

INSTITUTO FEDERAL DO PARÁ – CAMPUS BELÉM
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

ROSINALDO FONSECA DA SILVEIRA

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO-MINERALÓGICA E TRANSFORMAÇÃO
TERMAL DAS FASES DOS AGLOMERADOS DE NÍQUEL LATERÍTICO DE
ONÇA-PUMA, PROVÍNCIA MINERAL CARAJÁS (PA). INFLUÊNCIA
METALÚRGICA**

BELÉM (PA)

2020

ROSINALDO FONSECA DA SILVEIRA

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO-MINERALÓGICA E TRANSFORMAÇÃO
TERMAL DAS FASES DOS AGLOMERADOS DE NÍQUEL LATERÍTICO DE
ONÇA-PUMA, PROVÍNCIA MINERAL CARAJÁS (PA). INFLUÊNCIA
METALÚRGICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais - Mestrado Profissional, PPGEMAT/IFPA, do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Pará – IFPA/Campus Belém, como pré-requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Caracterização, Processamento e Aplicação de Materiais

Linha de Pesquisa: Materiais Metálicos

Orientador: Prof. Dr. Oscar Jesus Choque Fernandez

BELÉM (PA)

2020

Dados para catalogação na fonte
Setor de Processamento Técnico
Biblioteca IFPA - Campus Belém

S587c Silveira, Rosinaldo Fonseca da.

Caracterização químico-mineralógica e transformação termal das fases dos aglomerados de níquel laterítico de onça-puma, província mineral Carajás (PA). influência metalúrgica [manuscrito] / Rosinaldo Fonseca da Silveira. – Belém, 2020.
73 f.

Impresso por computador.

Orientador: Oscar Jesus Choque Fernandez.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará – IFPA, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais - Mestrado Profissional, Belém , 2020.

1. Ferro-níquel. 2. Laterito. 3. Extrudados. 4. RKEF- Rotary Kiln-Electric Furnace - processamento pirometalúrgico.
I. Título.

CDD: 669.0282

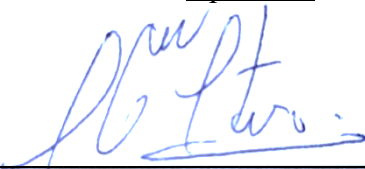
ROSINALDO FONSECA DA SILVEIRA

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO-MINERALÓGICA E TRANSFORMAÇÃO
TERMAL DAS FASES DOS AGLOMERADOS DE NÍQUEL LATERÍTICO DE
ONÇA-PUMA, PROVÍNCIA MINERAL CARAJÁS (PA). INFLUÊNCIA
METALÚRGICA**

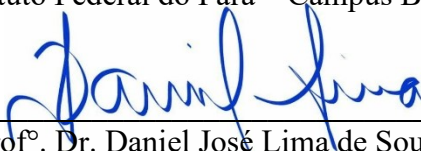
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais - Mestrado Profissional, PPGEMAT/IFPA, do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Pará – IFPA/Campus Belém, como pré-requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Data de defesa: 06/03/2020

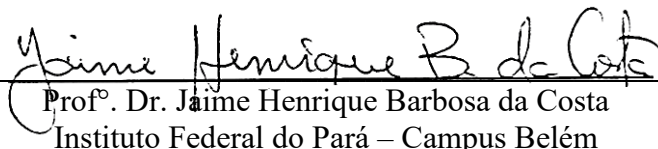
Conceito: Aprovado



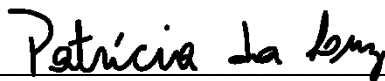
Orientador: Prof^o. Dr. Oscar Jesus Choque Fernandez
Instituto Federal do Pará – Campus Belém



Prof^o. Dr. Daniel José Lima de Sousa
Universidade Federal do Pará – Campus Ananindeua



Prof^o. Dr. Jaime Henrique Barbosa da Costa
Instituto Federal do Pará – Campus Belém



Prof^a. Dr^a. Patrícia Teresa Souza da Luz
Instituto Federal do Pará – Campus Belém

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que desde sempre me incentivaram e apoiaram a estudar na “escola técnica” e hoje tem um filho técnico em mineração e mestre em engenharia de materiais por esta instituição de ensino.

Ao Instituto Federal do Pará, seu corpo docente e técnico, que apesar dos constantes desafios e ataques se mantem firme no propósito de formar, na Amazônia, profissionais com o mais alto grau de qualificação e que me oportunizou seis meses de intercâmbio junto ao Instituto Politécnico de Bragança, outra instituição pública a qual agradeço a hospitalidade.

Ao meu orientador, professor Oscar Choque Fernandez, pelos puxões de orelha necessário e pela sempre gentil orientação.

Aos membros da banca de qualificação e avaliação, pelos seus conselhos e indicações de melhorias, sem os quais não conseguiria avançar.

Aos colegas de intercâmbio, os de perto e os que estão longe, pelo incentivo, companheirismo e parceria.

Aos colegas do programa de mestrado profissional e a todos que de alguma forma contribuíram nesta jornada.

Every beginning is difficult, holds in all sciences

Karl Marx

RESUMO

Lateritos de níquel saprolítico são alimentados ao processo RKEF (Calcinador Rotativo – Forno Elétrico) para a produção de ligas de ferro-níquel. Durante as operações de calcinação, secagem e redução são produzidos materiais pulverulentos que não são adequados para permanecerem no circuito de operação, de modo que são retirados do processo metalúrgico, aglomerados e extrudados à vácuo para posterior retorno a linha de produção. A aglomeração e posterior extrusão produz blocos coesos com granulometria e forma adequada para utilização em processos metalúrgicos promovendo aumento de eficiência da operação industrial. Neste trabalho foram realizados estudos de caracterização química, física e mineralógica dos constituintes destes aglomerados afim de avaliar o comportamento das fases minerais durante as operações de secagem e calcinação, e assim contribuir com o entendimento no processo pirometalúrgico de obtenção de ligas de ferro-níquel. A caracterização envolveu ensaios mineralógicos por difração de Raios-X (DRX), químicos por Fluorescência de Raios-X (FRX), térmicos por Termogravimetria (TG)/Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), bem como estudos físicos de granulometria e morfológicos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os aglomerados de níquel são constituídos de material pulverulento com tamanho de partículas inferior a 100 μm e morfológicamente constituídos por grãos subarrendados e mineralogicamente compostos de lizardita-crisotila, como principais fases portadoras de níquel, bem como trevorita, clinoclóro e quartzo. Nesses extrudados SiO_2 , Fe_2O_3 e MgO são predominantes e correspondem ao grupo das serpentinas sendo semelhantes às fases minerais presentes no minério oriundo da mina alimentado ao processo RKEF e indicam a origem saprolítica do mineral. Quando efetuado o tratamento térmico dos aglomerados, os compostos hidratados de níquel laterítico foram os que apresentaram as principais modificações na sua estrutura cristalina, ocorrendo a formação das fases forsterita, hematita, trevorita e enstatita. A formação de enstatita, forsterita e trevorita tem efeito deletério na redução do minério, podendo gerar demandas energéticas maiores durante essa operação.

PALAVRAS-CHAVE: FERRO-NÍQUEL; LATERITO; EXTRUDADOS; RKEF

ABSTRACT

Laterites of saprolitic nickel are fed to the RKEF process (Rotary Kiln - Electric Furnace) for the production of ferro-nickel alloys. During calcination, drying and reduction operations, powdery material is produced that is not suitable to remain in the operating circuit, so that they are removed from the metallurgical process, agglomerated and vacuum extruded for later return to the production line. Agglomeration and subsequent extrusion produce cohesive blocks with granulometry and shape suitable for use in metallurgical processes, promoting increased efficiency in industrial operation. In this paper, studies of chemical, physical and mineralogical characterization of the constituents of these agglomerates were carried out, in order to evaluate the behavior of the mineral phases during the drying and calcination operations, and thus contribute to the understanding in the pyrometallurgical process of obtaining ferro-nickel alloys. The characterization involved mineralogical tests by X-ray diffraction (XRD), chemical by X-ray Fluorescence (FRX), thermal by Thermogravimetry (TG) / Differential Scanning Calorimeter (DSC), as well as granulometric and morphological studies by Scanning Electron Microscopy (SEM). Nickel agglomerates are consisting of aggregates of powdery material with particle sizes less than 100 μm and morphologically comprised of sub-leached grains and mineralogically composed of lizardite-chrysotile, as the main nickel-bearing phases, as well as trevorite, clinocllore and quartz. In these extruded SiO_2 , Fe_2O_3 and MgO are predominant and correspond to the group of serpentines being similar to the mineral phases present in the ROM fed to the RKEF process and indicate the saprolitic origin of the mineral. When the heat treatment of the agglomerates was carried out, the hydrated compounds of the lateritic nickel ore were the ones that presented the main changes in its crystalline structure, favoring the formation of the forsterite, hematite, trevorite and enstatite phases. The formation of enstatite, forsterite and trevorite has a deleterious effect on the reduction of the ore, which may generate greater energy demands during this operation.

KEYWORDS: FERRO-NICKEL; LATERITES; EXTRUDED; RKEF

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Tabela 1 -Minerais portadores de níquel e seu percentual teórico.	18
Figura 1 - Perfil esquemático de níquel laterítico.....	20
Figura 2 – variações da espessura do horizonte limonítico no perfil de alteração laterítico em função das condições ambientais locais.	21
Figura 3 – Modelo de perfil de níquel laterítico.....	22
Figura 4 - Fluxograma do processo minero-metalúrgico de níquel sulfetado.....	25
Figura 5 - Resumo esquemático dos principais processos minero-metalúrgicos de níquel laterítico.....	26
Figura 6 - Mapa de localização do projeto Onça-Puma, em Ourilândia do Norte (PA).	31
Figura 7 - (A) - Perfil laterítico da mina de onça-puma; (B) fotografia do horizonte laterítico em campo, com marcação indicando a separação entre o horizonte saprólito da limonita.	32
Figura 8 – Fluxograma do processo RKEF na mina de Onça-Puma.....	35
Figura 9 - Métodos de extrusão à vácuo.....	38
Figura 10 - Fluxograma da operação de na alimentação	40
Figura 11 - Aglomerados extrudados de níquel.....	41
Figura 12 - Fluxograma das atividades realizadas para caracterização do material estudado.	42
Figura 13 - a esquerda: conjunto de cadinhos acomodados no forno. A direita: visão geral do forno do Laboratório de Tratamento Térmico do Instituto Federal do Pará.	45
Figura 14 - Imagem do aglomerado extrudado de níquel.....	46
Figura 15 – Imagens obtidas por MEV do aglomerado extrudado.....	47
Figura 16 - Resultados da análise granulométrica.....	48
Figura 17 – Difrátogramas de DRX de níquel laterítico (amb=ambiente) e amostras calcinadas (100°C a 1100°C).	49
Figura 18 - gráfico da curva TG, com indicação de perda de massa em cada estágio de desidratação.	53
Figura 19 - gráficos compostos pelas curvas TG (preto) e DTG (azul).	53
Figura 20 - Curvas TG-DSC do extrudado de níquel.....	54
Figura 21 - Análise comparativa da análise DTG obtidos neste trabalho com os obtidos por Vitti (2010), para antigorita.	55
Figura 22 - Análise comparativa da análise DTG obtidos neste trabalho com os obtidos por Vitti (2010), para crisotila.....	56

Figura 23 - Análise comparativa da análise DTG obtidos neste trabalho com os obtidos por Vitti (2010), para lizardita.....	57
Figura 24 - Comparativo entre os difratogramas obtidos por Choque Fernandez (2018) e o obtido neste trabalho para amostra sem ser submetida a tratamento térmico.	58
Figura 25 – Microfotografias do aglomerado extrudado calcinado nas temperaturas indicadas.	63

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1. Objetivo Geral	15
2.2. Objetivos Específicos.....	15
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
3.1. A Importância do Níquel	16
3.2. Geologia do Níquel	16
3.3. Níquel Laterítico.....	18
3.4. Mineralogia dos Depósitos Lateríticos de Níquel	21
3.5. Níquel no Brasil	23
3.5.1. Processos metalúrgicos a partir de níquel sulfetado	24
3.5.2. Processos metalúrgicos a partir de níquel laterítico	25
3.5.3. Processo de Lixiviação sob Pressão Ácida (HPAL)	28
3.5.4. Processo Caron.....	29
3.6. A Mina de Onça-Puma.....	30
3.6.1. O processo pirometalúrgico da mina de Onça-Puma.....	33
3.6.2. Secagem	34
3.6.3. Calcinação	36
3.6.4. Redução.....	36
3.6.5. Aglomeração	36
3.6.6. Aglomeração por Extrusão à Vácuo	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1. Materiais.....	41
4.2. Métodos	41

4.2.1. Difração de Raios-X (DRX).....	43
4.2.2. Fluorescência de Raios-X	43
4.2.3. Ensaio Térmico	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
5.1. Caracterização do Extrudado	46
5.1.1. Caracterização químico-mineralógica.....	46
5.1.2. Análises térmicas	51
5.2. Comparação das Fases Presentes nos Minérios de Frente de Lavra e dos Extrudados	57
5.3. Transformações de Fase Durante os Processos Metalúrgicos de Secagem e Calcinação	61
6. CONCLUSÃO.....	64
REFERÊNCIAS	65

1. INTRODUÇÃO

O níquel (Ni) é um dos mais importantes metais para a indústria mundial. Como metal essencial na indústria de ligas metálicas, como a do aço, o níquel tem um papel importante em milhares de produtos nas mais variadas atividades econômicas presentes no mundo moderno (NICKEL INSTITUTE, 2018). As ligas de níquel possuem características metalúrgicas importantes como alta dureza, boa ductibilidade e resistência ao calor (RAO *et al.*, 2013).

