



Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP
Escola de Minas
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Campus Morro do Cruzeiro



ROTAS PARA PRODUÇÃO DE NÍQUEL E NEUTRALIZAÇÃO DO SULFATO DE MAGNÉSIO COM HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

Rafael de Mello Machado

Ouro Preto – MG

2024

Rafael de Mello Machado

**Rotas Para Produção de Níquel e Neutralização do Sulfato de
Magnésio com Hidróxido de Cálcio**

Monografia de final de curso apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Engenheiro Metalúrgico.

Orientador: Prof. Dr. Versiane Albis Leão

Ouro Preto – MG

2024

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

M149r Machado, Rafael de Mello.

Rotas para produção de níquel e neutralização do sulfato de magnésio com hidróxido de cálcio. [manuscrito] / Rafael de Mello Machado. - 2024.

33 f.

Orientador: Prof. Dr. Versiane Albis Leão.

Coorientadora: Profa. Dra. Maria Aparecida Pinto.

Monografia (Bacharelado). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Graduação em Engenharia Metalúrgica .

1. Níquel. 2. Levantamentos de rotas. 3. Precipitação (Meteorologia) - Variabilidade. 4. Precipitação (Química) - Neutralização. I. Leão, Versiane Albis. II. Pinto, Maria Aparecida. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 624.01

Bibliotecário(a) Responsável: Maristela Sanches Lima Mesquita - CRB-1716



FOLHA DE APROVAÇÃO

Rafael de Mello Machado

Rotas para produção de níquel e neutralização do sulfato de magnésio com hidróxido de cálcio

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Metalurgista

Aprovada em 28 de fevereiro de 2024

Membros da banca

Dr. Versiane Albis Leão - Orientador - Universidade Federal de Ouro Preto
Me. Rodrigo Ferreira Gomes - Universidade Federal de Ouro Preto
Me. Matheus Mello Pereira - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - Campus Timóteo

Versiane Albis Leão, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito na Biblioteca Digital de Trabalhos de Conclusão de Curso da UFOP em 01/10/2024



Documento assinado eletronicamente por **Versiane Albis Leao, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 01/10/2024, às 15:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0675199** e o código CRC **FFE1CE16**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus. Em ti encontrei fé, refúgio, inspiração e resiliência. A minha mãe, Ana Maria de Mello Mendes Machado e ao meu pai, Moacyr Machado, meus alicerces, sem vocês não poderia realizar este sonho. À madrinha Mônica e ao Padrinho Pedro Paulo. Aos meus irmãos Fabíola, Rachel e Rodrigo, levo vocês em pensamento, sempre estarão comigo. A minha avó Maria Melo Mendes (Dindinha) e meu avô José Mendes (*in memorian*). A minha avó Palmira Tameirão Machado (*in memorian*) e Arthur Aguiar Machado (*in memorian*). Aos grandes amigos de Montes Claros: Vanelly, Samya, Mariana, Guilherme, Carlos, Rafael. Aos amigos da de SP: Andreia Peruchi e Felipe Calderaro. Aos amigos de Ouro Preto: Adriana Cardoso, André Luiz Silva, Núlia Dias, Capixaba, Caio, Dudu, Vínis, Moisés, Igor Jurandir, Ju Biagini, Pedro, Caio, Luiz, Salvatore. Aos orientadores Versiane Albis leão e Maria Aparecida Pinto, obrigado pelo acolhimento e paciência. Aos professores: Danton Heleno Gameiro, Flávio Sandro Lays Cassino (*in memorian*), Ithavan Alves da Silva, John Jesus Mol Peixoto, Carlos Antônio da Silva, Gilberto Tavares da Silva, Geraldo Lúcio de Faria, Luiz Cláudio Cândido, Claudio Batista Vieira, Leonarodo Barbosas Godefroid, Paulo Santos Assis, Rodrigo Rangel Porcaro, Victor de Alvarenga Oliveira. À UFOP, Escola de Minas, DEMET, Fundação Gorceix pelo apoio, ensino gratuito e de qualidade. A *Nexa Resources Minerals S.A.*. A minha segunda casa, Ouro Preto, guardo as melhores lembranças em meu coração. Aos ensinamentos proporcionados pela vida Republicana, viva a vida Republicana.

RESUMO

O Níquel (Ni) é um metal que possui propriedades importantes como elevada resistência à corrosão, à oxidação, boa ductilidade, alto ponto de fusão (1543°C) e magnetismo. O níquel melhora o desempenho dos materiais aos quais se associa sendo utilizado em várias aplicações como na indústria química, petrolífera, naval, aeroespacial, alimentícia, de papel e de celulose, dentre outras. O níquel é encontrado no minério laterítico em substituição isomórfica ao ferro e magnésio na estrutura de minerais como goethita, lizardita e clorita. As rotas de processo consolidadas para a produção de níquel metálico são o processo de lixiviação ácida sob pressão (*High Pressure Acid Leaching*, HPAL), o processo Caron, a lixiviação atmosférica em tanques agitados (LA), a lixiviação em pilhas (*Heap Leaching*, HL). Também é produzido na forma de liga ferro-níquel e como gusa níquelífera (*Nickel Pig Iron*, NPI). Nos processos em que se utiliza o ácido sulfúrico para a lixiviação do níquel, o magnésio está presente no licor e pode causar alterações morfológicas, microestruturais e nas propriedades mecânicas, como dureza e ductilidade do produto final. Neste sentido, O presente estudo revisou as principais rotas de processos hidrometalúrgicos para a purificação do licor rico em níquel e a etapa de neutralização e precipitação do sulfato de magnésio, utilizando-se hidróxido de cálcio como agente precipitante. A revisão da literatura mostrou que, em determinadas condições experimentais, a precipitação química do magnésio, utilizando-se hidróxido de cálcio foi, em média, de 90% a 99%.

