



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS INTERMEDIÁRIOS DO PROCESSAMENTO HIDRO-PIROMETALÚRGICO DE MINERIO DE NÍQUEL LATERÍTICO

Larissa Chiesa Mendonça de Souza

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Pedro Paulo Medeiros Ribeiro

Rio de Janeiro

MARÇO de 2020

CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS INTERMEDIÁRIOS DO PROCESSAMENTO
HIDRO-PIROMETALÚRGICO DE MINERIO DE NÍQUEL LATERÍTICO

Larissa Chiesa Mendonça de Souza

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE
ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO DE MATERIAIS.

Examinado por:

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ

Pedro Paulo Medeiros Ribeiro, M. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ

Alexandre Silva Guirmarães, D.Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ

Prof^a. Rafaella Martins Ribeiro, D. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO de 2020

De Souza, Larissa Chiesa Mendonça

Caracterização dos produtos intermediários do
processamento hidro-pirometalúrgico de minério de níquel
laterítico/ Larissa Chiesa Mendonça de Souza. – Rio de
Janeiro:

UFRJ/ Escola Politécnica, 2020.

XV, 50 p.: il; 29,7 cm.

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra.

Orientador: Pedro Paulo Medeiros Ribeiro.

Projeto de graduação – UFRJ/Escola Politécnica/ Curso de
Engenharia de Materiais, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 50-58.

1. Carreadores de níquel e cobalto. 2. Minério laterítico
I. Dutra, Achilles Junqueira Bourdot *et al*/ II. Universidade
Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Dedico aos meus pais

Paulo Mendonça de Souza (In memorian) e Rosemeri Chiesa

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, por todas as coisas e por cada oportunidade, as quais me fizeram chegar até o final dessa caminhada.

Em especial a minha família, principalmente meus pais, Rose e Paulo, e ao meu noivo, Curty, meus melhores amigos, por todo apoio, material e moral, pelos conselhos, pelas preocupações e pelo mais importante: por todo amor.

A toda equipe do Laboratório de Eletroquímica Aplicada e ao Instituto Tecnológico da Vale, pela grande oportunidade de aprendizado na área científica. Em especial ao Prof. Achilles, ao Pedro, ao Kawan e ao Valter, pelos ensinamentos, pela companhia e por todo apoio.

Aos meus amigos e companheiros de curso, que mesmo nos momentos mais difíceis tornaram essa caminhada mais fácil. Em especial: Kawan, Aymê, Adriano, Patrícia, Yuri, Isabela, Igor, Felipe, Gabriela, Vitória, Paloma, Caroline, Pedro, Fabio e Carol.

A todos os professores que participaram da minha formação, seja em cada matéria, como orientador em atividades de pesquisa ou de monitoria. Em especial, aos professores que tive mais contato: Achilles, Rafaella, Luis Henrique, Gabriela e Rodrigo.

A todos citados, muito obrigada por fazerem parte dessa caminhada!

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia de Materiais.

CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS INTERMEDIÁRIOS DO PROCESSAMENTO HIDRO-PIROMETALÚRGICO DE MINÉRIO DE NÍQUEL LATERÍTICO

Larissa Chiesa Mendonça de Souza

Março/2020

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra.

Pedro Paulo Medeiros Ribeiro.

Curso: Engenharia de Materiais

Uma amostra de minério laterítico de níquel, originária da Região Norte do Brasil, foi submetida a um tratamento híbrido hidro-pirometalúrgico. Nesse processo, as amostras provenientes de dois tratamentos térmicos, sendo o primeiro a 265°C, por 60 minutos, e o segundo na faixa de 680 a 830°C, com tempo variando de 5 a 60 minutos, foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), este acoplado a um sistema de Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS). A quantificação das fases presentes foi feita pelo Método de Rietveld, sendo as principais fases oxidadas encontradas em ambas as etapas foram o quartzo e a hematita. Dentre os sulfatos, as principais fases encontradas foram a quenstedita, a romerita, o sulfato de magnésio e a moorhouseita, sendo essa última a fase carreadora de níquel e cobalto nos sulfatos. Tendo em vista o objetivo de converter níquel e cobalto de óxidos, hidróxidos e silicatos para sulfatos, devido à elevada solubilidade dessas fases em meio aquoso, o que facilita a etapa seguinte do processo, a lixiviação. Os resultados mais favoráveis foram obtidos na temperatura de 780°C por 20 minutos. Nessas condições, o teor de moorhouseita foi de 8,3%, acompanhado de 34,3% de hematita. Os resultados encontrados no presente trabalho, deixam clara a importância das etapas de tratamento térmico para a viabilidade da rota de processamento estudada.

Palavras-chave: níquel, minério laterítico, rota hidro-pirometalúrgica.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Materials Engineer.

CHARACTERIZATION OF INTERMEDIATE PRODUCTS OF HYDRO-PYROMETALLURGICAL PROCESSING OF NICKEL LATERITE ORE

Larissa Chiesa Mendonça de Souza

March/2020

Advisors: Achilles Junqueira Bourdot Dutra.

Pedro Paulo Medeiros Ribeiro.

Course: Materials Engineering

A sample of nickel laterite ore, from the northern region of Brazil, was subjected to a hydro-pyrometallurgical hybrid treatment, using sulfuric acid as the sulfating agent. Several samples were obtained after two different heat treatments, one at 265° for 1 h, and the second in the range of temperature and time of 680-830°C and 5-60 minutes, respectively. Those samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM) coupled to energy dispersive spectroscopy (EDS). Phase quantification was carried out by the Rietveld method. The main oxide phases found in both heat treatments were quartz and hematite. Among the sulfates, quenstedite, romerite, magnesium sulfate and moorhouseite were the main phases present in the samples. Moorhouseite was the nickel and cobalt bearing phase in sulfates. As the proposal was to convert nickel and cobalt present in form of oxide, hydroxides, and silicates to sulfates due to the higher solubility of these phases in water media which might facilitate the next step of the process, the leaching. The most favorable result was achieved at 780°C for 20 minutes. Under these conditions, the grade of moorhouseite was 8.3% (wt) followed by 34.3% (wt) of hematite. The results found in this work show the importance of the heat treatment steps for the development of the route under investigation.

Keywords: Nickel, laterite ore, hydro-pyrometallurgical route.

Lista de Figuras

Figura 1 - Principais aplicações do níquel (NICKEL INSTITUTE)	11
Figura 2 - Principais reservas de níquel no brasil.....	15
Figura 3 - Fontes (lateritas e sulfetos) e produção de níquel primário (OXLEY e BARCZA, 2013).	16
Figura 4 - Perfil de depósito laterítico de níquel (OXLEY e BARCZA, 2013).	19
Figura 5 – Esquema de processamento do minério níquel. Adaptado de (FRANK K. CRUNDWELL, 2011).	21
Figura 6 - Fluxograma simplificado dos processos pirometalúrgicos de processamento de minério de níquel. Adaptado de CRUNDWELL, 2011.	25
Figura 7 - Fluxograma simplificado do processo Caron. Adaptado de (CRUNDWELL, MOATS, et al., 2011).	30
Figura 8 - Fluxograma do processo de sulfatação seletiva, utilizada para o processamento do minério de níquel laterítico utilizado no presente trabalho.....	40
Figura 9 - Difratoograma de raios-X da amostra do minério de níquel laterítico como recebido.....	44
Figura 10 - Difratoograma de raios-X da amostra do minério de níquel laterítico após o primeiro tratamento térmico.	45
Figura 11 - Difratoograma de raios-X da amostra do minério laterítico após a segunda etapa de tratamento térmico, realizado a 680 °C, por 20 minutos.....	47
Figura 12 - Comparação entre os difratogramas obtidos após processamento pela rota de sulfatação seletiva no primeiro tratamento térmico (preto) com o segundo, nas temperaturas de 265 e 680°C, respectivamente.	48
Figura 13 - Comparação entre os difratogramas obtidos para diferentes temperaturas do segundo tratamento térmico, todas com tempo de residência de 20 minutos, do processo de sulfatação seletiva.	49
Figura 14 - Difratoograma de raios-X da amostra do minério laterítico após a segunda etapa de tratamento térmico, realizado no tempo de 60 minutos, a 680°C.	52
Figura 15 - Fotografia obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados da amostra com tempo de 20 minutos, a 680°C do segundo tratamento térmico do processo de sulfatação seletiva. Ponto 1: Hematita. Ponto 2: Cromita. Ponto 3: Quartzo.....	52
Figura 16 - Caracterização por EDS em três pontos da amostra com tempo de 20 minutos, a 680 °C do segundo tratamento térmico do processo de sulfatação seletiva. Ponto 1: Hematita. Ponto 2: Cromita. Ponto 3: Quartzo.	53

Figura 17 - Comparação entre os difratogramas obtidos para diferentes tempos de residência do segundo tratamento térmico a 680°C das amostras usadas no processo de sulfatação seletiva.	54
Figura 18 - Difratograma medido (esferas vermelhas) e calculado (linha preta) da amostra que teve o tempo de residência do segundo tratamento térmico testado em 5 minutos. A linha cinza indica a subtração do espectro medido menos o calculado.	64
Figura 19 - Difratograma medido (esferas vermelhas) e calculado (linha preta) da amostra que teve o tempo de residência do segundo tratamento térmico testado em 20 minutos. A linha cinza indica a subtração do espectro medido menos o calculado.	64
Figura 20 - Difratograma medido (esferas vermelhas) e calculado (linha preta) da amostra que teve o tempo de residência do segundo tratamento térmico testado em 30 minutos. A linha cinza indica a subtração do espectro medido menos o calculado.	65
Figura 21 - Difratograma medido (esferas vermelhas) e calculado (linha preta) da amostra que teve o tempo de residência do segundo tratamento térmico testado em 45 minutos. A linha cinza indica a subtração do espectro medido menos o calculado.	65
Figura 22 - Difratograma medido (esferas vermelhas) e calculado (linha preta) da amostra que teve o tempo de residência do segundo tratamento térmico testado em 60 minutos. A linha cinza indica a subtração do espectro medido menos o calculado.	66
Figura 23 - Difratograma medido (esferas vermelhas) e calculado (linha preta) da amostra passou apenas pelo primeiro tratamento térmico do processo de sulfatação seletiva. A linha cinza indica a subtração do espectro medido menos o calculado.	66
Figura 24 - Difratograma medido (esferas vermelhas) e calculado (linha preta) da amostra que teve a temperatura do segundo tratamento térmico testado em 780 °C.	67
Figura 25 - Difratograma medido (esferas azuis) e calculado (linha vermelha) da amostra que teve a temperatura do segundo tratamento térmico testado em 800 °C. A linha cinza indica a subtração do espectro medido menos o calculado.....	67
Figura 26 - Difratograma medido (esferas azuis) e calculado (linha vermelha) da amostra que teve a temperatura do segundo tratamento térmico testado em 830 °C. A linha cinza indica a subtração do espectro medido menos o calculado.....	68

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Maiores países produtores de níquel bruto no ano de 2019. Fonte: (STATISTA).....	14
Tabela 2 - Óxidos e minerais de interesse encontrados em minério laterítico (SENANAYAKE, CHILDS, et al., 2011).....	18
Tabela 3 - Custos de Investimento e Operação, com relação a capacidade em quilo toneladas por ano (ktpa). (OXLEY, SMITH e CACERES, 2016).	24
Tabela 4 - Condições iniciais necessárias para processamento pirometalúrgico de minérios lateríticos. Dados adaptados (OXLEY, SMITH e CACERES, 2016).....	29
Tabela 5 - Temperatura de início de decomposição térmica de alguns sulfatos (ASKAR e KOLTA, 1975).....	35
Tabela 6 - Principais fases minerais presentes nas amostras de minério de níquel laterítico.	44
Tabela 7 - Teor dos minerais presentes na amostra de minério laterítico após sulfatação e tratamento térmico em 265°C. Tempo de tratamento: 60 min.	46
Tabela 8 - Principais fases identificadas nas amostras do minério laterítico, após a segunda etapa de tratamento térmico, testadas nas temperaturas de temperaturas de 680 a 830 °C durante 20 minutos.	47
Tabela 9 - Quantificação das fases sem presença de sulfatos das amostras de minério laterítico que tiveram a temperatura do segundo tratamento térmico testada, pelo tempo de 20 minutos, obtida pelo método de Rietveld.....	50
Tabela 10 - Quantificação das fases sulfatadas das amostras de minério laterítico que tiveram a temperatura do segundo tratamento térmico testado, pelo tempo de 20 minutos, obtida pelo método de Rietveld.	51
Tabela 11 - Quantificação do espectro de EDS, dos pontos da amostra com tempo de 20 minutos, a 680 °C do segundo tratamento térmico do processo de sulfatação seletiva. Ponto 1: Hematita. Ponto 2: Cromita. Ponto 3: Quartzo.	53
Tabela 12 - Quantificação das fases sem presença de sulfatos das amostras de minério lateríticos que tiveram o tempo de residência do segundo tratamento térmico testado, na temperatura de 680 °C obtida pelo método de Rietveld.....	55
Tabela 13 - Quantificação das fases sulfatadas das amostras de minério lateríticos que tiveram o tempo de residência do segundo tratamento térmico testado, na temperatura de 680 °C, obtida pelo método de Rietveld.	55
Tabela 14 - Porcentagens obtidas da hematita e das fases sulfatadas para os testes de tempo da segunda etapa de tratamento térmico do processo de sulfatação seletiva do minério de níquel laterítico. Temperatura: 680°C.	57

Tabela 15 - Porcentagens obtidas da hematita e das fases sulfatadas para os testes de temperatura da segunda etapa de tratamento térmico do processo de sulfatação seletiva do minério de níquel laterítico. Tempo: 20 minutos.	57
--	----

Sumário

Introdução.....	11
1. Revisão da literatura.....	13
1.1. Mercado e produção de níquel	13
1.2.2. Formação geológica e perfil mineralógico das lateritas.....	17
1.3. Metalurgia extrativa do minério de níquel laterítico	20
1.3.1. Processos Hidrometalúrgicos	21
1.3.2. Processos Pirometalúrgicos	24
1.3.3. Rotas Híbridas.....	29
1.4. Caracterização mineralógica no processamento mineral.....	36
1.4.1. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS) ...	36
1.4.2. Caracterização por Difração de Raios X (DRX)	37
1.4.3. Quantificação pelo método de Rietveld.....	38
2. Metodologia da Pesquisa.....	40
2.1. Preparação das amostras.....	41
2.2. Sulfatação	41
2.3. Tratamentos Térmicos.....	42
2.4. Análise Mineralógica e Quantificação	42
3. Resultados e Discussões.....	44
4. Conclusões.....	57
Referências	59
Apêndice.....	64

Introdução

O níquel é o quinto elemento mais abundante na crosta terrestre. É um metal branco prateado, maleável, com boa dureza, boa resistência à oxidação, à corrosão e mantém suas propriedades físicas e mecânicas até quando submetido a temperaturas extremas (ICZ - INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS, 2019). Sua aplicação industrial em larga escala começou no final do século XIX, quando foram descobertos relevantes depósitos minerais de níquel relevantes no Canadá (DIRETORIA DE DESENVOLVIMENTO E ECONOMIA MINERAL – DIDEM, 2009). Entretanto, indícios históricos remontam o começo de seu uso ao século IV a.C., possivelmente, junto ao cobre, uma vez que aparece com frequência nos minerais desse metal. É utilizado, principalmente, na produção de aços inoxidáveis, atividade que consome cerca de 67% do níquel produzido, em outros aços liga (cerca de 7% do total de níquel produzido), em ligas e superligas de níquel (como monel e inconel – e utiliza cerca de 10%), revestimentos metálicos (9% do total produzido), e outras aplicações, conforme apresentado na a Figura 1.

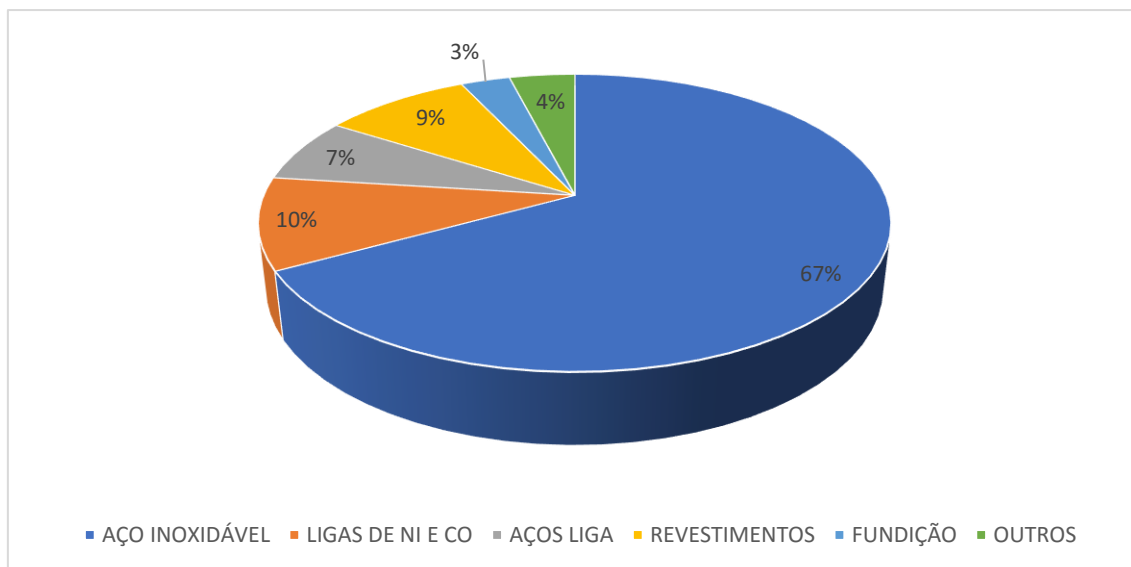


Figura 1 - Principais aplicações do níquel (NICKEL INSTITUTE) .

A maior parte do níquel primário é obtido por meio do processamento de minérios sulfetados como a pentlandita ((Fe,Ni)₉S₈), porém, com a diminuição desse tipo de reserva, deu-se início a intensificação da exploração do minério laterítico. Já que, aproximadamente, 73% de toda a reserva de níquel existente provém desse tipo de minério a obtenção do metal passa a depender fortemente dos minérios lateríticos. O principal problema apresentado por esse tipo de minério é sua complexidade mineralógica, que acaba por requerer rotas de processamento que possuem alto custo de investimento inicial (Capital Expenditure - CapEx) e operacional (Operating Expense - OpEx) para controle da extração de níquel e eliminação de impurezas tais como ferro, magnésio, alumínio, entre outros (OXLEY, SMITH e CACERES, 2016).

