

ANÁLISES TÉRMICAS DE MINÉRIO DE NÍQUEL LATERÍTICO EM ATMOSFERAS INERTE E REDUTORA*

Natália Isabel de Azevedo Lopes¹

Marco Aurélio Maia Teodoro²

Carolina das Graças Graciano Guimarães³

Túlio César Nogueira⁴

Elenice Cavichioli Borba⁵

Resumo

A alta complexidade mineralógica dos depósitos lateríticos e sua influência na escolha da rota de produção de níquel metálico e ligas ferro-níquel faz com que sua caracterização seja de extrema importância. Neste estudo, avaliou-se o comportamento de um minério de níquel laterítico do depósito de Barro Alto durante o aquecimento em atmosferas inerte e redutora, utilizando análise termogravimétrica e análise térmica diferencial, em conjunto com difração de raios X. Os resultados obtidos permitiram identificar as transformações térmicas sofridas pelo minério até 1000°C. Tanto em atmosfera inerte como em redutora, as reações de desidroxilação da goethita e das serpentinas e de decomposição do talco e do clinocloro. Ao utilizar atmosfera redutora, nota-se ainda a formação da magnetita e da wustita, em decorrência da redução da hematita e magnetita, seguida pela da formação de ferro metálico e de uma liga ferro-níquel.

Palavras-chave: Análises térmicas; Difração de raios X; Redução por hidrogênio; Ligas ferro-níquel.

THERMAL ANALYSIS OF LATERITIC NICKEL ORE IN INERT AND REDUCING ATMOSPHERE

Abstract

The characterization of lateritic ores is of extreme importance due to its mineral complexity and its effect on the production of nickel metallic and iron-nickel alloys. In this study, the behavior of a laterite nickel ore from the Barro Alto deposit during heating up to 1000°C in inert and reducing atmospheres was evaluated using thermogravimetric analysis and differential thermal analysis in conjunction with X-ray diffraction. In both inert and reducing atmosphere, the dehydroxylation of goethite and serpentines, and the decomposition of talc and clinocllore are observed. When the reducing atmosphere was used, the formation of magnetite and wustite, as a result of the reduction of hematite and magnetite, followed by the formation of metallic iron and iron-nickel alloy, is also observed.

Keywords: Thermal analysis; X-ray diffraction; Hydrogen reduction; Ferro-nickel alloys.

¹ Engenheira química, doutora em Metalurgia e Materiais, pós-doutoranda, Instituto SENAI de Inovação em Metalurgia e Ligas Especiais, CIT SENAI FIEMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Geólogo, mestre, Analista de Tecnologia, Instituto SENAI de Inovação em Processamento Mineral, CIT SENAI FIEMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.

³ Engenheira Metalurgista, Engenheira de Processos, Gerência de Desenvolvimento de Processos – Níquel, Anglo American, Belo Horizonte, MG, Brasil.

Engenheiro Metalurgista, Mestrando, Analista em Tecnologia, Instituto SENAI de Inovação em Metalurgia e Ligas Especiais, Belo Horizonte, MG Brasil.

⁴ Física, doutora, Pesquisadora em Tecnologia, Instituto SENAI de Inovação em Metalurgia e Ligas Especiais, CIT SENAI FIEMG, Belo Horizonte, MG, Brasil..

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o consumo mundial de níquel primário excede dois milhões de toneladas por ano. Suas principais aplicações são na produção de aços inoxidáveis, responsável por 75% do seu uso, superligas, ligas magnéticas e ligas com memória de forma. O níquel também é bastante utilizado em reações de catálise heterogênea, como hidrogenação de óleos vegetais e produção hidrogênio por reforma a vapor, e em baterias [1].

O níquel primário é obtido a partir de dois tipos de depósitos minerais: sulfetados (ou primários) e lateríticos (ou oxidados). Os minérios lateríticos, que correspondem a aproximadamente 70% das reservas mundiais, são derivados principalmente de rochas ultramáficas mineralizadas em níquel, serpentinizadas ou não. Em geral, os minerais portadores de níquel em depósitos lateríticos são as olivinas e, eventualmente, os piroxênios, ou os produtos de suas alterações tais como talco, serpentinas, cloritas e argilas complexas [2].