Palavras chave: Níquel. Rotas. Precipitação. Neutralização.

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1. Curva de Solubilidade do MgSO_4 em função da temperatura obtida experimentalmente.....	15
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Principais Países produtores de Ni, Produção Mundial Mineral de Ni e reservas Mundiais de Ni em 2020	2
Tabela 4.1: Composição química em % peso do minério laterítico	7
Tabela 4.2: Principais parâmetros operacionais e composição do licor nas tecnologias hidrometalúrgicas para a recuperação de Ni de minérios lateríticos.....	8
Tabela 4.3: Composição típica do licor de lixiviação do minério limonítico	9
Tabela 4.4: Custos inerentes para investimento, operação versus relação a capacidade em quilo toneladas por ano (ktpa).....	10
Tabela 4.5: Compostos do sistema $MgSO_4-H_2O$, estáveis e metaestáveis, encontrados na literatura.....	12
Tabela 4.6: Resultados da precipitação de $Mg(OH)_2$ utilizando-se $Ca(OH)_2$	14

LISTA DE SÍMBOLOS

g/L - grama por Litro

m²/g – metro quadrado por grama

kJ/mol - Quilojoule por mol

t - Tonelada

US\$ - Dólar

°C – Graus Celsius

LISTA DE SIGLAS

BET - Ensaio de área superficial

CapEx - *capital expenditure* - despesas de capital

HPAL - *High Pressure Acid Leaching* - Lixiviação ácida de alta pressão

HL - *Heap Leaching* - lixiviação em pilhas

LA - Lixiviação atmosférica

NPI - *Nickel Pig Iron* - ferro-gusa de níquel

OpEx - *operational expenditure* - despesas operacionais

PVC - Policloreto de Vinila

rpm - Rotação por minuto

TG - Termogravimetria

DSC - *Differential Scanning Calorimetry* - Calorimetria diferencial de varredura

TGA - *Thermogravimetric analyzers* - Analisadores termogravimétricos

USGS - *United States Geological Survey* - Serviço Geológico dos Estados Unidos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
3 MATERIAIS E MÉTODOS	5
4 REVISÃO DE LITERATURA	6
4.1 O minério laterítico e a obtenção de Níquel.....	6
4.2 Metalurgia extrativa para obtenção de Níquel.....	7
4.2.1 Processo <i>High Pressure Acid Leaching</i> (HPAL).....	8
4.2.2 Processo Caron.....	8
4.2.3 Lixiviação Atmosférica em tanques agitados (LA).....	9
4.2.4 <i>Heap leaching</i> (HL)	10
4.2.5 <i>Nickel Pig Iron</i> (NPI).....	11
4.3 Sulfato de Magnésio MgSO ₄	11
4.3.1 Neutralização do MgSO ₄ com Ca(OH) ₂	13
5 CONCLUSÕES.....	16
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	18

1 INTRODUÇÃO

O níquel (Ni) é uma espécie metálica valiosa, estratégica e multifuncional. Propriedades como elevada resistência à oxidação, ductilidade, corrosão, ponto de fusão (1543°C) e magnetismo lhe confere papéis muito relevantes (ZHANG *et al.*, 2015). Como proposto pelo *Nickel Institute* (2023), para o qual o níquel melhora as propriedades e desempenho dos materiais aos quais se associa, resultando em produtos com maior durabilidade. Portanto, pode ser utilizado em várias aplicações como na indústria química, petrolífera, naval, aeroespacial, alimentícia, de celulose, dentre outras.

Os produtos de níquel primário são classificados pela quantidade de Ni que contêm. Os produtos de classe I, com elevado teor, são bastante consumidos, sendo muito versáteis. São exemplos o níquel eletrolítico, com teor de 99,8%, briquetes, pós e *pellets* de *carbonyl*, (99,7% de pureza). Já os produtos de classe II, que são aqueles com teor entre 20% e 96% de Ni, como as ligas Fe-Ni, sinter e óxidos de níquel, “*matte*” e “*Nickel Pig Iron*”(NPI) são mais utilizados na produção de aços inoxidáveis e ligas metálicas (INTERNATIONAL NICKEL STUDY GROUP, 2018).

Segundo a *BHP Billiton* (2017), a produção de níquel apresenta aumento gradativo e está associado principalmente à elevada demanda de aço inox e ao progressivo uso das baterias enriquecidas em níquel pela China, Indonésia, Coréia do Sul e Taiwan. Com isso, a produção brasileira destinada ao mercado externo é estimulada.

Segundo a Agência Nacional de Mineração, ANM (2023), o valor da produção bruta de níquel, em reais, no Brasil no ano de 2022 foi de R\$ 28.605.628,42. Desse total, R\$ 27.713.663,55 foi produzido pelo estado do Piauí e R\$ 891.964,87 produzido pelo estado de Goiás. A quantidade total de minério comercializado foi de 113.646,88 t, com 86.809,80 t produzidos pelo estado do Piauí e 26.837,08 t produzidas pelo estado de Goiás.

O valor, alcançado em 2007, de 55.000 US\$/tonelada de níquel, foi proporcionado pelo crescimento econômico recorde da China (11,4%), naquele ano. A crise de 2008, porém, reduziu a demanda e, conseqüentemente, o preço da tonelada do níquel no

mercado (RIBEIRO, 2016). Em seguida, a indústria chinesa desenvolveu o processo *Nickel Pig Iron* (NPI), com a finalidade de reduzir os custos de processamento do níquel, o que reduziu as cotações do metal. Em 2016, o preço do níquel variou entre 8.500 US\$/t e 10.000 US\$/t (LME, 2016). Pode-se observar, na Tabela 1.1, os principais países produtores de níquel, produção mundial mineral e reservas mundiais em 2020.