O minério laterítico é dividido física e quimicamente em três categorias distintas: o saprolítico, formado por silicatos e hidro silicatos, o limonítico, formado por óxidos e hidróxidos e uma camada intermediária entre as anteriores, tanto em localização, quanto em composição. Seus principais depósitos estão localizados em regiões equatoriais e foram formados por processo de intemperismo. O níquel presente nesse minério, em geral, encontra-se como elemento substitucional ou como inclusão na rede cristalina dos óxidos de ferro e dos silicatos. (BRAND, BUTT e & ELIAS, 1998)

O processamento dos minérios lateríticos é definido conforme a sua composição química e mineralógica, pois os diferentes teores e carreadores de níquel, cobalto, ferro e magnésio presentes em cada tipo de minério exigem diferentes técnicas de processamento (OXLEY e BARCZA, 2013). Com exceção do processo híbrido Caron, as lateritas são processadas por rota pirometalúrgica ou por rota hidrometalúrgica. Os processos hidrometalúrgicos, são mais indicados para o processamento da parte limonítica e de transição e incluem a lixiviação ácida sobre alta pressão (HPAL – high pressure acid leaching), lixiviação atmosférica (AL – atmospheric leaching), lixiviação em pilhas (heap leaching). Esses processos possuem várias desvantagens como alto

custo operacional e de investimento, alto consumo de reagentes e longo tempo para extração do níquel (OXLEY, SMITH e CACERES, 2016).

As rotas pirometalúrgicas, por sua vez, são mais indicadas para parte saprolítica do minério e incluem a fusão para obtenção de ferro-níquel ou mistura de sulfetos (“matte”), que operam com minério que atenda a critérios bastante específicos em termos de teores de Ni, Fe/Ni, Ni/Co e SiO₂/MgO (OXLEY e BARCZA, 2013), além de terem um alto consumo energético e emissão de gases poluentes.

Uma nova alternativa para o processamento das lateritas seria o processo híbrido de sulfatação seletiva, que se mostra efetiva para processar lateritas com alto teor de ferro e que pode trazer benefícios econômicos e ambientais (OXLEY e BARCZA, 2013). Desta forma, tem-se procurado rotas alternativas, que possam realizar o processamento dos minérios lateríticos, principalmente da parte limonítica, com uma boa recuperação e de forma a diminuir os custos e o impacto ambiental. Estudos recentes vêm mostrando que a rota de sulfatação seletiva pode se tornar uma alternativa viável para esse tipo de minério (RUBISOV, KROWINKEL e PAPANGELAKIS, 2000) (GUO, LI, *et al.*, 2009) (KAR e SWAMY, 2000).

1. Revisão da literatura

1.1. Mercado e produção de níquel

Nos últimos anos, a demanda por níquel e seu preço vem aumentando devido à recuperação da economia mundial e ao crescimento econômico-industrial da China e de outros países asiáticos (NAKAJIMA, DAIGO, *et al.*, 2018). A tendência é que essa demanda continue em amplo crescimento, uma vez que países em desenvolvimento, como os membros do BRICS (Brasil Rússia, Índia e China), possuem potencial para altas taxas de crescimento e desenvolvimento, devido à industrialização acelerada, assim como pelo crescimento populacional e econômico (NAKAJIMA, NANSAL, *et al.*,

2017), além da grande expectativa de crescimento na produção de aços inoxidáveis em 16% até o ano de 2025 (HORIZONTE MINERALS PLC, 2019).

Acompanhando esse fluxo de desenvolvimento e crescimento econômico, a produção mundial de minério de níquel está em crescimento desde 2010. A produção primária, que era de 160.000 toneladas no ano de 2010 (INTERNATIONAL NICKEL STUDY GROUP, 2010), chegou a 2.300 milhões de toneladas em 2019 (GARSIDE, 2019). Atualmente, o maior produtor mundial de níquel é a Indonésia, com 800.000 toneladas de minério bruto, seguida das Filipinas, Rússia, Nova Caledônia e Austrália, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Maiores países produtores de níquel bruto no ano de 2019. Fonte: (STATISTA).

Posição	País	Produção de Níquel (toneladas – 2019)
1º	Indonésia	800.000
2º	Filipinas	420.000
3º	Rússia	270.000
4º	Nova Calcedônia (França)	220.000
5º	Austrália	180.000
6º	Canadá	180.000
7º	China	110.000
8º	Brasil	67.000
9º	Cuba	51.000
10º	Estados Unidos	14.000

Apesar da redução da produção no ano de 2019 de 80.000 para 67.000 toneladas, o Brasil se encontra como oitavo maior produtor mundial, figurando entre os maiores produtores mundiais de minério de níquel. No Brasil, a maior parte das reservas de níquel é de origem laterítica, e se distribuem nos estados de Goiás, Pará, Piauí, Minas Gerais e São Paulo, onde cerca de 85% da produção do país provém de Goiás e Minas Gerais (ICZ - INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS, 2011). As reservas de minério

do tipo sulfetado se encontram nos estados da Bahia, Goiás e Minas Gerais (DE CARVALHO, MESQUITA, *et al.*, 2015). A distribuição geral das reservas de minério de níquel é mostrada pela Figura 2.



Figura 2 - Principais reservas de níquel no Brasil.

1.2. Mineralogia dos minérios de níquel

1.2.1. Divisão e distribuição dos minérios de níquel

Os minérios de níquel podem ser divididos, por meio de critérios físicos e químicos, em duas classes principais: os minérios sulfetados e o minério laterítico (forma oxidada). Os minérios lateríticos são ricos em óxidos, hidróxidos e silicatos de ferro e magnésio. São encontrados, principalmente, em regiões equatoriais, sendo formados pela ação do intemperismo. Esse tipo de minério constitui a fonte mais abundante de Ni desde sua

descoberta na Nova Calcedônia, no final do Séc. XIX (DIRETORIA DE DESENVOLVIMENTO E ECONOMIA MINERAL – DIDEM, 2009), constituindo cerca de 72% do total de depósitos minerais de níquel, como mostrado na Figura 3. Entretanto, esse tipo de minério corresponde a menos da metade da produção de níquel (OXLEY e BARCZA, 2013).

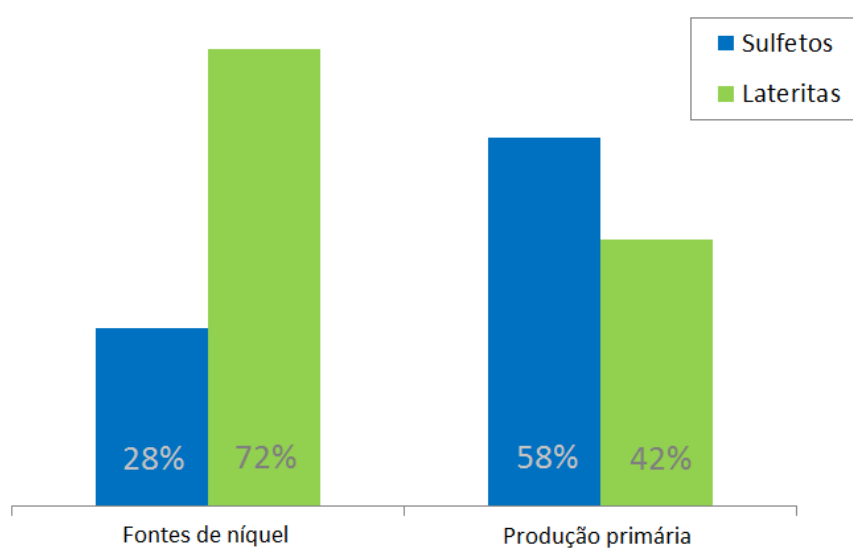


Figura 3 - Fontes (lateritas e sulfetos) e produção de níquel primário (OXLEY e BARCZA, 2013).

O minério sulfetado é constituído por sulfetos de níquel, cobre, cobalto e ferro, além de metais nobres, como platina, prata e ouro. Seus depósitos se encontram em países como Austrália, Canadá e China e configuram a principal fonte de níquel. A preferência por esse tipo de minério para produção de níquel primário, deve-se principalmente a dois fatores: O primeiro, é a baixa complexidade dos compostos carreadores de níquel, quando comparados com os do minério laterítico, em que o principal carreador do níquel nos minérios sulfetados é a pentlandita (FRANK K. CRUNDWELL, 2011). O segundo fator é o baixo custo da extração a partir desse tipo de minério (LI, ZHOU, *et al.*, 2018). Entretanto, as lateritas têm se tornado mais atrativas para produção de níquel, uma vez que as reservas de minérios sulfetados vêm se tornando cada vez mais profundas e

com menor teor de níquel (JANWONG, DHAWAN, *et al.*, 2012) enquanto a demanda pelo metal continua crescendo.

1.2.2. Formação geológica e perfil mineralógico das lateritas

Os depósitos lateríticos são formados através do intemperismo de rochas ultrabásicas, onde os elementos mais solúveis como Mg, Si, Al são removidos (BRAND, BUTT e & ELIAS, 1998). Esse processo é fundamental em sua formação (MARSH e ANDERSON, 2011) e recebe a denominação intemperismo tropical ou laterização.

O processo de laterização é favorecido em climas com temperaturas altas e chuvas relativamente intensas (THORNE, ROBERTS e HERRINGTON, 2012), compreendendo um longo processo de intemperismo mecânico e químico. Assim, as lateritas são encontradas em regiões tropicais, ocorrendo próximas à superfície e possuem perfis com grande variedade de espessura e teores de níquel, cobalto, ferro, magnésio e alumínio presentes (DALVI, BACON e OSBORNE, 2004). Sua mineralogia é complexa, como é possível ver na Tabela 2, e o níquel, frequentemente, se apresenta como inclusões ultrafinas em várias fases minerais, como clorita e goethita (FARROKHPAYA, FORNASIEROA e FILIPPOVA, 2018).

Tabela 2 - Óxidos e minerais de interesse encontrados em minério laterítico (SENANAYAKE, CHILDS, et al., 2011).

Minerais típicos	Goethita: α - FeOOH Hematita: α - Fe_2O_3 Maghemita: γ - Fe_3O_4 Cromita: FeCr_2O_4 Limonita: $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Garnierita: $(\text{Ni}, \text{Mg})\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Saprolita: $(\text{Mg}, \text{Ni})_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ Serpentina: $(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni})_{2-3}(\text{Si}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ Smectita: $\text{Mg}_{0,2}(\text{Fe}_{1,2}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_{0,3})(\text{Si}_{3,8}\text{Al}_{0,2})\text{O}_{10}(\text{OH})_{2,2}\text{H}_2\text{O}$ Asbolana: $(\text{Co}, \text{Ni})_{1-y}(\text{MnO}_2)_{2-x}(\text{OH})_{2-2y+2x}\text{H}_2\text{O}$ Lithiophorita: $(\text{Al}, \text{Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$ Ringwoodita: $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ Nontronita: $\text{Na}_{0,3}\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Lizardita: $(\text{Mg}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Fe})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ Phlogopita: $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Caulinita: $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ Clorita: $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ni})_{5-6}(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ Clinocloro: $(\text{Mg}_{10,6}\text{Al})\text{Fe}_{0,4}(\text{Si}_{6,7}\text{Al}_{1,3})\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$
------------------	---

A composição do minério laterítico varia de acordo com as características climáticas da região e com a profundidade de seus depósitos. Assim, são identificadas três camadas principais no perfil do minério, conforme apresentado na Figura 4: limonítica, que possui ocorrência próxima à superfície; transição, que também ocorre próxima à superfície; e saprolítica, que ocorre abaixo das demais camadas (OXLEY e BARCZA, 2013).

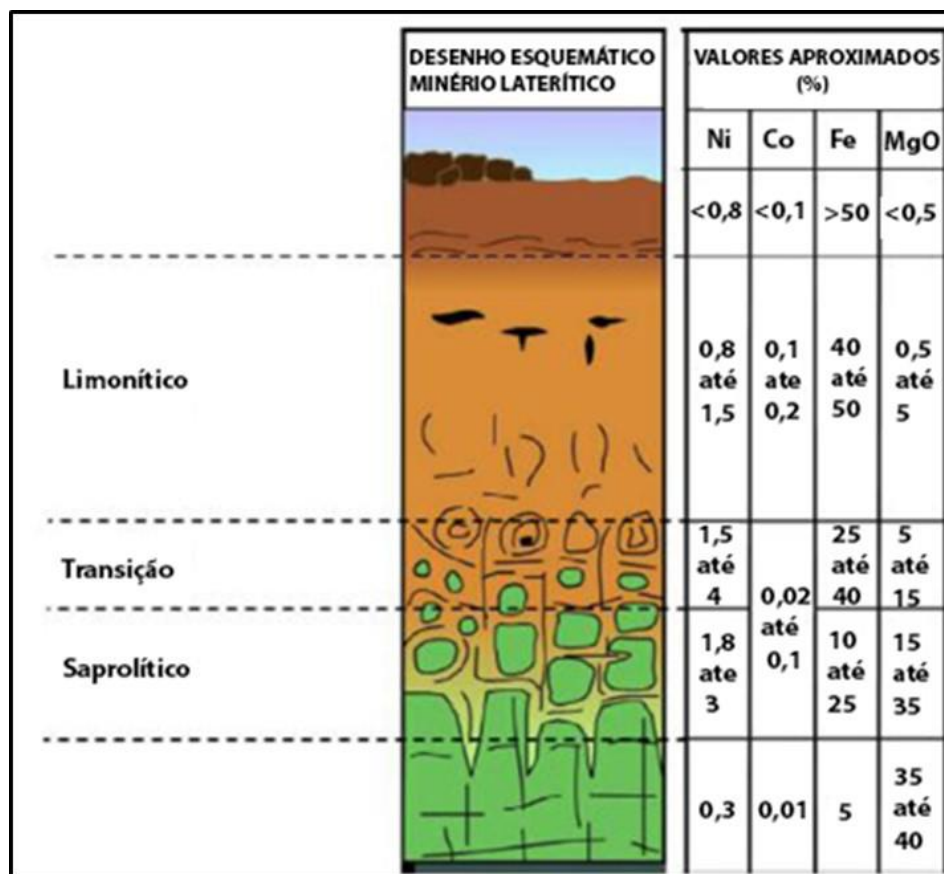


Figura 4 - Perfil de depósito laterítico de níquel (OXLEY e BARCZA, 2013).

As três zonas são compostas, essencialmente, por misturas heterogêneas de óxidos de ferro hidratado e silicatos hidratados de magnésio, formados durante o intemperismo de rochas como peridotito ou serpentinito. Por exemplo, um dos tipos de laterita foi formado a partir do serpentinito (contendo ferro e níquel, esse último com 1%), caso que ocorre em Cuba e nas Filipinas. Outro tipo de laterita, encontrada em países como Nova Caledônia, na Indonésia, Venezuela, Brasil e EUA, é resultante de rochas como peridotito, dunito ou piroxenito, possuindo conteúdo de níquel maior que 1,5% (DIRETORIA DE DESENVOLVIMENTO E ECONOMIA MINERAL – DIDEM, 2009).

A camada mais próxima à superfície, a limonita, é formada predominantemente por hidróxidos de ferro, principalmente, pela goethita. Há uma grande presença de óxidos de manganês, como a asbolana, que também são carreadores de Ni e Co (BRAND, BUTT e & ELIAS, 1998). Essa porção do minério lateríticos possui teor de níquel em

torno de 0,8 a 1,5%. Já a camada intermediária, composta principalmente por esmectica, é a que tem maior teor médio de níquel e contém entre 1,5 até 4% do metal e é constituída por teores de ferro menores e uma quantidade maior de MgO. A camada saprolítica, é a camada mais profunda, constituída, principalmente, por silicatos e minerais ricos em magnésio e possui teor de níquel entre 1,8 e 3,0%, além dos menores teores de ferro e os maiores teores de magnésio entre as três camadas. Essas diferenças entre as quantidades de ferro e magnésio é que definirão qual tipo de processamento pode ser aplicado, como será visto no próximo item (OXLEY e BARCZA, 2013).

1.3. Metalurgia extrativa do minério de níquel laterítico

Os processamentos minerais convencionais de concentração não podem ser usados em minérios lateríticos uma vez que o níquel está presente em várias fases minerais (SAIT e KAYA, 2016). Sendo assim, algumas rotas hidro e pirometalúrgicas são utilizadas comercialmente para extração de níquel e de cobalto a partir desse tipo de minério.

De uma maneira geral, os processos hidrometalúrgicos são utilizados para o processamento da parte limonítica do minério, que é rica em óxidos de ferro e possui um teor relativamente alto de cobalto. Já as partes saprolítica e de transição do minério, com maior teor de magnésio são processadas por meio de rotas pirometalúrgicas, conforme mostrado pelo fluxograma da Figura 5 (SAIT e KAYA, 2016), (LUO, FENG, *et al.*, 2010).

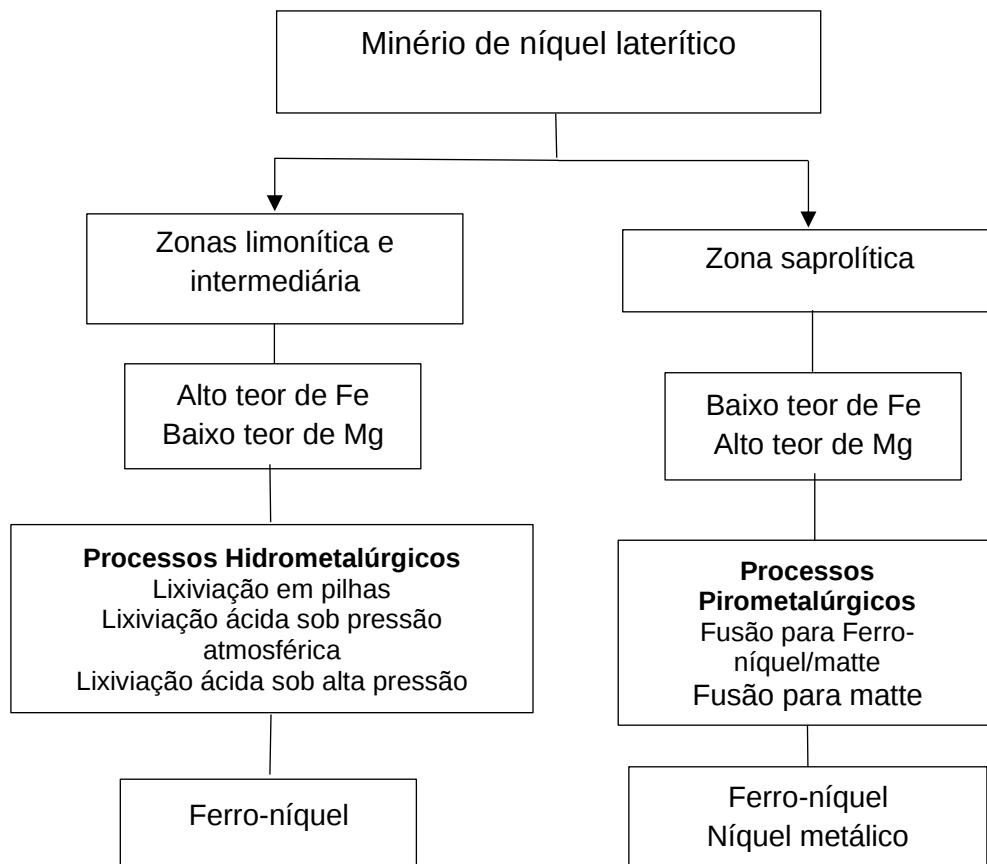
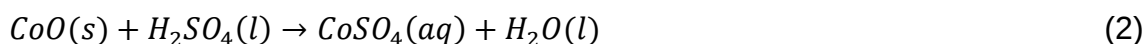
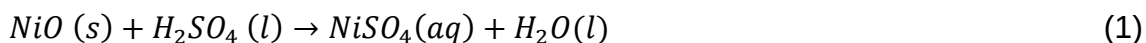


Figura 5 – Esquema de processamento do minério níquel. Adaptado de (FRANK K. CRUNDWELL, 2011).

