-L) em condições de acidez maiores produz licores com extração e concentração de metais de Ni – 59% e 2,3 g/L; Fe – 54% e 36,8 g/L; Mg – 76% e 4,9 g/L; Co – 58% e 106 mg/L; Mn – 74% e 561 mg/L em 2 horas de lixiviação a 95°C, 15% m/m relação sólido-líquido, 2 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, agitação de 400 rpm. Nessas condições o consumo de ácido é da ordem de 700 kg/t com acidez livre residual de 53 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

A lixiviação da amostra tal e qual a 95°C, 15% m/m relação sólido-líquido, 400 rpm de agitação apresentou melhores resultados com composição do licor de 2,53 g/L (Ni), 30,8 g/L (Fe), 6,54 g/L (Mg), 0,123 g/L (Co), 0,643 g/L (Mn), com consumo de ácido de 672 kg/t e 3 horas de lixiviação (concentração inicial de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ~1 mol/L) ou ainda um licor composto por 2,23 g/L (Ni), 16,5 g/L (Fe), 6,56 g/L (Mg), 0,184 g/L (Co) e 0,813 g/L (Mn), e com consumo de ácido de 364 kg/t e 24 horas de lixiviação (concentração inicial de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 mol/L).

A abordagem cinética para as diversas condições indicou que o controle do processo é feito pela difusão através da camada de cinzas/poros tanto para a amostra 2-L quanto para a amostra 4-L em dois períodos de tempos distintos (0-60 e 60-240 minutos). E ainda, para a amostra 4-L, o processo pode ser controlado por reação química para o período final da lixiviação. As energias de ativação para as reações de extração foram superiores a 40 kJ/mol para Ni e Fe, e inferiores a 40 kJ/mol para Mg e Co.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo como base os resultados obtidos por essa dissertação de mestrado e com o objetivo de caracterizar melhor os resíduos sólidos e continuar avaliando a lixiviação atmosférica para essa amostra de minério são propostos os tópicos abaixo para trabalhos futuros:

- i. Avaliar a lixiviação da amostra 2-L com granulometria reduzida para aumentar a extração dos metais e também a cinética;
- ii. Avaliar a lixiviação da amostra tal e qual com redução de tamanho das partículas para passante em 150 $\mu$ m;
- iii. Estudar a lixiviação atmosférica estagiada, ou seja, em várias etapas, para a amostra tal e qual;
- iv. Estudar a recirculação do licor da lixiviação da amostra 4-L, que apresenta ainda uma acidez residual, para lixiviar a amostra 2-L que necessita de menores condições de acidez e também em temperaturas menores.
- v. Caracterizar química e quantitativamente os resíduos sólidos para fechamento do balanço de massa do sistema e verificar a localização do níquel residual das amostras.
- vi. Avaliar a utilização de tratamentos térmicos que podem aumentar a porosidade das partículas e, conseqüentemente, aumentar a cinética e a extração de níquel.

## 8 REFERÊNCIAS

ADANS, W. *NICKEL TODAY* – A rethink needed on nickel. London: FastMarkets, 2017. Disponível em: <<https://www.fastmarkets.com/base-metals-news/base-metals/nickel-today-rethink-needed-nickel-126793/>>. Acessado em Fev/2017.

AGATZINI-LEONARDU, S.; ZAFIRATOS, I.G. Beneficiation of Greek serpentinitic nickeliferous ore: part II. Sulphuric acid heap and agitation leaching. *Hydrometallurgy*, v. 74(3-4), p. 267-275. 2004.

ALVES, C.A.; BERNARDELLI, A.L.; BEISIEGEL, V.R. A jazida de níquel laterítico do Vermelho, Serra de Carajás, Pará. In: SCHOBENHAUS, C.; COELHO, C.E.S. (Org.). *Principais depósitos minerais brasileiros: Ferro e metais da indústrias do aço*. Brasília: DNPM, 1986. p. 325-345.

ANDERSEN, J.C.O.; ROLLINSON, G.K.; SNOOK, B.; HERRINGTON, R.; FAIRHURST, R.J. Use of QEMSCAN® for the characterization of Ni-rich and Ni-poor goethite laterite ores. *Minerals Engineering*. v. 22(13) p. 1119-1129. 2009.

BERGER, V.I.; SINGER, D.A.; BLISS, J.D.; MORING, B.C. Ni-Co laterite deposits of the world; database and grade and tonnage models: U.S. Geological Survey Open-File Report 2011-1058. 2011.

BIONDI, J.C. Sistema mineralizador laterítico. In: \_\_\_\_\_. *Processos metalogenéticos e os depósitos minerais brasileiros*. São Paulo: Oficina de textos, 2003. p. 377-423.

BOBICKI, E.R.; LIU, Q.; XU, Z. Effect of microwave pre-treatment on ultramafic nickel ore slurry rheology. *Minerals Engineering*, v. 61, p. 97-104. 2014.

BRANDÃO, P.R.G.; CANÇADO, R.Z.L.; SANTOS, L.D.; VASCONCELOS, O.R. Caracterização mineralógica e tecnológica. In: VALADÃO, G.E.S; ARAÚJO, A.C. (Org.). *Introdução ao tratamento de minérios*. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2007. p. 27-60.

BROOK HUNT. Nickel Industry Cost Study (1975-2015). Brook Hunt & Associates Ltd. 2005.

BUTT, C.R.M.; CLUZEL, D. Nickel laterite ore deposits: Weathered serpentinites. *Elements*. v.9, p. 123-128. 2013.

CHANDER, S. Atmospheric pressure leaching of nickeliferous laterites in acidic media. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, v. 35(4), p. 366-371. 1982.

CIMINELLI, V.S.T; CALDEIRA, C.L. Curso: Cinética das reações metalúrgicas. 2013.

COLIN, F.; NAHON, D.; TRESCASES, J.J.; MELFI, A.J. Lateritic weathering or pyroxenites at Niquelandia, Goiás, Brazil; the supergene behavior of nickel. *Economic Geology*, v. 85, p. 1010-1023. 1990.

CORNELL, R.M.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Kinetics and mechanisms of the acid dissolution of goethite ( $\alpha$ -FeOOH). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. v. 38(3), p. 563-567. 1976.

DALVI, A.D.; BACON, W.G.; OSBORNE, R.C. The past and the future of nickel laterites. In: PDCA 2004 INTERNATIONAL CONVENTION TRADE, TRADE SHOW & INVESTORS EXCHANGE. Toronto. *Artigo...* Toronto: Inco Limited, 2004. 27 páginas.

DAS, G.K.; LANGE, J.A.B. Reductive atmospheric acid leaching of West Australian smectitic nickel laterite in the presence of Sulphur dioxide and copper(II). *Hydrometallurgy*. v. 105(3-4), p. 264-269. 2011.

