

Cobalto como subproduto de minérios de níquel lateríticos: mineralogia detalhada e caracterização tecnológica

Cobalt as a byproduct of lateritic nickel ores: detailed mineralogy and technological characterization

Vivian Fernandes Moutinho

Bolsista PCI, Geóloga.

Reiner Neumann

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

A demanda de cobalto (Co) vêm crescendo progressivamente nos últimos anos, em especial por ser indispensável na produção de baterias íon-lítio, e a sua recuperação como subproduto de minério de níquel (Ni) laterítico pode expandir a viabilidade de produção nacional. A caracterização tecnológica detalhada destes minérios é essencial para definir os principais carreadores de Ni e Co e seus teores em diferentes frações granulométricas, e então permitir a definição de rotas de processamento adequadas ao tipo de minério. Amostras do horizonte limonítico e da pilha de acumulação (stockpile) de Barro Alto (GO) foram classificadas em intervalos granulométricos e analisadas por difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para determinação da mineralogia das amostras e caracterização das fases carreadoras de Ni e Co. A mineralogia das amostras de Barro Alto é composta predominantemente por goethita, hematita, quartzo, maghemita, cromita, minerais do grupo da caulinita-serpentina e da clorita, magnetita e gibbsita. Os maiores teores de Co_3O_4 são observados na amostra BS, nas frações 106x75 (0.6%), 212x150 (0.6%) e 300x212 μm (0.7%), e o seu principal mineral carreador é a asbolana, apresentando um teor médio de CoO de 15.3% em massa.

Palavras chave: níquel laterítico, cobalto, asbolana, barro alto.

Abstract

The demand for cobalt (Co) has considerably increased during the last decade, specially due to its indispensability for the production of lithium-ion batteries. The recovery of this element as a byproduct of lateritic nickel ores may enhance the national production feasibility of Co. A detailed characterization of these ores is essential to define the main Co carriers and its content in several ranges of particle size, supporting the definition of proper processing routes. Samples from the limonitic horizon and stockpile from the deposit of Barro Alto, in the state of Goiás, were divided into nine particle-size fractions and analysed by X ray diffraction (XRD), X ray fluorescence (XRF) and scanning electron microscopy (SEM) to determine the main mineralogy and characterize the Co carriers. The samples are mainly composed by goethite, hematite, quartz, maghemite, chromite, kaolinite-serpentine and chlorite group minerals, magnetite and gibbsite. The highest Co_3O_4 contents were found in the stockpile sample, in the fractions between 106x75 (0.6%), 212x150 (0.6%) and 300x212 μm (0.7%), and this element is essentially found in asbolane, which showed an average CoO content of 15.3 (wt%).

Key words: lateritic nickel ore, cobalt, asbolane, barro alto.

1. Introdução

Na última década houve um rápido desenvolvimento da indústria de baterias recarregáveis, impulsionando o aumento da demanda de cobalto (Co). Devido à esta crescente demanda e ao seu caráter essencial para diversas aplicações, o Co é reconhecido como mineral crítico pela União Europeia, elemento estratégico pelos Estados Unidos (COBALT INSTITUTE, 2017) e mineral estratégico, ou “mineral portador de futuro”, pelo Brasil (MME, 2010).

Depósitos de minério de níquel laterítico têm grande importância comercial, representando mais de 60% dos recursos globais de níquel (Ni) e contribuindo com cerca de 20-30% da produção comercial de cobalto (Co). Este minério é formado pelo intemperismo de rochas ultramáficas, principalmente em regiões tropicais, resultando no enriquecimento supergênico em Ni (0.66–2.4 wt%), assim como na concentração de teores econômicos de Co (0.01–0.15 wt%) (BUTT & CLUZEL, 2013).