1.3.1. Processos Hidrometalúrgicos

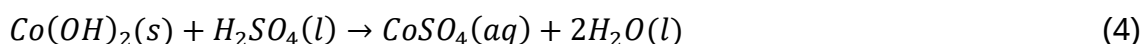
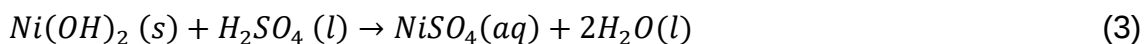
Os processos hidrometalúrgicos utilizados comercialmente para extração de níquel e cobalto a partir do minério laterítico são a lixiviação em pilhas (Heap Leaching – HP), a lixiviação ácida sob alta pressão (High Pressure Acid Leaching – HPAL) e a lixiviação ácida sob pressão atmosférica (Atmospheric Acid Leaching - AL) (KURSUNOGLU, ICHLAS e KAYA, 2017). Esses processos são utilizados com a parte limonítica e de transição do minério, uma vez que seus baixos teores de MgO fazem com que o consumo de ácido seja baixo aliado ao fato de que a goethita presente nesses tipos de minérios lateríticos é melhor processada por esse tipo de rota (CRUNDWELL, MOATS, *et al.*, 2011).

A lixiviação ácida sob pressão atmosférica consiste na lixiviação do minério laterítico com ácidos, de forma direta, podendo ou não utilizar a agitação e realizado em temperatura ambiente (LI, RAO, *et al.*, 2011). As principais reações desse método estão representadas pelas Equações 1 e 2:



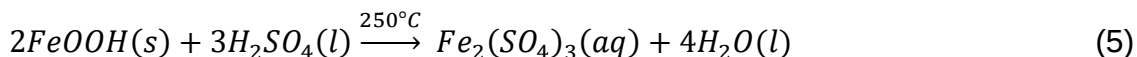
É um processo de fácil controle, baixo custo operacional e de investimento e com a possibilidade de elevadas recuperações. Por outro lado, o licor produzido possui altos teores de ferro e alumínio, prejudicando seu processamento (THUBAKGALE, MBAYA e KABONGO, 2012), além de ser um processo com alto consumo de ácido, devido à co-dissolução de ferro e por causa de sua baixa seletividade (LI, ZHOU, *et al.*, 2018), (BÜYÜKAKINCI e TOPKAYA, 2009).

O processo de lixiviação ácida sob alta pressão é o processo mais utilizado na extração de níquel a partir das lateritas, alcançando recuperações acima de 90% (LI, ZHOU, *et al.*, 2018), (GEORGIU e PAPANGELAKIS, 1998). No processo, a lixiviação é realizada com ácido sulfúrico, a altas temperaturas (240-280 °C) e altas pressões (4-5 Mpa), em autoclaves com revestimento de titânio (THUBAKGALE, MBAYA e KABONGO, 2012), (LI, ZHOU, *et al.*, 2018). As principais reações envolvidas no processo foram descritas por (KOFLUK e FREEMAN, 2006), e são representadas pelas Equações 3 e 4.

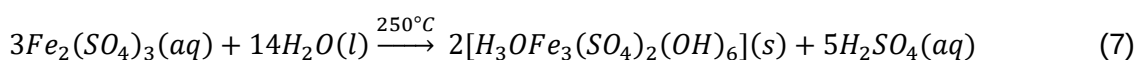
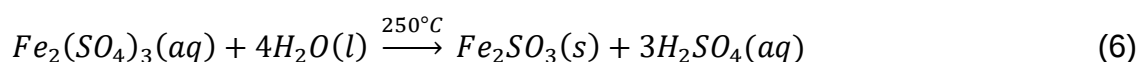


Os altos valores para recuperação são possíveis devido à temperatura utilizada no processo que faz com que o ferro precipite como hematita, goethita ou jarosita, resultando em uma solução com níquel e cobalto (LI, ZHOU, *et al.*, 2018),

(KURSUNOGLU, ICHLAS e KAYA, 2017), (CRUNDWELL, MOATS, *et al.*, 2011) em que, inicialmente, o ferro presente na goethita se dissolve, conforme a reação representada pela Equação 5:



E os produtos dessa reação se hidrolisam rapidamente, precipitando hematita e jarosita, conforme as Equações 6 e 7.



As principais vantagens desse processo são o baixo custo de operação, alta seletividade do níquel sobre o ferro e alta recuperação, enquanto as principais desvantagens são o alto custo de investimento, devido ao uso equipamentos caros, como autoclaves de titânio, além de um alto custo manutenção (THUBAKGALE, MBAYA e KABONGO, 2012), (GEORGIU e PAPANGELAKIS, 1998), (CRUNDWELL, MOATS, *et al.*, 2011).

A lixiviação em pilhas é o mais simples dos três processos e consiste na aspersão de ácido sulfúrico sobre uma pilha de minério. O ácido permeia, realiza a lixiviação e resulta em uma solução carregada, que é recolhida ao final do processo (WATLING, ELLIOT, *et al.*, 2011), que tem como principais reações químicas, as mesmas do processo de lixiviação atmosférica, representadas pelas equações 3 e 4. É uma técnica muito utilizada quando o minério possui teor de Ni muito baixo e assim não traz retorno financeiro quando processado pelas outras técnicas (SAIT e KAYA, 2016). Apresenta como principais vantagens baixos CapEx e OpEx, em relação aos demais processos, como mostrado na Tabela 3. Por outro lado, as principais desvantagens são o alto

consumo de ácido sulfúrico, difícil manutenção da cama de permeação sob condições ácidas para lixiviação, difícil controle do consumo de ácido, longo ciclo de produção e baixa recuperação quando comparado com os demais processos (SAIT e KAYA, 2016), (OXLEY, SMITH e CACERES, 2016), (AGATZINI-LEONARDOU e DIMAKI, 1994).

Tabela 3 - Custos de Investimento e Operação, com relação a capacidade em quilo toneladas por ano (ktpa). (OXLEY, SMITH e CACERES, 2016).

Processo	Capacidade típica (ktpa de Ni)	CapEx US\$/kg capacidade anual de Ni	OpEx US\$/kg de Ni
Fusão para ferro-níquel	18-60	53-99	4.80-8.80
HPAL/AL	10-60	46-150+	5.90-24.00
Lixiviação em Pilhas	10-60	20-33	4.80-6.60

1.3.2. Processos Pirometalúrgicos

Os processos pirometalúrgicos utilizados comercialmente para o processamento do minério laterítico são a fusão para produção de ferroníquel e a fusão para produção de “matte” de níquel (KING, 2005). Esses métodos são utilizados no processamento da parte saprolítica do minério, vide Figura 4, já que esse tipo de material possui baixo teor de ferro, resultando em um produto com alto teor de níquel. Outro fator que impede seu processamento por rotas hidrometalúrgicas e acaba por favorecer a via pirometalúrgica é a quantidade significativa de MgO presente, o que leva a um alto consumo de ácido,

caso fosse lixiviado (MCDONALD e WHITTINGTON, 2008), (RUBISOV, KROWINKEL e PAPANGELAKIS, 2000).

A fusão para produção de ferroníquel, tem como principal objetivo a produção de ferro-níquel refinado e sua separação dos demais componentes do minério. O produto tem aproximadamente 20 – 40% de níquel e 80 – 60% de ferro e é utilizado principalmente na produção de aço inoxidável. Esse processo possui dois pilares principais: o primeiro, é que os óxidos de níquel e de ferro são facilmente reduzidos, quando comparados a outros óxidos, como os de magnésio e alumínio. Dessa maneira, torna-se fácil separar os metais de interesse dos demais compostos. O segundo, trata do fato que as lateritas não podem se refinadas para produzir níquel puro, isso quer dizer, sem o ferro (CRUNDWELL, MOATS, *et al.*, 2011). O processo mais utilizado comercialmente, é o processo Forno Rotatório-Forno Elétrico (Rotary Klin-Electric Furnace, ou RKEF) e é composto pelas etapas de secagem, calcinação, fusão redutora e refino (SOLAR e MOSTAGHEL, 2015), (WARNER, DÍAZ, *et al.*, 2006), como mostrado na Figura 6.

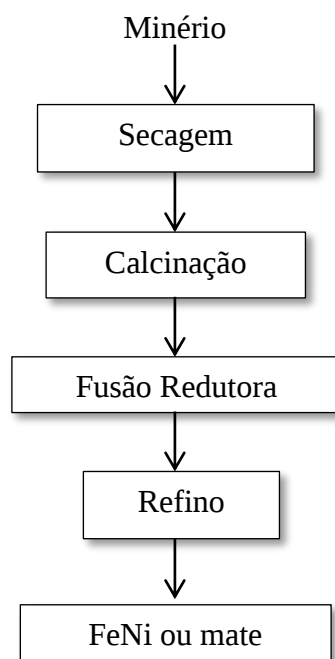
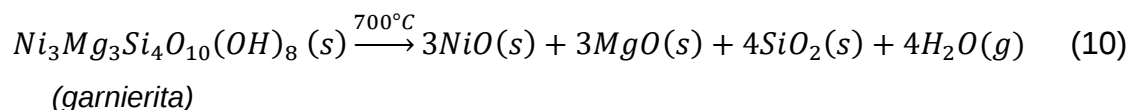


Figura 6 - Fluxograma simplificado dos processos pirometalúrgicos de processamento de minério de níquel. Adaptado de CRUNDWELL, 2011.

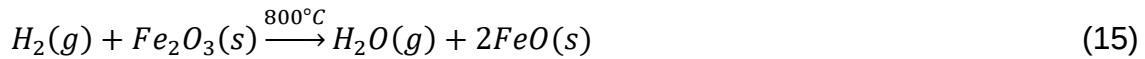
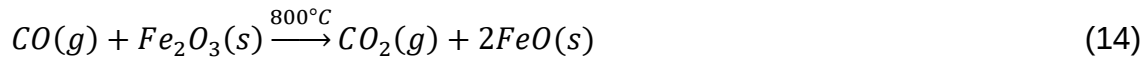
Tais etapas foram descritas por CRUNDWEL (CRUNDWELL, MOATS, *et al.*, 2011) de forma que a secagem é a etapa de remoção da água livre, presente no material concentrado, conforme a Equação 8:



Esta etapa é extremamente importante, pois a presença de água pode causar explosões quando o minério é processado em fornos elétricos, em etapas posteriores. Pelo mesmo motivo, na sequência é realizada a etapa de calcinação, que remove a água livre remanescente no concentrado e a água combinada presente no minério, conforme presente nas Equações 9, 10 e 11.

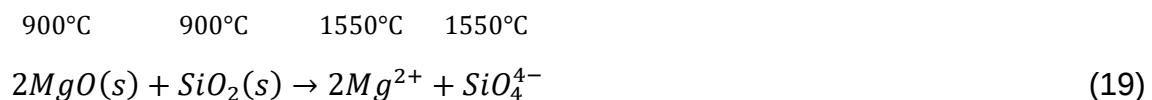


Além da remoção das águas, nessa etapa também ocorre a redução parcial do níquel e do ferro, pelo carvão e pelos gases redutores, conforme as Equações 12, 13, 14 e 15:



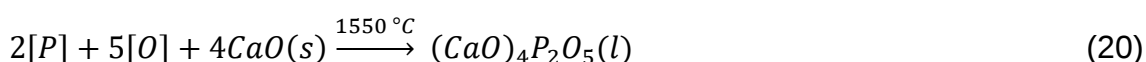
A temperatura utilizada no processo é de aproximadamente 900° C, para que o produto da calcinação, que é o concentrado de minério laterítico seco pré-reduzido, chegue à redução com uma temperatura ideal.

Na etapa de fusão redutora, é dada continuidade à redução do níquel e do ferro, assim como são formados o ferroníquel e a escória (formada principalmente pelos óxidos de magnésio e sílica), conforme as Equações 16, 17, 18 e 19, no processo RKEF, descrito por (LIU, LI, *et al.*, 2016).



Os produtos dessa etapa são imiscíveis, ficando o ferro-níquel na parte inferior do forno por ser mais denso que a escória. A liga é separada e segue para o refino. Nesse

processo, a recuperação de níquel se encontra na faixa entre 90 e 98%, enquanto a porcentagem não recuperada se perde na escória. Por último, o material produzido ainda possui pequenos teores de enxofre e fósforo, que diminuem a resistência mecânica, a dureza e a resistência a corrosão das ligas ferrosas. Assim, a liga produzida ainda passa por uma etapa de refino, onde essas impurezas são removidas. O fósforo é removido por meio da adição de cal ao ferro-níquel (POLYAKOV, 2013), conforme a Equação 20:



Já o enxofre é removido por meio da adição de carvão de cálcio, conforme a equação 21:



A fusão para produção de “matte” de níquel ocorre de forma semelhante a fusão para produção de ferroníquel. As etapas de secagem e calcinação são realizadas da mesma forma e possuem a mesma finalidade. Como na calcinação parte do material produzido é metálico (parte do níquel e do ferro é reduzido nesta etapa), ao final desta, o enxofre é aspergido (ZHANG, TSANG e PETERSON, 2012), e reage com os metais presentes, conforme as equações 22 e 23.



Na sequência, o material sulfetado é levado para etapa de fusão, onde o “matte” é fundido e refinado em atmosfera oxidante, mas com potencial de oxigênio controlado

para não oxidar o níquel e, por fim, separado dos óxidos de magnésio e silício, que formam a escória. O “matte” de níquel é em sua grande maioria, transformado em níquel fundido de alto teor (95 – 97%) e é utilizado na fabricação de aços.

De uma forma geral, esses processamentos possuem um alto consumo energético, devido a suas etapas como a calcinação e a fusão, que envolvem o uso de altas temperaturas (SOLAR e MOSTAGHEL, 2015), (TSANG e ZHANG, 2012), e não há como controlar a emissão de finos que resultam da calcinação (KING, 2005), geram uma grande quantidade de co-produtos (by-products). Também possuem uma série de requisitos para que um minério possa ser processado por esse tipo de rota de forma rentável, conforme Tabela 4.

Tabela 4 - Condições iniciais necessárias para processamento pirometalúrgico de minérios lateríticos. Dados adaptados (OXLEY, SMITH e CACERES, 2016).

	Produção de Ferroníquel	Produção de matte
Razão Ni/Co	> 30	40
Razão Fe/Ni	< 12	12
Razão SiO₂/MgO	< 1.9	1.9

1.3.3. Rotas Híbridas

As desvantagens presentes nas rotas hidrometalúrgicas e pirometalúrgicas utilizadas para o processamento das lateritas, associadas ao fato de que não é possível realizar a concentração desse tipo de minério, levam a pesquisa de outros tipos de rotas, dentre elas, as que utilizam a interação entre a hidro e a pirometalurgia. Inicialmente, o processo Caron (CARON, 1950) se estabeleceu comercialmente como a principal rota

híbrida para o processamento desse tipo de material, porém, esse também possui suas limitações.

Essa rota híbrida utilizada até então, foi desenvolvida e publicada por Caron, em 1950 e é constituída pelas etapas de redução do minério laterítico e de lixiviação amoniaca (MANO, CANER, *et al.*, 2019).

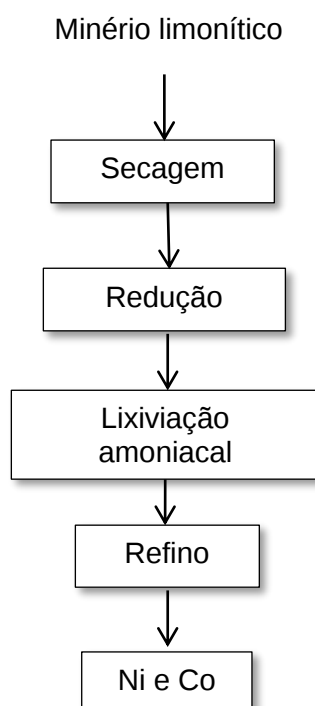
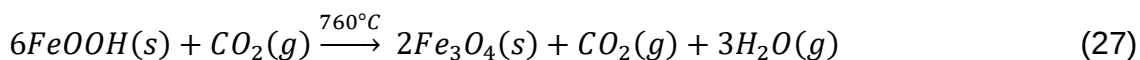
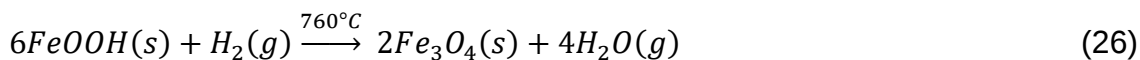
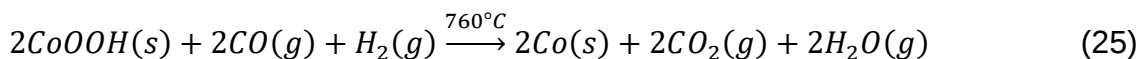
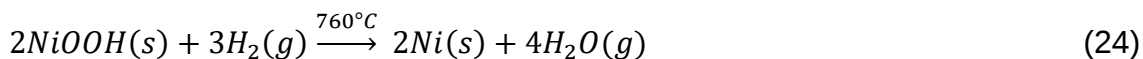
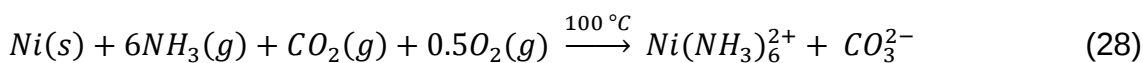


Figura 7 - Fluxograma simplificado do processo Caron. Adaptado de (CRUNDWELL, MOATS, *et al.*, 2011).