O Brasil possui a segunda maior reserva estimada de níquel do mundo, distribuída entre os Estados de Goiás (77,2%), Bahia (12,4%), Pará (8,9%), Minas Gerais (1,0%), São Paulo (0,4%) e Piauí (0,1%), sendo os depósitos lateríticos os mais abundantes. Em 2015, o Brasil ocupava a posição de sexto maior produtor mundial de níquel, totalizando uma produção de 15,9 milhões de toneladas. O estado de Goiás é responsável por 66,9% da produção nacional, onde 40,2% são provenientes do depósito de Niquelândia e 59,8% do de Barro Alto. As reservas de Barro Alto são estimadas em cerca de 70 milhões de toneladas, com teor médio de níquel igual a 1,75% [3].

De acordo com a composição química do minério, a rota de tratamento mais adequada para a produção do níquel é selecionada. As principais rotas pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas utilizadas são RKEF (*Rotary Kiln - Electric Furnace*), Caron (lixiviação amoniacal) e HPAL (lixiviação ácida sob pressão). Em função da composição do minério e da rota de tratamento utilizada, obtém-se como produto níquel de alta pureza, como o níquel eletrolítico, ou com menores teores de níquel e menor pureza, como as ligas ferro-níquel, bastante utilizadas na fabricação de aços inoxidáveis [4].

Devido à complexidade mineralógica dos depósitos lateríticos e da influência de sua composição química na escolha da rota de produção do níquel e das ligas ferro-níquel, a caracterização do minério e o entendimento de suas possíveis reações e transformações durante o processamento são de extrema importância. Neste contexto, o objetivo desse estudo foi avaliar o comportamento de um minério de níquel laterítico durante o aquecimento em atmosferas inerte e redutora por análise térmica diferencial e termogravimetria.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Métodos

Neste estudo, analisou-se uma amostra de minério de níquel laterítico, com granulometria inferior a 1,00 mm (- 16 #), proveniente do depósito de Barro Alto e fornecida pela Anglo American. A composição química da amostra, determinada por ICP-OES e dicromatometria, é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Resultado de análises de composição química da amostra de minério

Composição química (%)							
Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	MgO	NiO	Fe ₂ O ₃	FeO ^a	SiO ₂ ^b
2,71	0,37	0,95	16,25	1,78	23,12	1,73	37,63

^aDicromatometria

^bBalanço

Ensaio simultâneo de termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/DTA) foram realizados em um equipamento STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH), com taxa de aquecimento de 10°C/min e faixa de varredura de 45°C a 1000°C, em cadinhos de alumina (Al₂O₃) de alta pureza. Os testes foram realizados em atmosfera inerte — argônio puro (Ar) — e em atmosfera redutora — usando uma mistura de 2% de hidrogênio e 98% de argônio (Ar-2%H₂) — e fluxo de 50 mL/min. A identificação das fases foi realizada por difração de raios X (DRX) na condição como recebida e após os ensaios por TG/DTA, até as temperaturas finais de 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C. As análises por difração de raios X foram realizadas em um SmartLab 9kW (Rigaku) usando radiação CuKα (λ = 1,5418 Å), faixa de varredura de 7° a 80°, com o passo de 0,02°, velocidade de 1°/min, voltagem de 30 kV e corrente de 100 mA.

2.2 Resultados e Discussão

Os resultados da análise por DRX da amostra de minério de níquel laterítico na condição inicial (como recebida) é apresentado na Figura 1. Os minerais identificados foram serpentina (antigorita, lizardita e nepouíta), talco (talco e willenseíta), anfibólio (antofilita e grunerita), clinocloro, vermiculita, caulinita, quartzo, goethita e cromita. Dentre as fases identificadas, as possíveis portadoras de níquel são as serpentinas, em especial a nepouíta, o talco (willenseíta) e a cromita [2].