O minério de níquel é encontrado em dois tipos de depósitos: os sulfetos magmáticos e os depósitos lateríticos, atualmente 60% dos depósitos são de níquel tipo laterítico e 40% de depósitos sulfetados. (OLIVEIRA, 1990a; USGS, 2018). O níquel de origem laterítica, apesar de mais abundante, é caracterizado por concentrações baixas, e por vezes, antieconômicas apresentando-se associado a uma grande variedade de minerais tornando sua mineralogia complexa (QUAST *et al.*, 2017).

O Brasil é um dos principais produtores de níquel, além de possuir a segunda maior reserva do mundo (USGS, 2018). No estado do Pará, na cidade de Ourilândia do Norte, opera-se o empreendimento minero-metalúrgico de Onça Puma que produz ferro-níquel para aplicação na indústria de aço inoxidável. A mina de Onça Puma é uma jazida de minério laterítico saprolítica, sua operação iniciou no ano de 2011 e utiliza o sistema *Rotary Kiln – Electric Furnace* (RKEF) (Calcinador Rotativo – Forno Elétrico, em português), operando atualmente com uma linha de forno elétrico e duas linhas de fornos calcinadores rotativo, com capacidade instalada de 27.000 toneladas por ano (VALE, 2018; OXLEY, SMITH; CACERES, 2016).

Dada as características mineralógicas complexas, a concentração de níquel laterítico é de alto custo, sendo crucial a aplicação de metodologias que busquem maximizar a produção nas plantas metalúrgicas (RAO, 2013). A operação de aglomeração da fração fina gerada no processamento do minério tem sido útil para aumentar a eficiência da produção (OXLEY, SMITH; CACERES, 2016). O Projeto Onça Puma produz aglomerados de níquel como forma de maximizar sua produção de ferro-níquel.

A obtenção de ferro-níquel a partir de minério laterítico em Onça Puma é realizado através do processo RKEF. Durante o processo de operação são produzidos materiais pulverulentos (<0,2mm) nas etapas de secagem, calcinação e redução, estes materiais são conduzidos a etapa de aglomeração e extrusão (VALE, 2009).

O Calcinador e Forno Elétrico são reatores metalúrgicos empregados na obtenção dessas ligas metálicas, cabendo ao primeiro calcinar o material com granulometria adequada e logo

alimentar ao forno elétrico para a realização de fusão redutora em presença de carvão vegetal ou coque e fundentes (CRUNDWELL *et al*, 2011). Durante os processos de calcinação e redução os materiais devem possuir granulometria adequada para não serem arrastados pelos gases que são gerados nessas operações, reduzindo a eficiência dessas etapas (LIMA, 2016). A calcinação realiza também uma pré-redução do níquel o que favorece a operação de redução.

A presença de finos é comum no ciclo de produção de níquel a partir de minério laterítico devido às características da matéria prima. Buscando adequar a granulometria e aumentar a produtividade os materiais finos são coletados por meio do circuito de aglomeração, operação de adequação granulométrica (CONTI SOUZA *et al*, 2015). Neste circuito é realizado uma pré-mistura do pó com água, logo produzindo aglomerados extrudados que são realimentados ao calcinador.

Atualmente existem poucos, embora importantes, estudos sobre a geologia e mineralogia do níquel da Província Mineral Carajás, e no meio acadêmico ainda carecem estudos minero-metalúrgicos nos aglomerados de níquel produzidos pela operadora da planta de minero-metalúrgica implantada na região.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho buscou avaliar o comportamento mineralógico, químico e físico dos aglomerados extrudados de níquel durante as etapas de secagem e calcinação buscando identificar como as alterações ocorridas influenciam o processo metalúrgico nas plantas de obtenção de Ferro-Níquel.

2.2. Objetivos Específicos

- a) Caracterizar químico, físico e mineralogicamente os aglomerados extrudados de níquel;
- b) Determinar a fase portadora de níquel nos aglomerados;
- c) Identificar as transformações de fase presentes nos extrudados quando submetidos a tratamento térmico.
- d) Avaliar a influência metalúrgica dos extrudados de níquel na secagem e na calcinação.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. A Importância do Níquel

O níquel (Ni) é um metal de transição, de ocorrência natural, sólido a temperatura ambiente sendo o quinto elemento mais abundante da crosta terrestre. Possui características metalúrgicas importantes e é usado largamente na produção de ligas metálicas. Atualmente, o níquel é usado em mais de 300 mil produtos de consumo nas mais diversas áreas como a industrial, militar e aeroespacial. Cerca de 65% do níquel é usado na manufatura de aço inoxidável; 20% é usado em ligas não-ferrosas; cerca de 9% em placas e 6% utilizado em moedas, eletrônicos, baterias e similares (NICKEL INSTITUTE, 2018).

A utilização do níquel para a fabricação de ligas metálicas dá-se por que ele proporciona a liga propriedades anticorrosivas e mecânicas importantes (NIETO; CARDU, 2013; CHOUDHURY; EL-BARADIE, 1998). Devido a sua importância, no ano de 2011 o Departamento Americano de Energia (DOE) incluiu o níquel no relatório de *Materiais Estratégicos Críticos* com o objetivo de determinar a importância do metal no uso de tecnologias ecologicamente corretas e informar sobre o risco de demandas superiores a produção mundial (DOE, 2011).

Dentre os elementos constituintes da crosta terrestre o níquel figura como o 24º mais abundante, enquanto elementos como Fe, Si, O e Mg somam mais de 90% dos elementos constituintes (MOSKALYK; ALFANTAZI, 2002).

3.2. Geologia do Níquel

O níquel pode ser encontrado em dois principais tipos de depósitos, os **magmáticos** e os depósitos do tipo **laterítico**, este elemento possui grande afinidade geoquímica com o Fe e com o Co, sendo concentrado em minerais ferromagnesianos silicatados por substituição com íons de Fe^{2+} possuindo grandes concentrações em olivinas, espinélios e ortopiroxenios, indicando assim sua alta afinidade de concentração durante os processos de fracionamento e cristalização do magma. A concentração média na crosta de 75 ppm enfatiza ainda sua baixa afinidade litosférica, principalmente quando comparado com a concentração médias em rochas de origem mantélica, tendo uma concentração média de 1450 ppm em rochas ultrabásicas e de 3000 ppm em dunitos. (BURNS, 1970; TUREKIAN, 1978)

Os **depósitos de níquel magmático** são os depósitos primários de níquel, formado a partir de processos magmáticos, estes depósitos são encontrados na base de corpos máficos e ultramáficos, sendo suas rochas hospedeiras comumente derivadas a partir de colocação e

solidificação de magma mantélico (BARNES; LIGHFOOT, 2005). O níquel pode se combinar com o enxofre e eventualmente com arsênio, ferro e cobalto, para formar sulfetos e sulfoarsenicos (pentladita, bravoita,...), os principais representantes desse tipo de formação são os depósitos complexos estratificados de Sandbury (Canadá) e os depósitos de komatiitos na Austrália, onde na presença de um magma ferromagnesiano silicatado, ocorre a segregação por imiscibilidade do *melt* sulfetado com o silicatado, permitindo a concentração por gravidade dos minerais sulfetados, concentrando o níquel na base do sistema magmático (TRESCASES, 1997)

Os **depósitos lateríticos** são formados mediante processos de intemperismo de rochas e/ou minerais portadores de níquel. A composição química de cada depósito é produto do processo intempérico e a composição da rocha-mãe (RICHARDSON *et al.*, 1981). Os minerais portadores de níquel quando expostos em superfície são serpentinizados, como resultado dos processos de alteração hidrotermal promovido pelo intemperismo. A serpentinação envolve a hidrólise e a transformação de minerais ferromagnesianos como olivina e piroxênio, produzindo fluidos ricos em H^{2+} e minerais secundários (HOLM *et al.*, 2015).

Durante o intemperismo, as olivinas $((Mg,Fe)_2SiO_4)$ e os piroxênios $((Mg,Fe)SiO_3)$ são dissolvidos, tendo cada elemento constituinte destes minerais um comportamento distinto nas fases seguintes. O Mg é altamente solúvel e é rapidamente removido do perfil de alteração, o Fe é oxidado em Fe^{3+} que é altamente insolúvel em ambientes com pH abaixo de 3 e acumula-se no perfil de alteração sob a forma de goethita (FeOOH) ou hematita (Fe_2O_3) e o Ni substitui parcialmente o Fe e/ou o Mg nas serpentinas $((Mg, Fe)_3Si_2O_5(OH)_4)$, cujo principais minerais são crisotila, lizardita e antigorita, ou forma garnieritas, que são um grupo de minerais filossilicatos niquelíferos de coordenação trioctaédrica formado a partir da união de duas séries de minerais isomorfos, cada uma contendo um polo magnésiano e outro de níquel. (NAGANA e PHENE, 1968; BRINDLEY, 1980; MUSTARD *et al.*, 2005; OVUNG *et al.*, 2017)

O níquel também pode ser encontrado em nódulos oceânicos, como óxidos e oxihidróxidos, sendo formados a grandes profundidades no leito oceânico. Os processos para tratamento e extração ainda estão sendo avaliados (MOSKALUK; ALFANTAZI, 2002).

A tabela 1 apresenta os principais minerais portadores de níquel. A quantidade percentual de níquel apresentado na tabela pode variar nos minerais, devido a substituições, sendo apresentado o percentual típico nestes minérios. A pentladita é o mineral mais comum de níquel de origem sulfetada. As séries da millerita, heazlewoodita e da linnaeita usualmente ocorrem como constituintes menores. A serie dos arsenidos aparecem em alguns minérios sulfetados e em minérios de cobalto. A garnierita é o mais abundante portador de níquel em minérios silicatados. A limonita niquelífera é um termo popular usado para se referir a óxidos

de ferros contedores de níquel pouco e sem cristalinidade, o conteúdo de água presente na limonita varia largamente (BOLDT, 1967).

Tabela 1 -Minerais portadores de níquel e seu percentual teórico.

	Fórmula	Níquel (%)
Sulfetos		
Pentladita	$(\text{Ni, Fe})_9\text{S}_8$	34,22
Millerita	NiS	64,67
Heazlewoodita	Ni_3S_2	73,30
Linnaerita (grupo)	$(\text{Fe, Co, Ni})_3\text{S}_4$	Variável
Polidimita	Ni_3S_4	57,86
Violarita	Ni_2FeS_4	38,94
Siegenita	$(\text{Co, Ni})_3\text{S}_4$	28,89
Arsenicais		
Niccolita	NiAs	43,92
Maucherita	$\text{Ni}_{11}\text{As}_8$	51,85
Rammelsbergita	NiAs_2	28,15
Gersdorffita	NiAsS	35,53
Antimônicos		
Breithauptita	NiSb	32,53
Arsenatos		
Annabergita	$\text{Ni}_3\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	28,49
Silicatos e óxidos		
Garnierita	$(\text{Ni, Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Variável, mas superior a 47%
Limonita niquelífera	$(\text{Fe, Ni})\text{O}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Variável, mas inferior a 2%

Fonte: Boldt (1967); BGS (2008).

3.3. Níquel Laterítico

Lateritos são rochas formadas através do intenso intemperismo de rochas preexistentes sob condições tropicais ou equivalentes, rico em óxido de Fe e/ou Al e pobre em Si, Mg e K, podendo ser compactos, maciços, coesos e incoesos, terrosos ou argilosos e de coloração variada (EGGLETON, 2001; COSTA, 1991). Por sua vez, o termo “níquel laterítico” diz respeito ao horizonte laterítico que possui concentrações de níquel que são economicamente exploráveis. (GLEESON *et al.*, 2003).