Os principais grupos de minerais hospedeiros de Ni neste tipo de depósito são óxidos/hidróxidos de ferro (Fe), silicatos hidratados de magnésio (Mg), e/ou argilominerais. O Co, por sua vez, ocorre principalmente em óxidos de Mn, mas teores próximos a 0.2% de Co também são comumente observados em óxidos/hidróxidos de Fe (MARSH et al, 2013). Cada um destes grupos de minerais exige uma rota de processamento distinta devido às suas diferenças estruturais e químicas, o que torna imprescindível a caracterização detalhada da mineralogia e dos principais carreadores de Ni e Co neste tipo de minério (RIBEIRO et al, 2019).

2. Objetivos

Caracterizar a mineralogia de amostras do depósito de níquel laterítico de Barro Alto e determinar os teores de Co e as principais fases carreadoras deste elemento, visando sua recuperação como subproduto.

3. Material e Métodos

As amostras são provenientes da Mina de Barro Alto, propriedade da Anglo American Níquel, localizada em Goianésia, GO. A amostra BC corresponde ao horizonte limonítico da frente de lavra do depósito, enquanto BS foi coletada na pilha de acumulação do material.

As amostras iniciais, com aproximadamente 5 kg, foram secas, desagregadas até atingirem um tamanho máximo de partícula de 300 µm e quarteadas, para a obtenção de uma amostra cabeça (~50 g) e outra destinada a classificação granulométrica a úmido e a seco (~1,5 kg). Para a classificação granulométrica foram utilizadas peneiras com as seguintes aberturas: 300, 212, 150, 106, 75, 53, 45, 38 e 20 µm. Os produtos da classificação granulométrica e as alíquotas cabeça foram novamente homogeneizadas e quarteadas, em quarteador rotativo, obtendo-se alíquotas representativas para análises por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para análise por FRX, as amostras foram reduzidas abaixo de 106 µm em moinho planetário com jarro e bolas de carbeto de tungstênio, programado para operar a 300 rpm durante 2 minutos. Posteriormente, misturou-se 2 g

de amostra a 0.6 g de ácido bórico (H_3BO_3), e a mistura foi homogeneizada e prensada em prensa FLUXANA da VANEON, aplicando-se cargas de 10, 15 e 20 t por 10 segundos. Para DRX, o material foi reduzido até aproximadamente 10 μm em um moinho micronizador McCrone, em jarro plástico com meio moedor de ágata e 15 ml de água deionizada. As amostras moídas foram secas em estufa a 60°C, desagregadas e homogeneizadas em grau de ágata e dispostas em suporte *backload*. As alíquotas destinadas a análise por MEV/EDS foram misturadas a ~0.5g de esferas de carbono amorfo, embutidas em resina epóxi, desbastadas e polidas.

As análises de DRX foram executadas em equipamento Bruker AXS D4 Endeavour e os difratogramas obtidos foram interpretados em software Bruker Diffrac.EVA 4.1. Os difratogramas interpretados foram refinados pelo método de Rietveld em software Topas 5.0. As seções polidas foram analisadas por microscópio eletrônico de varredura (MEV – FEI Quanta 400) acoplado a um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDS – Bruker Nano Esprit 800), operado a 20 kV e spot size 5. As análises químicas semiquantitativas de amostras bulk foram realizadas utilizando-se um espectrômetro por fluorescência de raios X Panalytical WDS-2 modelo AXIOS no modo *standardless*.

4. Resultados e Discussão

As amostras são compostas majoritariamente por partículas menores que 38 μm (Figura 1), sendo que a maior parte das suas massas pertencem a fração < 20 μm .