DIAS, M. J. *Caracterização e avaliação da cinética de lixiviação do concentrado de zinco willemítico com presença de esfalerita*. 2010. 197f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2010.

EINHORN, D. Where are the world's top nickel deposits located. Fev/2015. Disponível em [www.born2invest.com/articles/where-are-the-worlds-top-nickel-deposits-located/](http://www.born2invest.com/articles/where-are-the-worlds-top-nickel-deposits-located/)>. Acessado em Dez/2016.

ELIAS, M. Nickel laterite deposits – geological overview, resources and exploitation. In: COOKE, D.R.; PONGRATZ, J (editors). *Giant ore deposits: Characteristics, genesis and exploitation*. Hobart: CODES Special Publication, 2002.

ELIAS, M. Global laterite nickel resources. New Caledonia Conference. Jun 2001.

ESPINOSA, A.C.T.R; NEUMANN, R. Caracterização mineralógica de minério de níquel laterítico oxidado – Relatório técnico elaborado para o ITV/Vale. CETEM, 2015.

FAN, R.; GERSON, A.R. Mineralogical characterization of Indonesian laterites prior to and post atmospheric leaching. *Hydrometallurgy*, v. 134-135, p 102-109. 2013.

FARIAS, J.O.G. Relatório técnico 64: Perfil do níquel. Brasília: J.Mendo Consultoria, 2009. 56 páginas.

FARROKHPAY, S.; FILIPPOV, L. Challenges in processing nickel laterite ores by flotation. *International Journal of Mineral Processing*. v. 151, p. 59-67. 2016a.

FARROKHPAY, S.; FILIPPOV, L. Pre-concentration of valuable minerals in nickel laterite ores via selective aggregation. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 28., 2016, QUEBEC. *Artigo...* Montreal: Canada Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2016b. 9p.

FLEISCHER, M. *Glossary of mineral species*. The mineralogical record: Tucson, AZ, Estados Unidos. 1983.

GLEESON, S.A.; BUTT, C.R.M.; ELIAS, M. Nickel laterites: a review. *SEG Newsletter*. v. 54, p. 9-16. 2003.

GLENCORE. *Nickel Market Developments* – September 2016. Slides. Disponível em: <[http://www.glencore.com/assets/media/doc/speeches\\_and\\_presentations/2016/2016-09-Nickel-market-developments.pdf](http://www.glencore.com/assets/media/doc/speeches_and_presentations/2016/2016-09-Nickel-market-developments.pdf)>. Acessado em Dez/2016.

GHOSH, A.; GHOSH, S. *A textbook of metallurgical kinetics*. Delhi: PHI Learning Private Limited, 2014. p. 334.

GRIFFIN, A.; NOFAL, P.; JOHNSON, G.; EVANS, H. Laterites – Squeeze or ease? ALTA 2002 Nickel/Cobalt. ALTA Metallurgical Services, Melbourne, 18p.

GUPTA, C.K.; MUKHERJEE, T.K. *Hydrometallurgy in extraction processes*. Boca Raton: CRC Press, v.1. 1990.

HAN, K.N. Metallurgical kinetics. In: \_\_\_\_\_. *Fundamentals of aqueous metallurgy*. Littleton: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 2002. p. 107-157.

HEIM, S.L.; CASTRO FILHO, L.W. Jazida de níquel laterítico de Puma-Onça, Município de São Félix do Xingu, Pará. In: SCHOBENHAUS, C.; COELHO, C. E. S. (Org.). *Principais depósitos minerais brasileiros: Ferro e metais da indústrias do aço*. Brasília: DNPM, 1986. p. 347-368.

HORIZONTE MINERALS. Visão geral do projeto Araguaia. Disponível em: < [www.horizonteminerals.com/br/pt/panorama/](http://www.horizonteminerals.com/br/pt/panorama/)> Acessado em Jan/2017

HUNTER, H.M.A.; HERRINGTON, R.J.; OXLEY, E.A. Examining Ni-laterite leach mineralogy and chemistry – a holistic multi-scale approach. *Minerals Engineering*. v. 54, p. 100-109. 2013.

INFOMINE. Nickel prices 1 Jan 2005 to 31 Jan 2017. Disponível em: <[www.infomine.com](http://www.infomine.com)>. Acessado em Fev/ 2017.

INSG – International Nickel Study Group. Disponível em: <<http://www.insg.org/stats.aspx>>. Acessado em Dez/2016.

KAR, B.B.; SWAMY, Y.V.; MURTHY, B.V.R. Design of experiments to study the extraction of nickel from laterite ore by sulphatization using sulphuric acid. *Hydrometallurgy*. v. 56(3), p. 387-394. 2000.

KAYA, S.; TOPKAYA, Y.A. High pressure acid leaching of refractory lateritic nickel ore. *Minerals Engineering*, v. 24(11), p. 1188-1197. 2011.

KUMAR, R.; DAS, S.; RAY, R.K.; BISWAS, A.K. Leaching of pure and cobalt bearing goethites in sulphurous acid: kinetics and mechanisms. *Hydrometallurgy*, v. 32(1), p. 39-59. 1993.

LANDERS, M.; GILKES, R.J. Dehydroxilation and dissolution of nickeliferous goethite in New Caledonian laterite Ni ore. *Applied Clay Science*. v. 35(3-4), p. 162-172. 2007.

LEE, W. Global nickel demand outlook flat for 2016, 2017 amid lack of drivers. Hong Kong: S&P Global Platts, 2016. Disponível em: <<http://www.platts.com/latest-news/metals/hongkong/global-nickel-demand-outlook-flat-for-2016-2017-26487691>>. Acessado em Dez/2016.

LI, G.; RAO, M.; JIANG, T.; HUANG, Q.; PENG, Z. Leaching of limonitic laterite ore by acid thiosulfate solution. *Minerals Engineering*. v. 24(8),p. 859-863. 2011.

LI, J.; LI, X.; HU, Q.; WANG, Z.; ZHOU, Y.; ZHENG, J.; LIU, W.; LI, L. Effect of pre-roasting on leaching of laterite. *Hydrometallurgy*, v. 99(1-2), p. 84-88. 2009.

LIM-NUNEZ, R.; GILKES, R.J.; Acid dissolution of synthetic metal-containing goethite and hematites. Proceedings of International Clay Conference. *Clay Minerals Society*. Denver, 1985, p. 197-204.

LIU, K.; CHEN, Q.; YIN, Z.; HU, H.; DING, Z. Kinetics of leaching of Chinese laterite containing maghemite and magnetite in sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy*, v. 125-126, p. 125-136. 2012

LIU, K.; CHEN, Q.; HU, H.; YIN, Z. Characterization and leaching behaviour of lizardite in Yuanjiang laterite ore. *Applied Clay Science*, v. 47 (3-4), p. 311-316. 2010.

LIU, K.; CHEN, Q.; HU, H. Comparative leaching of minerals by sulphuric acid in a Chinese ferruginous nickel laterite ore. *Hydrometallurgy*, v. 98(3-4), p. 281-286. 2009.