Depósitos de níquel laterítico se formam quase que exclusivamente pelo intemperismo de rochas ultramáficas ricas em olivina ou em seus equivalentes serpentinizados com

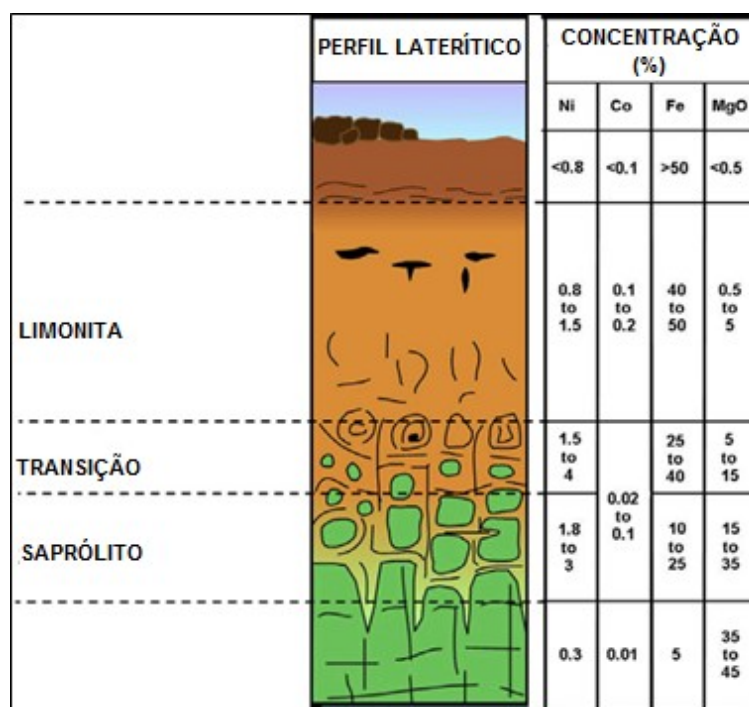
concentrações iniciais variando entre 0,2 a 0,4% de níquel (FREYSSINET et al, 2005). Os depósitos de níquel laterítico podem ser classificados em a) *depósitos oxidados ou limoníticos*: possuem grandes concentrações de oxihidróxidos de ferro, como a goethita (α -FeOOH), ocorrem entre o meio e porção superior do perfil de intemperismo; b) *depósitos esmectíticos ou de argilo-silicáticos*: com grandes concentrações de esmectitas, tais como nontronita e montmorilonita ferrosa, ocorrendo do meio para a zona superior do perfil de intemperismo, e c) *depósitos de hidrosilicatos de Mg-Ni*: possui grande concentração de garnieritas, conjunto de minerais portadores de níquel com uma coloração verde brilhante, localizada na zona saprolítica do perfil de intemperismo (WELLS et al., 2009).

Quando submetidas ao ambiente atmosférico as rochas começam a se decompor, por meio dos mecanismos de intemperismo químico os elementos móveis são retirados no perfil de alteração e elementos menos móveis podem ser concentrados, tais eventos permitem uma concentração de níquel em valores entre cinco a vinte vezes mais do que aqueles inicialmente presentes na rocha mãe (RICHARDSON et al., 1981).

Um perfil típico de um depósito de níquel laterítico é indicado na Figura 1, sendo composto por uma camada superior rica em ferro, que se acumula no perfil sob a forma de goethita (FeOOH) ou hematita (Fe₂O₃), minerais altamente insolúveis em condições apropriadas. A camada subsequente é composta pelo minério limonítico, caracterizado pelo alto grau de intemperismo, altas concentrações de óxido de ferro e por concentrações médias de níquel, segue-se uma camada de transição e logo em seguida se tem o saprólito, uma camada parcialmente influenciada pelo intemperismo e com maiores concentrações de níquel, este sendo constituído por minerais silicatados formados durante o processo de laterização. A zona saprolítica pode ser subdivida em saprólito superior e inferior, tendo o saprólito inferior as maiores concentrações de minerais solúveis, sendo a base do perfil de alteração. Ao longo do perfil de alteração não ocorre a completa separação de ferro e níquel em duas zonas distintas, a depender dos fatores climáticos que o corpo alterado foi submetido haverá uma maior ou menor concentração de níquel no perfil (BOLDT, 1967; TRESCASES, 1997).

A camada limonítica é composta principalmente por goethita, gibsitita e cromita. O saprólito contém talco, quartzo, serpentina, olivina e garnierita. O minério de níquel laterítico pode conter impurezas como Cr, Mn e Al (MOSKALYK e AKFANTAZI, 2002).

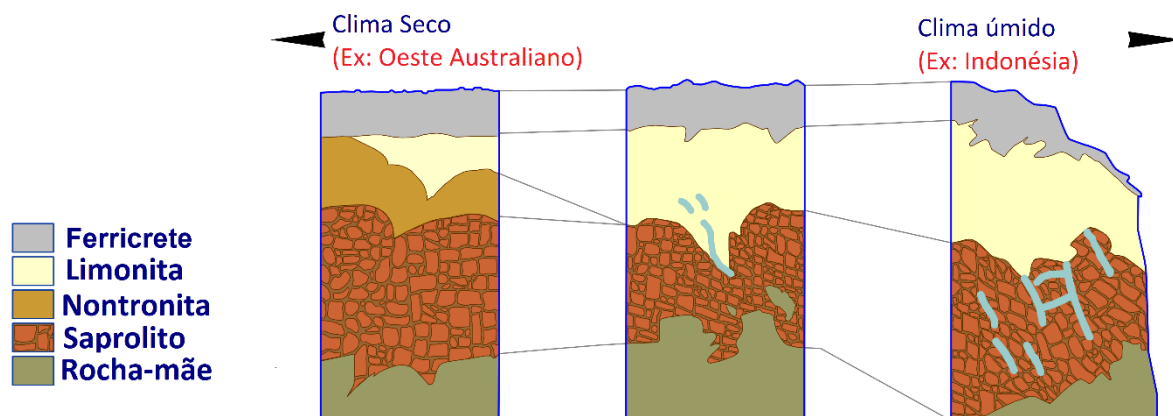
Figura 1 - Perfil esquemático de níquel laterítico



Fonte: Adaptado de OXLEY; BARCZA, 2013

Em rochas ultrabásicas portadoras de Ni o processo intempérico inicia-se das bordas para o centro das olivinas que por serem formadas em mais altas temperaturas são as mais suscetíveis a alteração quando em ambiente atmosférico. As bordas desse mineral alteram-se, formando uma camada de alteração de coloração marrom, quimicamente esta camada de alteração é rica em óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de níquel (NiO), inicialmente esta camada é formada por um material amorfo a criptocristalino, posteriormente sendo cristalizado e formando goethita, após a obliteração das olivinas o processo de intemperismo segue de modo a formar o horizonte saprolítico do perfil de alteração. Este processo inicia-se pela fragmentação da rocha mãe o que permite a percolação de soluções, o que favorece o intemperismo químico sobre a rocha mãe. Neste ponto pode haver variações no tamanho da camada a depender das condições ambientais, em regiões mais úmidas ocorre uma maior mobilização de elementos por meio de dissolução, favorecendo o horizonte limonítico em detrimento do horizonte saprolítico, de modo que é raro encontrar concentrações economicamente exploráveis de níquel laterítico em planícies sedimentares de áreas tropicais, tendo em visto a alto grau de alteração que as rochas ultramáficas foram submetidas, conforme indicado na Figura 2, outros fatores além do clima podem favorecer a constituição de depósitos subeconômicos, como a topografia local e o tectonismo local (TRECASSES, 1997; DALVI *et al.*, 2004).

Figura 2 – variações da espessura do horizonte limonítico no perfil de alteração laterítico em função das condições ambientais locais.



Fonte: Adaptado de Dalvi *et al.*, 2004

3.4. Mineralogia dos Depósitos Lateríticos de Níquel

Os principais minerais constituintes de um depósito laterítico de Ni são aqueles pertencentes ao grupo da serpentina, clorita e sepiolita tais como, mas não exclusivamente, minerais da série lizardita-crisotila $[(Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$, antigorita $[(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4]$ e cloritas $[(Mg, Fe^{2+})_3Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8]$ (FREYSSINET, 2005). Crundwell *et al.* (2011), descreve os principais constituintes mineralógicos presentes nos perfis de níquel laterítico (Figura 3). A alteração hidrotermal inicia-se pela percolação de água contendo ácidos orgânicos e CO_2 que dissolve o Fe, o Ni, o Mg e o Si, os elementos mais móveis (como o Ni e o Si) são movidos para baixo no horizonte, enquanto o Fe concentra-se e oxida em contato com o ar, precipitando-se sobre a forma de goethita, formando a capa superior do horizonte laterítico, o ferricrete.

Abaixo desse horizonte o Fe, o Ni e algum Co podem ser precipitados formando goethita com alguma substituição do Fe por Ni e/ou Co na estrutura desse mineral, este segundo horizonte é chamado de limonítico. Um terceiro horizonte pode estar presente sendo constituído por minerais argilosos do grupo das esmectitas, tal qual a nontronita. Quando este horizonte não se faz distinguível dos demais as esmectitas podem estar presentes tanto no horizonte limonítico quanto no horizonte saprolítico.

O horizonte saprolítico é o mais importante do perfil de Ni laterítico, localiza-se acima da rocha-mãe alterada e apresenta os maiores teores de Ni. Após a remobilização das camadas superiores o Mg e o Si se precipitam neste horizonte, formando minerais do grupo das serpentinas. O Ni pode substituir o Mg, formando nepouita. A mistura de serpentina com

minerais de Ni é chamada de garnierita, caracterizados por sua coloração verde claro. Outros minerais encontrados neste horizonte são os talcos, as cloritas e as sepiolitas, o Ni pode substituir o Mg ou Fe desses minerais.

Figura 3 – Modelo de perfil de níquel laterítico.

Perfil Laterítico	Nome Comum	Minerais Característicos	Teores Médios			
			Fe	MgO	Ni	Co
Ferricrete	Ferricrete	Goethita	>50	<0.5	<0.8	<0.1
Limonita	Limonita	Goethita FeO(OH)	40–50	0.5–5	0.8–1.5	0.1–0.2
Esmeclita	Esmeclita	Nontronita	10–30	5–15	0.6–2	0.02–0.1
Saprólito	Saprólito	Serpentina Cloritas Sepiolitas	10–25	15–35	1.5–4	0.02–0.1
Peridotito Serpentinizado	Rocha-mãe	Peridotito	5	35–40	0.3	0.01

Fonte: Adaptado de CRUNDWELL et al. (2011)

O grupo das serpentinas $[(Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4]$ constitui-se de um mineral silicato de magnésio formado a partir da alteração de olivinas em rochas ultramáficas, ocorre em três formas diferentes: lizardita, antigorita e crisotila sendo diferenciadas por características óticas. Esses minerais por vezes são referenciados como garnieritas (Figura 3). O grupo das cloritas $[(Mg, Al, Fe)_{12}(Si, Al)_8O_{20}(OH)_{16}]$ é representado por minerais filossilicáticos de hábito lamelar, cristalizando-se no sistema monoclinico e ocorrendo em processos metamórficos de baixo grau, hidrotermal e diagenético sobre todos os tipos petrográficos, sendo produto de alteração de silicatos como o anfibólio, a granada, a biotita e piroxênios (DEER *et al*, 2010).

O grupo das sepiolitas $[Mg_4Si_6O_{15} \cdot (H_2O)]$, silicato magnésio hidratado, é composto por minerais ortorrômbicos, de hábito fibroso, comumente opaco ao microscópio, sendo um mineral secundário associado às serpentinas. A formação dá-se através da alteração das rochas ultramáficas com concentrações mínimas de níquel. As rochas ultramáficas caracterizam-se por ser subsaturadas em silício, apresentando teores inferiores a 44% de Si, sendo geralmente ricas em Fe, Mg e minerais como olivina e feldspatoides, representados por rochas como dunitos, peridotitos, sienitos e outras (DEER *et al*, 2010).

O Ni é um metal de transição e apresenta características químicas similares às do Fe e Co. O Ni concentra-se em minerais silicatados ferromagnesianos através da substituição octaédrica com o Fe^{2+} . As altas concentrações de níquel em olivinas, espinélio e ortopiroxênio indica a alta afinidade desse elemento com a formação de minerais durante a cristalização fracionada nos magmas (TRESCASES, 1997). Segundo Bruns (1970 apud TRESCASES, 1997), isso ocorre devido a configuração eletrônica do Ni^{2+} cuja coordenação octaédrica com átomos de oxigênio é mais estável do que aquelas formadas com átomos de Fe^{2+} e Mg^{2+} , promovendo a substituição desses elementos pelo Ni^{2+} dos minerais resultantes das alterações das rochas ultrabásicas.

3.5. Níquel no Brasil

As reservas de minério de níquel no Brasil são formadas predominantemente de depósitos lateríticos e estão estimadas em 12 milhões de toneladas distribuídas nos estados de Goiás, Pará, Piauí, Minas Gerais e São Paulo. Os estados de Goiás e do Pará concentram mais de 86% das reservas e os maiores e mais importantes depósitos econômicos de níquel no Brasil (MME, 2009; USGS, 2018).

Dados de 2016 indicam que a produção bruta de níquel naquele ano foi de 8,5 milhões de toneladas com teor médio de 1,5%Ni, com o total beneficiado de aproximadamente 275 mil com teor médio de 28,5%Ni, gerando um montante de receita de comercialização na ordem de R\$ 2,5 bilhões. (DNPM, 2018).

Devido o volume do minério movimentado, o minério lavrado no país é beneficiado em plantas na própria área da mina, de modo a racionalizar os custos, fazendo com que atualmente, as minas em operação possuam uma cadeia integrada de extração-beneficiamento, cobrindo em um só local toda a cadeia produtiva, desde a extração do minério até a produção de ferro-ligas (MME, 2009).

As plantas de extração e produção de ferro-ligas estão sobre o controle do Grupo Votorantim, da Anglo American Brasil e da VALE, esta última operando os projetos Onça-Puma e Vermelho. As plantas atuais compõem parques produtivos modernos e estando enquadrados como plantas de grande e médio porte (MME, 2009; DNPM, 2018).