Tabela 1.1. Principais países produtores, produção mundial mineral e reservas mundiais de níquel em 2020.

Principais países produtores de Ni	Produção mundial mineral de Níquel 2019 (10³ t)	Reservas mundiais de níquel (10³ t)
Estados Unidos	14	110
Austrália	180	20.000
Brasil	67	11.000
Canadá	180	2.600
China	110	2.800
Cuba	51	5.500
Indonésia	800	21.000
Nova Caledônia	220	
Filipinas	420	4.800
Rússia	270	6.900
Outros Países	370	14

Fonte: USGS (2020).

Segundo Wanderley (2018), a extração do níquel pode ser feita a partir de minérios sulfetados ou lateríticos. Apesar de 70% das reservas totais de níquel serem encontradas como minério laterítico, somente 40% do níquel utilizado mundialmente é extraído dessa fonte.

A lixiviação ácida de minérios lateríticos para a obtenção do níquel gera uma solução contendo sulfato de vários metais, entre eles o magnésio. Segundo a Piauí Níquel Metais S.A. (2020), o sulfato de magnésio encontra-se diluído na água utilizada na operação da usina de processamento e de concentração de minério laterítico. Devido à recirculação de água no decorrer da operação para tratamento e concentração do minério e posterior purificação e recuperação do níquel, o MgSO₄ tende à saturação. Isto acarreta o aumento da viscosidade da solução, o que provoca problemas operacionais

indesejáveis, tais como o entupimento de tubulações, desgaste prematuro de revestimentos de bombas, corrosão, redução da vida útil dos equipamentos, dentre outras adversidades já conhecidas na indústria da mineração.

O presente estudo revisa os processos e rotas para a metalurgia extrativa do níquel, o com foco no tratamento do licor proveniente do processamento do minério de níquel.

2 OBJETIVOS

Realizar uma revisão de literatura com o intuito de demonstrar as principais rotas e processos metalúrgicos para a obtenção de níquel e a neutralização do MgSO_4 , utilizando-se Ca(OH)_2 .

Realizar um levantamento da literatura acerca das principais rotas de obtenção de níquel: o processo *High Pressure Acid Leaching* (HPAL), processo Caron, Lixiviação Atmosférica em tanques agitados (LA), *Heap Leaching* (HL) e *Nickel Pig Iron* (NPI).

Realizar um levantamento da literatura acerca da etapa de purificação do licor, com ênfase nos processos de neutralização do sulfato de magnésio empregando hidróxido de cálcio.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi realizada uma busca por artigos científicos, livros, teses e dissertações sobre as rotas disponíveis para a obtenção do licor concentrado contendo níquel que possibilitam neutralização do MgSO_4 a partir da precipitação química com hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 .

As buscas artigos foram feitas nas bases de dados científicas *Scielo*, *Google Acadêmico*, *Scopus*, *Springer*, *Engineering Village*, *Web of Science*, *Researchgate*, dentre outras.

4 REVISÃO DE LITERATURA

4.1 Níquel e minério laterítico

Segundo Gupta (2003), o níquel é o vigésimo quarto elemento mais comum na crosta terrestre. Possui boa ductibilidade, maleabilidade, tenacidade e é também levemente magnético. É um bom condutor de eletricidade e possui 14 isótopos conhecidos, dos quais cinco (05) são estáveis.

A utilização desse elemento na sociedade humana é datada de 800 anos a.C. O níquel era utilizado para o feitiço de moedas japonesas e em armamentos desde 400 a.C. Em 1751, o metal foi descoberto pelo químico e mineralogista sueco *Axel Fredrik Cronstedt* e recebeu o nome de níquel. No final de 1700, o níquel chegou à Europa como um substituto de baixo custo para a prata (MUDD, 2010).

Por possuir alta resistência à oxidação e à corrosão, a aplicabilidade deste metal varia desde a fabricação de aço inoxidável à de superligas de níquel, à produção de outras ligas metálicas, baterias de níquel-cádmio, dentre outras (WANDERLEY, 2018).

Segundo Dalvi, Bacon e Osborne (2004), o minério laterítico pode ser encontrado em regiões tropicais, sendo sua ocorrência mais comum nas regiões próximas à superfície e seus perfis possuem grande variabilidade de espessura e de teores de Co, Ni, Fe, e Al e Mg. Segundo Silva (2008), em países como Indonésia, Nova Caledônia, Brasil, Venezuela e Estados Unidos da América, ocorrem formações de lateritas resultante do intemperismo de rochas como piroxenito, peridotito ou dunito, possuindo teores maiores do que 1,5% em peso de Ni.

Nas lateritas, o níquel encontra-se incorporado nas estruturas dos óxi-hidróxidos de ferro, e silicatos, normalmente, em substituição isomórfica com o Fe ou o Mg na estrutura de minerais, como goethita, lizardita e clorita. Pode também estar adsorvido na superfície desses minerais ou presente em fases amorfas (RIBEIRO, 2020). A Tabela 4.1 mostra a composição química em % peso do minério laterítico.

Tabela 4.1. Composição química em % peso do minério laterítico

PESO	Ni	Fe	MgO	SiO₂
Zona Limonítica	0,8-1,5%	40-50%	0-5%	0-10%
Zona Serpentinica	1,5-1,8%	25-40%	5-15%	10-30%
Zona Garnierítica	1,8-3,5%	10-25%	10-25%	30-50%

Fonte: Burkin (1987).