Conforme o diagrama na Figura 7, a primeira etapa do processo é a de secagem, e serve para remoção de umidade. A próxima etapa é a de redução e tem como objetivo, segundo (CRUNDWELL, MOATS, *et al.*, 2011), reduzir os minerais que contém níquel e cobalto, para formar uma liga Ni-Co com baixo teor de ferro. Para isso, o produto da secagem é levado a 760°C, com o uso de agentes redutores como óleo e ar para combustão, conforme descrito pelas Equações 24, 25, 26 e 27:



Então é realizado um resfriamento sob atmosfera controlada, na presença de NH_3 e/ou CO_2 , de forma que o produto vá de $760^{\circ}C$ a $100^{\circ}C$, sem que ocorra a re-oxidação da liga metálica. Por fim, é realizada a lixiviação com uma solução aquosa composta por NH_3 e CO_2 (borbulhados na solução), além do oxigênio presente na atmosfera, com a finalidade de precipitar carbonato de níquel que segue para demais etapas de separação do Ni, conforme a reação representada pela Equação 28:



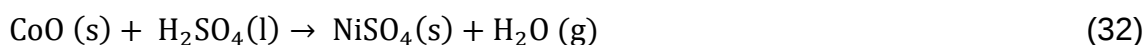
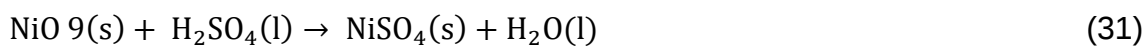
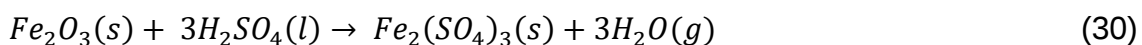
Através dessa rota é possível obter uma recuperação de níquel de 95% para minérios lateríticos limoníticos (CARON, 1950), que são ricos em ferro e pobres em silicatos. Apesar de muitos estudos, para minérios ricos em silicatos não se conseguiu obter uma recuperação maior do que 65%, ficando assim a oportunidade para o desenvolvimento de novas rotas (DE GRAAF, 1979).

O alto consumo de energia, de reagentes e a geração de resíduo altamente contaminante são os principais fatores negativos do processo Caron (GUO, LI, *et al.*, 2009). O resíduo gerado é constituído por metais pesados, particulados finos, brilho semi-metálico, cor negra e natureza predominantemente magnética. Devido ao seu conteúdo, pode causar impactos negativos ao meio ambiente e deve ter seu manejo e seu descarte controlados. Diversas tecnologias vêm sendo desenvolvidas para redução

do teor de metais pesados, mas de uma forma geral, são processos caros e que também geram uma grande quantidade de resíduos (CABRERA, GÓMEZ, *et al.*, 2011).

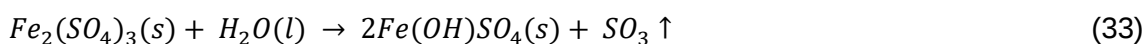
Estudos sugerem que uma interação entre os processos hidro e pirometalúrgicos, além do já conhecido processo Caron, podem trazer benefícios econômicos e ambientais (OXLEY e BARCZA, 2013), de forma que novas rotas como a sulfatação seletiva, vêm sendo desenvolvidas. Conhecida como sulfation-roasting-leaching, esse processo se mostra eficiente para minérios lateríticos com alto teor de ferro e possui três etapas básicas: sulfatação, tratamentos térmicos e lixiviação. A essência desse método é transformar os compostos oxidados de níquel e cobalto, em compostos solúveis que possam ser processados por meio da lixiviação e ao mesmo tempo reduzir a formação de compostos solúveis de ferro, que contaminam o licor lixiviado (RIBEIRO, NEUMANN, *et al.*, 2019).

A primeira etapa do processo é a de sulfatação, e nela são adicionados ao minério ácido sulfúrico concentrado, em quantidade subestequiométrica, e água. O ácido reage preferencialmente com o ferro presente na goethita, que é o metal presente em maior quantidade, formando o sulfato férrico. O mesmo ocorre com o níquel e cobalto, porém, não com a mesma intensidade, já que estão presentes em pequenas quantidades. Nesse processo, também é formada a hematita, a partir da decomposição da goethita, conforme mostrado pelas equações 29, 30, 31 e 32. Já a água, auxilia na mistura e nas reações de sulfatação (GUO, LI, *et al.*, 2009).



A quantidade de ácido sulfúrico utilizada varia 25 a 50% (p/p) (KAR e SWAMY, 2000). Adições superiores a 50% não resultam em um aumento significativo nas recuperações de níquel porém com um aumento indesejado na recuperação de ferro e alumínio. Por sua vez, a quantidade de água utilizada varia de 20 a 40% (GUO, LI, *et al.*, 2009).

Na sequência, são realizados os tratamentos térmicos, um ou dois, dependendo das características da amostra. Inicialmente, pode ser realizado um tratamento térmico que tem como faixa de temperaturas o intervalo de 200 a 450°C. Essa primeira etapa de tratamento térmico tem como função a decomposição do sulfato férrico, que pode ocorrer de duas maneiras: com o auxílio da umidade, liberando SO_3 e formando um sulfato básico de ferro, conforme Equação 33; ou sem a presença de umidade, liberando SO_3 e formando hematita, como na Equação 34 (KAR e SWAMY, 2000), (BASTURCKU e ACARKAN, 2016). O SO_3 liberado tem papel fundamental na conversão dos óxidos de níquel e cobalto a sulfato, como descrito pelas Equações 35 e 36. Esse mesmo processo ocorre com os sulfatos de alumínio e de magnésio, como mostrado nas Equações 37 e 38, sendo assim mais um mecanismo de auxílio na sulfatação dos metais de interesse.



A segunda etapa de tratamento térmico, conhecida como “roasting”, é realizada em temperaturas na faixa dos 700°C, e tem sua temperatura ajustada de forma a favorecer a decomposição do sulfato férrico e do sulfato básico de ferro remanescentes e a

formação dos sulfatos de níquel e cobalto, em função da estabilidade das espécies envolvidas. Na Figura 8, encontra-se a faixa de temperatura de decomposição de alguns sulfatos, dentre eles, o férrico, o de níquel e o de cobalto. Na análise térmica diferencial feita por (ASKAR e KOLTA, 1975), nota-se que a decomposição do sulfato férrico tem sua maior velocidade de decomposição aos 600°C, enquanto o sulfato de níquel tem seu maior pico próximo aos 800°C. No mesmo estudo, foi mostrado que a decomposição dessas espécies tem início, respectivamente, próximo aos 600°C e próximo aos 700°C, como consta na Tabela 5. Essa diferença mostra que há uma margem para o ajuste da temperatura desse tratamento, de forma a maximizar a recuperação de níquel e cobalto, como será visto neste trabalho.

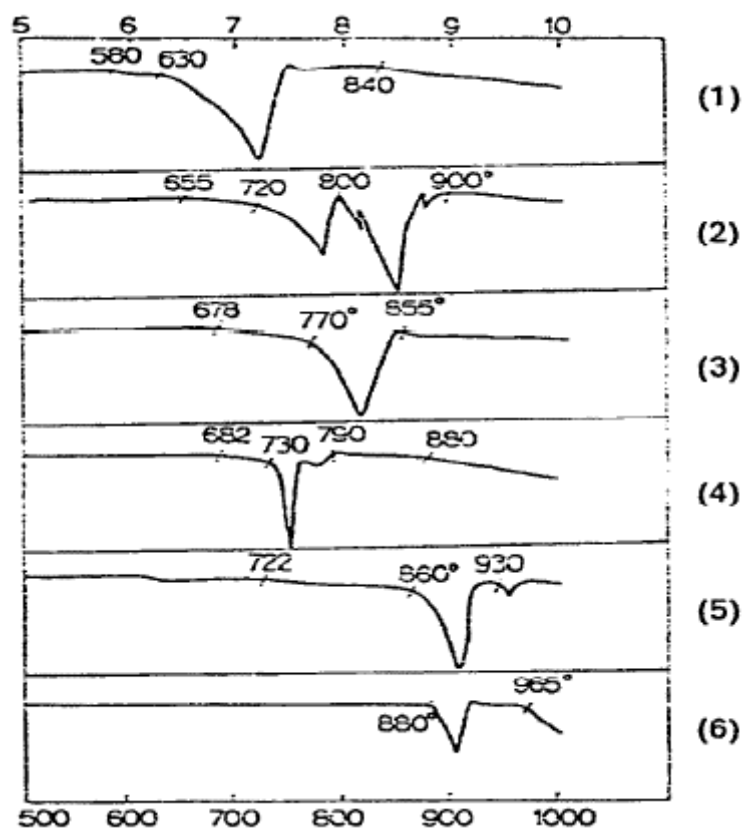


Figura 8 - Análise térmica diferencial (DTA) para alguns sulfatos. (1) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; (2) CuSO_4 ; (3) NiSO_4 ; (4) ZnSO_4 ; (5) CoSO_4 ; e (6) PbSO_4 (ASKAR e KOLTA, 1975).

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

Sulfato metálico	Temperatura de decomposição (°C)
	TG/DTA
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	575 – 580
CuSO_4	625 – 655
NiSO_4	675 – 678.
CoSO_4	720 – 722
ZnSO_4	675 – 782
PbSO_4	870 – 880

O tempo de residência durante os tratamentos térmicos também é uma variável de grande importância, pois tem influência direta sobre as extrações de níquel e ferro (LI, RAO, *et al.*, 2011), (GUO, LI, *et al.*, 2009), (KAR e SWAMY, 2000). A extração de níquel aumenta para intervalos de tempo de até 60 minutos (KAR e SWAMY, 2000) e para tempos maiores, a recuperação tende a diminuir, enquanto para o ferro, sua recuperação tende a diminuir com o aumento do tempo (GUO, LI, *et al.*, 2009). Sendo assim, o tempo a ser utilizado é determinado da mesma forma que a temperatura: de modo a maximizar a recuperação de níquel e minimizar a recuperação de ferro.

Após o resfriamento até a temperatura ambiente, é então realizada a lixiviação do minério tratado, sendo realizada em meio aquoso. Tem como função a solubilização dos sulfatos formados na etapa anterior, para obtenção de um licor rico em sulfatos de níquel e cobalto. É realizado com razões sólido/líquido variando entre 1:5 a 1:20, com tempo de 30 minutos e temperatura variando de 25 a 200°C. Estudos mostram que a utilização de temperaturas acima da ambiente para lixiviação tem efeito positivo sobre a extração de níquel (THUBAKGALE, MBAYA e KABONGO, 2012), (BÜYÜKAKINCI e TOPKAYA, 2009). Outro ponto importantíssimo é que com o ajuste de temperatura é possível precipitar o ferro e reduzir a quantidade desse metal em solução, pois com o aumento da temperatura, sua solubilidade na forma de Fe^{3+} diminui, até atingir o limite de

solubilidade (BÜYÜKAKINCI e TOPKAYA, 2009), (KAR e SWAMY, 2000). A temperatura também influencia na forma que o Fe precipita: entre 25 e 50°C, precipita na forma de hidróxido, que tem difícil filtragem por se apresentar em uma forma de gel; entre 50 a 90°C, se apresenta como goethita e acima de 90°C como hematita, em que essas duas últimas formas não atrapalham a filtragem.

Por fim, a sulfatação seletiva se mostra como um processo promissor para o processamento de minérios lateríticos limoníticos, e as principais vantagens desse processo, com relação ao demais são: a facilidade na operação (LI, RAO, *et al.*, 2011), a menor consumo de reagentes quando comparado a lixiviação atmosférica (KAR e SWAMY, 2000), a menor emissão de gases como o SO₃, resíduo composto por óxidos e mais fácil disposição (RIBEIRO, NEUMANN, *et al.*, 2019), maior facilidade para o reaproveitamento da água utilizada, e o menor consumo energético.

1.4. Caracterização mineralógica no processamento mineral

A caracterização mineralógica tem papel fundamental na mineração, uma vez que possibilita a melhor utilização e aproveitamento dos recursos minerais, assim como o conhecimento sobre o real valor do minério. Ao conhecer características de um minério como granulometria, taxa de liberação do minério e composição mineralógica e química, é possível definir qual a melhor rota para seu processamento.

1.4.1. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

A utilização da microscopia eletrônica por varredura é comum na caracterização mineralógica, pois quando o equipamento é acoplado a um sistema de Espectroscopia

de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS), permite a identificação qualitativa e semi quantitativa dos elementos presentes na amostra e, assim, auxilia na identificação dos minerais presentes no minério.

A análise é baseada no fato de que cada elemento tem uma estrutura atômica única, característica. Assim, quando o feixe de elétrons incide na amostra, a interação entre onda/partícula e matéria, os elétrons da camada superficial da amostra são ejetados, deixando vacâncias. Elétrons de camadas mais energéticas ocupam esses espaços, e no processo liberam raios X, que é característico do elemento tornando possível a identificação dos elementos presentes na amostra (GOLDSTEIN, NEWBURY, *et al.*, 2003).

1.4.2. Caracterização por Difração de Raios X (DRX)

A identificação de fases por meio da difração de raios X é uma técnica utilizada quando se quer obter ou conhecer as fases presentes em um material, e não seus elementos. Tem amplo uso em diversas áreas como mineralogia, processos de corrosão e ciência dos materiais de um modo geral. Tem como principais vantagens ser uma análise rápida quando comparada aos métodos tradicionais, necessitar de uma pequena quantidade de amostra e de ser um método não destrutivo (CULLITY e STOCK, 2001).

A técnica se baseia no fato de que uma dada substância sempre produz um padrão de difração característico, estando ou não em uma mistura. Dessa forma, os espaçamentos interplanares e suas intensidades relativas servem como uma impressão digital de cada fase presente em uma amostra (HAMMOND, 2015). Para que a identificação seja de fato realizada, esses dados são comparados com uma base de dados, administrado pelo “International Centre for Diffraction Data” (ICDD), que possui dados de centenas de milhares de fases, dos mais diversos materiais.

1.4.3. Quantificação pelo método de Rietveld

Diversas técnicas podem ser utilizadas para quantificação de fases de um mineral, porém, a técnica introduzida por Hugo Rietveld, na década de 1960, se torna atrativa devido aos seus resultados reprodutíveis e representativos (NEUMANN, COSTA, *et al.*, 2011). A ideia por trás do método é considerar todo o padrão de difração usando uma variedade de parâmetros refináveis. Assim, a quantificação por essa técnica é feita baseada no ajuste entre um perfil calculado e um perfil obtido experimentalmente, por meio do método de mínimos quadrados não linear.

Para aplicação do método, mede-se a intensidade em cada ângulo e todos os dados referentes a esses pontos, que podem ser divididos em três categorias (WILL, 2006):

- Parâmetros experimentais básicos: parâmetros do perfil, as meias largas, possíveis assimetrias dos picos de difração e ajuste do ponto zero.
- Parâmetros das células unitárias, simetria cristalográfica e grupo espacial.
- Parâmetros estruturais: fator de escala, parâmetro de Debye-Waller e número de ocupação do sítio cristalográfico.

Todos esses fatores são utilizados na fórmula de mínimos quadrados, para que a diferença entre o valor experimental e o teórico (R) seja minimizada (HAMMOND, 2015), conforme a Equação 39, em que Y_{io} é a intensidade observada no ângulo i , Y_{ic} é a intensidade calculada no mesmo ângulo e w_i uma ponderação atribuída a cada passo.

$$R = \sum_i w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 \quad (39)$$

Em que:

$$w_i = 1/Y_{io};$$

y_{io} Intensidade observada a cada ponto do difratograma;

y_{ic} Intensidade calculada a cada ponto do difratograma.

A intensidade em um determinado ponto é calculada pela Equação 40:

$$y_{ic} = \sum_{\alpha} S_{\alpha} \sum_k P_k L_k |F_k|^2 G(\Delta\theta_{ik}) + y_{ib}(c) \quad (40)$$

Em que:

S_{α} é o fator de escala de cada fase α ;

k representa os índices de Miller;

L_k contém os fatores de polarização, de Lorentz e os fatores de multiplicidade;

$G(\Delta\theta_{ik})$ é a função de formato de reflexão;

P_k função de orientação preferencial;

A é o fator de absorção;

F_k é o fator de estrutura da k -ésima reflexão de Bragg;

y_{ib} é a função de background do i -ésimo passo.

Porém, apesar de toda confiabilidade, a técnica tem suas dificuldades e limitações: a quantificação é limitada se houver fase amorfa na amostra (URAL, 2007), a precisão dos resultados diminui se as informações cristalográficas não forem de boa qualidade (NEUMANN, COSTA, *et al.*, 2011), sem falar em todas condições, tanto teóricas quanto experimentais, que devem ser atendidas para se obter um bom resultado.

2. Metodologia da Pesquisa

Uma amostra de minério laterítico de níquel, de origem da região norte do Brasil, foi quarteada pelo método de pilha longitudinal, separada em frações de 5kg e enviadas para o laboratório de Eletroquímica Aplicada do DMM/UFRJ. A amostra foi processada via rota híbrida de sulfatação seletiva, e assim, passou pelas etapas de secagem, desaglomeração, sulfatação e tratamento térmico em dois estágios, conforme a Figura 8. Para o segundo estágio de tratamento térmico, foram realizadas duas séries de testes. A primeira para verificar com qual tempo de residência se obtém a melhor recuperação para os metais de interesse, níquel e cobalto, além da menor recuperação possível para os demais metais, como ferro e magnésio. Na segunda série, foi testada a temperatura de tratamento, com o mesmo objetivo da série anterior.

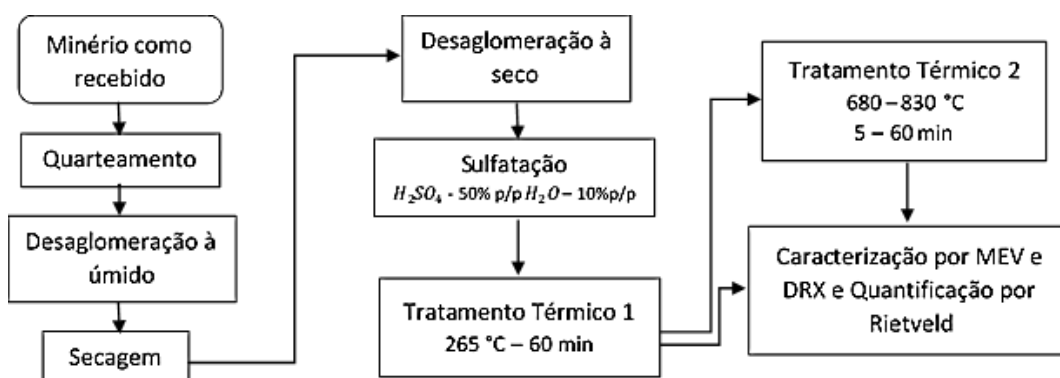


Figura 8 - Fluxograma do processo de sulfatação seletiva, utilizada para o processamento do minério de níquel laterítico utilizado no presente trabalho.

As fases formadas em cada etapa de tratamento térmico foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), acoplada a espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e por difratometria de raios X (DRX), e também foram quantificadas por meio de análise com o método de Rietveld.