LUO, J.; LI, G.; RAO, M.; PENG, Z.; ZHANG, Y.; JIANG, T. Atmospheric acid leaching characteristics of nickel and iron in limonitic laterite with sulfuric acid in the presence of sodium sulfite. *Minerals Engineering*. v. 78, p. 38-44. 2015.

LUO, W.; FENG, Q.; OU, L.; ZHANG, G.; LU, Y. Fast dissolution of nickel from lizardite-rich saprolitic by sulphuric acid at atmospheric pressure. *Hidrometallurgy*, v. 96, p. 171-175. 2009.

MACCARTHY, J.; NOSRATI, A.; SKINNER, W.; ADDAI-MENSAH, J. Atmospheric acid leaching mechanisms and kinetics and rheological studies of low grade saprolitic nickel laterite ore. *Hidrometallurgy*, v. 160, p. 26-37. 2016.

MACCARTHY, J.; NOSRATI, A.; SKINNER, W.; ADDAI-MENSAH, J. Acid leaching and rheological behaviour of siliceous goethite nickel laterite ore: Influence of particle size and temperature. *Minerals Engineering*, v. 77, p. 52-63. 2015.

MACCARTHY, J.; ADDAI-MENSAH, J.; NOSRATI, A. Acid leaching behavior of siliciousgoethitic Ni laterite ore: effect of solid loading and temperatures. *Minerals Engineering*. v. 69, p. 154-164. 2014.

MANCEAU, A.; SCHLEGEL, M.L.; MUSSO, M.; SOLE, V.A.; GAUTHIER, C.; PETIT, P.E.; TROLARD, F. Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite. *Geochimica et Cosmoquimica Acta*. v. 64(21), p. 3643-3661. 2000.

MARSH, E.; ANDERSON, E. Ni-Co laterites – A deposit model. U.S Geological Survey. Open File Report 2011-1259, 9p. 2011.

MCDONALD, R.G; WHITTINGTON, B.I. Atmospheric acid leaching of nickel lateritis review. Part I. sulphuric acid technologies. *Hydrometallurgy*. v. 91(1-4), p. 35-55. 2008a.

MCDONALD, R.G; WHITTINGTON, B.I. Atmospheric acid leaching of nickel lateritis review. Part II. Chloride and Biotechnologies. *Hydrometallurgy*. v. 91(1-4), p. 56-69. 2008b.

MIRABELA MINERAÇÃO. Disponível em <http://www.mirabelamineracao.com/Pagina.aspx?pagina=a-empresa> Acesso em Jan/2017.

MOHAMMADREZA, F.; MOHAMMAD, N.; ZIAEDDIN, S.S. Nickel extraction from low grade laterite by agitation leaching at atmospheric pressure. *International Journal of Mineral Science and Technology*, v. 24(4), p.543-548. 2014.

MORAIS, C.A.; ALBUQUERQUE, R O.; LADEIRA, A.C.Q. Processos físicos e químicos utilizados na indústria mineral. *Química Nova na Escola*, n 8, p 9-17. 2014.

MOSKALYK, R.R.; ALFANTAZI, A.M. Nickel laterite processing and eletrowinning practice. *Minerals Engineering*, v. 15(8), p. 593-605. 2002.

MUDD, G.M.; JOWITT, S.M. A detailed assessment of global nickel resource trends and endowments. *Economic Geology*, v. 109(7), p. 1813-1841. 2014.

MUUD, G.M. Global trends and envirommental issues in nickel mining: sulfids versus laterites. *Ore Geology Reviews*. v. 38(1-2), p. 9-26. 2010.

NEUMANN, R.; SCHNEIDER, C.L.; NETO, A.A.; Parte II: Caracterização tecnológica de minérios. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. (Editores). *Tratamento de minérios*. Rio de Janeiro: CETEM, 2010, p. 85-139.

NORGATE, T.; JAHANSHAH, S. Low grade ores – smelt, leach or concentrate? *Minerals Engineering*, v. 23(2), p. 65-73. 2010.

O'CONNOR, F.; CHEUNG, W.H.; VALIX, M. Reduction roasting of limonite ores: effect of dihydroxylation. *International Journal of Mineral Processing*, v. 80(2-4), p. 88-99. 2006.

OXLEY, A.; SIRVANCI, N. PURKISS, S. Çaldag nickel laterite atmospheric heap leach Project. *Metallurgija Journal of Metallurgy*, v. 13(1), p. 5-11. 2007.

PANDA, L.; RAO, D.S.; MISHRA, B.K.; DAS, B.. Characterization and dissolution of low-grade ferruginous nickel lateritic ore by sulfuric acid. *Minerals and Metallurgical Processing*. v. 31(1), p. 57-65. 2014.

PERRIER, N.; GILKES, R.J.; COLIN, F. Heating iron rich soils increases the dissolution rate of metal. *Clay and Clay Minerals*, v. 54, p. 165-174. 2006.

PICKLES, C.A. Microwave heating behaviour of nickeliferous limonitic laterite ores. *Minerals Engineering*. v. 17(6), p. 775-784, 2004.

PICKLES, C.A. Drying kinetics of nickeliferous limonitic laterite ores. *Minerals Engineering*, v. 16(12), p. 1327-1338. 2003.

PINIZZOTTO, S. Update on nickel. In: AMM/SMR 29<sup>th</sup> Annual Stainless and its Alloys Conference. Chicago, 2015. Disponível em: <<http://www.amm.com/events/download.ashx/document/speaker/8150/a0ID000000X0kKHMAZ/Presentation>>. Acesso em Dez/2016.

PURON, A. R. Evidencias a favor de que la goethite es la principal portadora de níquel en los horizontes lateríticos de las cortezas ferroniquelíferas. *Minería y Geología*. v. 18(3-4), p. 21-31. 2001.

QUAST, K.; CONNOR, J.N.; SKINNER, W.; ROBINSON, D.J.; ADDAI-MENSAH, J. Preconcentration strategies in the processing of nickel laterite ore Part 1: Literature review. *Minerals Engineering*. v. 79, p. 261-268. 2015a.

QUAST, K.; OTSUKI, A.; FORNASIERO, D.; ROBINSON, D.J.; ADDAI-MENSAH, J. Preconcentration strategies in the processing nickel laterite ores part 3: Flotation testing. *Minerals Engineering*. v. 79, p. 279-286, 2015b.

REID, J.; BARNETT, S. Nickel laterite hydrometallurgical processing update. ALTA 2002 Nickel/Cobalt. ALTA Metallurgical Service, Melbourne, 18p. 2002.

RICE, N.M. A hydrochloric acid process for nickeliferous laterites. *Minerals Engineering*, v. 88, p. 28-52. 2016.