Como citado, aproximadamente 70% das reservas de níquel correspondem a minérios lateríticos. Entretanto, segundo Wanderley (2018), 60% da extração mundial de níquel ocorre a partir de minérios sulfetados. Isto ocorre devido a complexidade do minério laterítico pois os minerais ricos em sílica são mais argilosos e há baixa concentração de níquel sob essa forma. De qualquer forma, minérios lateríticos têm se tornado cada vez mais importantes na produção de níquel (BUNJAKU *et al.*, 2012).

4.2 Metalurgia extrativa do níquel

Segundo Guimarães (2019), o minério laterítico possui diversos tipos de características, tanto químicas quanto mineralógicas, com isso, para se processar o minério, técnicas diferentes de processamento são utilizadas.

A escolha da rota de processamento mais adequada para processar os minérios ricos em hidróxidos ou minerais silicatados está ligada às características de cada depósito e se há viabilidade econômica para ocorrer esse processamento (GUIMARÃES, 2019).

Segundo Pereira *et al.* (2013), as atuais rotas de processo empregadas para a extração de níquel de minérios lateríticos fazem uso de H₂SO₄ como agente lixiviante. Como resultado, a maioria dos metais contidos no minério são co-solubilizados como sulfatos metálicos, particularmente o magnésio. Podem-se observar, na Tabela 4.2, alguns parâmetros operacionais utilizados na extração de níquel por rotas hidrometalúrgicas.

Tabela 4.2: Principais parâmetros operacionais e composição do licor nas tecnologias hidrometalúrgicas para a recuperação de níquel de minérios lateríticos.

Processo	Agente lixiviante mais comum	Temperatura(°C)	Pressão	Tipo de lixiviação	Composição do licor
Lixiviação Atmosférica (AL)	H ₂ SO ₄	Ambiente-90	Atmosférica	Tanques agitados	Mg, Co, Ni, Ca, Mn, Fe, Al, Cr
Lixiviação Ácida Pressurizada (HPAL)	H ₂ SO ₄	245-250	4-5Mpa	Autoclaves de titânio	Mg, Co, Ni, Ca, Mn, Zn, Cu
Lixiviação em Pilhas (HL)	H ₂ SO ₄	Ambiente	Atmosférica	Em pilhas	Mg, Co, Ni, Ca, Mn, Fe, Al, Cr

Fonte: Kursunoglo *et al.* (2017).

4.2.1 Processo High Pressure Acid Leaching (HPAL)

O processo *High Pressure Acid Leaching* (HPAL) baseia-se na lixiviação do minério em meio ácido (H₂SO₄) em autoclaves revestidas de titânio. As autoclaves operam com pressões de até 45 atmosferas e utilizam a faixa de temperatura entre 245°C a 250°C (GUIMARÃES, 2019).

Gomes (2010) sugere que os minérios mais adequados para uso no processo HPAL têm como características predominantes:

- São formados majoritariamente por minérios saprolíticos devido ao seu maior teor de níquel.
- O conteúdo de alumínio deve ser menor do que 5%, para reduzir o consumo de ácido por minerais argilosos.

4.2.2 Processo Caron

Segundo Gomes (2010), o processo Caron é uma rota híbrida, piro e hidrometalúrgica, que envolve etapas de cominuição, redução carbotérmica, com a finalidade de retirar umidade do minério e lixiviação amoniacal do minério reduzido. Apresenta baixo rendimento com, no máximo, aproximadamente 70% de extração de níquel.

Ressalta-se que este processo está atualmente em desuso pelo alto consumo de energia associado principalmente às etapas de secagem e redução do minério (LI, 1999).

4.2.3 Lixiviação Atmosférica em tanques agitados (LA)

A lixiviação atmosférica tem sido investigada por apresentar baixo custo de investimento e de operação. Porém, para que o emprego da LA seja efetivo e competitivo, é necessário que a mesma apresente boa recuperação dos elementos de interesse (Ni, Co), consumo de ácido moderado e produza um licor com baixo conteúdo de ferro (REID e BARNETT, 2002) em comparação com o processo HPAL. Porém, para Thubakgale, Mbaya e Kabongo (2012), o licor produzido sempre possui altos teores de ferro e alumínio e magnésio, prejudicando seu processamento, além de ser um processo com alto consumo de ácido, devido à codissolução destes três e outros elementos, resultado da baixa seletividade da lixiviação. Uma composição típica do licor de lixiviação está apresentada na Tabela 4.3. Além de afetar o consumo de ácido (em até 50%, dependendo da composição química da laterita), o Fe e o Mg criam problemas também na recuperação seletiva de metais da solução de lixiviação.

Tabela 4.3 – Composição típica do licor de lixiviação da laterita

Metal	Concentração (g/L)
Ni ²⁺	4,80
Co ²⁺	0,36
Fe ³⁺	23,00
Al ³⁺	6,00
Cr ³⁺	1,00
Mn ²⁺	0,90
Mg ²⁺	8,00

Fonte: Agatziny-leonardou *et al.* (2009).

Devido a isto, a escolha entre LA e a HPAL está relacionada aos custos de suprimentos (ácidos), mineralogia do corpo mineral e situações comparativas entre recuperação/extração e custos das unidades industriais (GRIFFIN *et al.*, 2002).

Santos, Becheleni e Rocha (2017) afirmaram, em seu estudo, que as principais variáveis operacionais das operações que envolvem a lixiviação atmosférica são o agente lixivante, a relação sólido-líquido, a agitação, a concentração e a temperatura. Para os autores, a temperatura pode favorecer a cinética da reação e produzir um aumento na extração de metais.