2.1. Preparação das amostras

Inicialmente a amostra, como recebida, foi quarteada por um quarteador do tipo Jones, até a obtenção de uma massa de aproximadamente um quilograma para formar a amostra cabeça. Na sequência, essa quantia foi quarteada em quatro partes, por meio do quarteamento em pilhas cônicas e então cada quarto foi adicionado a bécheres de capacidade igual a 1L, os quais foram completados com água bidestilada até a marcação máxima. A mistura formada foi agitada com homogeneizador rotatório durante cinco minutos para desaglomeração a úmido e, então, foi colocada em estufa, a temperatura de 80 °C, para evaporação da água, durante o período de 24 horas. Após esse intervalo de tempo, a amostra foi desaglomerada a seco com o uso de um cadinho e um corpo moedor de ágata, na sequência, os quartos de amostra foram reunidos.

Para seleção das amostras utilizadas no processo, foi empregado o método da pilha cônica, onde a amostra-cabeça foi despejada em uma superfície limpa formando um cone, que foi dividido em quatro partes. Então, se formou uma nova pilha com duas partes não adjacentes, e o processo foi repetido, até que se obtivesse uma amostra de aproximadamente 10 g, formada pelas duas partes não adjacentes. Todas as amostras foram pesadas com balança digital de precisão de duas casas decimais e acomodadas em cadinhos de porcelana.

2.2. Sulfatação

Para a sulfatação das amostras, foram adicionados ácido sulfúrico concentrado com 96% de pureza na proporção de 50% p/p e água bidestilada na proporção de 10% p/p. Os líquidos foram adicionados utilizando pipeta automática e após isso as amostras foram misturadas com bastão de vidro durante cinco minutos para homogeneizar a mistura.

2.3. Tratamentos Térmicos

Na primeira etapa de tratamento térmico, as amostras foram levadas a um forno de mufla, da marca Carbolite, modelo RWF 1200, com temperatura de operação de 265 °C durante 1 hora. Após isso, as amostras foram desaglomeradas a seco, então, uma massa em torno de 0,8 g foi removida em uma das amostras, para realização das análises por DRX e por MEV/EDS, da primeira etapa de tratamento térmico.

Durante a segunda etapa ("roasting"), as amostras foram levadas ao mesmo forno com o intuito de avaliar as seguintes temperaturas: 680, 740, 780, 800 e 830 °C, para o tempo fixo de 20 minutos. Após isso, foram retiradas do forno para resfriamento ao ar. Para investigar o tempo de residência, a temperatura do segundo tratamento térmico foi fixada em 680°C (temperatura comumente utilizada para esse processo) e o tempo variou de 5 a 60 min.

2.4. Análise Mineralógica e Quantificação

As análises mineralógicas das amostras foram realizadas por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), acoplado a um sistema de Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS). O difratômetro utilizado é o Bruker-AXS D4 Endeavor. Os parâmetros utilizados foram: radiação Co K α , $\lambda = 0.179021$ nm, gerador operado a 40 kV e 40 mA, velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 4 a 105° 2 θ , com detector sensível à posição LynxEye. A interpretação dos difratogramas foi realizada com o software Diffraction.Eva (banco de dados PDF2, ICDD). A quantificação de fases foi feita pelo Método de Rietveld, usando o software Diffraction.Topas, também da Bruker. Para cada amostra, para a difração de raios-X, foi utilizado cerca de 5 g de amostra cominuídas por 10 minutos no moinho McCrone com corpos moedores de ágata.

As análises por MEV foram realizadas em equipamentos da marca TSCAN, modelo VEGA 3 LMU, acoplado um sistema de Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS). Para essas análises, as amostras foram fixadas em fita condutora e metalizadas com ouro, para melhorar a visualização no modo de elétrons secundários. O equipamento foi operado com tensão de 20 kV nos modos retroespalhado e elétrons secundários.

3. Resultados e Discussões

As principais fases minerais presentes nas amostras de minério de níquel laterítico conforme recebida e utilizadas neste trabalho são: cromita, clorita, magnetita, lizardita, goethita, hematita e silicatos magnesianos, como mostrado na Tabela 6 e pelo difratograma na Figura 9.

Tabela 6 - Principais fases minerais presentes nas amostras de minério de níquel laterítico.

Fase	Fórmula Química
Cromita	FeCr_2O_4
Clorita	$\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Magnetita	Fe_3O_4
Lizardita	$\text{Al}_3(\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$
Goethita	FeOOH
Hematita	Fe_2O_3
Quartzo	SiO_2

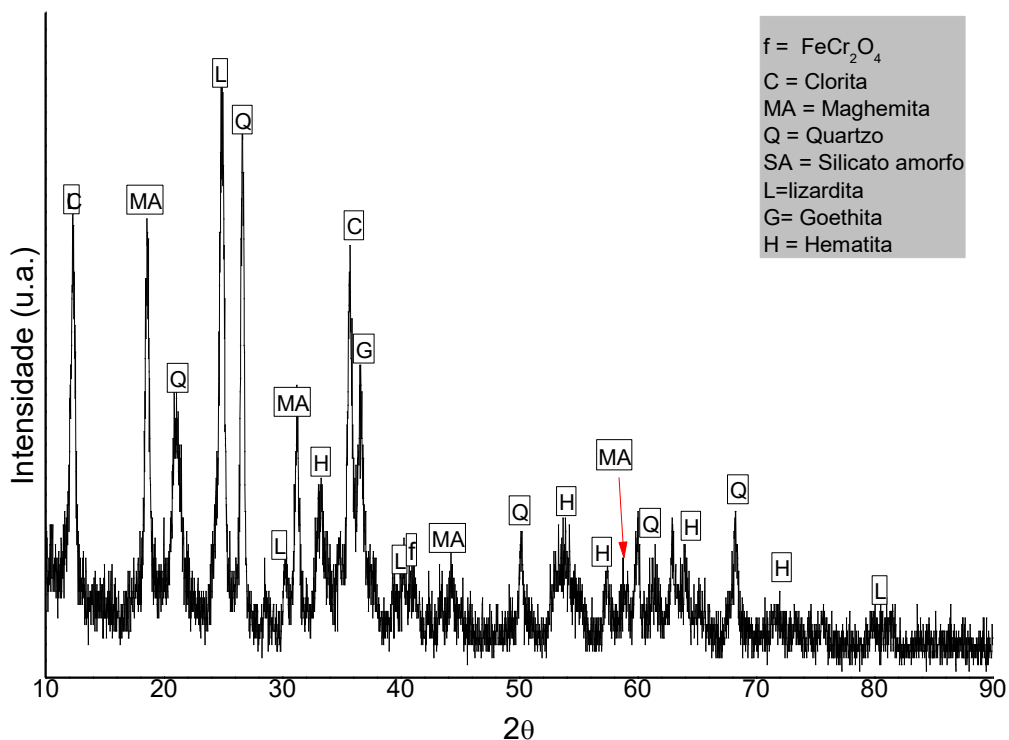


Figura 9 - Difratograma de raios-X da amostra do minério de níquel laterítico como recebida.

Após a sulfatação e a realização do primeiro tratamento térmico, é esperado que os sulfatados formados, principalmente os de ferro, se decomponham parcialmente, tendo como produto a formação de SO_3 , hematita e sulfatos básicos de ferro, tais como a amarantita e a romerita, conforme mostrado nas Equações 33 e 34. O difratograma de raios X da amostra do minério de níquel laterítico após o primeiro tratamento térmico ($T = 265^\circ\text{C}$ e $t = 60\text{ min}$) pode ser observada na Figura 10. A fluorita presente na amostra foi adicionada de forma a identificar a presença de fases amorfas. Essas, todavia, não foram identificadas já que a quantidade de fluorita presente na amostra, após quantificação, foi a mesma quantidade adicionada.

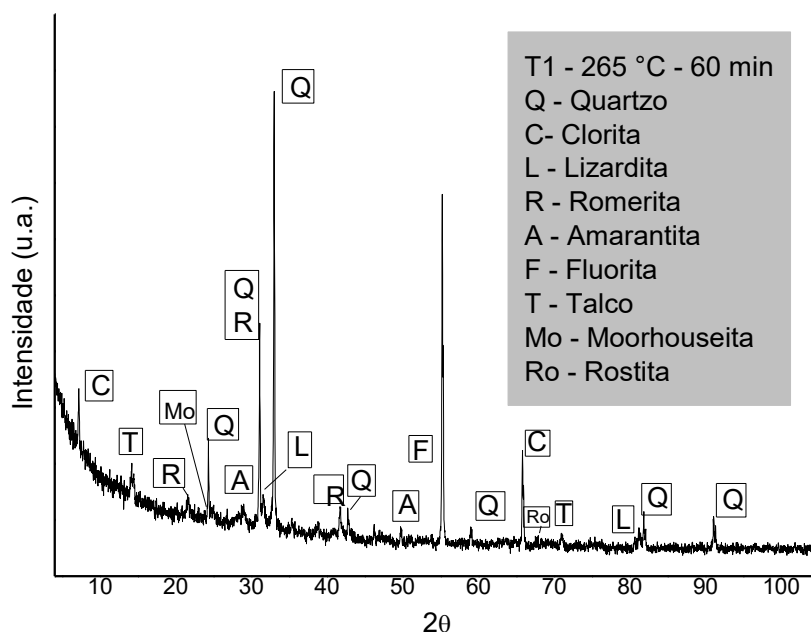


Figura 10 - Difratograma de raios-X da amostra do minério de níquel laterítico após o primeiro tratamento térmico.

O teor dos minerais presentes na amostra de minério laterítico após sulfatação e tratamento térmico a 265°C e tempo de residência de 60 minutos, pode ser observado na Tabela 7. Nota-se que há 23,78% de sulfatos de ferro como quenstedita, sulfato-hidróxido de ferro e hidróxido-sulfato de ferro. A quantidade de hematita é pequena,

2,46%, assim como a principal fase carreadora de níquel e cobalto é a moorhouseita, com 2,51%.

Tabela 7 - Teor dos minerais presentes na amostra de minério laterítico após sulfatação e tratamento térmico em 265°C. Tempo de tratamento: 60 min.

Fases	Quantidade (%)
Quartzo	21,65
Hematita	2,46
Clorita	1,68
Goethita	7,10
Moorhouseita	2,51
Sulfato de Cromo	3,42
Enstatita	16,65
Sulfato de ferro hexahidratado	2,51
Hidróxido-sulfato de ferro	17,27
Romerita	1,12
Rostita	10,20
Maghemita	1,10
Lizardita	3,48
Cromita	2,44
Sulfato de magnésio	0,01
Quenstedtita	4,00
Talco	2,40

As principais fases identificadas nas amostras do minério laterítico, após a segunda etapa de tratamento térmico, testada nas temperaturas de 680 a 830 °C durante 20 minutos, podem ser visualizadas na Tabela 8 e na Figura 11. As principais fases identificadas foram: quartzo, clorita, lizardita, goethita, hematita, magnetita, cromita, moorhouseita, talco e maghemita.

Tabela 8 - Principais fases identificadas nas amostras do minério laterítico, após a segunda etapa de tratamento térmico, testadas nas temperaturas de temperaturas de 680 a 830 °C durante 20 minutos.

Fase	Fórmula Química
Quartzo	SiO_2
Clorita	$\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Lizardita	$\text{Al}_3(\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Goethita	$\text{FeO}(\text{OH})$
Hematita	Fe_2O_3
Magnetita	Fe_3O_4
Cromita	FeCr_2O_4
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Romerita	$\text{Fe}_2+\text{Fe}_3+2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Sulfato de magnésio	$\text{MgSO}_4.6(\text{H}_2\text{O})$
Talco	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Moorhouseita	$(\text{Co}, \text{Ni})\text{SO}_4.6\text{H}_2\text{O}$

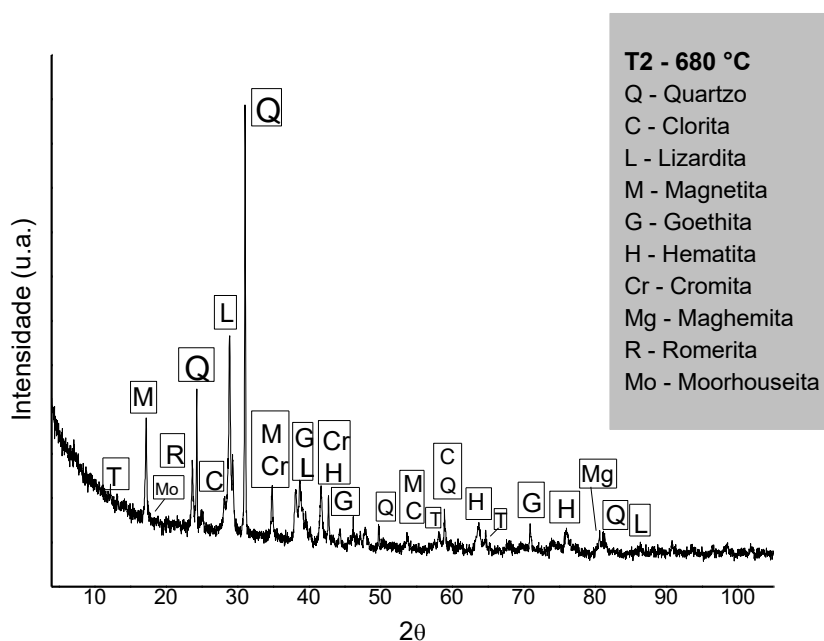


Figura 11 - Difratograma de raios-X da amostra do minério laterítico após a segunda etapa de tratamento térmico, realizado a 680 °C, por 20 minutos.

Nessa etapa de tratamento térmico, é esperado que a decomposição dos sulfatos tenha continuidade, e assim, ocorra a conversão dos sulfatos férricos, ainda remanescentes, em SO_3 e hematita, e isso pode ser observado no difratograma da Figura 12, em que é feita a comparação para uma mesma amostra, das duas etapas de tratamento térmico (primeira etapa: $T = 265^\circ\text{C}$ e $t = 60\text{ min}$; segunda etapa: $T = 680^\circ\text{C}$ e $t = 20\text{ min}$). Nela pode-se observar que os picos relativos aos sulfatos decrescem ou desaparecem ao mesmo tempo em que os picos referentes à hematita aumentam. Já na Figura 13, é realizada uma comparação entre os difratogramas obtidos, para todas as amostras do segundo tratamento térmico, que tiveram suas temperaturas testadas: 680, 740, 760, 780, 800 e 830°C , para um tempo de residência de 20 minutos. Nessa comparação, é possível perceber que com o aumento da temperatura do segundo tratamento térmico há uma diminuição na intensidade dos picos relativos a clorita e lizardita, assim como um aumento na intensidade dos picos relativos à hematita.

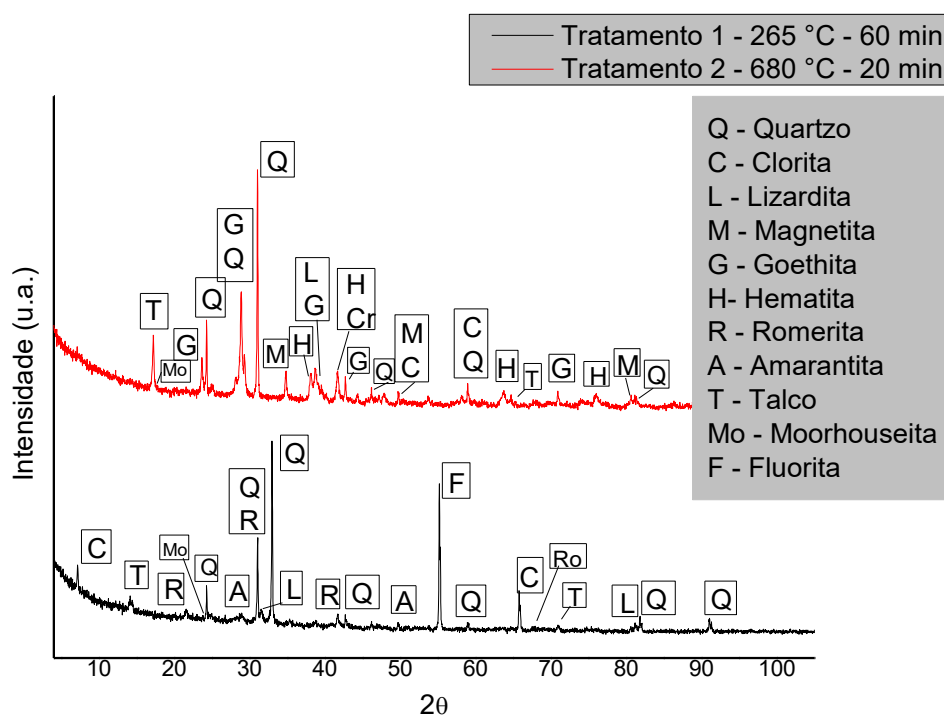


Figura 12 - Comparação entre os difratogramas obtidos após processamento pela rota de sulfatação seletiva no primeiro tratamento térmico (preto) com o segundo, nas temperaturas de 265 e 680°C , respectivamente.

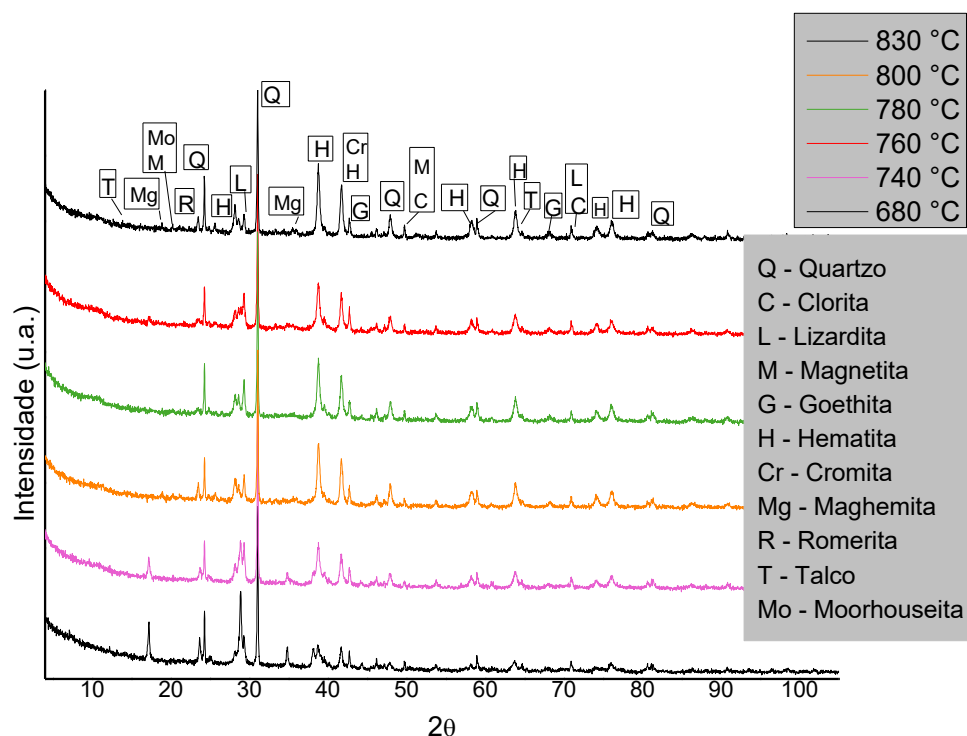


Figura 13 - Comparação entre os difratogramas obtidos para diferentes temperaturas do segundo tratamento térmico, todas com tempo de residência de 20 minutos, do processo de sulfatação seletiva.