3.6. Processos para a Extração de Níquel

3.6.1. Processos metalúrgicos a partir de níquel sulfetado

Os minérios de níquel sulfetado possuem em sua composição, além do níquel, sulfetos de cobre, cobalto e ferro, assim como alguns elementos do grupo da platina e são processados por via pirometalúrgica que produz metal diretamente a partir dos sulfetos. No processo pirometalúrgico é realizada a fundição do minério em fornos para que ocorra a ustulação (oxidação do enxofre) e produção de *matte* de níquel (uma liga metálica com até 20% de enxofre) e uma escória contendo ferro, predominantemente. O *matte* de níquel pode conter ainda alguma concentração acessória de cobre e cobalto. O último passo é o refino que pode ser executada de várias maneiras, a figura 4 indica métodos comerciais que são utilizados no refino de níquel, onde se obtêm níquel metálico com teor de pureza de 99,99% (CRUNDWELL, 2011; BNDES, 2015)

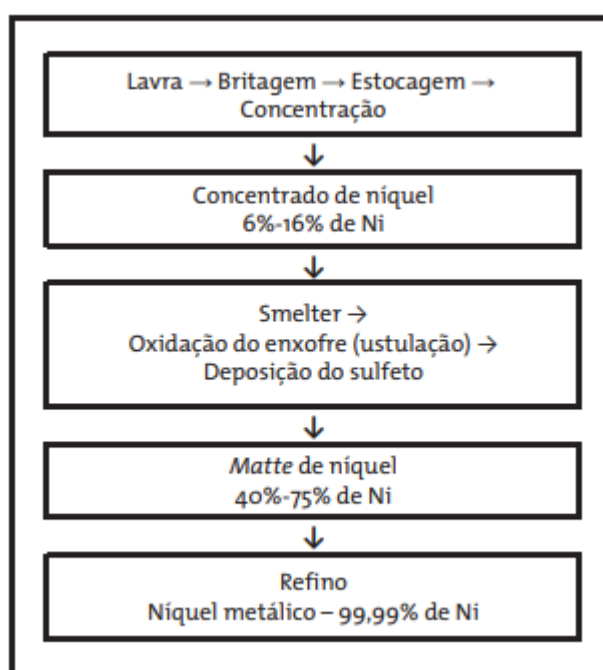
Comumente o refino do *matte* de níquel é realizado por meio de processos eletrolíticos ou de redução com hidrogênio. No processo carbonílico o *matte* é granulado e reage com monóxido de carbono para produzir níquel carbonílico, com pureza de até 99,7%. O níquel refinado por meio do processo eletrolítico possui 99,9% de pureza, e junto com o níquel carbonílico não classificados como produto de primeira classe, que constitui aqueles com pureza de no mínimo 99% de níquel contido e podem ser utilizados em qualquer aplicação metalúrgica; o ferro-níquel, o *matte* e os óxidos e o sinter de níquel, são derivados contendo entre 20% e 96% de níquel e são considerados de segunda classe, tendo utilidade na fabricação de aço inoxidável e ligas de aço (ANDRADE et al., 2000).

Os métodos hidrometalúrgicos de refino de níquel laterítico ainda estão em desenvolvimento e não são largamente aplicados, alguns exemplos são os processos Activox®, CESL, pilha de lixiviação biológica e o processo de Voisey's Bay. O processo Activox® utiliza-se de granulometria fina (entre 80 e 10 μm), como meio de “ativação” da superfície mineral, seguida por baixas temperaturas (100°-110°C) e baixa pressão (1000 kPa), em lixiviação oxidativa. O Ni e o Co em solução são recuperados por extração com solventes seguido de eletrodeposição (PALMER e JOHNSON, 2005). O Processo CESL utiliza-se de uma autoclave com temperatura e pressão média (~150°C e ~1500kPa) no circuito de oxidação e lixiviação e depois utiliza extração com solventes e eletrodeposição para a recuperação dos metais (CHENG e URBANI, 2015).

A pilha de lixiviação biológica (*bioheapleaching*) utiliza-se os princípios da pilha de lixiviação adicionando microrganismos, estes microrganismos auxiliam na decomposição e favorecimento a recuperação (SAARI e RIEKKOLA-VANHANENT, 2012).

O processo de *Voisey's Bay* ocorre uma pré-lixiviação com cloro, seguida de lixiviação por pressão em uma autoclave, seguindo de extração por solventes e eletrodeposição para recuperação do Ni e Co. (STEVENS *et al.* 2009 *apud* CRUNDWELL, 2011). A Figura 4 apresenta as etapas de produção de níquel metálico a partir de níquel sulfetado.

Figura 4 - Fluxograma do processo minero-metalúrgico de níquel sulfetado



Fonte: BNDES, 2015

3.6.2. Processos metalúrgicos a partir de níquel laterítico

O níquel laterítico, dependendo do tipo de minério e teor de níquel, pode ser processado por pirometalurgia ou hidrometalurgia. Dentre os minérios lateríticos, os que apresentam elevados teores de Ni (>2%) e Mg (>10%) são adequados à pirometalurgia. Os minérios com teores de Ni mais baixos (~ 2 %) são adequados a hidrometalurgia, por meio da lixiviação ácida ou amoniacal, processo denominado como Caron (ANDRADE, 2000).

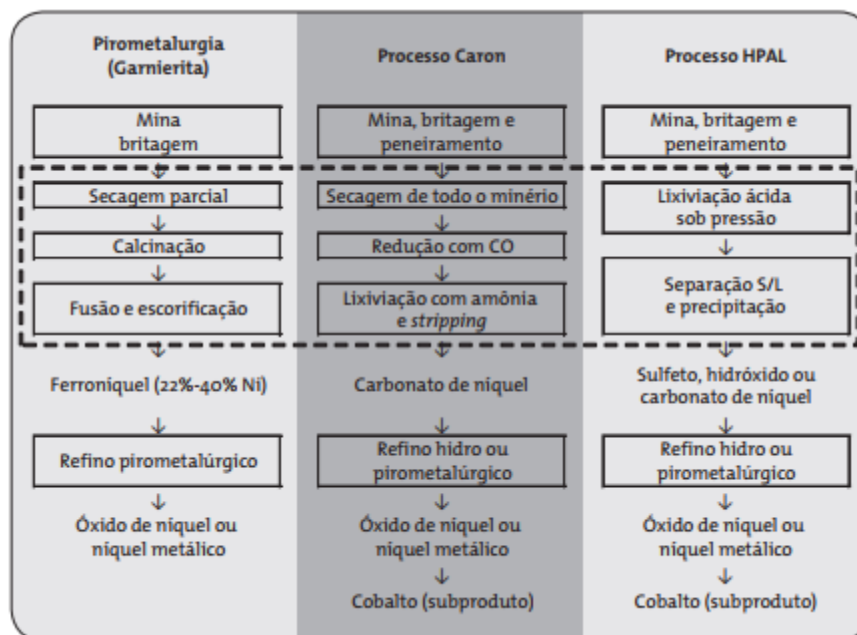
Atualmente são três os processos comumente usados para a extração de níquel a partir de depósitos lateríticos, o processo convencional pirometalúrgico de redução de ferro-níquel (FeNi/RKEF), o processo de lixiviação ácida (Caron) e o processo de lixiviação sob pressão

(HPAL – *high pressure acid lexiviation*, no inglês). Na figura 5 mostra-se o fluxograma dos processos de produção de níquel a partir de minérios lateríticos.

3.6.2.1. Processo pirometalúrgico

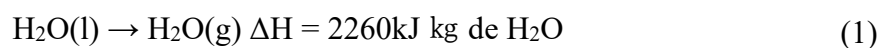
O processo pirometalúrgico convencional consiste nas operações de adequação granulométrica, secagem, redução, fundição e refino. A adequação granulométrica, feita por meio da britagem, prepara o minério vindo da mina para a ser alimentado na planta metalúrgica, onde o processo se inicia pela secagem. O objetivo do processo de secagem é separar a água do minério através da evaporação. Durante a operação de secagem o material é aquecido de modo a favorecer o processo. No processo de aquecimento a energia é transferida para o minério por meio de convecção, condução ou por radiação de algum material externo (LIMA, 2018). Trata-se de uma operação comum em plantas metalúrgicas onde gases aquecidos a algumas centenas de graus passam através do minério. Comumente temperaturas em torno de 250°C são utilizadas para níquel laterítico (ROSENQVIST, 2004; DIAZ et al., 1988).

Figura 5 - Resumo esquemático dos principais processos minero-metalúrgicos de níquel laterítico.



FONTE: BNDES (2015)

A principal reação química presente nesta etapa é o de evaporação da água



O processo de evaporação da água é endotérmico e requer calor, este é produzido no secador rotativo (CRUNDWELL et al., 2011).

O material seco é alimentado no calcinador, o objetivo dessa etapa é a remoção da umidade e da água estrutural, que não foi retirada na operação de secagem, bem como realizar a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} . A calcinação é um processo endotérmico, de retirada de água, CO_2 e outros gases estruturais e é usado principalmente para a produção de óxidos. As temperaturas da calcinação são ao redor de 900°C (HECK, 2015). O níquel laterítico usualmente contém quantidades consideráveis de água e outros voláteis, normalmente superior a 45% entre umidade e água estrutural (ORTH; KERSTIENS, 2004).

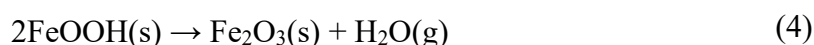
Diferente da operação de secagem, a calcinação utiliza altas temperaturas durante os procedimentos. Para a retirada de água estrutural de Al_2O_3 , por exemplo, são necessárias temperaturas superiores a 1000°C , em contraste, para FeCO_3 e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ temperaturas em torno de 200°C são suficientes. A calcinação é um processo mais endotérmico que a secagem e é utilizado para a pré-redução do níquel laterítico (ROSENQVIST, 2004).

De acordo com Crundwell et al (2011), as reações que ocorrem durante o processo de calcinação de níquel laterítico são:

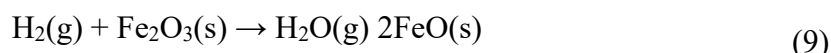
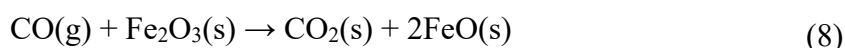
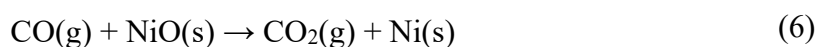
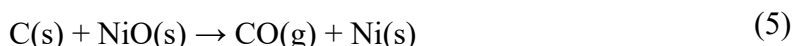
I. Evaporação de água remanescente do processo de secagem:



II. Dessorção térmica dos minerais lateríticos para óxidos e $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, de acordo com as seguintes reações:



III. Pré-redução dos compostos metálicos, onde o carbono presente é oriundo do carvão adicionado nesta etapa.



Ao mesmo tempo em que essas reações ocorrem a 800°C o sólido produzido está sendo preparado para carregar o forno elétrico de redução. O minério calcinado é então alimentado no forno elétrico.

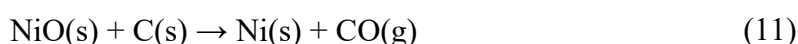
Nos fornos elétricos ocorrem o processo de redução carbotérmica, que é uma redução química de um óxido utilizando-se carvão e formando gás CO , para a produção de um metal. Uma reação que descreve o processo é dada por:



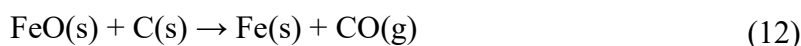
Onde, *Me* corresponde ao metal alvo. Durante o processo ocorre a fusão total da matéria prima e através da imiscibilidade e de diferenças de densidades ocorre a separação líquido-líquido, onde o metal, mais denso, é separado da escória, menos densa. (HECK, 2018) Trata-se de um processo largamente utilizado na indústria metalúrgica para obtenção de metais primários, tendo como pré-requisito uma estabilidade menor do óxido quando comparado à estabilidade de CO e CO₂ (RESTIVO; CAPOCCHI, 2000).

Crundwell et al (2011), indica que esta operação ocorre em temperaturas superiores a 1400°C. As reações químicas presentes na redução de níquel laterítico em forno elétrico são:

- I. A redução do óxido de níquel em níquel metálico ocorre pela seguinte reação:



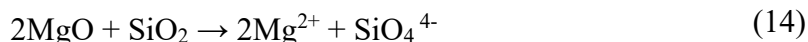
- II. A redução do óxido de ferro em ferro metálico é dada pela seguinte reação:



- III. A formação de ferro-níquel ocorre a 1450°C, com a seguinte reação:

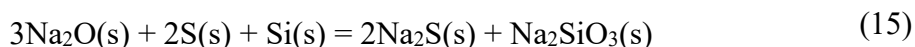


- IV. A reação e fusão dos óxidos não reduzidos é dado pela seguinte reação:

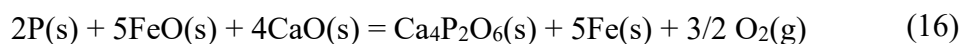


O ferro-níquel produzido na fundição pode conter muitas impurezas, mais comumente, enxofre, carbono, cromo, sílica e fósforo que devem ser removidos afim de que o ferro-níquel siga as especificações requeridas pelo mercado.