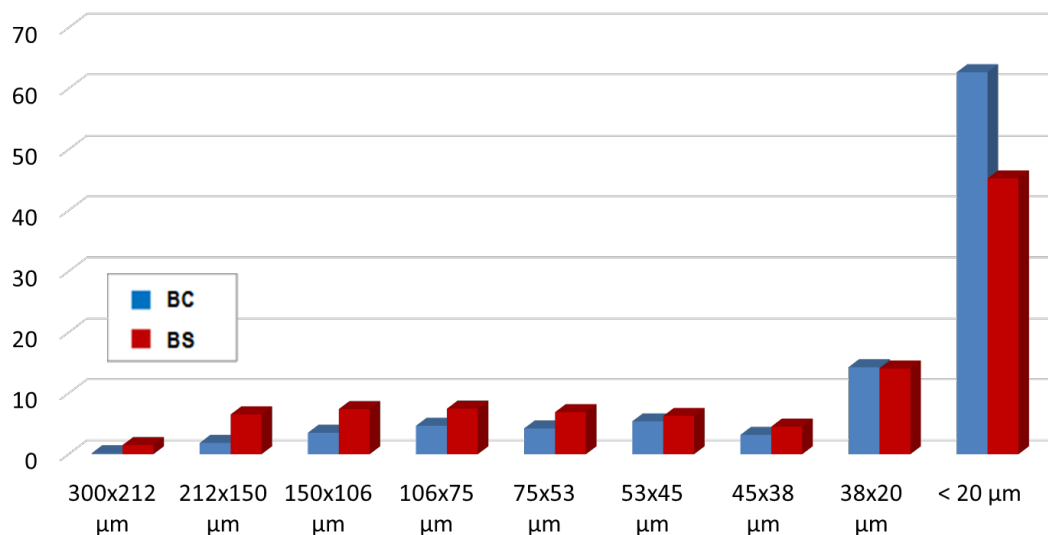


Figura 1. Distribuição granulométrica das amostras, em % de massa.

A composição química das duas amostras apresenta predominância de Fe_2O_3 , com maiores teores deste componente nas frações mais finas (Tabela 1), devido a fina granulometria dos grãos de goethita, principal fase mineral que compõe o minério. A amostra BS apresentou teores de Co_3O_4 acima de 0.1%, e os maiores teores deste elemento são observados nas frações mais grossas. O NiO , por sua vez, ocorre predominantemente nas frações mais finas de ambas as amostras, tendo como principal carreador a goethita.

Tabela 1. Análises químicas semiquantitativas, obtidas por FRX, em % de massa de óxidos.

	Al ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	NiO	SiO ₂	PPC	SOMA
BC (Cabeça)	3.6	-	2.5	76.9	0.5	0.2	1.3	3.1	11.7	99.8
BC (< 20 µm)	3.7	-	1.0	77.4	0.5	0.2	1.4	3.4	12.2	99.7
BC (38x20 µm)	3.4	-	1.9	78.5	0.5	0.2	1.3	3.1	10.8	99.8
BC (45x38 µm)	3.4	-	3.5	78.3	0.6	0.2	1.2	2.9	9.7	99.8
BC (53x45 µm)	3.3	-	4.5	78.2	0.6	0.2	1.2	2.8	9.0	99.8
BC (75x53 µm)	3.5	-	4.6	78.8	0.5	0.2	1.2	3.0	8.0	99.8
BC (106x75 µm)	3.6	-	7.3	77.0	0.6	0.3	1.1	2.9	6.9	99.7
BC (150x106 µm)	4.5	-	13.1	69.5	1.1	0.3	0.9	2.9	7.3	99.7
BC (300x150 µm)	5.5	-	12.0	68.3	0.9	0.3	0.9	4.2	7.7	99.7
BS (Cabeça)	2.7	0.3	2.5	60.7	3.0	1.3	2.0	15.4	12.1	100.0
BS (< 20 µm)	2.1	<0.1	1.0	67.2	2.0	0.7	1.9	11.2	13.7	99.8
BS (38x20 µm)	2.6	0.2	1.3	65.9	3.3	0.9	2.0	11.3	12.2	99.7
BS (45x38 µm)	2.6	0.2	2.0	64.3	3.6	1.1	2.1	11.7	12.1	99.7
BS (53x45 µm)	3.0	0.3	2.2	63.6	3.9	1.2	2.2	11.8	11.6	99.8
BS (75x53 µm)	3.2	0.4	2.5	61.4	4.2	1.5	2.3	12.9	11.4	99.7
BS (106x75 µm)	3.5	0.6	3.7	55.2	4.9	2.2	2.4	17.4	9.8	99.6
BS (150x106 µm)	4.1	0.3	7.5	37.1	5.4	2.8	1.8	32.7	8.1	99.6
BS (212x150 µm)	4.4	0.6	8.4	24.5	5.8	3.6	1.6	44.5	6.4	99.6
BS (300x212 µm)	4.5	0.7	7.6	14.8	4.8	3.5	1.3	57.2	5.4	99.6