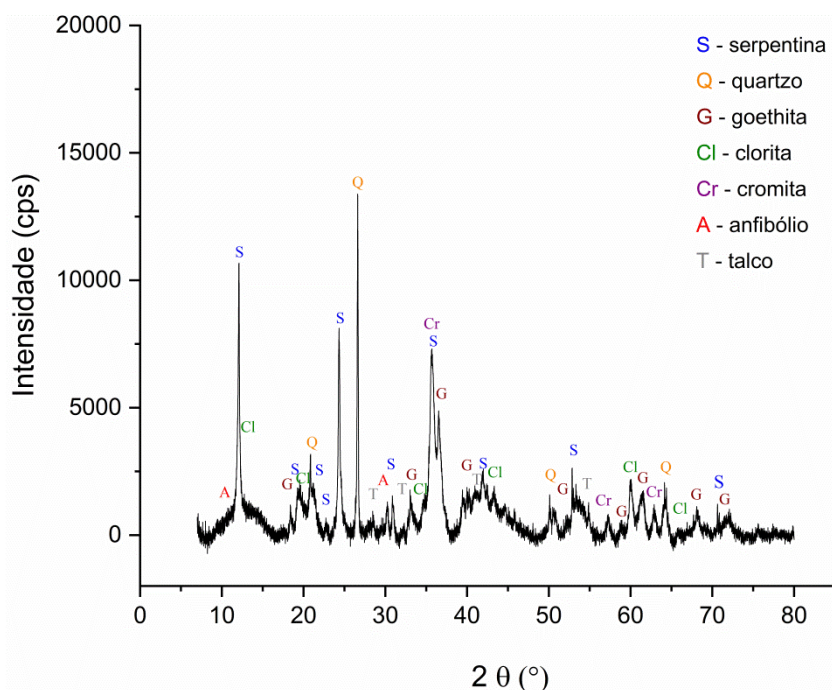


Figura 1. Difratograma da amostra de minério lateríticos na condição como recebida.

Os resultados dos ensaios de TG/DTA em atmosfera inerte e em atmosfera redutora são mostrados nas Figuras 2 e 3, respectivamente. Em ambas as amostras, as curvas obtidas por TG apresentaram quatro regiões com valores percentuais de redução de massa demarcados. Até 400°C, os valores de redução de massa foram semelhantes tanto em atmosfera inerte (0,77% e 2,35%) como em atmosfera redutora (0,73% e 2,09%). Após 400°C, a amostra em atmosfera inerte apresentou menor redução de massa (4,85% e 1,34%) do que a amostra analisada em atmosfera redutora (5,33% e 6,91%). Além disso, a massa residual após a análise em atmosfera inerte até a temperatura final corresponde a 90,83% da massa inicial analisada, enquanto para a atmosfera redutora, a massa residual foi 84,93%. A diferença no comportamento termogravimétrico a partir de 400°C indica o início das reações de redução dos óxidos de ferro e de níquel por meio de reações sólido-gás entre o minério e o hidrogênio presente na atmosfera redutora [5,6].

As curvas obtidas por DTA apresentaram perfil semelhante tanto em atmosfera inerte como redutora. Uma pequena transformação endotérmica é observada entre 200°C e 300°C, possivelmente associada a reações de desidratação ou desidroxilação. Outro pico endotérmico é observado próximo a 600°C, correspondente provavelmente à desidroxilação da lizardita (serpentina) [7]. Nessa região foi observada a maior perda de massa na curva TG obtida para a amostra analisada em atmosfera inerte. Finalmente, um pico exotérmico é observado próximo a 800°C, resultante da recristalização da forsterita (olivina), que não possui perda de massa associada à transformação [7,8].