RICHARDSON, J.M.; STEVENS, L.G.; KUHN, M.C. The recovery of metals values from nickel-bearing laterites ores by reductive roast/ammonia leach technology. In: KUHN, M.C. (Editor). *Process and fundamental considerations of selected hydrometallurgical systems*. Nova York, SME-AIME, 1981.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. *Planejamento de experimentos e otimização de processos*. 3ª ed. Campinas: Carita, 2014. 358 p.

RUAN, H.D.; GILKES, R.J. Dehydroxylation of aluminous goethite: unit cell dimensions, crystal size and surface area. *Clay and Clay Minerals*, v. 43(2), p. 196-211. 1995.

SANTOS, A.L.A; BRANDÃO, P.R.M.; ROCHA, S.D.F. Influência do caráter magnético no estado de agregação/dispersão de polpas de minério laterítico de níquel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 21., 2016, Fortaleza. *Artigo...* Fortaleza, UFC, 2016. 9p.

SCHWERTMANN, U.; FIREDL, J.; STANJEK, H.; SCHULZE, D. The effect of Al on Fe oxides; XIX, Formation of Al-substituted hematite from ferrihydrite at 25°C and pH 4 to 7. *Clay and Clay Minerals*, v. 48(2), p. 159-172. 2000.

SCHWERTMANN, U.; SCHULZE, D.G.; MURAD, E. Identification of ferrihydrate in solids by dissolution kinetics, differential X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, v. 46(4), p. 869-875. 1982.

SEN, R.; TAKAHASHI, K.; FORTIN, R.; SPOTTISWOOD, D.J.; YAKAR, B. Bulk and surface characterization of laterite by various physico-chemical methods. *International Journal of Mineral Processing*, v. 19(1-4), p. 43-67. 1987.

SENANAYAKE, G.; CHILDS, J.; AKERSTROM, B.D.; PUGAEV, D. Reductive acid leaching of laterite and metal oxides – A review with new data for Fe(Ni, Co)OOH and limonitic ore. *Hydrometallurgy*. v. 110(1-4), p. 13-32. 2011.

SENANAYAKE, G.; DAS, G.K. A comparative study of leaching kinetics of limonitic laterite and synthetic iron oxides in sulfuric acid containing sulphur dioxide. *Hydrometallurgy*. v. 72(1-2), p. 59-72. 2004.

SILVA, C.S. Níquel. In: LIMA, T.H.; NEVES, C.A.R. (Coord.) *Sumário mineral 2015*. Brasília: DNPM, 2016. 2 páginas

SILVA, C.S. Níquel. In: LIMA, T.H.; NEVES, C.A.R. (Coord.) *Sumário mineral 2014*. Brasília: DNPM, 2014. 2 páginas.

SILVA, C.S. Níquel. In: LIMA, T.H.; NEVES, C.A.R. (Coord.) *Sumário mineral 2013*. Brasília: DNPM, 2013. 2 páginas.

SILVA, C.S. Níquel. In: LIMA, T.H.; NEVES, C.A.R. (Coord.) *Sumário mineral 2012*. Brasília: DNPM, 2012. 2 páginas.

SILVA, C.S. Níquel. In: LIMA, T.H.; NEVES, C.A.R. (Coord.) *Sumário mineral 2011*. Brasília: DNPM, 2011. 2 páginas.

SILVA, C.S. Níquel. In: LIMA, T.H.; NEVES, C.A.R. (Coord.) *Sumário mineral 2010*. Brasília: DNPM, 2010. 2 páginas.

SILVA, M.L.M.C.; RAMOS, A.Y.; TOLENTINO, H.C.N.; ENZWEILER, J.; NETTO, S.M.; ALVES, M.C.M. Incorporation of Ni into natural goethite: na investigation by X-ray adsorption spectroscopy. *American Mineralogist*, v. 88(5-6), p. 876-882. 2003.

SILVA, M.L.M.C.; PARTITI, C.S.M.; ENZWEILER, J.; PETIT, S.; NETTO, S.M.; OLIVEIRA, S.M.B. Characterization of Ni-containing goethites by Mössbauer spectroscopy and other techniques. *Hyperfine Interactions*, v. 141(3), p. 559-576. 2002.

SILVA, M.L.M.C.; OLIVEIRA, S.M.B. As fases portadoras de níquel no minério laterítico de níquel do Vermelho, Serra dos Carajás (PA). *Revista Brasileira de Geociências*. v. 25(1), p. 69-78. 1995.

SINGH, B.; SHERMAN, D.M.; GILKES, R.J.; WELLS M.A.; MOSSELMANS, J.F.W. Incorporation of Cr, Mn and Ni into goethite( $\alpha$ -FeOOH): mechanism from extended X-ray adsorption spectrometry. *Clay Minerals*, v. 37, p. 639-649. 2002.

SUCDEN FINANCIAL. Quaterly Metals Report July 2016 – Analysis & Forecasts for Base & Precious Metals, Iron Ore & Steel. London: Sucden Financial Limited, 2016. Disponível em: <[https://www-stat-prd.fastmarkets.com/wp-content/uploads/2016/07/26084830/FastMarkets\\_-\\_Sucden\\_Financial\\_Quarterly\\_Metals\\_report\\_July\\_2016.pdf](https://www-stat-prd.fastmarkets.com/wp-content/uploads/2016/07/26084830/FastMarkets_-_Sucden_Financial_Quarterly_Metals_report_July_2016.pdf)>. Acessado em Dez/2016.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. 3rd ed. New York, NY: Wiley, 1996. 1022 p.

SWAMY, Y.V.; KAR, B.B.; MOHANTY, J.K. Physico-chemical characterization and sulphatization roasting of low-grade nickeliferous laterites. *Hydrometallurgy*. v. 69(1-3), p. 69-98. 2003.

THORME, R.L., ROBERTS, S.; HERRINGTON, R. Climate change and the formation of nickel laterite deposits. *Geology*. v. 40(4), p. 331-334. 2012

THUBAKGALE, C.K.; MBAYA, R.K.K.; KABONGO, K. A study of atmospheric acid leaching of a South African nickel laterite. *Minerals Engineering*. v. 54, p. 79-81. 2013.

TREYBAL, R.E. Leaching. In: \_\_\_\_\_. *Mass-Transfer operations*. 3<sup>a</sup> ed. Singapura: McGraw-Hill Book, 1981. Cap. 13, p. 717-765.

VELASCO, M. Votorantim anuncia suspensão de atividades em Niquelandia, GO. 19/01/2016. Disponível em <<http://g1.globo.com/goias/noticia/2016/01/votorantim-anuncia-suspensao-de-atividades-em-niquelandia-go.html>> Acessado em Dez/2016.

VALIX, M.; CHEUNG, W.H. Study of phase transformation of laterite ores at high temperature. *Minerals Engineering*, v. 15(8), p. 607-612. 2002.