Essa mudança nas fases é confirmada pelas análises quantitativas obtidas por meio do método de Rietveld, no qual foram determinadas as frações em porcentagem para cada fase. Os resultados se encontram na Tabela 9, e por meio deles é possível confirmar que a quantidade de hematita presente nas amostras cresce com o aumento da temperatura de processamento, sendo a temperatura de 830 °C a que apresentou maior percentual do composto: 52,54%. Outro ponto importante é a soma total das fases que envolvem sulfatos, essas apresentam uma diminuição em porcentagem, principalmente, em temperaturas mais altas como 800 (15,78%) e 830°C (11,14%), conforme apresentado na Tabela 10. A decomposição de fases como a amarantita, quenstedita, sulfato de ferro hexa hidratado, romerita, moorhouseita, sulfato de cromo e sulfato de magnésio, aliadas ao aumento da porcentagem de hematita, indicam que a liberação de gás SO_3 ocorre conforme indicado nas Equações 33, 34, 37 e 38 e que tem uma relação direta com a

temperatura utilizada no processo devido à diminuição da estabilidade dos sulfatos à medida em que a temperatura aumenta.

Tabela 9 - Quantificação das fases sem presença de sulfatos das amostras de minério laterítico que tiveram a temperatura do segundo tratamento térmico testada, pelo tempo de 20 minutos, obtida pelo método de Rietveld.

Fases	Temperaturas (°C)					
	680	740	760	780	800	830
Quartzo	22,36%	18,69%	18,27%	21,47%	21,75%	36,04%
Hematita	15,15%	26,00%	28,58%	34,27%	41,45%	52,54%
Clorita	11,70%	1,52%	0,19%	1,31%	0,61%	0,00%
Goethita	0,00%	0,00%	0,00%	0,10%	0,00%	0,00%
Cromita	0,41%	0,16%	0,14%	0,00%	0,42%	0,53%
Lizardita	0,00%	0,39%	0,00%	0,00%	0,94%	0,00%
Maghemita	0,24%	2,80%	0,34%	0,00%	0,42%	0,44%
Magnetita	1,46%	0,21%	0,40%	5,24%	0,34%	0,00%
Enstatita	0,00%	4,80%	4,75%	3,61%	2,73%	0,00%
Talco	5,00%	7,00%	2,96%	0,00%	2,81%	2,30%

Tabela 10 - Quantificação das fases sulfatadas das amostras de minério laterítico que tiveram a temperatura do segundo tratamento térmico testado, pelo tempo de 20 minutos, obtida pelo método de Rietveld.

		Temperaturas (°C)					
Fases Sulfatadas	Fórmula Química	680	740	760	780	800	830
Amarantita	$\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,94%	2,53%	3,40%	5,30%	2,74%	0,00%
Moorhouseita	$(\text{Co}, \text{Ni})\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,00%	1,00%	0,47%	8,30%	0,00%	0,00%
Sulfato de Cromo	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	1,20%	1,30%	4,02%	0,00%	3,41%	1,65%
Quenstedtita	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	21,38%	18,03%	19,00%	0,00%	4,37%	0,00%
Ferrohexahydrate	$\text{Fe}^{++}\text{SO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	0,03%	0,09%	2,28%	3,50%	4,90%	0,00%
Sulfato de Ferro Hidratado	FeHO_5S	1,53%	0,68%	1,67%	0,00%	0,92%	0,00%
Romerita	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	0,00%	0,31%	1,02%	17,00%	1,21%	0,00%
Sulfato de Magnésio	$\text{MgSO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	14,00%	14,00%	12,50%	0,00%	11,00%	6,50%
Total (%)		43,07%	37,95%	44,36%	34,10%	28,54%	8,15%

Na Figura 14, observa-se mostra a caracterização de fases da amostra cujo tempo de residência testado foi 60 minutos e na Figura 15, encontra-se a caracterização realizada por EDS para amostra testada em 20 minutos. Pode ser observado, em ambas que, como esperado, as fases caracterizadas são as mesmas para os testes de temperatura, como o quartzo, a hematita e a cromita, que são mostradas nos espectros de EDS da Tabela 11 e da Figura 16. O aparecimento de Al e Mg se deve à substituição do Fe^{2+} por Mg^{2+} e do Fe^{3+} por Al^{3+} na cromita, assim como do Si^{4+} por Al^{3+} nos interstícios tetraédricos e octaédricos do quartzo e da cromita, respectivamente. Na Figura 17, encontra-se o difratogramas de todos os tempos avaliados. Assim, é possível observar a existência de uma correlação direta entre o tempo de residência no tratamento e a intensidade dos picos de hematita. Com o aumento do tempo, alguns dos picos relativos à hematita, assim como os relativos à magnetita, adquirem maior intensidade, indicando a maior presença desses compostos. Também ocorre a redução de intensidade dos

picos relativos a fases sulfatadas, como a romerita e a moorhouseita e a variação de intensidade de picos relativos a fases carreadoras de níquel e cobalto, como a lizardita.

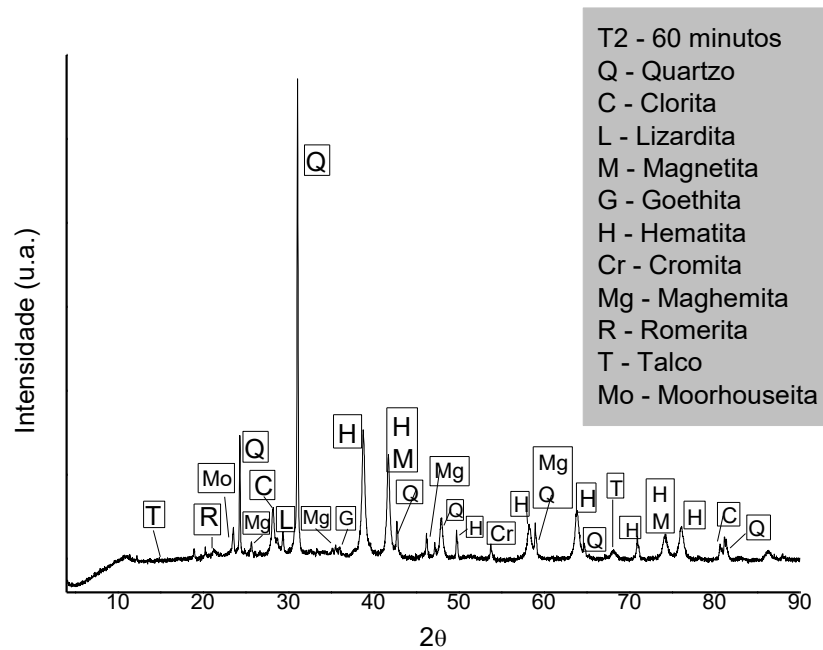


Figura 14 - Difratograma de raios-X da amostra do minério laterítico após a segunda etapa de tratamento térmico, realizado no tempo de 60 minutos, a 680°C.

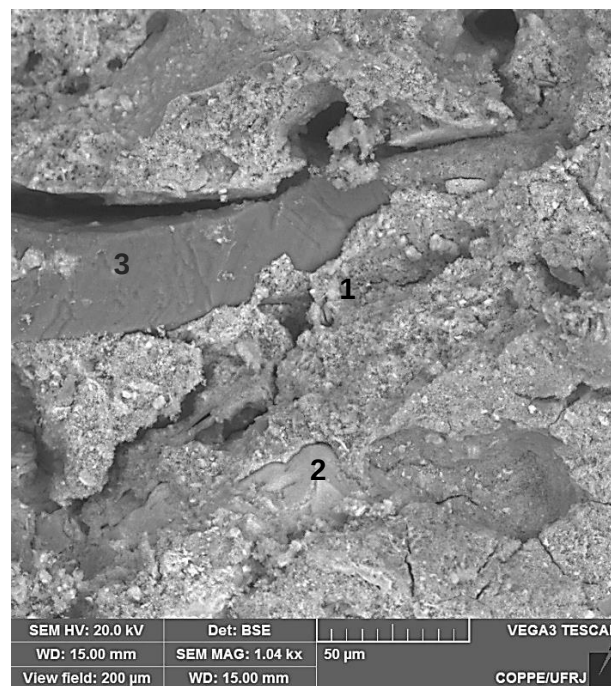


Figura 15 - Fotografia obtida por MEV no modo de elétrons retroespalhados da amostra com tempo de 20 minutos, a 680°C do segundo tratamento térmico do processo de sulfatação seletiva. Ponto 1: Hematita. Ponto 2: Cromita. Ponto 3: Quartzo.

Tabela 11 - Quantificação do espectro de EDS, dos pontos da amostra com tempo de 20 minutos, a 680 °C do segundo tratamento térmico do processo de sulfatação seletiva. Ponto 1: Hematita. Ponto 2: Cromita. Ponto 3: Quartzo.

Pontos da Amostra	C	O	Mg	Al	Si	S	T	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
1	14,97	43,28	2,58	1,03	2,56	3,93	0,00	3,82	0,00	27,11	0,00	0,72
2	13,40	41,92	2,03	1,66	2,55	2,85	0,24	10,82	0,31	23,56	0,00	0,66
3	20,34	41,24	1,18	0,81	18,03	2,94	0,00	0,51	0,33	14,00	0,00	0,62

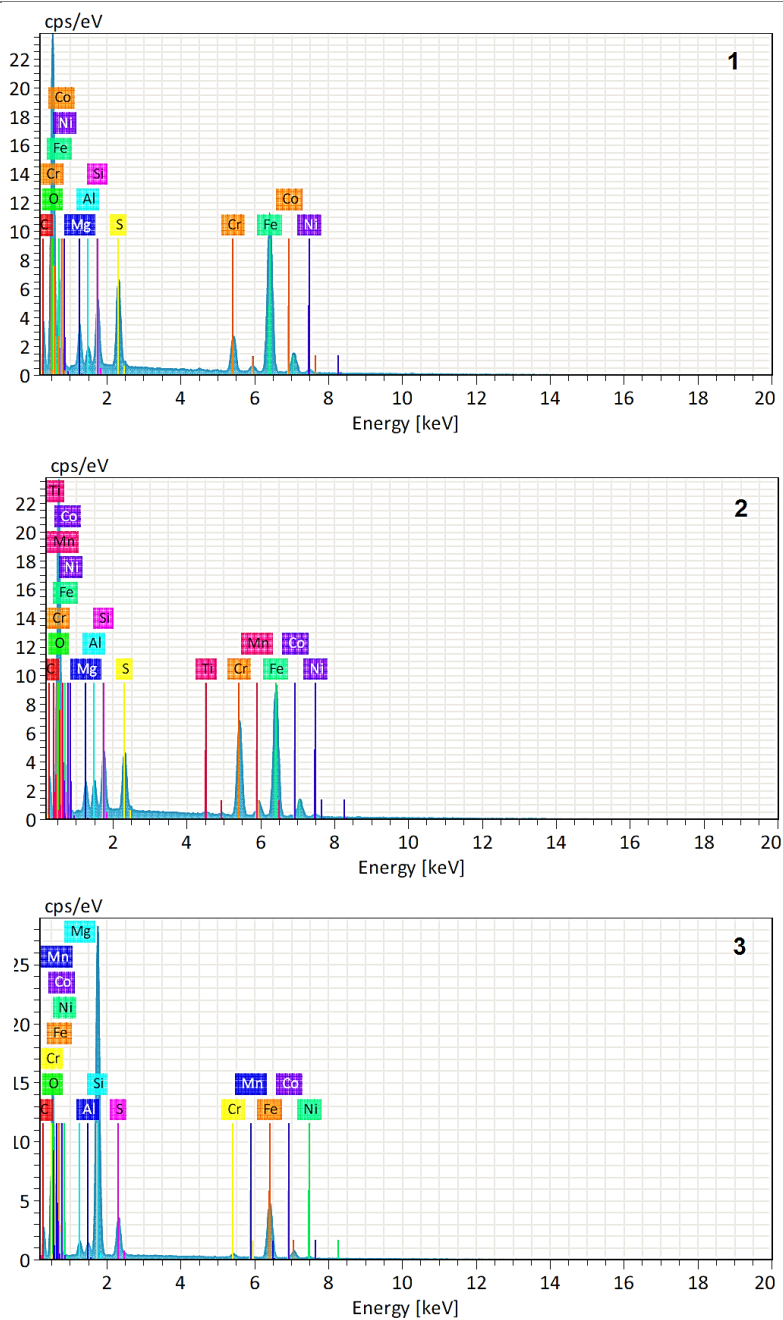


Figura 16 - Caracterização por EDS em três pontos da amostra com tempo de 20 minutos, a 680 °C do segundo tratamento térmico do processo de sulfatação seletiva. Ponto 1: Hematita. Ponto 2: Cromita. Ponto 3: Quartzo.

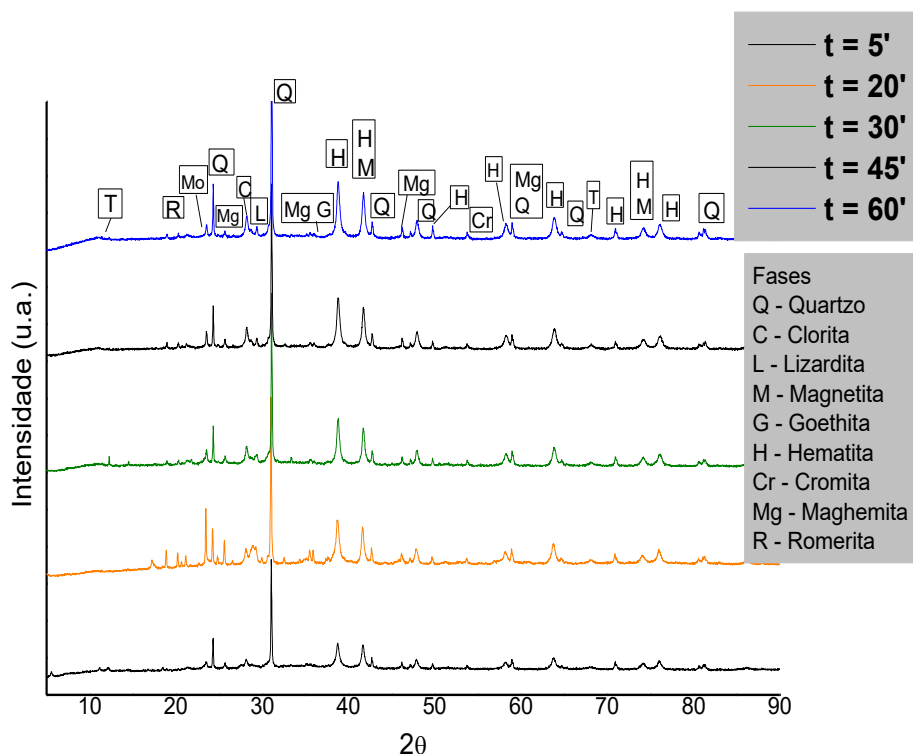


Figura 17 - Comparação entre os difratogramas obtidos para diferentes tempos de residência do segundo tratamento térmico a 680°C das amostras usadas no processo de sulfatação seletiva.

Esses resultados são corroborados pelas análises quantitativas, também realizadas por meio do método de Rietveld, no qual os resultados são apresentados nas Tabelas 12 e 13. Os espectros obtidos e calculados, assim como a diferença residual entre os dois, para cada amostra, encontram-se no Apêndice.

Os resultados da Tabela 12 corroboram com o indicado pela análise qualitativa: há uma correlação, apesar de não linear, com o tempo de residência e a quantidade de hematita formada, sendo que a partir de 45 minutos a quantidade de hematita praticamente se manteve constante e superior a 46%. A hematita possui baixa solubilidade em meio aquoso e a presença dessa fase, em grande quantidade, minimiza a dissolução do ferro nas etapas seguintes de tratamento, mantendo o mesmo no resíduo sólido.

Na Tabela 13, encontra-se a quantificação das fases sulfatadas presentes em cada tempo avaliado no presente trabalho. Observa-se que há uma tendência, como no caso

da hematita, para diminuição da quantidade de sulfatos com o aumento do tempo, confirmando a ocorrência da liberação do SO_3 , sendo o tempo de 60 minutos, o que obteve a menor porcentagem de sulfatos em sua composição: 11,12%.

Tabela 12 - Quantificação das fases sem presença de sulfatos das amostras de minério lateríticos que tiveram o tempo de residência do segundo tratamento térmico testado, na temperatura de 680 °C obtida pelo método de Rietveld.

	Tempo (minutos)				
Fases não sulfatadas	5	20	30	45	60
Quartzo	12,98%	21,63%	21,93%	25,72%	29,67%
Hematita	18,02%	32,99%	37,32%	47,71%	46,22%
Goethita	0,16%	1,11%	0,39%	1,26%	0,23%
Enstatita, ferrosa	0,16%	0,01	1,09%	0,73%	0,59%
Maghemita	2,74%	1,37%	2,18%	3,02%	3,45%
Lizardita	0,00%	0,39%	9,66%	0,04%	0,00%
Cromita	0,00%	0,15%	0,28%	0,00%	0,00%
Clorita	1,54%	0,53%	0,03%	0,02%	0,03%
Talco	3,29%	1,77%	5,69%	5,71%	8,66%

Tabela 13 - Quantificação das fases sulfatadas das amostras de minério lateríticos que tiveram o tempo de residência do segundo tratamento térmico testado, na temperatura de 680 °C, obtida pelo método de Rietveld.

	Tempo (minutos)				
Fases sulfatadas	5	20	30	45	60
Moorhouseita	0,52%	4,08%	0,88%	0,93%	0,608%
Sulfato de Cromo III	0,36%	4,61%	2,29%	1,40%	1,14%
Romerita	0,30%	0,58%	0,13%	0,16%	0,00%
Rostita	0,09%	1,89%	0,33%	0,10%	0,00%
Sulfato de Magnésio	2,94%	14,55%	5,87%	8,42%	4,89%
Quenstedita	56,89%	14,35%	20,65%	4,76%	4,49%
Total das fases sulfatadas (%)	61,12%	40,06%	30,16%	15,78%	11,14%

De acordo com os resultados obtidos, nota-se que aumento da temperatura, de 680 para 830 °C, leva à redução da estabilidade dos sulfatos, em especial, dos ferrosos como a quenstedita. Os sulfatos de cromo e magnésio apresentaram maior estabilidade do que os sulfatos de níquel e cobalto. Níquel e cobalto foram identificados na moorhouseita, sendo essa fase a principal carreadora desses metais nas amostras após o segundo tratamento térmico. Em termos de temperatura, a que apresentou maior quantidade de moorhouseita foi o teste a 780°C. Tal fenômeno ocorre em uma faixa de temperatura em que os sulfatos férricos não são mais estáveis e no limite no qual é possível encontrar a moorhouseita, pela perda de estabilidade dessa fase e do gás SO₃, proveniente da decomposição dos sulfatos menos estáveis. No que tange o tempo de tratamento térmico, o que apresentou maior quantidade de moorhouseita foi o de 20 minutos. Para tempos menores que esse, a quantidade de SO₃ liberada é pequena e para tempos maiores, o gás consegue se difundir para fora do cristalito, reduzindo a eficiência do processo. Diante desse pressuposto os resultados mais promissores são obtidos na temperatura de 780°C pelo tempo de 20 minutos.