Por DRX, identificou-se as seguintes fases cristalinas: goethita, hematita, quartzo, maghemita, cromita, minerais do grupo da caulinita-serpentina, minerais do grupo da clorita, magnetita e gibbsita. Os minerais mais abundantes na amostra BS são goethita e quartzo, enquanto BC apresenta maiores teores de goethita e hematita (Tabela 2).

Tabela 2. Quantificação das fases cristalinas, calculada no *software* Topas pelo método de Rietveld. Teores expressos em % de massa.

RIETVELD REFINEMENT - PHASE QUANTIFICATION										
	Quartzo	Talco	Clorita	Maghemita	Magnetita	Cromita	Goethita	Gibbsita	Hematita	Caulinita
BC	0.8	0.0	0.6	2.5	3.0	3.5	73.3	0.6	13.5	2.1
BS	12.2	4.9	1.7	3.3	5.2	2.8	61.0	2.6	6.3	0.0

O principal carreador de Ni é a goethita, enquanto o Co ocorre predominantemente na asbolana, mineral que não foi identificado por DRX devido à sua baixa cristalinidade. Os grãos de asbolana estão presentes sobretudo nas frações mais grossas, ocorrendo especialmente na forma de agregados botrióides, e por vezes apresentando inclusões euédricas de quartzo (Figura 2). Variações composicionais são observadas entre os grãos, assim como em diferentes partes de um mesmo grão.