WATLING, H.R.; ELLIOT, A.D.; FLETCHER, H.M.; ROBINSON, D.J.; SULLY, D.M. Ore mineralogy of nickel laterites: controls on processing characteristics under simulated heap-leach conditions. *Australian Journal of Earth Sciences*, v. 58, p. 725-744. 2011.

WANG, X.; MCDONALD, R.G.; HART, R.D.; LI, J.; VAN RIESSEN, A. Acid resistance of goethite in nickel laterite ore from Western Australia. Part I. The relationship between goethite morphologies and acid leaching performance. *Hydrometallurgy*, v. 140, p. 48-58. 2013.

WANG, B.; GUO, Q.; WEI, G.; ZHANG, P.; QU, J.; QI, T. Characterization and atmospheric hydrochloric acid leaching of limonitic laterite from Indonesia. *Hydrometallurgy*, v. 129-130, p. 7-13. 2012.

WESTON, D. Hydrometallurgical treatment of nickel, cobalt and copper containing materials. US Patente 3 793 430. 1974.

WHITTINGTON, B.J.; JOHNSON, J.S. Pressure acid leaching of arid-region nickel laterite ore. Part III: Effect of process water on nickel losses in the residue. *Hydrometallurgy*, v. 78(3-4), p. 256-263. 2005.

WHITTINGTON, B.J.; MCDONALD, R.G.; JOHNSON, J.A.; MUIR, D.M. Pressure acid leaching of arid-region nickel laterite ore. Part I: Effect of water quality. *Hydrometallurgy*, v. 70(1-3), p. 31-46. 2003.

WORLD'S Richest Countries. Nickel Exporters and Importers. Disponível em: <<http://www.worldsrichestcountries.com/top-nickel-exporters.html>> Acessado em Jan/2015.

XAVIER, F.M.R.S. *Desenvolvimento de modelo técnico-econômico para a seleção de rotas de processos aplicáveis a minérios lateríticos de níquel*. 2008. 149f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral) Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2008.

ZHAI, X.; WU, Q.; FU, Y.; MA, L.; FAN, C.; LI, N. Leaching of nickel laterite ore assisted by microwave technique. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. v. 20(1), p. 77-81. 2010.

## 9 APÊNDICES

### APÊNDICE I – Fundamentação da cinética química de reações heterogêneas

A reação entre uma fase sólida e uma fase fluida é muito comum em minero-metalurgia, mais especificamente no ramo da hidrometalurgia. Exemplos de processos que envolvem uma fase fluida e outra sólida ou imiscível são: lixiviação de metais/minérios, onde os elementos do sólido são transferidos para a fase líquida, extração por solventes, onde há transferência de metais de uma fase líquida para outra líquida imiscível, precipitação ou cementação, onde os metais da solução são precipitados na superfície do metal (HAN, 2002).

As reações heterogêneas entre partículas sólidas e um fluido podem ser generalizadas conforme a equação 9.1 em que os produtos gerados podem ser somente fluidos, sólidos ou fluidos e sólidos.



Em reações heterogêneas as partículas podem permanecer do mesmo tamanho durante a reação quando apresentam grande quantidade de impurezas, as quais permanecem como camada de cinzas não laminar. Quando há diminuição forma-se uma camada de cinzas laminar ou o produto sólido da reação é não-consistente ou ainda o produto é utilizado para outras reações (LEVENSPIEL, 2000).

O estudo cinético dos processos hidrometalúrgicos é de grande importância e desempenham um papel crítico no sucesso da operação avaliada. Um processo termodinamicamente favorável pode não ser desenvolvido e aplicado industrialmente se o tempo necessário para que ocorra a reação é excessivo (HAN, 2002). Nesse sentido, faz-se necessário modelar o processo matematicamente. De acordo com LEVENSPIEL (2000) o bom modelo matemático é aquele que descreve bem o processo real sem que haja necessidade de proposições matemáticas complexas.

### **Modelos cinéticos para sistemas hidrometalúrgicos heterogêneos**

As reações químicas ocorrem em algumas etapas elementares que são comuns aos diversos tipos de reações heterogêneas (CIMINELLI e CALDEIRA, 2013; LEVENSPIEL, 2000). As etapas elementares descritas abaixo ocorrem de maneira sucessiva durante as reações químicas.

- i. Difusão do reagente A através da camada limite até atingir a interface do sólido;
- ii. Adsorção e difusão de A na superfície do sólido;
- iii. Reação química entre A e B;
- iv. Dessorção e difusão dos produtos até a superfície externa do sólido;
- v. Difusão do produto na camada limite do fluido.

Todas essas etapas podem oferecer resistência ao processo de reação e implicar diretamente na velocidade do processo. No entanto, simplificações podem ser feitas. Quando a reação é irreversível as etapas iv e v não são significantes para o processo (CIMINELLI e CALDEIRA, 2013). Dependendo de qual etapa do processo é mais lenta, essa etapa é vista como limitante para toda a reação, portanto a identificação dessa etapa é de extrema importância (HAN, 2002).

O estudo cinético de reações heterogêneas busca identificar quais das etapas do processo são controladoras da reação de modo a simplificar, matematicamente, o estudo da velocidade da reação (CIMINELLI e CALDEIRA, 2013). O modelo do núcleo não reagido para partículas esféricas (Figura 9.1) representa uma grande variedade de processos metalúrgicos. Nele, a reação inicia-se na superfície dos sólidos e caminha em direção ao centro da partícula esférica sem que seja observada redução significativa do tamanho das partículas ao longo do desenvolvimento da reação.

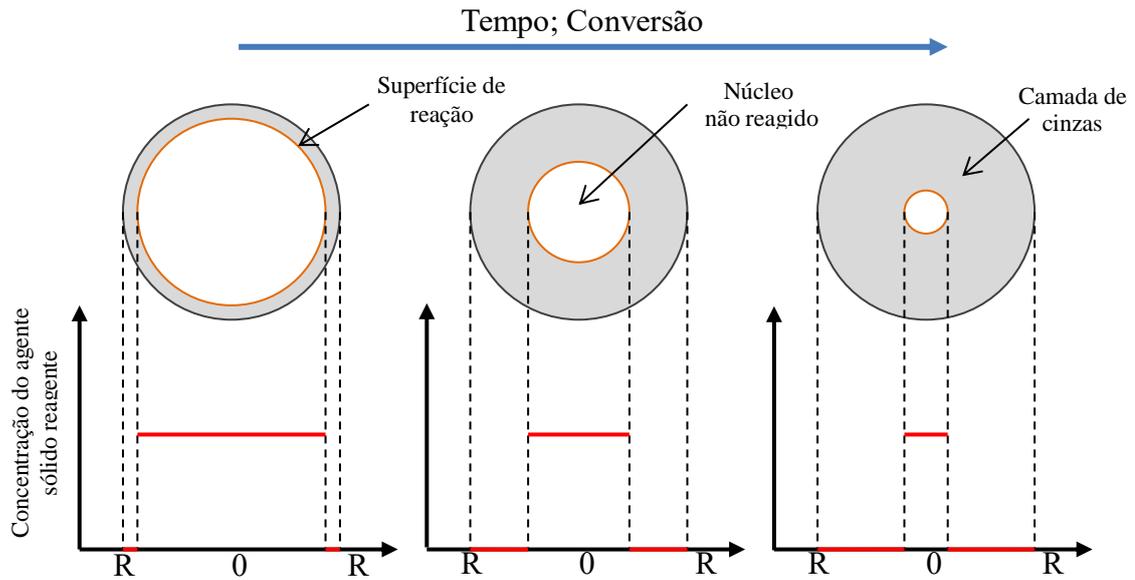


Figura 9.1: Evolução da reação para o modelo cinético do núcleo não reagido (LEVENSPIEL, 2000).