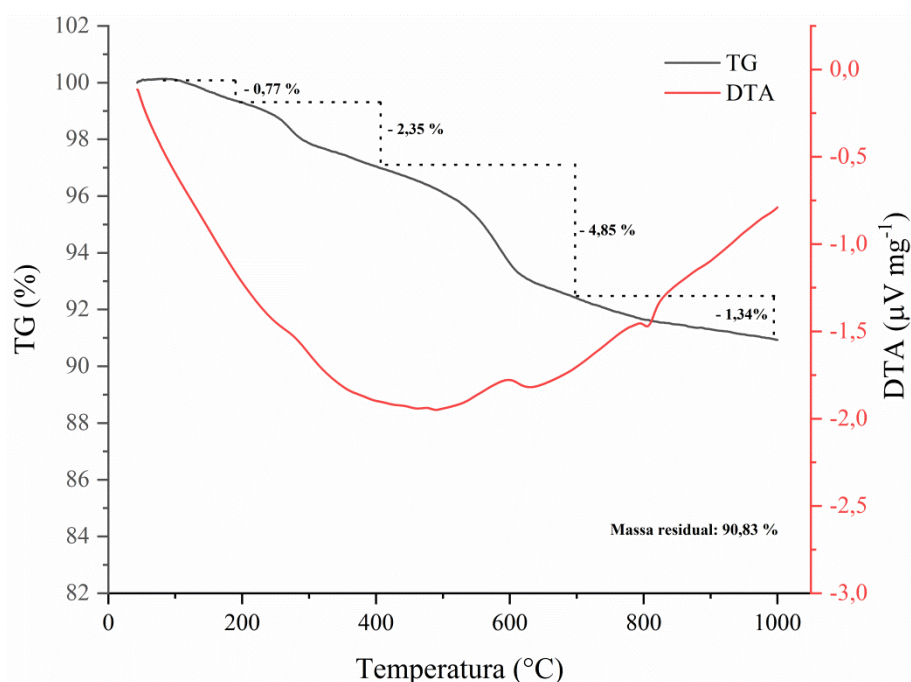


Figura 2. Curvas TG/DTA da amostra de minério laterítico em atmosfera inerte (Ar).

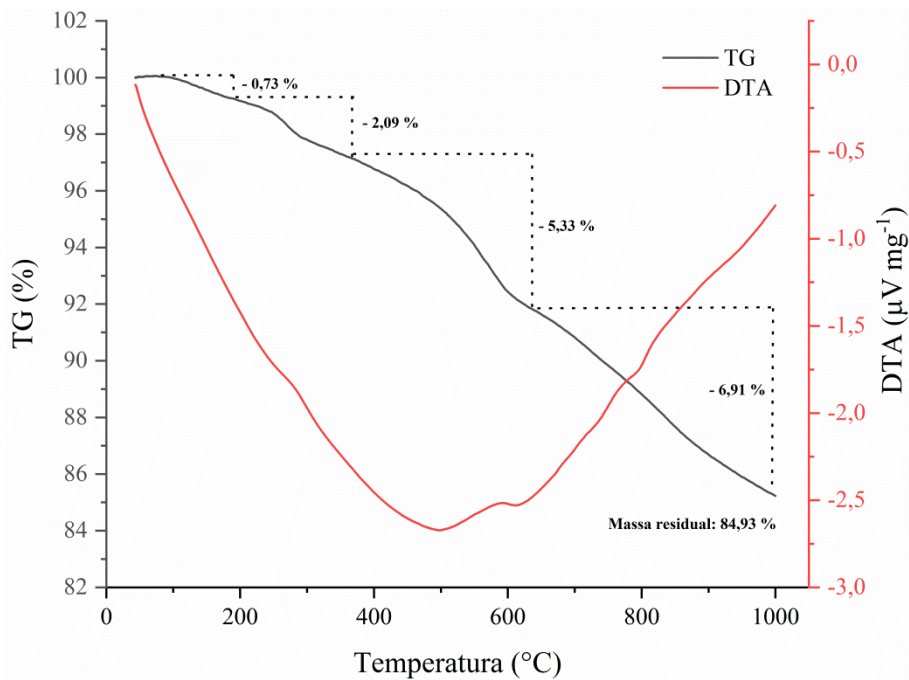
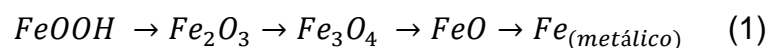


Figura 3. Curvas TG/DTA da amostra de minério laterítico em atmosfera redutora (Ar-2%H₂).