O processo de refino inicia-se pela retirada do enxofre, por meio de um processo chamado dessulfurização que ocorre sob condições redutoras. A dessulfurização ocorre pela adição de Na₂O ou CaO. Uma fonte de sílica é utilizada para reagir com o oxigênio, a reação entre o enxofre e o óxido de sódio é apresentado abaixo:



O segundo passo no processo de refino é operado sob condições oxidantes. Ar é soprado através do metal que oxida o cromo e a sílica remanescente, produzindo escória rica em sílica. Após isso, cal é adicionada para reduzir a concentração de fósforo, conforme a equação abaixo, e o carbono é eliminado principalmente como monóxido de carbono (JOSEPH e BOLDT, 1967).



3.6.2.2. Processo de Lixiviação sob Pressão Ácida (HPAL)

O processo HPAL é comumente utilizado para minérios limoníticos que possuem grandes concentrações de ferro e baixas concentrações de Mg e Si. O processo inicia-se com a

adequação granulométrica e classificação, onde o minério é avaliado se pode ser beneficiado por classificação e a fração rica em sílica é separado do minério.

Em seguida o produto é alimentado em autoclave, parâmetros típicos de operação da autoclave são: densidade de polpa entre 25-35%, tempo de residência entre 30-90 minutos, temperatura entre 240-270°C, consumo de ácido entre 200-520kg/t e pressão entre 3800-5400kPa (MOSKALIK e ALFANTAZI, 2002).

O Fe e o Al presentes se dissolvem e precipitam. O Fe na forma de goethita (α -FeOOH) e o Al na forma de boemita (AlOOH) dissolvem-se inicialmente sob a forma de ferro solúvel e sulfato de alumínio. A gibbissita (Al(OH)₃) é transformada em boemita entre as temperaturas de 135-155°C. O Ni e o Co assumem a forma de óxidos e são dissolvidos e permanecem na fase aquosa como sulfatos (GEORGIOU e PAPANGELAKIS, 1998).

Os cátions de Fe³⁺ hidrolisam formando hematita ou sulfato de ferro, o sulfato de ferro pode então reagir com a água para formar hematita. A transformação de sulfato de ferro em hematita vai depender das condições da operação, mas são favorecidas pelo ambiente altamente ácido e pelas altas temperaturas, que atuam na formação de hematita (GEORGIOU e PAPANHELAKIS, 1998).

Os cátions de Al³⁺ hidrolisam formando produtos sólidos, durante as reações de hidrólise de Fe³⁺ e Al³⁺ ocorre a formação de ácido, regenerando e fazendo dessa uma importante vantagem do processo HPAL. O produto da autoclave é uma pasta quente, contendo entre 20-25%, entre 4-6 g/L níquel, 30-60 g/L de ácido sulfúrico, <8 g/L de ferro e <3 g/L de alumínio (GEORGIOU e PAPANHELAKIS, 1998).

O produto da autoclave alimenta o estágio de separação sólido/líquido, o método de decantação contra a corrente é o método mais utilizado nesse estágio e usualmente envolve até seis estágios de separação, o retido no processo de separação pode seguir duas rotas para a separação do níquel, onde o níquel pode ser precipitado na forma de hidróxido (MHP – *mixed hydroxide precipitation*) ou na forma de sulfeto (MSP – *mixed sulfide precipitation*) (LONGWORTH, 2007; STOPIĆ e FRIEDRICH, 2016).

3.6.2.3. Processo Caron

O processo Caron pode ser usado no processamento de minérios limoníticos ou em um *blend* de minérios limoníticos e saprolítico, sempre com altas concentrações de Fe e Mg. Basicamente o processo Caron é uma combinação dos processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos. O processo se inicia com a adequação granulométrica do minério, onde a sua granulometria é diminuída para favorecer a secagem, a calcinação e a lixiviação. O processo

de secagem visa reduzir a umidade do ROM que possui até 50% de umidade, o minério que sai da etapa da secagem possui entre 1 e 3% de umidade. Após seco o minério segue para etapa de calcinação, realizado em altas temperaturas com atmosfera redutora. A calcinação tem como objetivo retirar a água presente no minério, seja na forma de umidade, seja a presente estruturalmente nos minérios hidratados bem como realizar uma pré-redução. A redução dos metais (Ni, Co e Cu), ocorre principalmente as temperaturas entre 700 – 900°C.

Após a redução dos metais o material é resfriado, em atmosfera inerte para prevenir a re-oxidação, até atingir temperaturas entre 120-150°C e depois segue para o processo de lixiviação utilizando amônia onde o níquel é oxidado e dissolvido.

Após o processo de lixiviação a polpa é separada em um processo de separação sólido/líquido, o retido é levado e segue para um processo térmico para a evaporação da amônia e do dióxido de carbono, os efluentes gasosos e líquidos gerados nesse processo devem ser tratados adequadamente. O produto então é tratado para produção de concentrado de níquel, havendo várias opções disponíveis no mercado, como eletrodeposição, extração por solventes, precipitação por sulfatos e outras, onde a técnica é escolhida a depender de fatores econômicos locais.

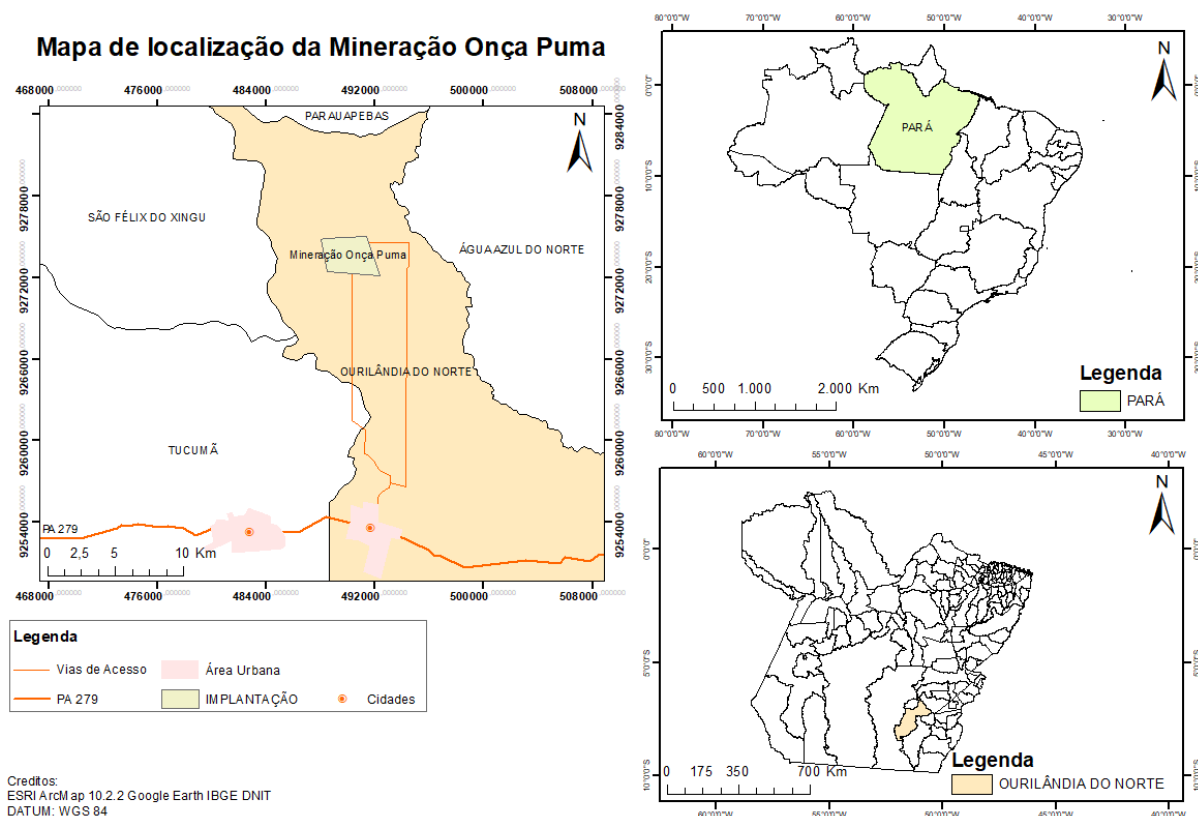
3.7. A Mina de Onça-Puma

O empreendimento Onça-Puma (Figura 6) está localizado na Província Mineral de Carajás, na região de Ourilândia do Norte, sudeste do estado do Pará. O empreendimento é assim denominado pois explora os corpos máficos-ultramáficos das Serras de Onça e Puma.

Geomorfologicamente, a Serra da Onça possui cerca de 25 km de extensão, com largura máxima de 4 km que se estreita no sentido O-E e altitude máxima de 559 m, com desnível topográfico médio de 150 m. Geologicamente, se trata de um corpo máfico-ultramáfico situado no Cinturão de Cisalhamento Itacaiúnas que tem como encaixantes o Granito Plaquê e o Complexo Xingú e é constituído por serpentinitos, piroxenitos e gabros, sendo o gabro o litotipo dominante, seguido dos serpentinitos e piroxenitos. Os litotipos constituintes ocorrem em faixas paralelas contíguas a direção preferencial O-E (MACAMBIRA, 2001a).

A serra do Puma estende-se por 27 km de extensão com largura máxima de 2,5 km e altitude máxima de 457 m, com desnível topográfico médio de 100 m, em forma alongada disposta em OSO-ENE. Geologicamente, assim como a serra de Onça, a serra do Puma trata-se de um corpo máfico-ultramáfico encaixado no Cinturão de Cisalhamento Itacaiúnas. As encaixantes são o Granito Plaquê e o Complexo Xingú sendo constituída de serpentinitos, peridotitos, piroxenitos, gabros e diabásios. (MACAMBIRA, 2001b).

Figura 6 - Mapa de localização do projeto Onça-Puma, em Ourilândia do Norte (PA).



Fonte: O autor (2020)

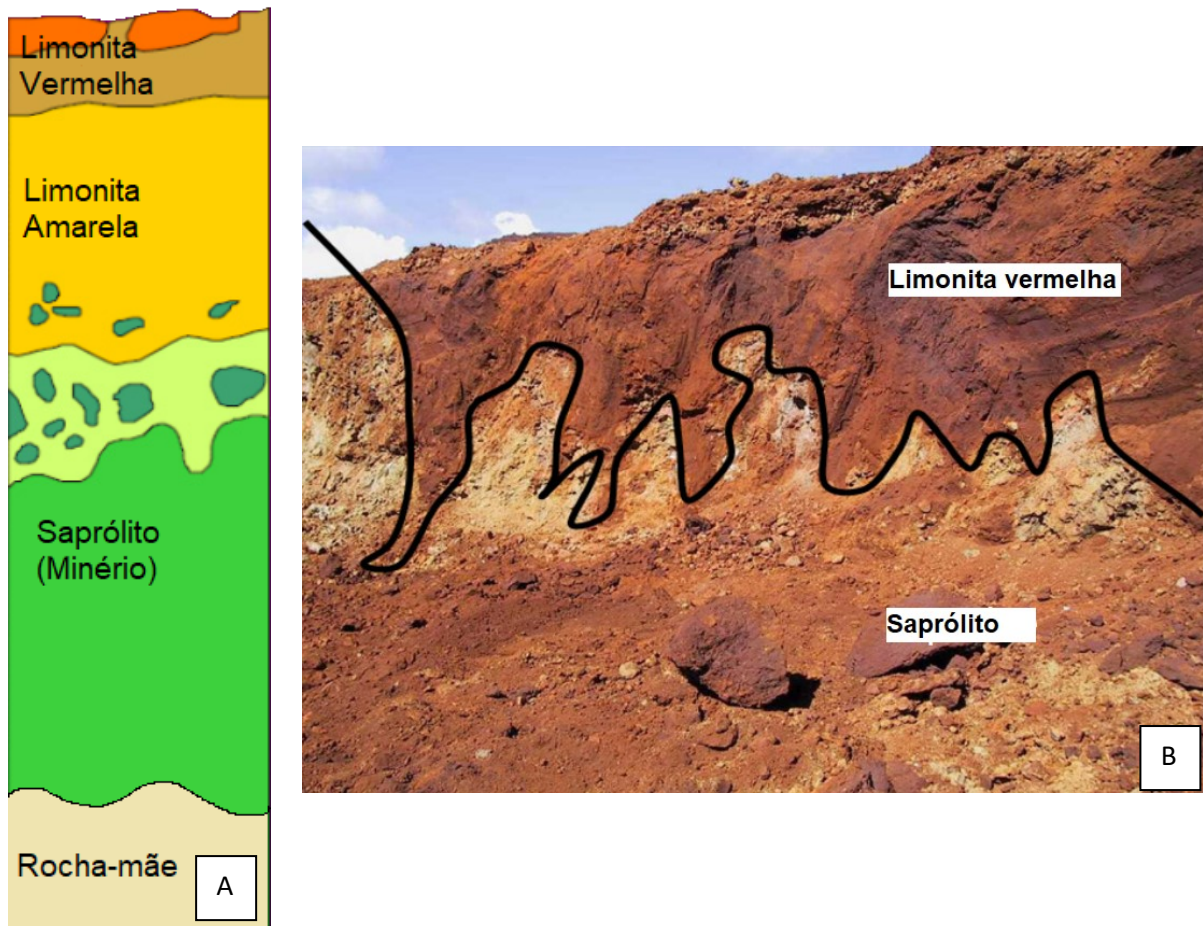
Os complexos máficos-ultramáficos de Onça e Puma encontram-se sob uma zona de cisalhamento dúctil com camadas mergulhando para direção sul com inclinações variando de 30° a 50°. As feições estruturais de maior importância são as deformações rúpteis que em campo são representadas por falhas e fraturas, na Serra da Onça estas possuem três direções principais NNO-SSE, SSO-NNE e O-E, já na Serra do Puma as falhas têm direções preferenciais N-S e O-E (Macambira, 2001 a, b). As falhas encontradas em NO são falhas normais e as encontradas em NE são falhas de transferência (CPRM, 1997).