A difusão através do filme fluido que envolve a partícula (camada fluida), as reações químicas na interface sólido-produtos e a difusão de produtos através da camada de cinzas são as três principais resistências identificáveis para um sistema de reação heterogênea (HAN, 2002). Os modelos descritos a seguir são baseados nessas resistências.

A velocidade de reação para sistemas heterogêneos é definida, em geral, em função da área da interface como descrito pela equação 9.2 para o reagente A.

$$-r_A = -\left(\frac{1}{S}\right) \frac{dn_A}{dt} = \frac{\text{quantidade consumida de A}}{\text{Área} \cdot \text{tempo}} \quad (9.2)$$

$-r_A$  é a velocidade da reação baseada no consumo do reagente A, por isso o sinal negativo, S a área da interface de reação e  $dn_A/dt$  a variação do número de moles de A consumidos com o tempo de reação.

Os três modelos descritos na literatura compreendem formas diferentes de se interpretar o lado direito da equação 9.2 descrevendo-o a partir da transferência de massa, lei de

Fick para contradifusão equimolecular ou ainda pela reação química (CIMINELLI e CALDEIRA, 2013). A descrição feita a seguir esta embasada em CIMINELLI e CALDEIRA (2013), HAM (2002) e LEVENSPIEL (2000).

### Controle de reação por difusão através da camada fluida

Em uma reação cuja etapa controladora é a difusão através da camada fluida, a concentração do reagente A é aproximadamente uniforme até  $r = R + \delta$  e praticamente zero a partir de  $r = R$  por ser rapidamente consumido (Figura 9.2).  $\delta$  representa a espessura da camada difusa.

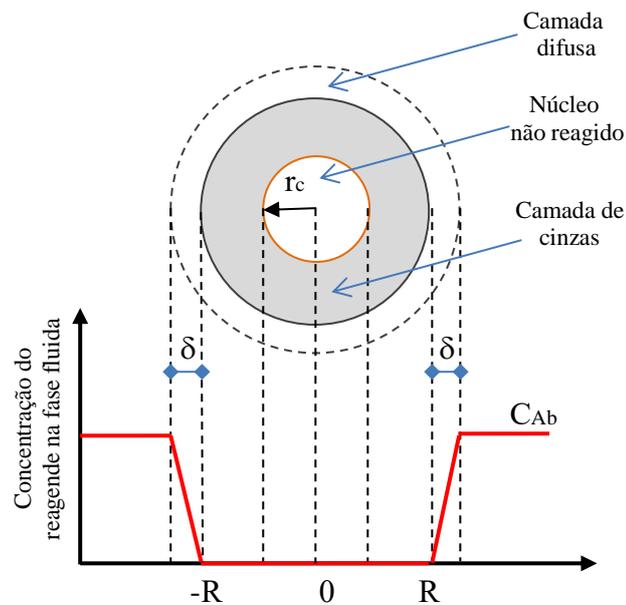


Figura 9.2: Modelo do núcleo não reagido para controle de reação por difusão através da camada fluida (Adaptado de HAN, 2002).

O lado direito da equação 9.2 pode ser descrito através da transferência de massa do reagente A para a superfície de B. Assim,

$$-\left(\frac{1}{S}\right) \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \left(\frac{1}{S}\right) \frac{dn_B}{dt} = k_A([A_b] - [A_R]) \quad (9.3)$$

da qual  $[A_R]$  tende para zero e  $S = 4\pi R^2$  área da partícula esférica. Sendo  $r_c$  o raio do sólido não reagido tem-se

$$dn_B = 4\pi\bar{\rho}_B r_c^2 dr_c \quad (9.4)$$

A substituição da equação 9.4 em 9.3 com posterior integração com respeito a  $r$  e  $t$  de  $R$  a  $r_c$  e de  $0$  a  $t$ , respectivamente com posterior multiplicação por  $R/R$  e definição da conversão do sólido,  $X_B$ , como

$$X_B = \frac{n_{B,t=0} - n_{B,t}}{n_{B,t=0}} \quad (9.5)$$

gera a relação entre tempo de reação ( $t$ ) e a fração do reagente sólido convertido ( $X_B$ ) apresentada na equação 9.6.

$$\frac{t}{\tau_{cf}} = X_b = k_{cf}t \quad \tau_{cf} = \frac{\bar{\rho}_B d_0}{6bk_A[A]_b} \quad (9.6)$$

$\tau_{cf}$  é o tempo necessário para reação completa da partícula,  $\bar{\rho}_B$  a densidade molar (mol/vol),  $d_0$  o diâmetro inicial do sólido,  $k_A$  o coeficiente de transferência de massa do reagente A,  $b$  o número de moles de B (sólido) que reage com 1 mol de A,  $[A]_b$  a concentração do reagente na solução,  $k_{cf}$  é a constante de velocidade aparente para a difusão na camada de fluido como etapa controladora

### **Controle de reação por difusão através da camada de cinzas/poros**

Em reações cuja etapa controladora é a difusão através da camada de produtos, a concentração do reagente A é uniforme até a superfície da partícula ( $r = R$ ) e tende para zero ao aproximar-se da superfície de reação ( $r = r_c$ ) como apresentado na figura 9.3.

O lado direito da equação 9.2 pode ser descrito através da lei de Fick para contradifusão equimolecular. Assim,

$$-\left(\frac{1}{S}\right) \frac{dn_A}{dt} = D_{Ae} \frac{d[A]}{dr} \quad (9.7)$$

em que  $S = 4\pi r_c^2$  é a área da superfície delimitada pelo raio do núcleo não reagido,  $D_{Ae}$  é o coeficiente de difusão efetivo do reagente A nos poros da camada de cinzas – depende da porosidade e a tortuosidades dos poros da camada de cinzas.  $dn_A/dt$  é constante para o estado estacionário.