O estudo realizado por Mohammadreza *et al.* (2014), evidenciou que, geralmente, a agitação não provoca grandes efeitos no processo de lixiviação atmosférica em tanques agitados. Na faixa de operação de 200 rpm a 1.000 rpm, utilizada para agitar os tanques, observou-se que a polpa era uniforme e não ocorria sedimentação de sólidos. Segundo os autores, a ampliação da relação sólido-líquido habitualmente possibilita uma redução na remoção de elementos de interesse, pois ocorre diminuição do agente lixiviante por unidade de minério, que aumenta a viscosidade e embarga a mobilidade dos íons do sistema.

4.2.4 Heap Leaching - (HL)

Segundo Watling *et al.* (2011), a lixiviação em pilhas é considerada a operação mais simples para a obtenção de níquel. O processo consiste na aspersão de ácido sulfúrico em pilhas o qual promove a lixiviação do minério, resultando em uma solução contendo os metais de interesse e impurezas que será recolhida na base da pilha.

Segundo Sait e Kaya (2016), a lixiviação em pilhas é uma técnica muito utilizada se o minério possui baixos teores de níquel e, ao ser processados por outras técnicas, têm-se baixo ganhos financeiros. A técnica apresenta vantagens como baixo custo operacional (*operational expenditure* - OpEx) e de capital (*capital expenditure* - CapEx), quando comparada a outros processos, como mostrado na Tabela 4.4 para o processamento de minérios de níquel.

Tabela 4.4 - Custos inerentes para investimento, operação versus relação a capacidade em quilo toneladas por ano (ktpa).

Processo	Capacidade (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
Lixiviação em pilhas	10-60	20-33	4.80-6.60
HAPAL/LA	10-60	46-150+	5.90-24

Fonte: Oxley, Smith e Caceres (2016).

4.2.5 *Nickel Pig Iron (NPI)*

Segundo Yldirim, *et al.* (2013), o processo *Nickel Pig Iron* (ferro-gusa níquelífero), NPI, é um processo promissor, embora tenha sido desenvolvido pela primeira vez há 50 anos. Entretanto, não foi usado comercialmente até que alguns produtores de ferro-gusa chineses mudaram seus métodos de produção para produção de NPI. A produção chinesa de NPI ocorreu inicialmente em altos-fornos usando minérios lateríticos de baixo teor, importados da Indonésia, Filipinas e Nova Guiné. O processo é quase igual ao processo de produção de ferro gusa, tendo, como agente redutor, o coque metalúrgico. A única diferença é que minérios de níquel também são alimentados no forno. O NPI de alto-forno contém entre 2% e 10% Ni.

4.3 Sulfato de magnésio ($MgSO_4$)

Para realizar a lixiviação de minérios portadores de níquel, é utilizado o ácido sulfúrico. Em determinados processos metalúrgicos, o $MgSO_4$ é identificado como um co-produto.

Quando precipitado os compostos o $MgSO_4$ mono-, hexa- e heptahidratado são consideradas as formas mais estáveis do sal (WANDERLEY, 2018). A Tabela 4.5 mostra compostos do sistema $MgSO_4$ - H_2O encontradas na literatura.

Scheidema e Taskinen (2011) avaliaram a estabilidade termodinâmica do $MgSO_4$ em diferentes condições, utilizando o software HSC Chemistry, e também conduziram a análise termogravimétrica e de calorimetria diferencial de varredura (TG-DSC) do sal.

No estudo termodinâmico, utilizou-se a entalpia de formação de -1284,9 kJ/mol para a realização cálculos.

Tabela 4.5 Formas do sistema $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Fórmula	Nome
MgSO_4	Anidro
$\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	Kieserita
$\text{MgSO}_4\cdot 2\cdot\text{H}_2\text{O}$	Sanderita
$\text{MgSO}_4\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	
$\text{MgSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Trihidratado
$\text{MgSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Starkeita
$\text{MgSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Pentahidratado
$\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Hexahidratado
$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Epsomita
$\text{MgSO}_4\cdot 11\text{H}_2\text{O}$	Meridianita

Fonte: Pereira *et al.* (2013).

Scheidema e Taskinen (2011) observaram que na ausência de um agente redutor o MgSO_4 se decompõe na temperatura de 1080°C . Já com a presença de agentes redutores, nota-se que a temperatura de decomposição do MgSO_4 é reduzida para valores inferiores à temperatura de 1080°C .

Os cálculos realizados nesse estudo mostraram que, na presença de enxofre, monóxido de carbono e gás hidrogênio, as temperaturas de decomposição foram 625°C , 600°C e 610°C , respectivamente.

Em experimentos de análise térmica, evidenciou-se que o MgSO_4 se decompõe a 1100°C em atmosfera de N_2 , a 1070°C em uma atmosfera contendo 10% de CO e 90% de N_2 e a 950°C , em atmosfera de 5% de H_2 e 95% de N_2 . Nos trabalhos realizados por Plewa e Steindor (1987) destacou-se que a redução do MgSO_4 por CO ocorre na temperatura aproximada de 550°C e forma-se sulfeto de magnésio (MgS) e óxido de magnésio (MgO).

Segundo Cardoso (2018), a decomposição térmica do sulfato de magnésio heptahidratado, $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de H_2 , está associada a perdas de massa em dois momentos. O primeiro evento se inicia próximo a 100°C e termina próximo a 300°C , onde ocorre a perda de 7 moléculas de água, ou seja, o $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ torna-se anidro. Além disso, ocorre a decomposição térmica do MgSO_4 anidro, sob atmosfera redutora de H_2 , em óxido de magnésio, entre 1000°C e 1100°C .