Na figura 4 são apresentados os resultados das análises por difração de raios X obtidos para as amostras após os ensaios por TG/DTA em atmosfera inerte. No difratograma obtido após análise até 400°C, não foram observadas alterações significativas nas fases identificadas. Nessa faixa de temperatura, é provável que a perda de massa das amostras esteja associada apenas a desidratação dos minerais. Também era esperada a desidroxilação da goethita (FeOOH), formando hematita (Fe₂O₃), que ocorre na faixa de temperatura entre 211°C e 358°C e aparece na curva DTA como uma sequência de picos endotérmicos sobrepostos [7]; no entanto, a hematita foi detectada apenas na amostra após análise até 600°C. Nessa temperatura, também foi possível observar a decomposição das serpentinas, que sofrem desidroxilação formando olivinas (forsterita e liebenbergita). Após 800°C, observou-se também a decomposição do talco [Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂], formando enstatita (MgSiO₃) e SiO₂, e do clinocloro [(Mg₅Al)(Si₃Al)O₁₀(OH)₈], formando olivina. Na amostra após 1000°C são observadas as fases olivina (forsterita e liebenbergita), piroxênio (enstatita), quartzo, e hematita. Além disso, nota-se pelos difratogramas obtidos para as amostras até 800°C e até 1000°C um aumento na cristalinidade, indicando a transformação de fases amorfas inicialmente presentes. Esses resultados foram semelhantes aos obtidos por Huang e Lv [9], que analisaram uma amostra de minério laterítico com composição química similar a deste estudo.

Os difratogramas obtidos para as amostras após análises por TG/DTA em atmosfera redutora são mostrados na Figura 5. De um modo geral, as amostras mantiveram o comportamento após análises em atmosfera inerte, apresentando as transformações das fases goethita, serpentina, talco e clinocloro. Adicionalmente, na análise após 600°C notou-se o aparecimento da magnetita, resultado da redução da hematita. A 800°C, a wustita (FeO) também é identificada, além de ferro metálico e de uma liga ferro-níquel. A reação de decomposição da goethita e a sequência de reações de redução da hematita são apresentadas na Equação 1 [6]:



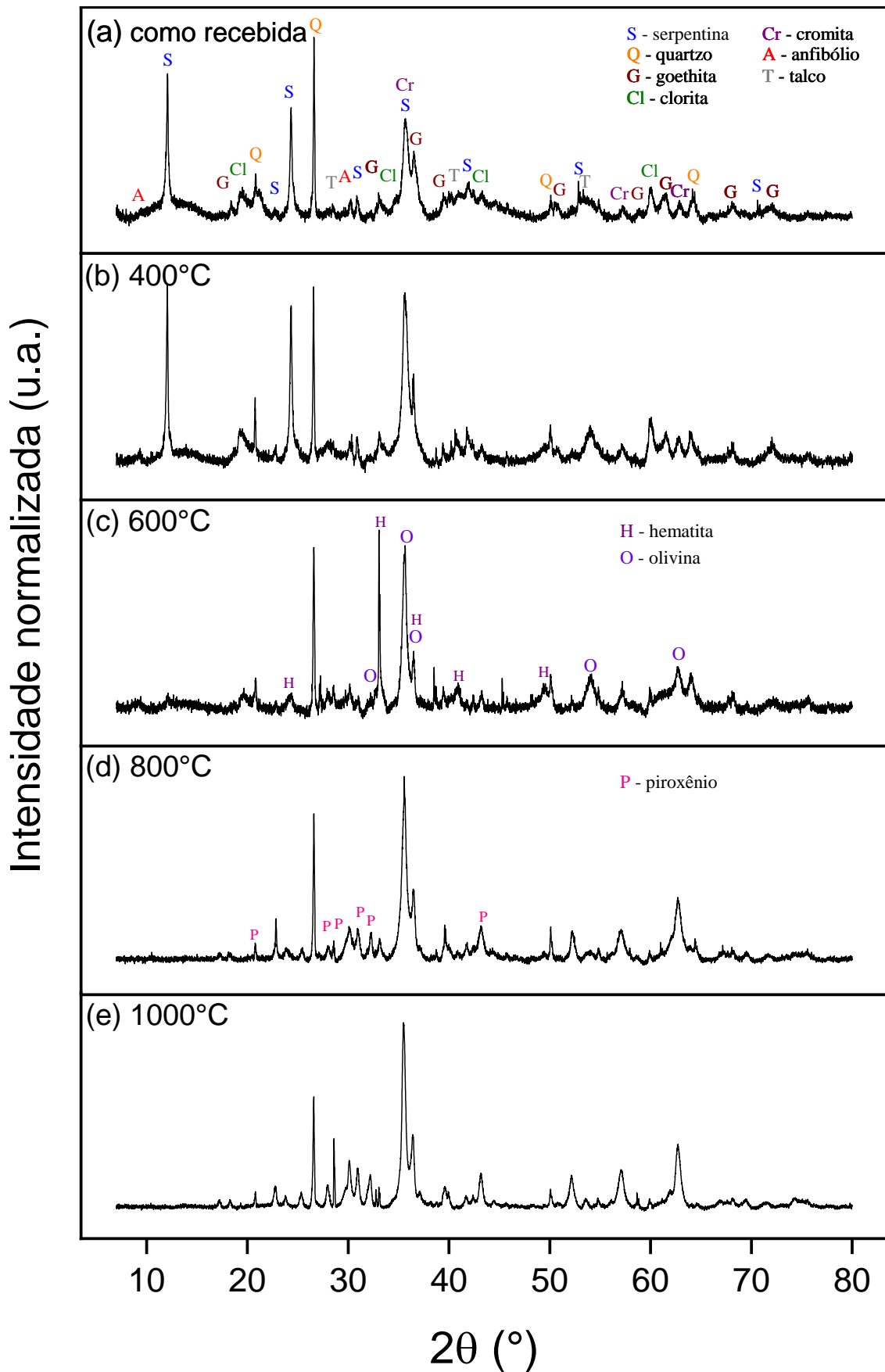


Figura 4. Difratogramas das amostras de minério antes e após análise por TG/DTA em atmosfera inerte (Ar) até diferentes temperaturas finais: (a) como recebida; (b) até 400°C; (c) até 600°C; (d) até 800°C; (e) até 1000°C.