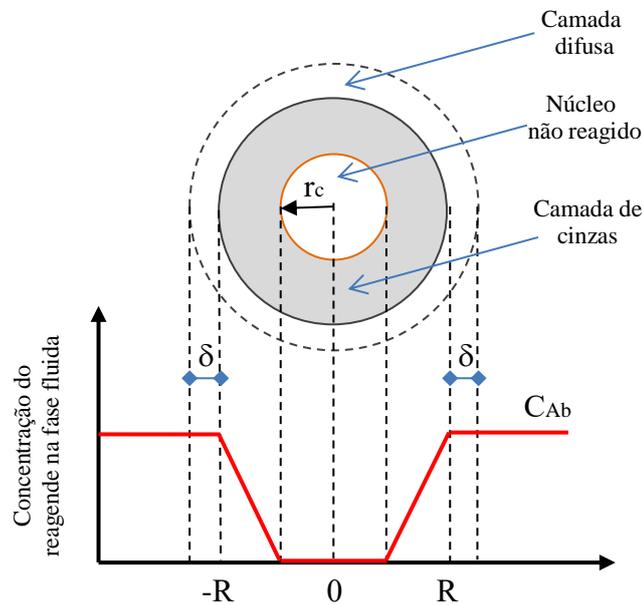


Figura 9.3: Modelo do núcleo não reagido para controle de reação por difusão através da camada de cinzas (Adaptado de HAN, 2002).

Desenvolvendo a equação 9.7, integrando em  $r$  e  $[A]$  para o intervalo de  $R$  a  $r_c$  e  $[A]_b$  a zero respectivamente, substituindo a equação 9.8

$$dn_A = \left(\frac{1}{b}\right) dn_B = \frac{1}{b} 4\pi \bar{\rho}_B r_c dr_c \quad (9.8)$$

e, integrando novamente em relação a  $r$  e  $t$  para o intervalo de  $R$  a  $r_c$  e de  $0$  a  $t$ , respectivamente obtém-se a equação 9.8 que pode ser expressa em termos da conversão pela equação 9.9

$$1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = \frac{t}{\tau_{cc}} \quad (9.9)$$

$$1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) = \frac{t}{\tau_{cc}} = k_{cc}t \quad \frac{1}{\tau_{cc}} = \frac{24bD_{Ae}[A]_b}{\bar{\rho}_B d_0^2} \quad (9.10)$$

onde  $d_0$  é o diâmetro da partícula e  $k_{cc}$  é a constante de velocidade aparente para a difusão na amada de cinzas/poros como etapa controladora do processo.

### Controle por reações químicas

Quando o processo é controlado pela etapa de reação química, a concentração do reagente A na superfície do núcleo não reagido é semelhante àquela no seio da solução, pois as etapas de difusão não interferem no processo (Figura 9.4).

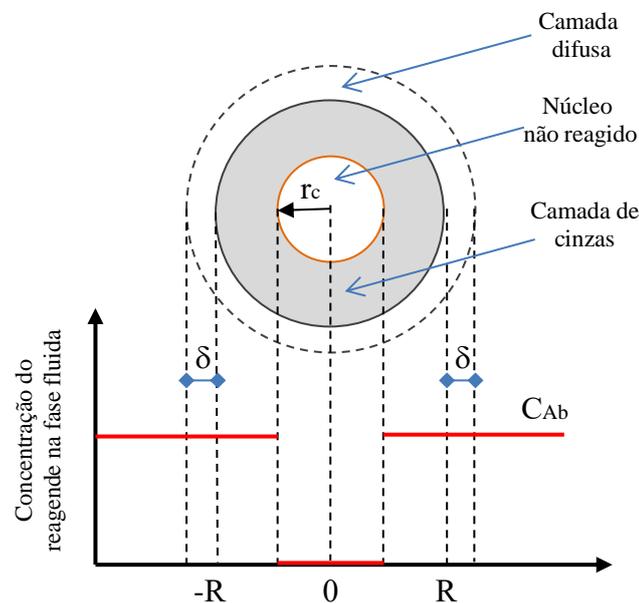


Figura 9.4: Modelo do núcleo não reagido para controle de reação através da reação química propriamente dita (Adaptado de HAN, 2002).

Para esse modelo, o lado direito da equação 9.2 é obtido a partir da definição de velocidade de reação

$$-\left(\frac{1}{S}\right) \frac{dn_A}{dt} = k[A]_i^a \quad (9.11)$$

em que  $S = 4\pi r_c^2$ ,  $dn_A$  pode ser escrito conforme a equação 9.8 e  $[A]_i = [A]_b$  é a concentração do reagente A na interface cujo valor é o mesmo da solução e a representa a ordem da reação com respeito ao reagente A. Substituindo essas considerações na equação 9.10, integrando em r e t para o intervalo de R e  $r_c$  e 0 a t, respectivamente obtém-se as equações 9.12 e 9.13.

$$1 - \left(\frac{r_c}{R}\right) = \frac{t}{\tau_{rq}} \quad (9.12)$$

$$1 - (1 - X_B)^{1/3} = \frac{t}{\tau_{rq}} = k_{rq} t \quad \frac{1}{\tau_{rq}} = \frac{\bar{\rho}_B d_0}{2bk[A]_b^a} \quad (9.13)$$

Em que  $k_{rq}$  é a constante de velocidade aparente para a reação química como etapa controladora do processo.

## 10 Referências

CIMINELLI, V.S.T; CALDEIRA, C.L. Curso: Cinética das reações metalúrgicas. 2013.

HAN, K.N. Metallurgical kinetics. In: \_\_\_\_\_. *Fundamentals of aqueous metallurgy*. Littleton: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 2002. p. 107-157.

LEVENSPIEL, O. Reações fluido-partícula: cinética. In: CALADO, V.M.A.; TAVARES, F.W. (Trad.). *Engenharia das reações químicas*. 3ªed. Sao Paulo: Blücher, 2000. p. 479-495.

## APÊNDICE II – Análise de amostras compostas via EDS

As análises apresentadas na tabela IX.1, para as amostras destinadas a caracterização, indicaram a presença constante de magnésio, silício, alumínio, ferro e níquel, tanto nas seções polidas quanto na preparação em fitas de carbono. Outros elementos como enxofre, cloro, cálcio, cromo e manganês foram identificados em sua maioria nas seções polidas.

Tabela IX.1: Composição elementar para as amostras compostas do lote 1 preparadas em fita de carbono (A) e em seção polida (SP) e analisadas via EDS.