4.3.1 Neutralização do MgSO_4 com Ca(OH)_2

O estudo realizado por Silva (2020) mostrou que para recuperar o níquel, é necessário separá-lo das impurezas solubilizadas, como o magnésio. Sendo assim, torna-se essencial remover do licor esses e outros contaminantes afim de se obter um licor rico em níquel e também aumentar a possibilidade de maiores recuperações de Co. Isto porque a orientação preferencial dos cristais de níquel sofre alteração na presença de Mg. Essas alterações morfológicas e microestruturais modificam propriedades mecânicas, como dureza e ductilidade no processo de produção de níquel, portanto, o magnésio deve ser removido do licor (GUIMARÃES, 2018).

No estudo realizado por Ribeiro (2016), investigou-se a lixiviação de minério laterítico de níquel com H_2SO_4 , sendo que os principais minerais carreadores de Mg da amostra foram a clorita e a lizardita. A temperatura investigada nessa lixiviação foi de 80°C , com o pH inicial em torno de 7 e razão sólido líquido 1:40. Segundo Emons *et al.* (1990), a clorita e a lizardita são reativas com H_2SO_4 , mas o maior problema é que, para extrair o níquel, também é necessário extrair o magnésio, pois a formação do MgSO_4 ocorre espontaneamente. O MgSO_4 formado é estável e não se decompõe na temperatura de 80°C e, desta forma, mais ácido se torna necessário para recuperação satisfatória do níquel.

Um método de neutralização do MgSO_4 com Ca(OH)_2 , proveniente de uma solução sintética, similar a do licor da lixiviação em pilhas com H_2SO_4 , de minérios lateríticos, contendo teores consideráveis de clorita, foi investigado por Karidakis *et al.* (2004). O licor tem a seguinte composição: Ni^{2+} : 7 g/L, Co^{2+} : 0,6 g/L, Fe^{3+} : 22 g/L, Al^{3+} : 6 g/L, Ag^{2+} : 12 g/L, Cr^{3+} : 1,0 g/L e Mn^{2+} : 0,8 g/L. Os autores mostraram na Tabela 4.6, na faixa de temperatura variando entre 20°C e 80°C , com razão estequiométrica entre 1,0 e 1,3 do agente neutralizante Ca(OH)_2 , a quantidade de Mg precipitado, o tempo necessário para que o sistema entrasse em equilíbrio, o pH e a superfície específica do precipitado.

Para Karidakis *et al.* (2004), dentre as variáveis observadas no estudo, a quantidade de precipitante teve maior influência na porcentagem de precipitação de Mg do que a temperatura. Com relação ao pH, pode-se notar na tabela 4.6 que quanto maior a temperatura, menor é o pH de equilíbrio e é possível alcançar condições ótimas de remoção de Mg (em média, de 90% a 99%) em temperaturas em torno de 20°C, utilizando-se 1,1 vezes a razão estequiométrica da quantidade de Ca(OH)₂.

Karidakis *et al.* (2004) sugerem que o precipitado, Mg(OH)₂-CaSO₄·2H₂O, pode ser reaproveitado em misturas para produção de polímeros comerciais, tais como polietileno de baixa densidade e policloreto de vinila (PVC). Segundo Haskin e Eckert (1987), o sólido Mg(OH)₂-CaSO₄·2H₂O possui granulação fina, cor branca e é considerado material inerte. Denominados materiais de enchimento, estes são adicionados a polímeros para modificar algumas propriedades dos materiais (enchimentos funcionais) ou para reduzir o custo de produção do polímero (enchimentos não funcionais).

Tabela 4.6 - Resultados da precipitação de Mg(OH)₂ utilizando-se Ca(OH)₂

Temperatura(°C)	Quantidade deCa(OH) ₂ (razão estequiométrica) ^a	% Mg Precipitado	Tempo de equilíbrio (min)	pH	Superfície específica BET (m ² /g)
20	1.0	91.7	270	9.6	29.4
40	1.0	91.7	240	9.1	28.5
60	1.0	93.3	210	8.5	27.8
80	1.0	95.3	210	8.1	26.0
20	1.1	98.8	120	10.1	28.0
40	1.1	99.3	90	9.4	26.0
60	1.1	98.0	90	8.4	28.0
80	1.1	97.6	90	8.4	23.4
20	1.2	97.8	90	10.9	27.1
40	1.2	97.9	60	9.9	23.3
60	1.2	99.0	30	9.1	21.9
80	1.2	98.8	30	8.3	22.3
20	1.3	97.6	30	12.5	25.9
40	1.3	97.9	30	11.7	22.1
60	1.3	97.8	30	11.4	20.9
80	1.3	98.1	30	10.6	18.4

^a razão estequiométrica. Fonte: Adaptado de Karidakis *et al.* (2004).

A partir da Figura 4.1, nota-se que a solubilidade do MgSO_4 tende a ser maior, à medida que se eleva a temperatura, e na faixa de temperatura entre 60°C e 80°C , a solubilidade atinge seu ponto máximo. Comparando essa faixa de temperatura com dados obtidos por Karidakis *et al.* (2004), na Tabela 4.6, observa-se que o tempo de equilíbrio diminui quando se aumenta a quantidade estequiométrica de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ utilizado.