Os depósitos de níquel se desenvolveram a partir da alteração hidrotermal destas rochas máficas-ultramáficas ao longo das serras de onça e puma, ao longo do perfil de alteração laterítica (figura 7) concentrações de níquel, cobalto e ferro foram formadas em teores variados.

A mineralização ao longo do perfil laterítico é controlada por combinações de fatores que inclui o tipo de rocha mãe, a história geomorfológica e estrutural e as condições climáticas locais. A laterização é um processo predominantemente vertical o que dá ao perfil uma forma complexa entre os horizontes limoníticos e saprolíticos. Em onça-puma são caracterizados três horizontes, o saprolito, o limonítico amarelo e o limonítico vermelho, estes últimos sendo

diferenciados pela quantidade de ferro, tendo o horizonte limonítico vermelho maiores quantidades (VALE, 2012).

Figura 7 - (A) - Perfil laterítico da mina de onça-puma; (B) fotografia do horizonte laterítico em campo, com marcação indicando a separação entre o horizonte saprólito da limonita.



Fonte: LEAPFROG (2016)

3.7.1. Mineralogia dos complexos máfico-ultramáfico de Onça e Puma

O principal contribuinte para o entendimento da mineralogia dos depósitos de Onça e Puma são os trabalhos de pesquisa geológica e geoquímica de Macambira (2001a, b), realizados para o Serviço Geológico do Brasil – CPRM, que serviram de referência para as informações petrológicas abaixo.

Os serpentinos dos Complexos Máfico-ultramáfico são rochas “holocristalinas, melanocráticas a ultramelanocráticas, faneríticas, inequigranulares e de granulação fina a média”, com graus de serpentinização variado apresentando massas reliquiais compostas principalmente por olivinas e piroxênios. A partir das massas reliquiais conclui-se que trata-se

de peridotitos que foram serpentinizados. A lizardita é o tipo mais abundante de serpentina apresentando-se em massa homogênea com textura tipo *mesh*. A crisotila é presente preenchendo fraturas nos cristais de olivina, piroxênio e na massa de lizardita.

Os piroxenitos são rochas de “coloração verde-escuro, melanocrática a ultramelanocrática, holocristalina, fanerítica e inequigranular” com grãos euédricos, pouco a moderadamente fraturados e, por vezes, sendo substituídos por anfibólio ou bastita, ao longo dos planos de clivagem ou nas bordas. Dentre as variedades de piroxenitos, os ortopiroxênios são representados pela bronzita e hiperstênio e os clinopiroxênios pelo diopsídio e a augita. Ocorre a transformação da bronzita e augita para tremolita e actinolita, respectivamente.

Ao microscópio, as rochas gabróicas apresentam “coloração cinza escuro, mesocrática a melanocrática, aspecto homogêneo, estrutura maciça, fanerítica, com granulação fina e texturas nematoblástica, granonematoblástica, blastofítica, hipidiomórfica granular e ígnea granular preservada”, sendo compostas por plagioclásio, augita, hispestênio, diopsídio, olivina, hornblenda, epidoto, quartzo, tremolita, actinolita e opacos. Encontram-se localmente fraturadas, com geometrias bem definidas e fraturas preenchidas por epidoto. Na Serra do Onça há a predominância de grabronoritos, existindo ainda exemplares de noritos, gabros e leucogabronoritos. Na Serra do Puma junto a sequência gabróica foram mapeadas rochas peridotíticas, classificadas como metaharzbugito, wehrlito, lherzolito e dunito serpentizado; diques de diabásios, classificados como diabásios, metadiabásios e olivina diabásios; corpos ácidos intrusivos, classificados como granófiros e metagranófiros e junto a estes um dique de dacito que o autor relacionou a Formação Iriri, do Grupo Uatumã.

Choque Fernandez (2018), em pesquisa realizada em amostras de frente de lavra de operações da mina de Onça-Puma identificou uma mistura de fases, análogas com serpentinas, esmectitas e óxidos de ferro compostos por minerais da série lizardita-crisotila, associados a maghemita e quartzo.

3.7.2. O processo pirometalúrgico da mina de Onça-Puma

O processo pirometalúrgico é utilizado na mina Onça-Puma e consiste em calcinar e pré-reduzir minério de níquel laterítico em um Calcinador Rotativo e em seguida fundir este calcinado em Forno Elétrico produzindo ferro-níquel com teores de níquel entre 13% e 25% (CRUNDWEL, 2011; REDL *et al.*, 2013) Este processo é conhecido como RKEF (Figura 8).

O beneficiamento mineral busca apenas a adequação granulométrica do minério que chega da mina denominado de *run-of-mine* (ROM) que tem o seu tamanho reduzindo para partículas abaixo de 50 mm em ciclos de britagem e peneiramento, após a adequação

granulométrica o minério laterítico é estocado em pilhas de estocagem o que tem como propósito, também a mistura de minérios com teores diferentes para adequar o teor médio da operação. Através da retomadora o minério estocado segue para a produção metalúrgica. A linha metalúrgica de produção inicia com o processo de secagem.

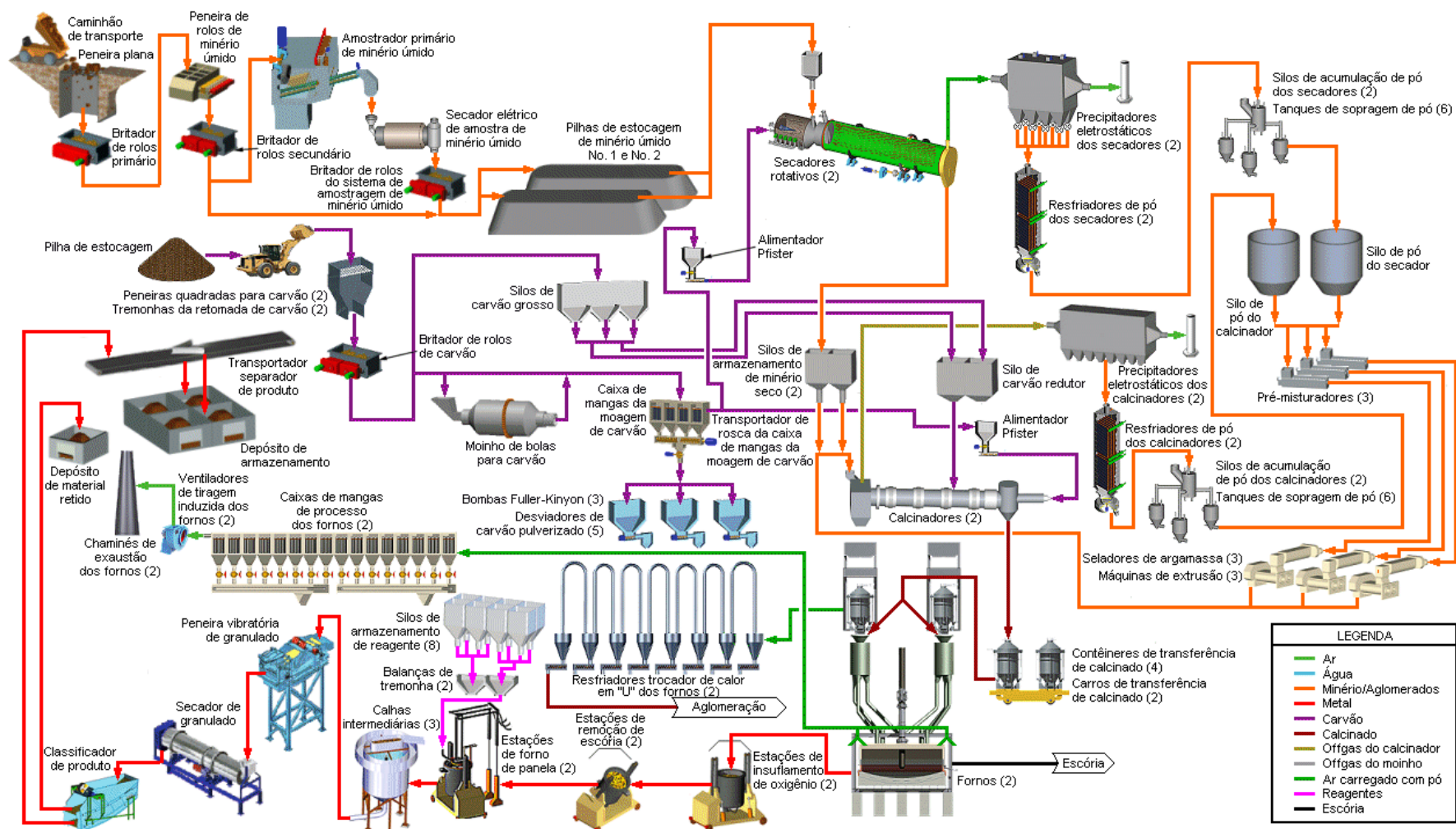
3.7.2.1. Secagem

O *circuito de secagem* na planta de Onça-Puma é composto por um secador rotativo de 6 m de diâmetro e 45 m de extensão, com capacidade de processar até 600 t/h de minério úmido produzindo até 408 t/h de minério seco. O processo de secagem é realizado através da exposição do minério úmido a correntes de ar aquecidas no sistema de ventilação concorrente (quando o ar e minério são alimentados no mesmo sentido) (VALE, 2009).

O minério úmido é alimentado por correia transportadora nos silos de secagem. A partir do silo o minério é alimentado no secador por um transportador de alimentação. O minério sai pelas extremidades de descarga dos secadores, através de uma coifa de descarga, para um transportador de descarga do secador (VALE, 2009).

O ar aquecido sai pela mesma extremidade e entra no duto de *offgas*. Devido ao contato direto do minério com a corrente de ar, uma quantidade significativa de material fino sai do secador junto com a corrente de gás. O pó arrastado do secador é removido da corrente de gás por meio do precipitador eletrostático. O pó coletado pelo precipitador eletroestático é descarregado em transportadores de arraste para resfriadores de pó. O resfriador de pó é utilizado para reduzir a temperatura do pó antes do transpores deste material para o processo de aglomeração. O secador rotativo opera com umidades de até 32%, gerando minério com umidade máxima de 10% (COSTA, 2012). A remoção da água é necessária para preparar o minério para a calcinação.

Figura 8 – Fluxograma do processo RKEF na mina de Onça-Puma.



Fonte: VALE (2009)

3.7.2.2. Calcinação

Na planta de Onça-Puma o calcinador processa até 324 t/h de minério e 171 t/h de aglomerado. O calcinador rotativo trata-se de um vaso refratário revestido com 06 m de diâmetro e 135 m de comprimento. O calcinador é dividido em duas seções, distintas pela temperatura. A primeira seção apresenta temperatura menor e busca retirar umidade residual do minério e a umidade dos aglomerados e a segunda seção atinge 950°C e realiza a calcinação e pré-redução dos materiais (GONÇALVES, 2012).

3.7.2.3. Redução

O circuito de redução da planta de Onça-Puma é composto por doze silos de alimentação com capacidade para 44 toneladas, projetado para processar 160 t/h secas por hora em cada forno. Cada forno é dotado de seis eletrodos com 1400 mm de diâmetro cada, responsáveis por fornecer a energia requerida para fundir o material calcinado, após a fundição a escória é retirada aos 1650°C e o metal a 1550°C (CHOQUE FERNANDEZ, 2012).

3.7.2.4. Aglomeração

A aglomeração é um processo industrial que busca adequar granulometricamente partículas de minério de modo que estas possam ser utilizadas em operações metalúrgicas. Em plantas de ferro-níquel partículas finas de minério não possuem utilização direta pois podem prejudicar a permeabilidade do leito dos fornos, reduzindo a produtividade e aumentando o consumo energético (CONTI SOUZA, *et. al*, 2015). O processo de aglomeração permite o aumento de eficiência da planta de modo a conseguir uma maior extração de níquel (OXLEY *et al*, 2015). No geral, as partículas que influenciam negativamente nos processos de extração de níquel são aquelas menores que 0,2 mm, que após serem retiradas do circuito e aglomeradas retornam ao fluxo de beneficiamento (NOSRATI *et al*, 2012).

Para Bourffard (2005) o processo de aglomeração consiste na consolidação de partículas sólidas finas em produtos maiores através de agitação, sem a utilização de pressão mecânica, com ou sem a presença de materiais ligantes. Outros autores consideram como processos de aglomeração aqueles que envolvem a pressão mecânica (BIZHANOV *et al*, 2014a, b; KURUNOV; BIZHANOV, 2018; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, 2018).