As porcentagens obtidas da hematita e das fases sulfatadas para os testes de tempo e da temperatura após a segunda etapa de tratamento térmico do processo de sulfatação seletiva do minério de níquel laterítico, podem ser observadas nas Tabelas 14 e 15. Percebe-se, nitidamente, que o aumento das variáveis tempo e temperatura levam à redução na quantidade de sulfatos e ao aumento na quantidade de hematita. Esses dados mostram que a razão ideal entre a quantidade de hematita e sulfatos totais nas amostras deve estar próximo a 1. Dessa forma é possível obter a maior quantidade de níquel na forma de sulfatos. Isso facilita a extração do níquel na etapa seguinte, a de lixiviação.

Tabela 14 - Porcentagens obtidas da hematita e das fases sulfatadas para os testes de tempo da segunda etapa de tratamento térmico do processo de sulfatação seletiva do minério de níquel laterítico. Temperatura: 680°C.

	Tempo (minutos)				
Fases	5	20	30	45	60
Hematita	18,02%	32,99%	37,32%	47,71%	46,22%
Sulfatos	61,12%	40,06%	30,16%	15,78%	11,14%

Tabela 15 - Porcentagens obtidas da hematita e das fases sulfatadas para os testes de temperatura da segunda etapa de tratamento térmico do processo de sulfatação seletiva do minério de níquel laterítico. Tempo: 20 minutos.

	Temperaturas (°C)					
Fases	680	740	760	780	800	830
Hematita	15,15%	26,00%	28,58%	34,27%	41,45%	52,54%
Sulfatos	43,07%	37,95%	44,36%	34,10%	28,54%	8,15%

4. Conclusões

Com a análise por difração de raios X do minério de níquel laterítico como recebido foram identificadas como principais fases: cromita, clorita, magnetita, lizardita, goethita, hematita e silicatos magnesianos. A mesma análise realizada após a primeira etapa de tratamento térmico do processo de sulfatação seletiva, realizada a 265 °C durante 60 minutos, identificou como fases resultantes: hematita, quartzo, clorita, lizardita, romerita, sulfato de magnésio, moorhouseita e quesntedita.

A caracterização do segundo tratamento térmico do processo de sulfatação seletiva, realizado a 680 °C e durante 20 minutos, apresentou como principais fases identificadas, por meio da difração de raios X e MEV com EDS acoplado: quartzo, hematita, clorita, lizardita, magnetita, cromita, maghemita, sulfato de magnésio, moorhouseita e romerita.

A investigação da temperatura de realização do segundo tratamento térmico do processo de sulfatação seletiva mostrou que existe uma relação direta entre a temperatura utilizada e a conversão de sulfatos férricos em hematita e SO₃. Quanto

maior a temperatura utilizada, maior a quantidade de hematita produzida e menor a quantidade de sulfatos obtidos nas amostras, uma vez que a maior parte dos sulfatos eram de ferro. A maior razão entre a quantidade de hematita e de sulfatos foi obtida na temperatura de 830 °C e tempo de 20 minutos, na qual a quantidade de hematita foi de 52,54% de hematita e uma quantidade total de sulfatos de 8,15%.

Resultados semelhantes foram obtidos na investigação do tempo de residência do segundo tratamento térmico, realizado a 680 °C, pois também há uma dependência entre o tempo, a obtenção de hematita e a recuperação de fases sulfatadas. O tempo que levou à obtenção da maior produção de hematita foi o de 45 minutos, com o valor de 47,71%, seguido pelo de 60 minutos, com 46,21%, enquanto para decomposição de sulfatos, o tempo com o melhor resultado foi o de 60 minutos, apresentando uma quantidade desses compostos igual a 11,12%.

A principal fase carreadora de níquel e cobalto, na forma de sulfatos, identificada em todas as etapas de tratamento térmico, foi a moorhouseita, sendo que as maiores quantidades dessa fase foram identificadas na temperatura de 780°C pelo tempo de 20 minutos. Desse modo, fica estabelecido que essa é a condição ideal de processamento das lateritas obtendo-se níquel e cobalto em fases solúveis em meio aquoso, fator preponderante na etapa seguinte, a lixiviação.

Referências

- AGATZINI-LEONARDOU, S.; DIMAKI, D. Heap leaching of poor nickellaterltes by sulphwic acid at ambient temperature. **Hydrometallurgy**, p. 193-208, 1994.
- ASKAR, G. A.; KOLTA, M. H. Thermal decomposition of some metal sulphates. **Thermochimica Acta**, v. 11, p. 65-72, 1975.
- BASTURCKU, H.; ACARKAN, N. Separation of nickel and iron from lateritic ore using a digestion – roasting – leaching – precipitation process. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 52, p. 564-574, 2016.
- BRAND, N. W.; BUTT, C. R. M.; & ELIAS, M. Nickel laterites: classification and features. **AGSO Journal of Australian Geology & Geophysics**, v. 17, p. 81-88, 1998.
- BÜYÜKAKINCI, E.; TOPKAYA, Y. A. Extraction of nickel from lateritic ores at atmospheric pressure with agitation leaching. **Hydrometallurgy**, v. 97, p. 33–38, 2009.
- CABRERA, G. et al. Different strategies for recovering metals from CARON process residue. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, p. 836–842, 2011.
- CARON, M. H. Fundamental and Practical Factors in Ammonia Leaching of Nickel and Cobalt Ores. **TRANSACTIONS AIME**, v. 188, p. 67-90, 1950.
- CRUNDWELL, F. K. et al. Chapter 10 - Overview of the Hydrometallurgical Processing of Laterite Ores. In: _____ **Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals**. [S.l.]: Elsevier, 2011. p. 117-122.
- CRUNDWELL, F. K. et al. Chapter 11 - High-Temperature Sulfuric Acid Leaching of Laterite Ores. In: _____ **Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals**. [S.l.]: Elsevier, 2011. p. 123-134.
- CRUNDWELL, F. K. et al. Chapter 4 - Overview of the Smelting of Nickel Laterite to Ferronickel. In: _____ **Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals**. [S.l.]: Elsevier, 2011. p. 49-53.
- CRUNDWELL, F. K. et al. **Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals**. [S.l.]: Elsevier, 2011.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**. [S.l.]: Prentice Hall, 2001.
- DALVI, A. D.; BACON, W. G.; OSBORNE, R. C. **The Past and the Future of Nickel Laterites**. International Convention, Trade Show & Investors Exchange. [S.l.]: [s.n.]. 2004.

DE CARVALHO, P. S. L. et al. **Panorama e Tendências do Mercado de Níquel**. [S.l.]. 2015.

DE GRAAF, J. E. THE TREATMENT OF LATERITIC NICKEL ORES -- A FURTHER STUDY OF THE CARON PROCESS AND OTHER POSSIBLE IMPROVEMENTS. **Hydrometallurgy**, v. 5, p. 47-65, 1979.

DIRETORIA DE DESENVOLVIMENTO E ECONOMIA MINERAL – DIDEM. **Economia Mineral do Brasil**. Rio de Janeiro. 2009.

FARROKHPAYA, S.; FORNASIEROA, D.; FILIPPOVA, L. Upgrading nickel in laterite ores by flotation. **Minerals Engineering**, v. 121, p. 100-106, 2018.

FRANK K. CRUNDWELL, M. S. M. V. R. T. G. R. W. G. D. Chapter 1: Overview. In: _____ **Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals**. [S.l.]: Elsevier, 2011. p. 1-18.

GARSIDE, M. Nickel - Statistics & Facts, 13 Novembro 2019. Disponível em: <<https://www.statista.com/topics/1572/nickel/>>. Acesso em: 24 Fevereiro 2020.

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

GOLDSTEIN, J. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. [S.l.]: Springer, 2003.

GUO, X. et al. Leaching behavior of metals from a limonitic nickel laterite using a sulfation–roasting–leaching process. **Hydrometallurgy**, v. 99, p. 144-150, 2009.

HAMMOND, C. **The Basics of Crystallography and Diffraction**. [S.l.]: Oxford Scholarship Online, 2015.

HORIZONTE MINERALS PLC. Nickel Market, 2019. Disponível em: <<https://horizonteminerals.com/uk/en/nickel/>>. Acesso em: 18 Dezembro 2019.

ICZ - INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS. Mercado Brasil, 2011. Disponível em: <<http://www.icz.org.br/portaldoniquel/mercado-brasil.php>>. Acesso em: 19 Dezembro 2019.

ICZ - INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS. O Níquel. **Portal do Níquel**, 18 Dezembro 2019. Disponível em: <<http://www.icz.org.br/portaldoniquel/niquel.php>>.

INTERNATIONAL NICKEL STUDY GROUP. Production, Usage and Price. **INSG**, 2010. Disponivel em: <<http://insg.org/index.php/about-nickel/production-usage/>>. Acesso em: 19 Dezembro 2019.

JANWONG, A. et al. **Characteristics of Nickel Laterite Crushed Ore Agglomerates**. Proceedings of symposium sponsored by the TMS Extraction & Processing Division, TMS High Temperature Alloys Committee, and the Metallurgy and Materials Society of the Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum (CIM). Utah: University of Utah. 2012. p. 125-139.

KAR, B. B.; SWAMY, Y. V. TECHNICAL NOTE - SOME ASPECTS OF NICKEL EXTRACTION FROM CHROMITIFEROUS OVERBURDEN BY SULPHATIZATION ROASTING. **Minerals Engeneering**, v. 13, p. 1635-1640, 2000.

KING, M. G. Nickel laterite technology - finally a new dawn. **The journal of the Minerals, Metals & Materials Society**, v. 57, p. 35-39, 2005.

KOFLUK, R. P.; FREEMAN, G. K. W. **Iron control in the Moa Bay laterite operation**. Iron control technologies. [S.l.]: [s.n.]. 2006.

KURSUNOGLU, ; ICHLAS, T.; KAYA,. Leaching method selection for Caldag lateritic nickel ore by the analytic hierarchy process (AHP). **Hydrometallurgy**, v. 171, p. 179-184, 2017.

LI, G. et al. Leaching of limonitic laterite ore by acidic thiosulfate solution. **Minerals Engineering**, v. 24, p. 859–863, 2011.

LI, G. et al. Selective Leaching of Nickel and Cobalt from Limonitic Laterite Using Phosphoric Acid An Alternative for Value-Added Processing of Laterite. **Journal of Cleaner Production**, v. 179, p. 24-30, 2018.

LIU, P. et al. Material and energy flows in rotary kiln-electric furnace smelting of ferronickel alloy with energy saving. **Applied Thermal Engineering**, v. 109, p. 542-559, 2016.

LUO, et al. Kinetics of saprolitic laterite leaching by sulphuric acid at atmospheric pressure. **Minerals Engeneering**, v. 23, p. 458-462, 2010.

MANO, E. S. et al. Ni-smectitic ore behaviour during the Caron process. **Hydrometallurgy**, v. 186, p. 200-209, 2019.

MARSH, E. E.; ANDERSON, E. D. **Ni-Co laterite deposits: U.S. Geological Survey Open-File Report**. [S.l.]. 2011.

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

NAKAJIMA, et al. Global land-use change hidden behind nickel consumption. **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 730-737, 2017.

NAKAJIMA, et al. Global distribution of material consumption: Nickel, copper, and iron. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 133, p. 369-374, 2018.

NEUMANN, R. et al. The mineral phase quantification of vermiculite and interstratified clay minerals-containing ores by X-ray diffraction and Rietveld method after K cation exchange. **Minerals Engineering**, v. 24, p. 1323–1334, 2011.

NICKEL INSTITUTE. About Nickel. Disponível em: <<https://www.nickelinstitute.org/about-nickel#03-first-use-nickel>>. Acesso em: 18 Dezembro 2019.

OXLEY, ; BARCZA,. Hydro-pyro integration in the processing of nickel laterites. **Minerals Engineering**, v. 54, p. 2-13, 2013.

OXLEY, A.; SMITH, ; CACERES,. Why heap leach nickel laterites? **Minerals Engineering**, v. 88, p. 53-60, 2016.

POLYAKOV, O. Chapter 10. Technology of Ferronickel. In: _____ **Handbook of Ferroalloys**. [S.l.]: Elsevier, 2013. p. 367-375.

RIBEIRO, P. P. M. et al. Nickel carriers in laterite ores and their influence on the mechanism of nickel extraction by sulfation-roasting-leaching process. **Minerals Engineering**, v. 131, p. 90-97, 2019.

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

SAIT, K.; KAYA, M. Atmospheric pressure acid leaching of Caldag lateritic nickel ore. **International Journal of Mineral Processing**, v. 150, p. 1-8, 2016.

SENANAYAKE, G. et al. Reductive acid leaching of laterite and metal oxides - A review with new data for Fe(Ni,Co)OOH and a limonitic ore. **Hydrometallurgy**, v. 110, p. 13-32, 2011.

SOLAR, M. Y.; MOSTAGHEL, S. Smelting of difficult laterite ores. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min Metall. C)**, v. 124, p. 35-47, 2015.

STATISTA. Nickel production in major countries 2010-2019. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/264642/nickel-mine-production-by-country/>>.

Acesso em: 24 Fevereiro 2020.

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

THUBAKGALE, C. K.; MBAYA, R. K. K.; KABONGO, K. Leaching Behaviour of a Low-grade South African Nickel Laterite. **International Journal of Materials and Metallurgical Engineering**, v. 6, 2012.

TSANG, B. K.; ZHANG, Y. **Energy Challenges for a Nickel Laterite Mining and Smelting Facility**. IFAC Workshop on Automation in the Mining, Mineral and Metal Industries. Gifu: [s.n.]. 2012.

URAL, S. Quantification of crystalline (mineral) matter in some Turkish coals using interactive Rietveld-based X-ray diffractometry. **International Journal of Coal Geology**, v. 71, p. 176-184, 2007.

WARNER, A. E. M. et al. Part III: Nickel: Laterite. **JOM World Nonferrous Smelter Survey**, April 2006. 11-20.

WATLING, H. R. et al. Ore mineralogy of nickel laterites: controls on processing characteristics under simulated heap-leach conditions. **Australian Journal of Earth Sciences: An International Geoscience Journal of the Geological Society of Australia**, v. 58, p. 725-744, 2011.

WILL, G. **Powder Diffraction: The Rietveld Method and The Two-Stage Method**. [S.l.]: Springer, 2006.

ZHANG, Y.; TSANG, K.; PETERSON, J. **Nickel Smelter Production Improvement Study Using Discrete Event Simulation**. IFAC Workshop on Automation in the Mining, Mineral and Metal Industries. Gifu: [s.n.]. 2012.

Apêndice

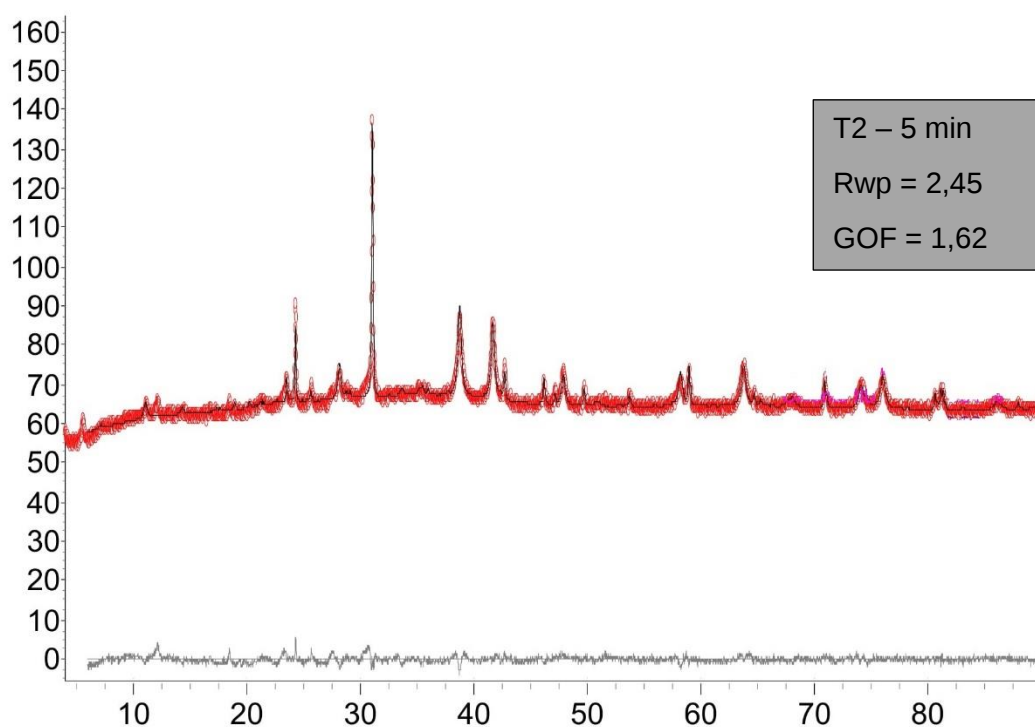


Figura 18 - Difratoograma medido (esferas vermelhas) e calculado (linha preta) da amostra que teve o tempo de residência do segundo tratamento térmico testado em 5 minutos. A linha cinza indica a subtração do espectro medido menos o calculado.

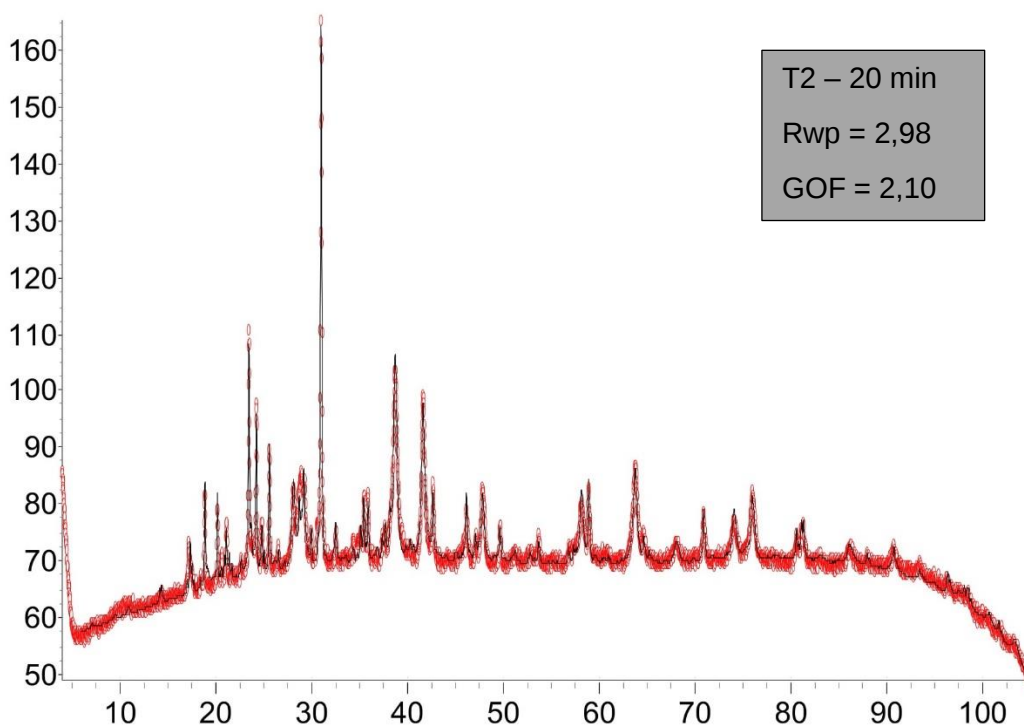


Figura 19 - Difratoograma medido (esferas vermelhas) e calculado (linha preta) da amostra que teve o tempo de residência do segundo tratamento térmico testado em 20 minutos. A linha cinza indica a subtração do espectro medido menos o calculado.