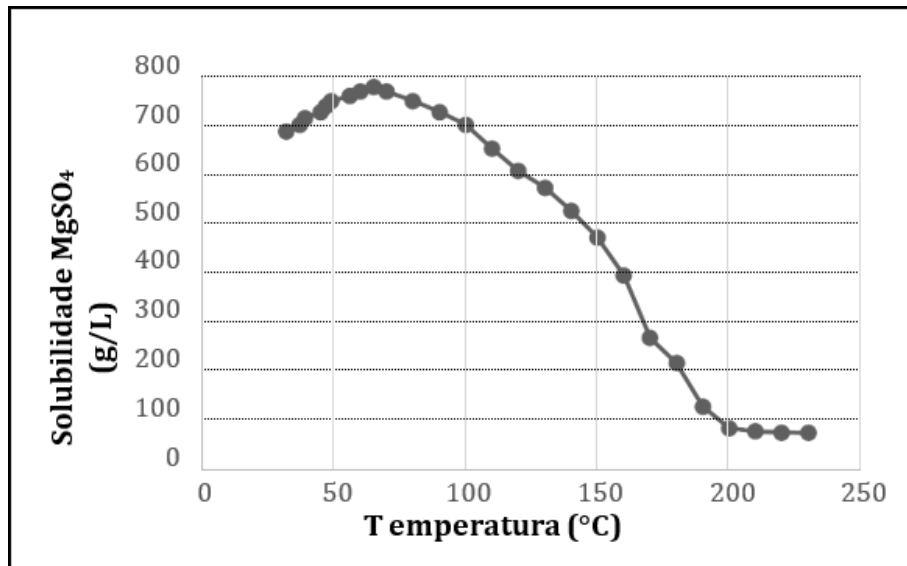


Figura 4.1. Curva de solubilidade do MgSO_4 em função da temperatura obtida experimentalmente. Fonte: próprio autor utilizando dados de Wanderley (2018).

5 CONCLUSÕES

O presente estudo possibilitou a compreensão de que o níquel é uma metal com propriedades relevantes possibilitando a melhora dessas aos materiais aos quais se associa. É amplamente utilizado em indústrias químicas, petrolífera, naval, aeroespacial, alimentícia, celulose dentre outras. Produtos com elevados teores de pureza têm 99,8% de níquel e produtos com teores inferiores a 99% são considerados de baixa pureza.

O consumo mundial de níquel aumentou e a expectativa é de contínuo crescimento. As principais produtoras nacionais são estimuladas, principalmente, pela demanda externa de países como China, Indonésia, Coreia do Sul e Taiwan estimulam a produção brasileira.

Sabe-se que 70% das reservas de níquel estão sob a forma de minério laterítico, entretanto, somente 40% do níquel utilizado é extraído dessa fonte e, devido à complexidade do processamento e tratamento, os minérios sulfetados correspondem a 60% da extração mundial.

As principais rotas de processo para produção de níquel são o processo *High Pressure Acid Leaching* (HPAL), processo Caron, lixiviação atmosférica em tanques agitados (LA), *Heap Leaching* (HL) e o processo *Nickel Pig Iron* (NPI). A lixiviação em pilhas é considerada a operação mais simples e vantajosa e apresenta vantagens como baixo OpEx e CapEx. A lixiviação atmosférica é considerada uma operação simples com baixo custo de investimento e operação apresentando rendimento satisfatório.

O processo HPAL é considerado um processo com alto custo de investimento, operação e manutenção. O processo Caron é um processo que está entrando em desuso devido a seu alto consumo de energia, complexidade, baixo rendimento e dependência de combustíveis fósseis. O processo NPI é um processo similar a produção de ferro gusa, mas utiliza laterita substituindo os minerais ricos em Fe. Para ocorrer a redução, utiliza-se coque metalúrgico nos autos-fornos, obtendo-se a liga ferro-níquel.

Um dos problemas da lixiviação de lateritas é a codissolução do magnésio, que precisa ser separado do níquel. É possível realizar a precipitação do MgSO_4 , utilizando-se Ca(OH)_2 . Foi possível observar que é possível atingir bons valores de remoção de magnésio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGATZINI-LEONARDOU, S.; TSAKIRIDS, P.E.; OUSTADAKIS, P.; KARIDAKIS, T.; KATSIAPI, A. **Hidrometallurgical process for the separation and recovery of nickel from sulphate heap leach liquor of nickeliferous laterite ores**. Minerals Engineering, v. 22, p. 1181-1192, 2009.

ANM - Agência Nacional de Mineração. **Anuário mineral brasileiro interativo**. Núcleo de inteligência regulatória COEMI, SRG, ANM – Brasília: ANM, 2023. Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiZTRkNjI3MWEtMGI3My00ZTgzLWlyN2YtMzNjNDhjNTViM2Q2IiwidCI6ImEzMDgzZTlxLTc0OWItNDUzNC05YWZhLTU0Y2MzMTg4OTdiOCJ9&pageName=ReportSection99c5eac1c0e9e21725a>. Acesso em: 05 fev. 2024.

BHP Billiton. **Nickel West – Energising Our Future**. Disponível em: https://www.bhp.com/-/media/documents/media/reports-and-presentations/2017/170809_energisingourfuture.pdf. Acesso em: 02 out. 2023.

BUNJAKU, A.; KEKKONEN, M.; HOLAPPA, L. Effect of mineralogy and reducing agent on reduction of saprolitic nickel ores Mineral. **Processing and Extractive Metallurgy**, 2012. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743285512Y.0000000010?scroll=top&needAccess=true>. Acesso em: 13 out. 2023.

BURKIN, A. R. Extractive metallurgy of Nickel. **Critical reports on applied chemistry**, v. 17, 1987.

CARDOSO, J. H. **Decomposição redutora de MgSO₄.7H₂O na presença de H₂(g)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais) Programa de Pós-Graduação do Centro Técnico e Científico da PUC-RIO. Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/42438/42438.PDF>. Acesso em: 21 jun. 2022.

DALVI, A. D.; BACON, W. G.; OSBORNE, R. C. **The Past and the Future of Nickel Laterites**. PDAC 2004 International Convention, p. 1-27, 2004.