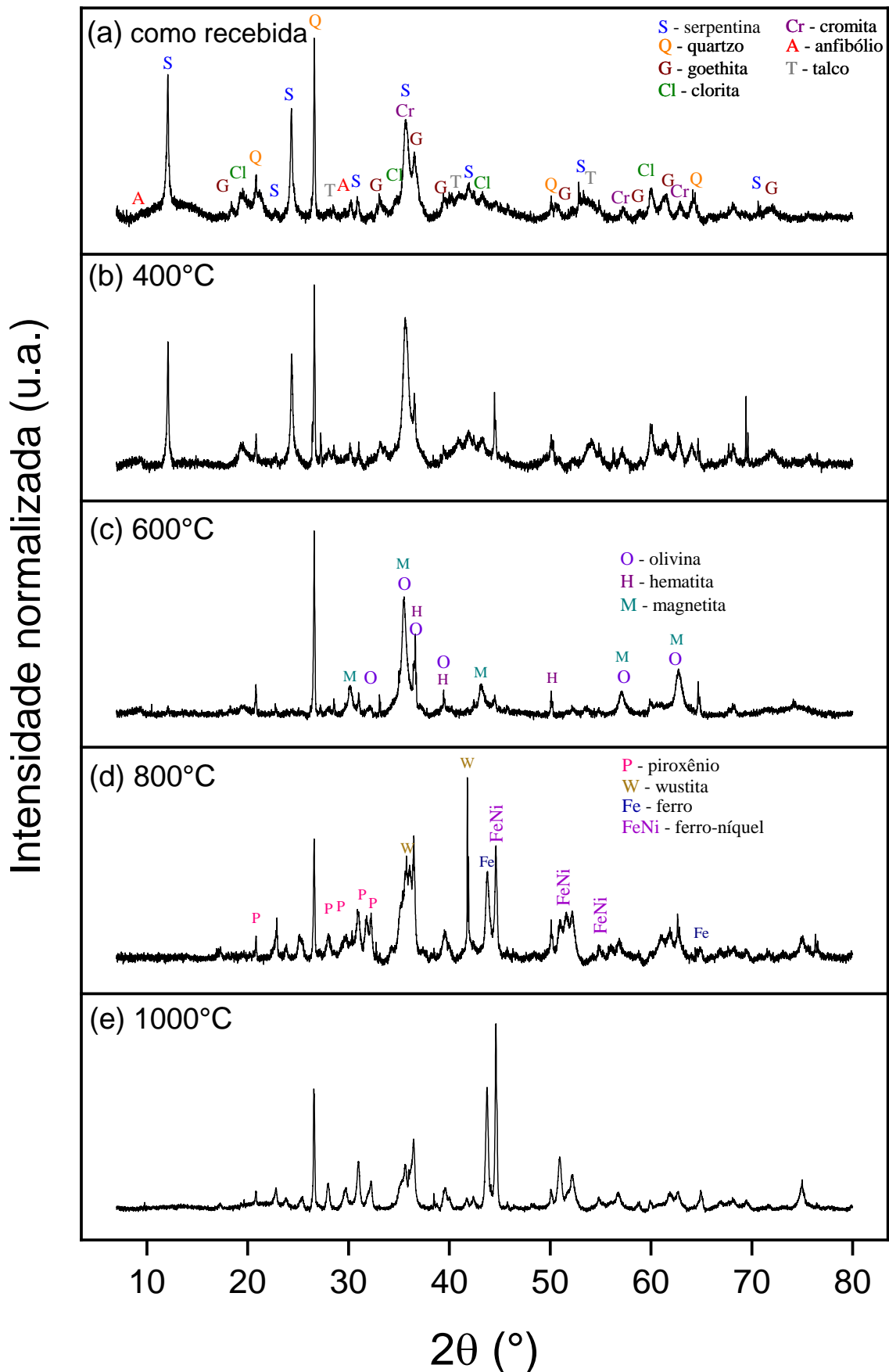


Figura 5. Difratogramas das amostras de minério antes e após análise por TG/DTA em atmosfera redutora (Ar-2% H_2) até diferentes temperaturas finais: (a) como recebida; (b) até 400°C; (c) até 600°C; (d) até 800°C; (e) até 1000°C.

Esse resultado indica que, nas condições de análise deste estudo, a redução do minério se iniciou entre 600°C e 800°C e permaneceu até 1000°C. Tais resultados condizem com a maior redução de massa observada entre 600° e 1000° na curva de TG obtida em atmosfera redutora (Figura 3). Bunjaku *et al.* [10] analisaram uma amostra de minério laterítico do depósito de Mirabela e também observaram, por ensaios TG em atmosfera redutora contendo 28% de hidrogênio, a formação de uma liga ferro-níquel a partir de 600°C. Segundo os autores, embora a redução pelo hidrogênio dos óxidos de níquel presente nos silicatos (olivina e piroxênio) formando níquel metálico puro seja termodinamicamente possível, a reação é cineticamente difícil, devido a baixa atividade do NiO na matriz dos silicatos.