Elementos (%)	Amostra 1-C -6350+106 $\mu$ m			Amostra 2-C -106+38 $\mu$ m		Amostra 3-C -38+10 $\mu$ m		Amostra 4-C -10 $\mu$ m	
	SP	A1	A2	SP	A1	SP	A1	SP	A1
	Fe	7,65	13,31	10,70	13,06	19,39	10,06	18,66	16,33
Ni	1,27	1,87	1,59	1,50	2,37	1,78	2,85	2,28	1,78
Mg	4,80	7,74	5,16	6,26	7,53	7,38	7,73	7,37	5,81
Al	3,04	4,01	9,93	4,34	5,44	5,69	5,13	6,32	15,89
Si	25,84	18,39	16,55	20,28	16,66	12,56	15,89	12,04	9,11
S	1,84	-	-	2,15	-	3,80	-	2,73	-
Cl	2,44	-	-	2,43	-	5,59	-	3,78	-
Ca	1,20	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	1,38	-	-	2,71	-	-	-	1,04	-
Mn	1,20	-	-	0,98	-	-	-	-	-

Os resultados indicam uma tendência de aumento dos teores de Ni e Fe com a redução da granulometria (1-C  $\rightarrow$  4-C). O níquel apresenta um aumento no teor médio calculado sendo a amostra 1-C contendo 1,6% (Ni) enquanto as amostras 2-C, 3-C e 4-C somadas e avaliadas em consideração a massa de cada faixa apresentam um teor médio da ordem de 2,1% (Ni). O ferro apresenta também uma tendência semelhante àquela observada para o níquel, passando de 10,5% para 14,3%.

O silício, por sua vez apresenta tendência oposta, passando de 20,2% para 13,5% e, portanto, acumulando-se na fração mais grosseira. Magnésio e alumínio apresentam pequeno aumento ao longo das composições. Como a análise é feita por região, pode ter ocorrido que na amostra 4-C, na região analisada (A1), que a quantidade de partículas

contendo alumínio fosse maior, uma vez que na seção polida os teores de alumínio se assemelham ao das demais amostras.

Tendo como base a média dos teores apresentados na análise anterior, determinou-se a composição da amostra cabeça calculando-a, cujos resultados são apresentados na tabela IX.2.

Tabela IX.2: Composição elementar calculada da amostra cabeça. Determinação feita a partir dos dados das análises EDS das amostras do lote 1 (Caracterização).

Elemento	Teor calculado (%)
Fe	12,60
Ni	1,87
Mg	6,50
Si	16,58
Al	6,81
S	2,47
Cl	3,38
Ca	0,55
Cr	1,17
Mn	0,65

Ferro, níquel, magnésio, silício e alumínio são elementos comumente reportados pela literatura como constituintes das lateritas ferroniquelíferas. Esses elementos estão presentes na composição da rocha-mãe (dunitos e peridotitos). No entanto, quando a rocha-mãe sofre transformações, no tempo geológico, elementos minoritários podem ser concentrados por enriquecimento secundário (Ni, Mn, Co, Zn e Y) ou também por concentração residual (Fe, Cr, Al, Ti, Zr e Cu). Outros elementos como Mg, Ca e Si são facilmente lixiviados podendo concentrar-se em zonas mais profundas do depósito. Como a transição dos horizontes é gradativa, esses elementos ainda podem ser encontrados na zona subsuperficial. Como a água é ainda o principal elemento transformador do depósito, essa pode transportar elementos como ácidos resultantes de decomposição da matéria orgânica que também contribui para a composição final do depósito (BUTT e CLUZEL, 2013; DALVI, BACON e OSBORNE, 2004; BIONDI, 2003; BRAND, BUTT e ELIAS, 1998).

A composição elementar calculada da amostra cabeça indica uma quantidade de Si superior à de Fe e teor de Ni de, aproximadamente, 1,87%. Esses resultados devem ser observados com cautela, pois as partículas analisadas apresentavam granulometrias diferentes. Portanto, o efeito do tamanho de partículas pode ter sido sobreposto aos teores reais, pois ao amostrar partículas maiores se torna mais difícil de manter a representatividade.

O lote 2, composto pelas faixas granulométricas utilizadas na lixiviação, foi preparado de modo a minimizar o efeito do tamanho nas faixas granulométricas utilizadas para a lixiviação atmosférica. A Tabela IX.3 mostram os resultados para as amostras do lote 2 juntamente com a amostra cabeça e seu valor recalculado.

Os resultados das análises para essa composição de amostras evidenciaram as mesmas tendências anteriores. Observou-se uma tendência de aumento no teor de ferro e níquel em função da diminuição do tamanho, enquanto o teor de silício tende a diminuir e os teores de magnésio, alumínio praticamente não se alteram. Nesse lote foram ainda identificados cálcio, cromo e manganês em algumas amostras.

Tabela IX.3: Composição elementar para as amostras compostas do lote 2 (utilizadas no estudo de lixiviação) preparadas em fita de carbono e analisadas via EDS.

Elementos	Teores (%)					
	Amostra 1-L -6350+500 $\mu$ m	Amostra 2-L -500+150 $\mu$ m	Amostra 3-L -150+75 $\mu$ m	Amostra 4-L -75 $\mu$ m	Amostra cabeça	Amostra cabeça recalculada
Fe	12,6	12,46	14,83	20,98	19,85	17,06
Ni	2,03	2,35	2,29	2,86	2,47	2,52
Mg	8,33	7,79	7,31	7,64	7,57	7,81
Al	3,27	5,9	5,59	5,52	4,87	4,99
Si	23,43	15,5	15,31	15,71	16,24	17,67
Ca	1,12	-	-	-	-	0,29
Cr	-	1,76	1,93	1,26	1,06	1,06
Mn	1,26	-	1,54	-	-	0,47

A caracterização da amostra cabeça permitiu verificar um fechamento em termos dos elementos identificados através dos teores recalculados para a amostra cabeça. De

acordo com os resultados apresentados na Tabela IX.3, o fechamento foi bastante satisfatório uma vez que a diferença obtida pela análise da amostra cabeça diretamente e os valores calculados diferiram muito pouco.

Embora os resultados tenham sido próximos, não é possível adotar essas análises de teor para os cálculos da lixiviação das amostras, pois a análise EDS, apesar de fornecer resultados em termos de porcentagem dos elementos é uma análise qualitativa, ou no máximo semi-quantitativa, que indica as tendências de concentração, mas não o valor exato.

### **Referências**

BIONDI, J.C. Sistema mineralizador laterítico. In: \_\_\_\_\_. *Processos metalogenéticos e os depósitos minerais brasileiros*. São Paulo: Oficina de textos, 2003. p. 377-423.

BRAND, N.W.; BUTT, C.R.M.; ELIAS, M. Nickel laterites: classification and features. *Journal of Australian Geology and Geophysics*, v. 17(4), p. 81-88. 1998.

BUTT, C.R.M.; CLUZEL, D. Nickel laterite ore deposits: Wheathered serpentinites. *Elements*. V.9, p. 123-128. 2013.

DALVI, A.D.; BACON, W.G.; OSBORNE, R.C. The past and the future of nickel laterites. In: PDCA 2004 INTERNATIONAL CONVENTION TRADE, TRADE SHOW & INVESTORS EXCHANGE. Toronto. *Artigo...* Toronto: Inco Limited, 2004. 27 páginas.