EMONS, H. H.; ZIEGENBALG, G.; NAUMANN, R. **"Thermal decomposition of the magnesium sulphate hydrates under quasi-isothermal and quasi-isobaric conditions"**. Journal of Thermal Analysis, v. 36, 1990.

GOMES, R. A. M. **Aumento da recuperação de Níquel, Cobalto e Cobre nas etapas de pirometalurgia e hidrometalurgia da Votorantim Metais Níquel – Niquelândia**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - Programa de Pós-Graduação Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, 2010.

GUIMARÃES, A. S. **Remoção seletiva de cálcio e magnésio de licor sulfúrico concentrado em níquel utilizando-se extração por solventes convencional e sinérgica**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - Programa de Pós-Graduação Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, 2018.

GUIMARÃES, C. G. C. **Caracterização Tecnológica de Minério de Níquel Laterítico**. Tese (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - Programa de Pós-Graduação Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, 2019.

GUPTA, C.K. **Chemical Metallurgy Principles and Practice**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 373,462-477, 487, 4911-495. 2003.

GRIFFIN, A.; NOFAL, P.; JOHNSON, G.; EVANS, H. Laterites – **Squeeze or ease?** ALTA 2002

Nickel/Cobalt. ALTA Metallurgical Services, Melbourne. P.18, 2022

HASKIN, R., ECKERT, C. **Minerals in plastics**. Meeting the challenge of the future. Ind. Miner., 54– 59. March, 1987.

INTERNATIONAL NICKEL STUDY GROUP. Disponível em: <http://www.insg.org>. Acesso em: 02 out. 2018.

KARIDAKIS, T.; AGATZINI-LEONARDOU, S.; NEOU-SYNGOUNA, P. **Removal of Magnesium from nickel laterite leach liquors by chemical precipitation using calcium hydroxide and the potential use of the precipitate as a filler material**. Hydrometallurgy, v.76, p. 105-114, 2004.

KURSUNOGLU, S., ICHLASC, Z.T., KAYAB, M. **Solvent extraction process for the recovery of nickel and cobalt from Caldag laterite leach solution: The first bench scale study**. Hydrometallurgy. v. 169, p. 135-141, 2017.

LI, S. **Study of Nickeliferrous Laterite Reduction**. Thesis, p. 2–184, 1999.

LONDON METAL EXCHANGE – LME. Disponível em: <https://www.lme.com/>. Acesso em: 02 out. 2023.

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

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

NICKEL INSTITUTE. **About Nickel**. Disponível em: <https://nickelinstitute.org/en/about-nickel-and-its-applications/#03-first-use-nickel>. Acesso em: 23 mar. 2022.

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

PEREIRA, C.A.; GUIMARAES, H.F.; TUDE, L.A.J.; FREITAS, R.L.; BERNI, V.T. **Magnesium Recycling and Sulphur Recovery in the Leaching of Lateritic Nickel Ores**. Vale S.A. US 8,470,272 B2, 2013.

PIAÚÍ NÍQUEL METAIS S.A. **Tecnologias para a neutralização de Sulfato de Magnésio**. Memorando Técnico. Junho, 2020.

PLEWA, J.; STEINDOR, J.; **Kinetics of reduction of magnesium sulfate by carbon oxide**. Journal of Thermal Analysis, v. 32, p. 1809-1820, 1987.

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

RIBEIRO, P. P. M. **Sulfatação seletiva de minério de níquel**. Dissertação de Mestrado Programa de Pós- Graduação e pesquisa de engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2016.

RIBEIRO, P. P. M. **Carreadores de Níquel no minério laterítico e sua influência na extração desse metal por rota hidro-pirometalúrgica**. Dissertação de Doutorado Programa de Pós- Graduação e pesquisa de engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2020.

SANTOS, A.L.A.; BECHELENI, E.M.A.; ROCHA, S.D.F. **Avaliação da lixiviação atmosférica de minério laterítico de Níquel do norte do Brasil por planejamento estatístico**. XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa Belém-PA, 23 a 27 de

Outubro, 2017.

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

SCHEIDEMA, M.N.; TASKINEN, P. **Decomposition thermodynamics of magnesium sulfate, Industrial and.** Engineering Chemistry Research, v. 50, p. 9550-9556, 2011.

SILVA, C. S. **Níquel.** Agência Nacional de Mineração – ANMDNPM/GO. Disponível em: https://sistemas.anm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3984. Acesso em: 03 out. 2023.

SILVA, M. F. **Estratégias para remoção de ferro contido em licores de lixiviação sulfúricos de minérios lateríticos de Níquel.** Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro. PUC-Rio. Rio de Janeiro, dezembro de 2020.

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.

THE UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY - USGS - **Mineral Commodity Summaries 2020.** Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf>. Acesso em: 03 dez. 2023.

WANDERLEY, K. B. **Recuperação de Magnésio do licor de lixiviação de Minério limonítico por cristalização.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

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

YLDIRIM, H.; MORCALI, M.H.; TURAM, A.; YUCEL, O. **Nickel Pig Iron production from Lateritic Nickel Ores.** The Thirteenth International Ferroalloys Congress Efficient Technologies in Ferroalloy Industry. Almaty, Kazakhstan. Junho, 2013. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/323177473_NICKEL_PIG_IRON_PRODUCTION_FROM_LATERITIC_NICKEL_ORES. Acesso em: 20 fev. 2024.

ZHANG, P.; GUO, Q.WEI, G.; MENG, L. **Extraction of metals from saprolitic laterite ore rough pressure hydrochloric-acid selective leaching.** Hydrometallurgy, v. 157, p. 149-158, 2015.