Os processos de aglomeração considerados por Fernández-González (2018) são: briquetagem, nodulização, extrusão, peletização e sinterização. O autor também conceitua cada um desses processos, a seguir:

A **briquetagem** consiste na compactação de uma mistura do material pulverulento com água ou outro agente ligante em moldes, de modo a formar blocos compactos denominados briquetes.

A **nodulização** consiste em alimentar um calcinador rotativo com uma mistura do material pulverulento e carbono, onde, através da rotação e da alta temperatura, são formados nódulos de material aglomerado.

O processo de **extrusão** consiste em produzir uma mistura com material ligante que é direcionado a um extrusor mecânico, que compactará e produzirá barras de material aglomerado. A espessura e o tamanho do material gerado podem ser controlados através de moldes.

A **peletização** é utilizado para aglomeração de materiais com granulometria média inferior a 150 μm que são misturados com água e outros agentes ligados e lançados em um forno com temperatura média de 1200°C com o objetivo de produzir material com granulometria média entre 10-20mm, a formação de *pellets* ocorre em discos ou pratos rotatórios de peletização que são tratados termicamente em fornos de peletização.

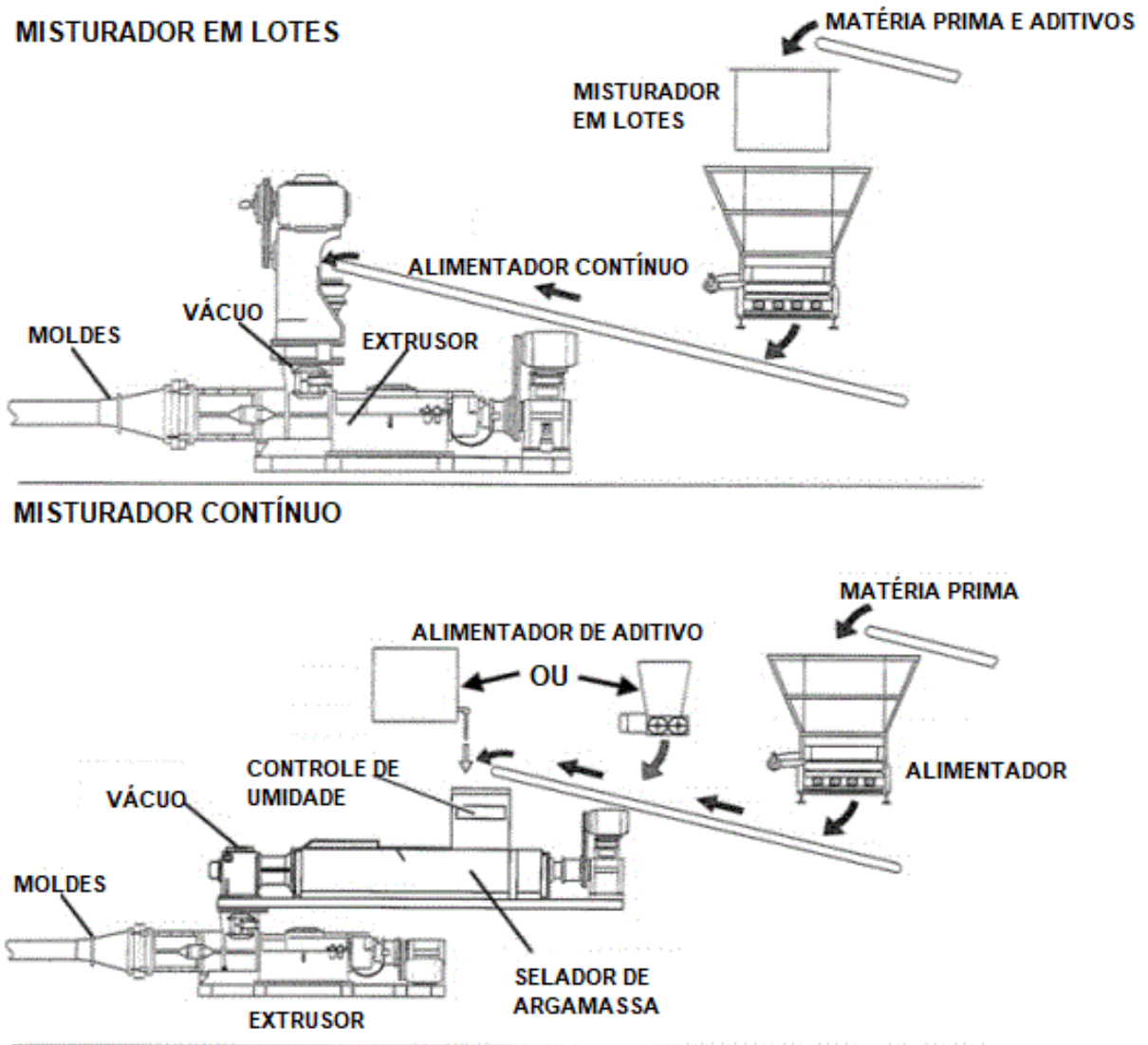
A **sinterização** utiliza além de minério pulverulento, produtos reciclados de ferro e aço industrial junto a uma mistura de material ligante, esta mistura é direcionada a fornos de alta temperatura (1200-1300 °C) onde o material aglomerante é fundido e aglomera os demais materiais presentes que poderão ser utilizados nas etapas posteriores.

3.7.2.5. Aglomeração por Extrusão à Vácuo

A Aglomeração por Extrusão a Vácuo (SVE, do inglês, *Striff Vacuum Extrusion*) de materiais finos é um eficiente método de produção de aglomerados com propriedades granulométricas adequadas à utilização em processos metalúrgicos (BIZHANOV *et al*, 2018) (figura 9).

A primeira utilização da técnica de aglomeração por extrusão ocorreu na década de 1950. A primeira utilização em linhas de produção de ferro-níquel foi estabelecida em 1993, na Colômbia. Atualmente a tecnologia é utilizada em 64 países e os resultados da operação em larga escala utilizando SVEs para a aglomeração de minério pulverulento de níquel laterítico demonstra capacidade de se atingir altos níveis de produtividade com baixo custo, quando comparado a outros métodos de aglomeração (KURUNOV; BIZHANOV, 2018).

Figura 9 - Métodos de extrusão à vácuo.



Fonte: Adaptado de KURUNOV e BIZHANOV (2018)

O material a ser aglomerado pode ter aditivos adicionados antes ou durante a produção dos extrudados. Quando a mistura é feita fora da linha de produção o processo é chamado de Mistura em Lotes (*Batch Mixer*, no inglês), e quando esta é feita na linha de produção é denominada de Mistura Contínua (Figura 9) (KURUNOV; BIZHANOV, 2018).

No processo de mistura contínua os aditivos são adicionados sobre a correia de transportes dos materiais pulverulentos de minério de níquel laterítico ou é alimentado (através de um bombeamento), junto com o minério, no selador de argamassa, que se encarregará de realizar a mistura adequada e realizar a aglomeração prévia. No processo de *mistura em lotes* como a

mistura é realizada fora da linha de produção, esta segue diretamente para a câmara de vácuo (KURUNOV; BIZHANOV, 2018).

A câmara de vácuo se encarregará de retirar todo o ar e umidade. A pressão do vácuo é mantida a pelo menos 100 mm Hg tanto na camada de vácuo quanto no extrusor. No extrusor uma pressão mecânica agirá sobre a mistura, conduzindo o material aos moldes dos extrudados. A combinação de pressão mecânica e vácuo ajuda a remover todo o ar do material e a produzir um material com altos valores de compressão tornando-os capazes de ser transportados e estocados imediatamente (KURUNOV; BIZHANOV, 2018).

Na mina de Onça-Puma os produtos que alimentam o ciclo de aglomeração são oriundos de três fontes: secagem, calcinação e redução (Figura 10).

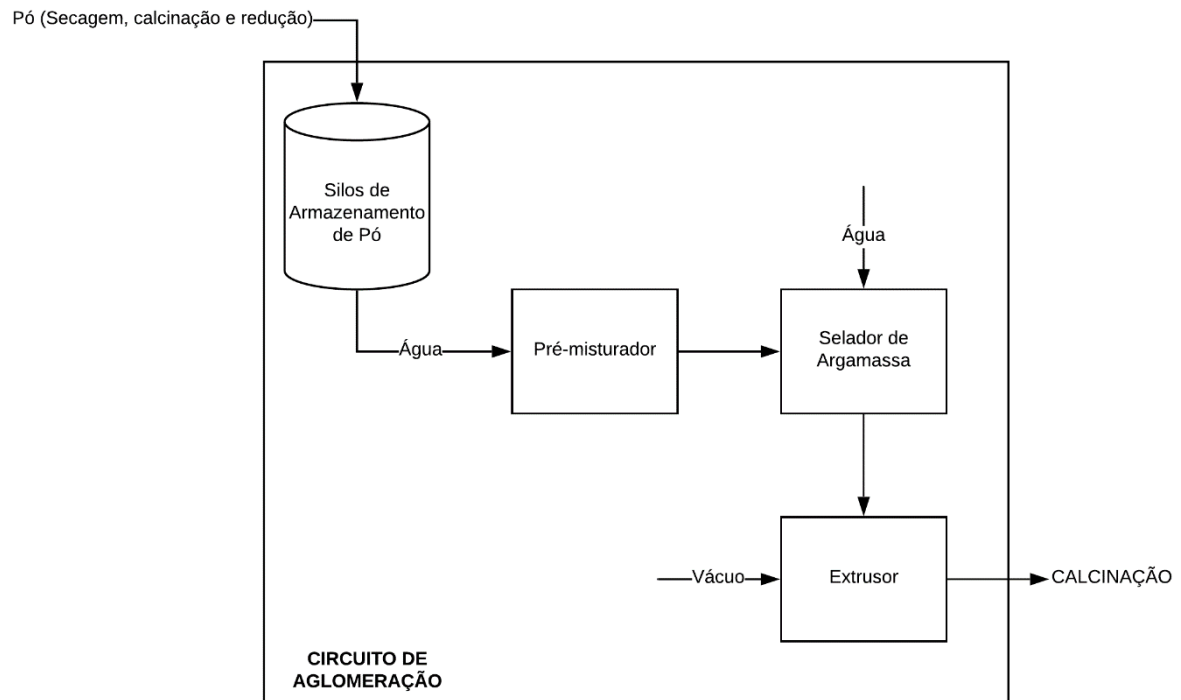
Durante a operação de secagem cerca de 10% de material produzido possui granulometria inadequada para seguir na linha de produção. Este material fino é retirado e, por ter quantidades relevantes de minério, segue para a operação de aglomeração que adequará granulometricamente o material para o calcinador rotativo, o mesmo processo ocorre durante as operações de calcinação e redução. O material pulverulento é carregado por ar na operação de secagem e redução e por gás na operação de calcinação, em todos os casos o pó é resfriado antes de seguir ao ciclo de aglomeração (VALE, 2009). Na mina de Onça-Puma é realizado o processo de aglomeração por extrusão a vácuo por mistura contínua (figura 10).

O circuito de aglomeração opera em dois circuitos com a capacidade total do sistema de aproximadamente 172 t/h úmidas, com uma disponibilidade média de 85%. O circuito de aglomeração recebe aproximadamente 90 t/h secas e 40 t/h úmidas de pó que são armazenados nos silos de pó do calcinador e do secador respectivamente, cada um com capacidade de 600 toneladas. Os finos retirados na etapa de redução são armazenados no silo de pó do calcinador. O material armazenado é depositado em pré-misturadores que tem como objetivo misturar o pó dos silos de pó do calcinador e do secador com água para adicionar umidade ao pó seco. Aproximadamente 80% do total da quantidade de água necessária é adicionada no pré-misturador e o restante é adicionada em etapas posteriores. Cada pré-misturador processa normalmente 63,5 t/h de sólidos secos e 22,3 t/h de água para uma capacidade total de 86 t/h (VALE, 2009).

Após a realização da pré-mistura o material segue para a etapa de selagem de argamassa onde a umidade ótima do material é atingida e ocorre a mistura final do material com a água, após a saída do selador o material segue para o extrusor. A finalidade da máquina de extrusão é forçar continuamente a mistura de pó e água através de um molde. O extrusor está conectado a um sistema de vácuo, o sistema de vácuo reduz a pressão na câmara de alimentação da máquina

de extrusão e em todo o corpo da máquina. A redução da pressão cria um vácuo na máquina de extrusão que remove o ar e uma quantidade mínima água não misturada permitindo que o material na máquina de extrusão fique compactado resultando em um produto aglomerado final mais resistente. Esse material extrudado segue para o calcinador (VALE, 2009).