3 CONCLUSÃO

Uma amostra de minério de níquel laterítico foi analisada por TG/DTA, em atmosferas inerte e redutora, e por DRX, apresentando inicialmente as fases serpentina, talco, anfibólio, clinocloro, vermiculita, caulinita, quartzo, goethita e cromita. Os resultados dos ensaios de TG mostraram comportamentos semelhantes tanto em atmosfera inerte como redutora. Até 400°C, os valores de redução de massa são semelhantes e a partir dessa temperatura a amostra analisada em atmosfera redutora apresenta maior perda de massa. A massa residual após a análise em atmosfera inerte foi 90,83%, enquanto para a atmosfera redutora foi 84,93%. Nas curvas obtidas por DTA observou-se uma transformação endotérmica entre 200°C e 300°C, associada a reações de desidratação, uma endotérmica próxima a 600°C, correspondente à desidroxilação da lizardita e uma exotérmica a aproximadamente 800°C, resultante da recristalização da forsterita. Os resultados obtidos por DRX em conjunto com TG/DTA permitiram identificar a presença da hematita, resultado da decomposição da goethita, e da olivina, decorrente da desidroxilação das serpentinas. Após 800°C, observou-se também a decomposição do talco, formando enstatita e quartzo, e do clinocloro, formando olivina. Quando a atmosfera redutora foi utilizada, notou-se ainda o aparecimento da magnetita a 600°C, e da wustita a 800°C, em função da redução da hematita e magnetita. A partir de 800°C, ferro metálico e uma liga ferro-níquel foram identificados, sugerindo que, nas condições de análise deste estudo, a redução do minério se inicia entre 600°C e 800°C, permanecendo até 1000°C.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG (Processo: APQ-00285-18), à Anglo American e aos Institutos SENAI de Inovação em Metalurgia e Ligas Especiais e em Processamento Mineral - CIT SENAI FIEMG pelo apoio e pela infraestrutura no desenvolvimento deste projeto.

REFERÊNCIAS

- 1 The world nickel factbook 2018. INSG - International nickel study group. 2018. [acesso em 24 maio 2019]; 51p. Disponível em: <http://insg.org/index.php/publications-list/>.

- 2 Costa, M.L. O níquel no Brasil e seus depósitos lateríticos. In: Melfi, A. Misi, A. Cordadni, U. Campos, D.. Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios, Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências; 2016, 420p.
- 3 Silva, C.S. Níquel. Sumário Mineral 2016, vol. 26, 2016, 131p.
- 4 Crundwell, F. Moats, M. Robinson, T. Ramachandran, V. Davenport, W. Extractive Metallurgy of Nickel and Cobalt, 2011; 583p.
- 5 Manukyan, K.V. Avetisyan, A.G. Shuck, C.E. Chatilyan, H.A. Rouvimov, S. Kharatyan, S.L. Nickel Oxide Reduction by Hydrogen: Kinetics and Structural Transformations. Journal of Physical Chemistry C, 2015;119:16131–8.
- 6 Jozwiak, W.K. Kaczmarek, E. Maniecki, T.P. Ignaczak, W. Maniukiewicz, W. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. Applied Catalysis A: General, 2007;326:17–27.
- 7 Földvári, M. Handbook of Thermogravimetric System of Minerals and Its Use in Geological Practice. Geological Institute of Hungary; 2011.
- 8 Lu, J. Liu, S. Shangguan, J. Du, W. Pan, F. Yang, S. The effect of sodium sulphate on the hydrogen reduction process of nickel laterite ore. Minerals Engineering, 2013;49:154–64.
- 9 Huang, Q. Lv, X. Phases transformation of nickel lateritic ore during dehydration. Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 2011;47:45–51.
- 10 Bunjaku, A. Kekkonen, M. Taskinen, P. Effect of mineralogy on reducibility of calcined nickel saprolite ore by hydrogen. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2012;121:16–22.