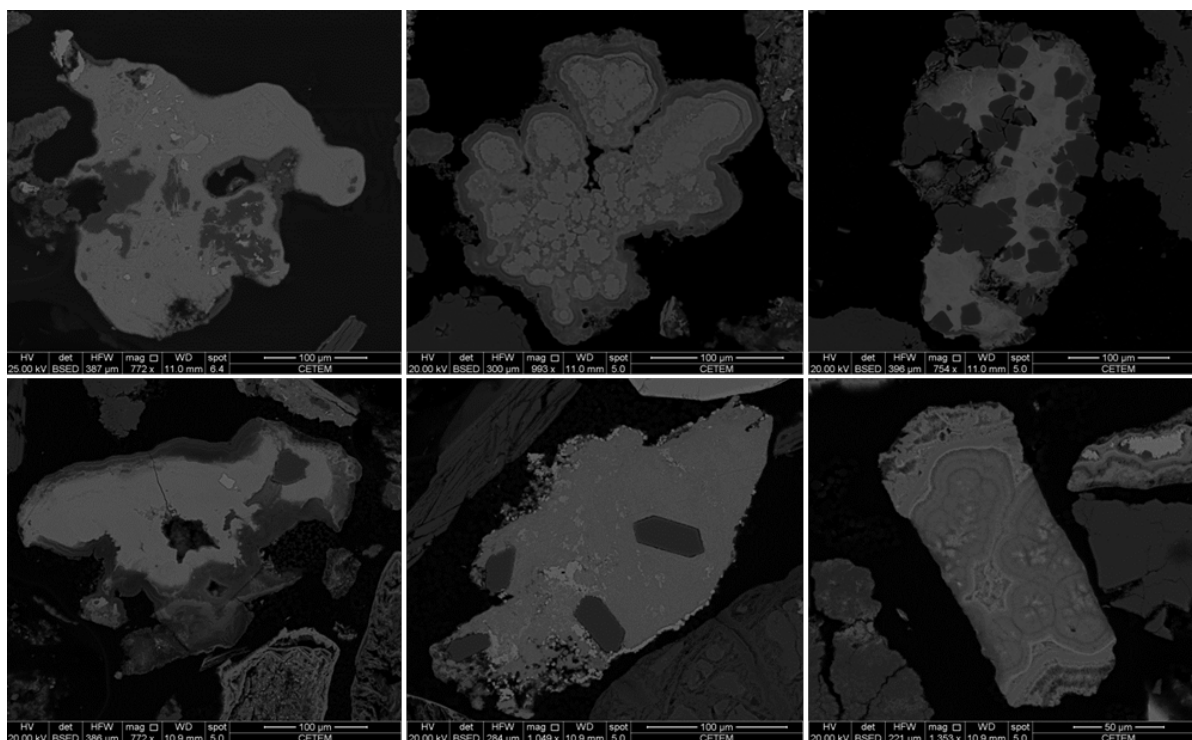


Figura 2. Imagens de elétrons retroespalhados de grãos de asbolana da amostra BS, obtidas por MEV.

A composição química média deste mineral, medida por análises químicas pontuais de EDS, é apresentada na Tabela 3. O teor médio de CoO nos grãos analisados é de 15.3%, e de NiO alcança 15.6% em massa. Portanto, além de ser a principal fase carreadora de Co, a asbolana também é uma importante fonte de Ni neste depósito.

Tabela 3. Composição química média, medida por EDS, dos grãos de asbolana da amostra BS. Valores expressos em % de massa normalizada.

Composição química média – Asbolana (n=25)												
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	BaO	H ₂ O	Soma	
0.2	0.8	7.9	1.0	0.2	35.2	6.7	15.3	15.6	0.1	16.7	100.0	

5. Conclusão

O minério de níquel laterítico de Barro Alto é composto predominantemente por goethita, hematita, quartzo, maghemita, cromita, minerais do grupo da caulinita-serpentina e da clorita, magnetita e gibbsita. As amostras têm como principal carreador de Ni a goethita, que se concentra nas frações mais finas, enquanto o Co está presente na asbolana, presente nas frações grossas. A amostra BS possui maiores teores de Co, alcançando 0.7% na fração 300x212 µm, que também apresenta maior quantidade de asbolana, cujos grãos têm um teor médio de 15.3% de CoO.

6. Agradecimentos

Agradeço a Anglo American Niquel pela coleta e disponibilização das amostras. Aos colegas de trabalho do projeto por todo o conhecimento compartilhado e auxílio. Ao CETEM pela infraestrutura, e aos diversos profissionais do centro que auxiliaram nas etapas de preparação de amostras, obtenção e interpretação dos dados.

7. Referências Bibliográficas

BRASIL, Ministério das Minas e Energia. **Plano Nacional de Mineração 2030 (PNM – 2030)**. Brasília: MME, 2010. Disponível em: < <http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/destaques-do-setor-de-energia/plano-nacional-de-mineracao-2030> >. Acesso em: 15 jun. 2020.

BUTT, C. R. M.; CLUZEL, D. Nickel Laterite Ore Deposits: Weathered Serpentinities. **Elements**, v. 9, n. 2, p. 123–128, 2013.

COBALT INSTITUTE. **History of Cobalt**. 2017. Disponível em: <<https://www.cobaltinstitute.org/history-of-cobalt.html>> Acesso em: 27 abril 2020.

MARSH, E.; ANDERSON, E.; GRAY, F. Nickel-cobalt laterites; a deposit model. **Mineral deposit models of resource assessment**. Scientific Investigations Report, 2010-5070-H. US Geological Survey, Reston, USA, 2013.

RIBEIRO, P.P.M.; NEUMANN, R.; SANTOS, I.D.D.; REZENDE, M.C.; RADINO-ROUSE, P.; DUTRA, A.J.B.; 2019. Nickel carriers in laterite ores and their influence on the mechanism of nickel extraction by sulfation-roasting-leaching process. **Minerals Engineering**, 131, 90-97.