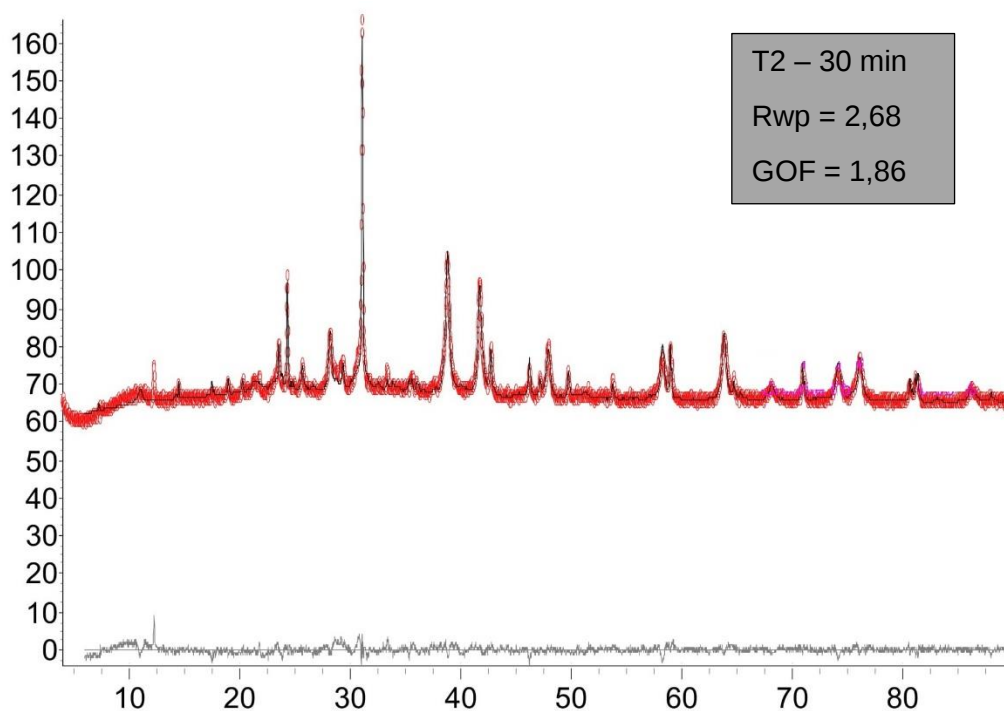


Figura 20 - Difratoograma medido (esferas vermelhas) e calculado (linha preta) da amostra que teve o tempo de residência do segundo tratamento térmico testado em 30 minutos. A linha cinza indica a subtração do espectro medido menos o calculado.

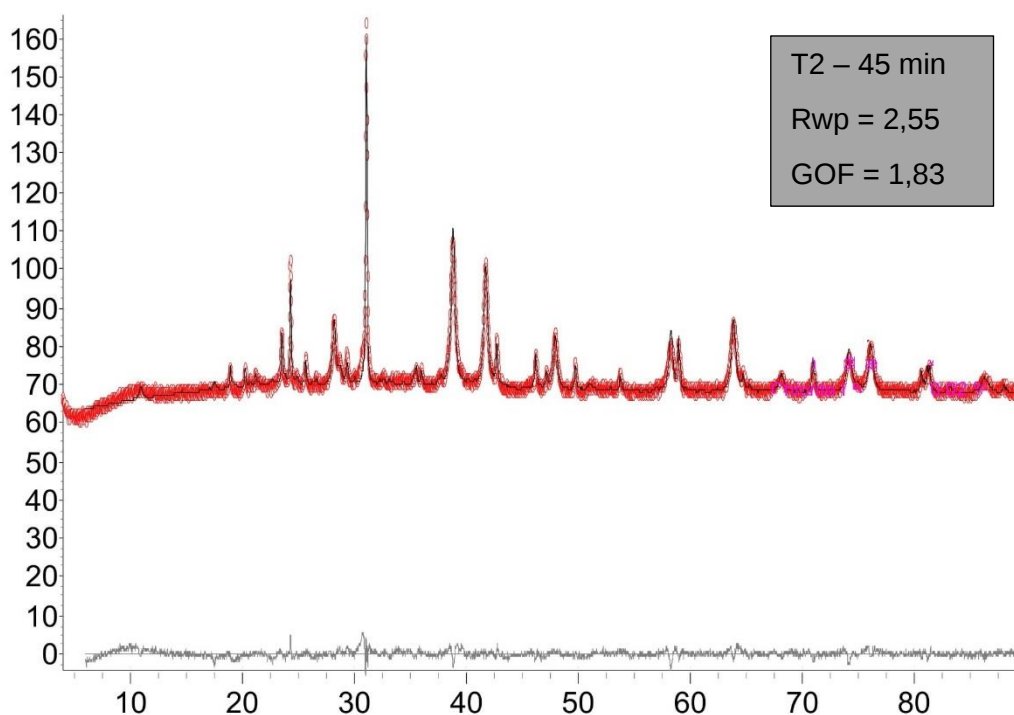


Figura 21 - Difratoograma medido (esferas vermelhas) e calculado (linha preta) da amostra que teve o tempo de residência do segundo tratamento térmico testado em 45 minutos. A linha cinza indica a subtração do espectro medido menos o calculado.

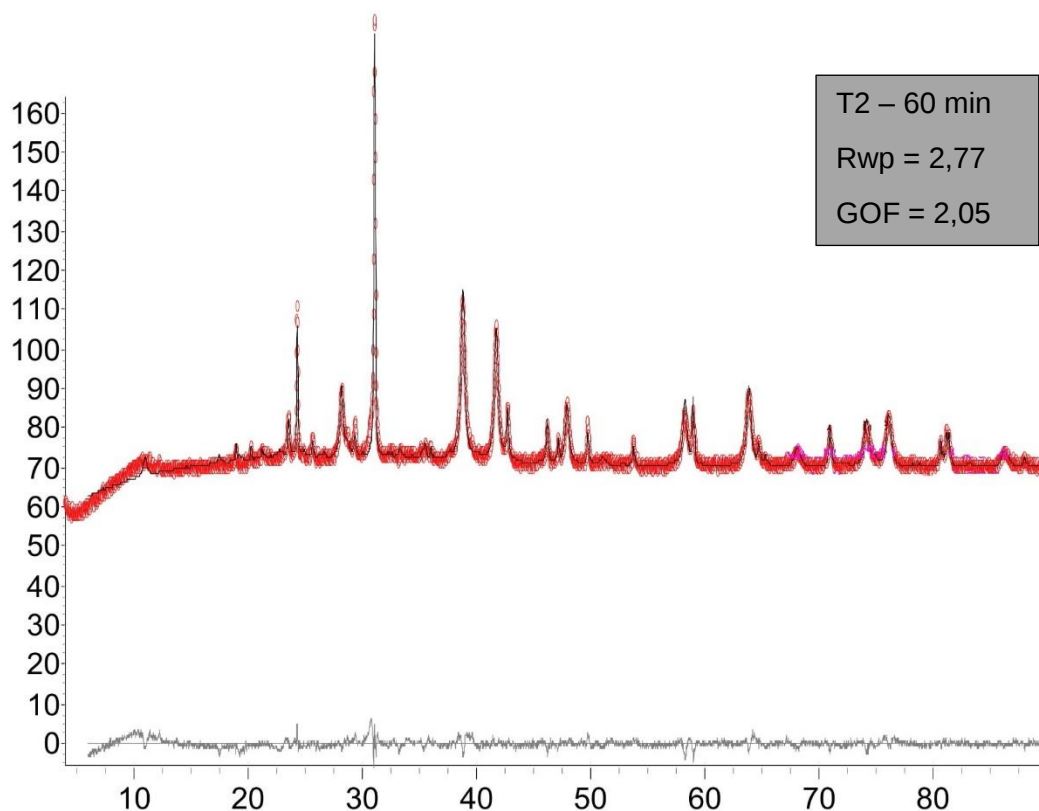


Figura 22 - Difratoograma medido (esferas vermelhas) e calculado (linha preta) da amostra que teve o tempo de residência do segundo tratamento térmico testado em 60 minutos. A linha cinza indica a subtração do espectro medido menos o calculado.

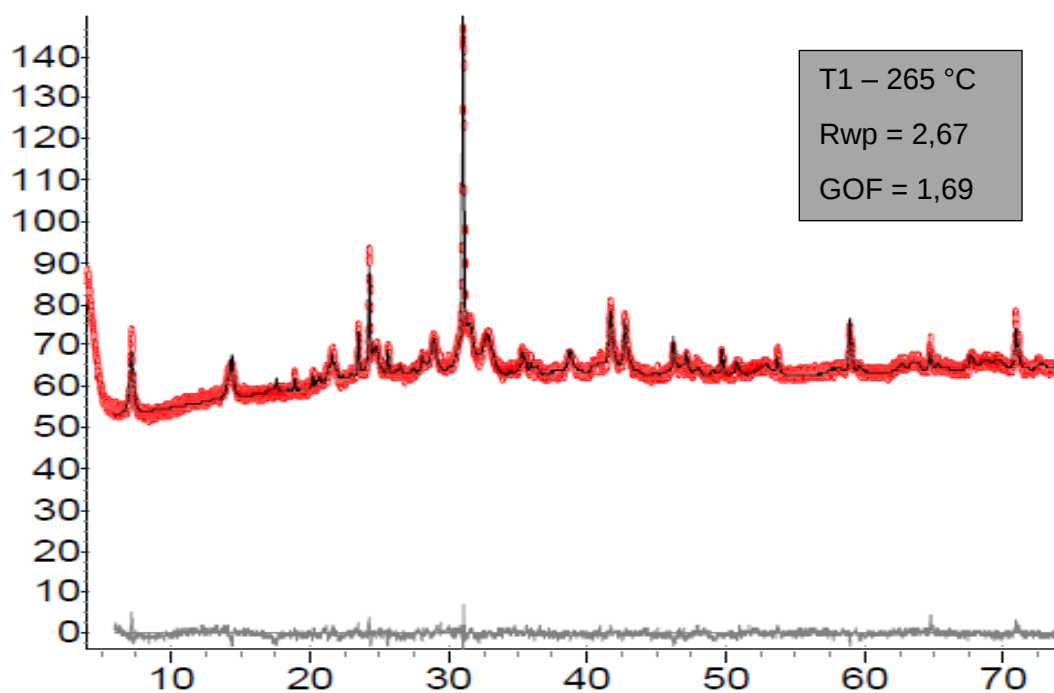


Figura 23 - Difratoograma medido (esferas vermelhas) e calculado (linha preta) da amostra passou apenas pelo primeiro tratamento térmico do processo de sulfatação seletiva. A linha cinza indica a subtração do espectro medido menos o calculado.

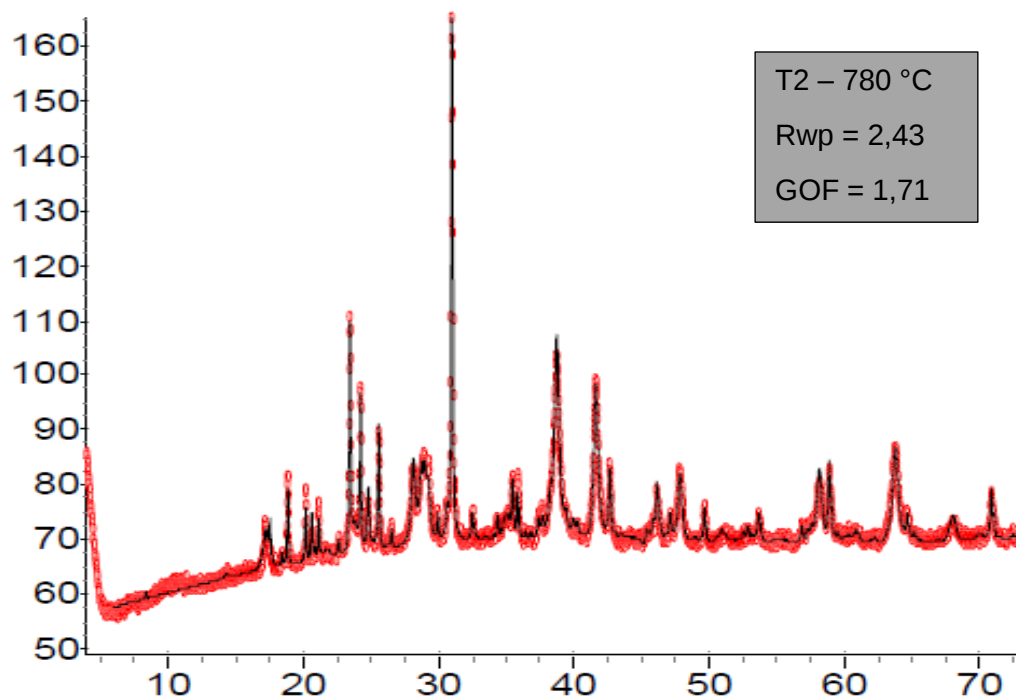


Figura 24 - Difratoograma medido (esferas vermelhas) e calculado (linha preta) da amostra que teve a temperatura do segundo tratamento térmico testado em 780 °C.

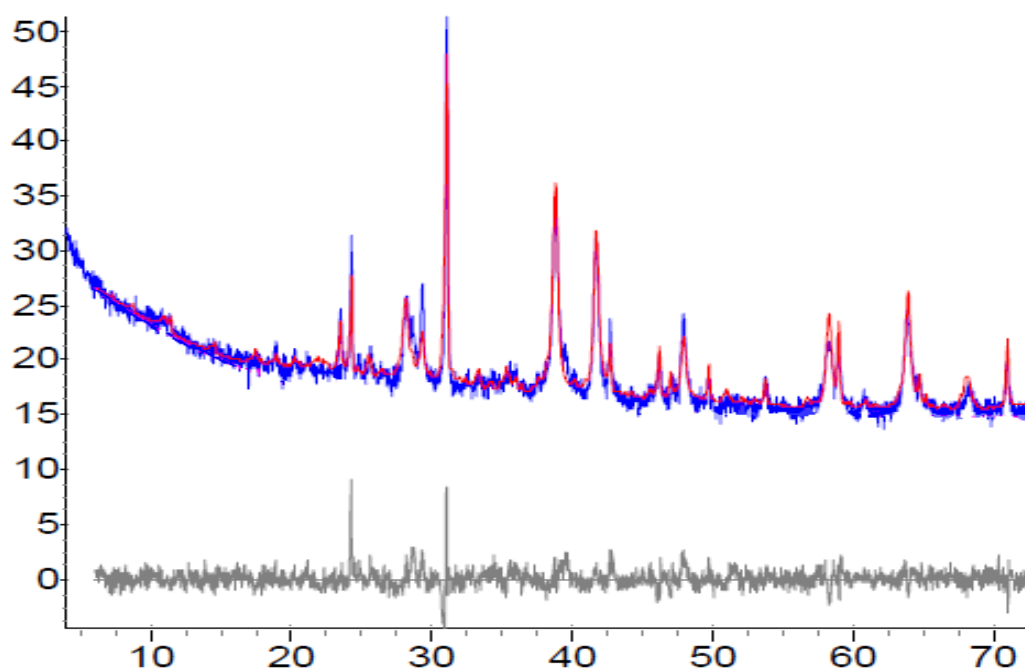


Figura 25 - Difratoograma medido (esferas azuis) e calculado (linha vermelha) da amostra que teve a temperatura do segundo tratamento térmico testado em 800 °C. A linha cinza indica a subtração do espectro medido menos o calculado.

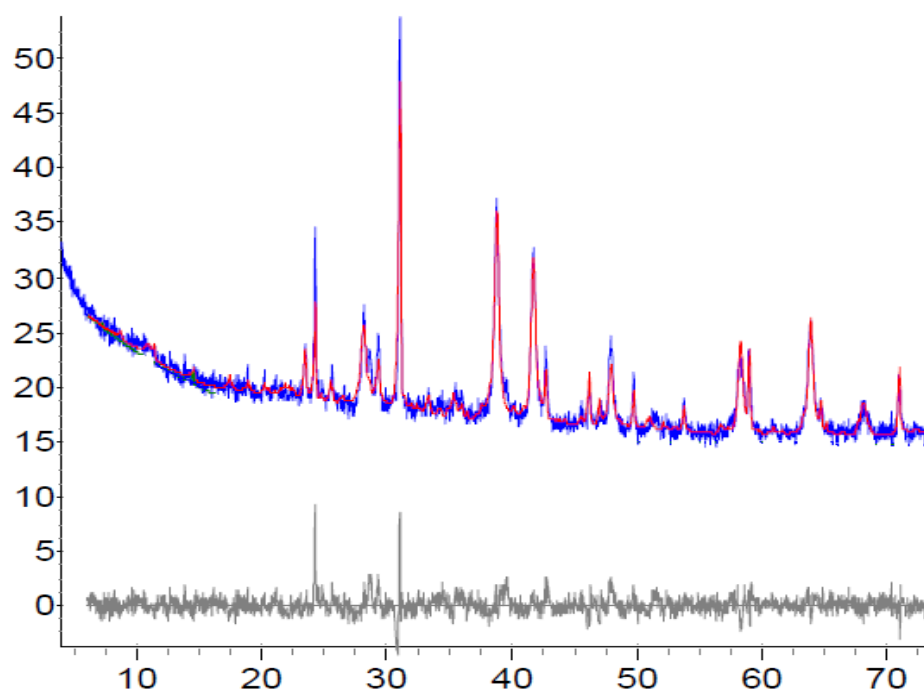


Figura 26 - Difratoograma medido (esferas azuis) e calculado (linha vermelha) da amostra que teve a temperatura do segundo tratamento térmico testado em 830 °C. A linha cinza indica a subtração do espectro medido menos o calculado.