Figura 10 - Fluxograma da operação de na alimentação



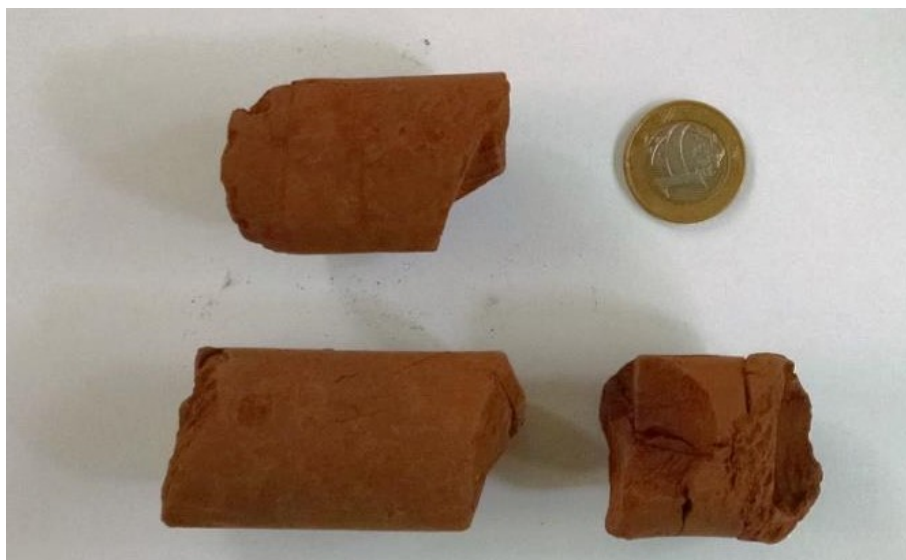
Fonte: O autor (2020)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

As amostras de aglomerado extrudado foram obtidas na planta metalúrgica de Onça-Puma e armazenadas em ambientes do Laboratório de Caracterização de Materiais do IFPA-Campus Belém. Correspondem aos materiais pulverulentos coletados nas etapas de secagem, calcinação e redução e que são arrastados pelos gases para o circuito de aglomeração. Esse material pulverulento é aglomerado num extrudador para logo ser realimentado junto a operação de calcinação (Figura 11).

Figura 11 - Aglomerados extrudados de níquel.



Fonte: O autor (2019)

4.2. Métodos

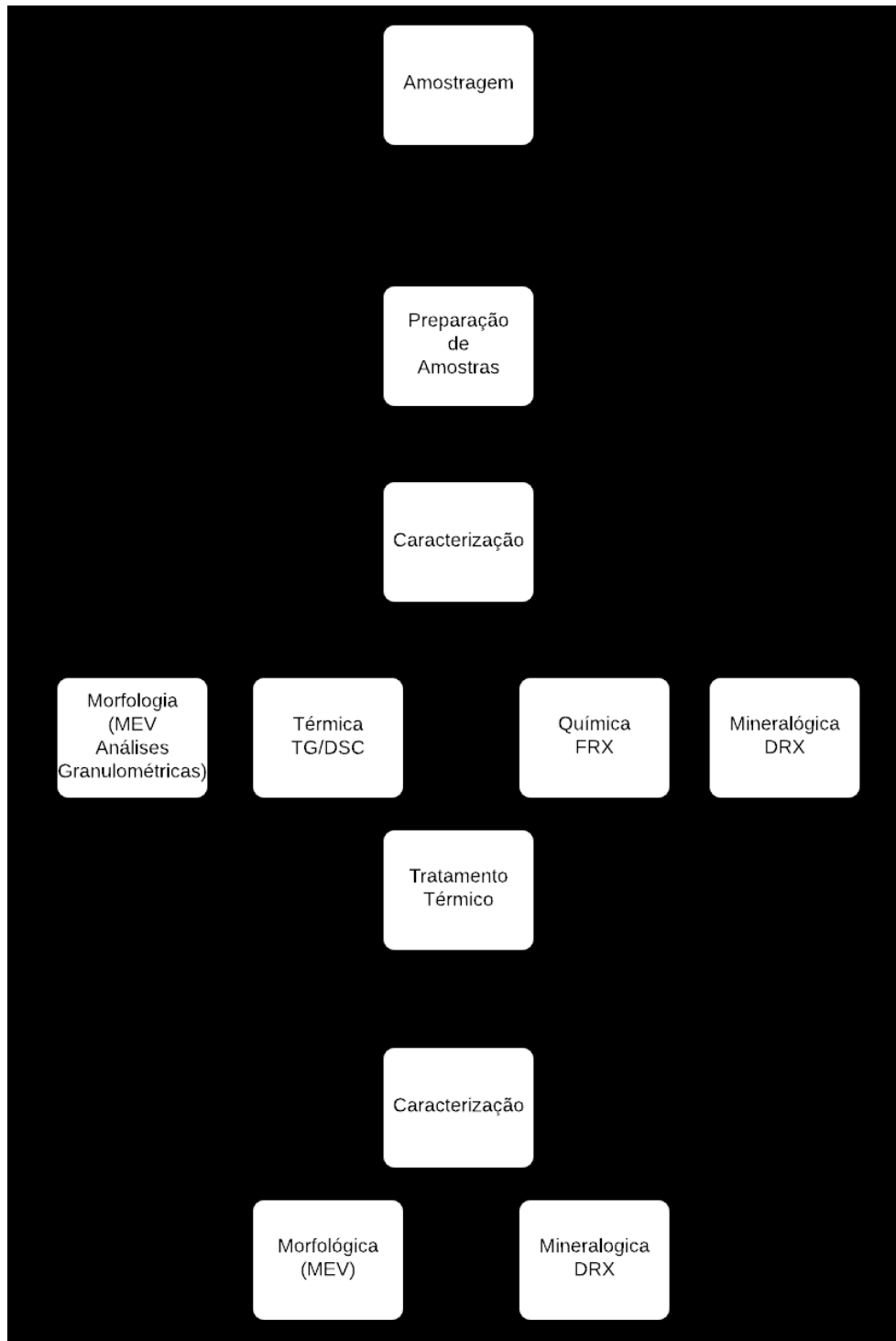
Os ensaios deste trabalho foram realizados no i) Laboratório de Caracterização de Materiais – LCM/IFPA/Belém; ii) Laboratório de Mineralogia, Geoquímica e Aplicações – LAMIGA/UFPA/Belém; iii) Laboratório de Metalografia – IFPA/Belém; iv) Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais – IEG/UFOPA/Santarém; v) Laboratório de Geociências – MLU/Alemanha/Halle e Laboratório de Tratamento Térmico – IFPA/Belém.

As amostras foram divididas em dois lotes, o primeiro lote foi submetido às análises de Fluorescência de Raios-X (FRX), Análise Termogravimétrica (TG), Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) e Difração de Raios-X (DRX). O segundo lote foi separado em 11 (onze) amostras e estas submetidas a tratamento térmico na faixa de temperatura que variou entre 100°C e 1100°C, cada uma dessas amostras foi analisada por meio de Difração de Raios-X

(DRX), metodologia semelhante foi utilizada por Zhang, Sun e Geng (2017), em trabalho onde caracterizaram amostras de calcário.

A Figura 12 indica o fluxograma das operações realizadas para a caracterização do material objeto de estudo.

Figura 12 - Fluxograma das atividades realizadas para caracterização do material estudado.



Fonte: O autor (2020)

4.2.1. Caracterização Granulométrica

As análises granulométricas neste trabalho tiveram como escopo a determinação da distribuição granulométrica do material pulverulento que é alimentada ao extrusor de modo a caracterizar morfologicamente o extrudado. A amostra foi desagregada, quarteada e uma alíquota de cerca de 5 g foi retirada para o estabelecimento da curva de distribuição granulométrica e o diâmetro médio das partículas. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (LAMIGA) do grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará. Utilizou-se um analisador de partículas por difração à laser da FRITSCH, modelo Analysette 22 MicroTec Plus, com sensibilidade de leitura de partículas de 0,08 - 2000 μm e tempo de medição entre 5 e 10 segundos.

4.2.2. Difração de Raios-X (DRX)

Os ensaios de difração de Raios-X foram realizados no Laboratório de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (LAMIGA) da UFPA e no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais – IEG/UFOPA/Santarém, em ambos os casos foi utilizado o método do pó.

Nos dois laboratórios a caracterização mineralógica por difratometria de raios-X realizada utilizou difratômetro D2-phasex BRUKER, tubo de Cu ($1,5406 \text{ \AA}$), faixa de 5 a 65° (2θ) com tensão de 30 kV e 10mA.

No laboratório LAMIGA/UFPA foi realizada a difratometria da amostra do extrudado não submetido ao ensaio térmico. As amostras submetidas ao ensaio térmico na faixa de temperatura de 100° a 1100°C foram analisadas no laboratório da Universidade Federal do Oeste do Pará.

A identificação das fases foi realizada utilizando o software HighScore Plus 3.0e, utilizando-se bases de dados do International Centre for Diffraction Data – ICDD (PDF-4) e da Crystallography Open Database (COD – 2016 for HighScore).

4.2.3. Fluorescência de Raios-X

Foram realizadas análises químicas para determinar a composição química das amostras de extrudados de níquel. Para isso foram usadas cerca de 10 g de material e a partir dessas confeccionadas pastilhas com dois centímetros de diâmetro utilizando-se prensa hidráulica manual que permitiu a compactação e homogeneização do material. As amostras foram submetidas a análise multielementar através da fluorescência utilizando-se o espectrômetro Siemens 3000 do Instituto de Geociências da Universidade de Halle-Wittenberg, na Alemanha.

4.2.4. Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para a avaliação de eventos térmicos nos materiais extrudados foi realizada análise por Termogravimetria (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Para os ensaios de TG e DSC foram utilizados 29 mg de material aglomerado extrudado pulverizado, os ensaios foram realizados no Laboratório de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (LAMIGA). A partir dos ensaios foram geradas curvas TG e DSC para análise da perda de massa do material e o reconhecimento de eventos exotérmicos ou endotérmicos. O ensaio foi realizado utilizando o analisador térmico simultâneo STA 449 F3 Júpiter da fabricante NETZSCH, com forno cilíndrico vertical, operando na faixa de temperatura de 25°C a 1100°C com atmosfera de nitrogênio (N₂) e cadinho de alumina (Al₂O₃) e conversor digital acoplado a microcomputador. O equipamento realiza o cálculo automático da curva DTG.

Para realizar as análises dos gráficos utilizou-se o software de tratamento de dados térmicos *Univeral Analysis*, fornecido pela *TA Instruments*. Os resultados obtidos foram comparados com informações obtidas na literatura para uma melhor interpretação dos dados.

4.2.5. Tratamento Térmico

Foram realizados ensaios térmicos dos extrudados de níquel de modo a avaliar como a utilização de aglomerados afeta o processo de obtenção de Fe-Ni, bem como identificar transformações que ocorrem durante o tratamento térmico. Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Tratamento Térmico do IFPA/Campus Belém (figura 13).

Em onze cadinhos refratários, devidamente identificados, foram distribuídas amostras com aproximadamente 10 g de amostra pulverizada. Os cadinhos foram distribuídos em duas muflas elétricas a primeira operando entre as temperaturas de 100°C a 600°C e a segunda mufla operando na faixa de temperatura variando entre 700° e 1100°C.

Os cadinhos foram identificados com as numerações de 1 a 11 e dispostos em ordem crescente, de modo a facilitar a retirada e sua identificação mesmo em altas temperaturas.

A primeira mufla recebeu as amostras de 1 a 6, onde a numeração correspondeu à temperatura de saída do material (isto é, entre 100°C e 600°C), o mesmo ocorreu com as amostras distribuídas no segundo forno tipo mufla que recebeu as amostras de 07 a 11.

Ao atingir uma temperatura alvo esta foi mantida constante por uma hora, após este período a amostra era retirada e a massa do conjunto aferida em balança de precisão, sendo a amostra posteriormente acondicionado em dessecador de vidro. Este procedimento foi repetido com todas as amostras, na faixa de temperatura compreendida entre 100°C a 1100°C e com

diferença entre as temperatura-alvo de 100°C, para cada amostra, constituindo amostras com temperaturas de saída de 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C.

4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizados estudos microscópicos para avaliar a morfologia dos extrudados de níquel no tratamento térmico nas diferentes temperaturas e na temperatura ambiente. As amostras analisadas em temperatura ambiente não foram desagregadas, como as submetidas ao tratamento térmico, mas tiveram seu tamanho reduzido mecanicamente (com as mãos), para que coubessem no porta-amostra do equipamento. As micrografias das amostras foram obtidas por meio de um microscópio eletrônico de varredura Tescan modelo VEGA3 SBH equipado com detector de SED a seco da fabricante Oxford, modelo X-ACT IE150.

Figura 13 - a esquerda: conjunto de cadinhos acomodados no forno. A direita: visão geral do forno do Laboratório de Tratamento Térmico do Instituto Federal do Pará.



Fonte: O autor (2018)

A preparação consistiu em retirar a umidade das amostras após submetê-las a estufa de secagem com temperatura de 105°C por 24 horas, após isso uma pequena fração de cada uma foi depositada sobre uma fita adesiva de carbono e fixada no porta-amostra, em seguida, utilizando-se de um metalizador de marca QuorumTech e modelo Q150R ES, com capacidade vácuo de 2×10^{-3} mbar foi depositada uma fina camada de ouro nas amostras de modo a melhorar a condução de elétrons favorecendo a visualização das imagens e demais ensaios.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização do Extrudado

5.1.1. Caracterização químico-mineralógica

Os aglomerados calcinados possuem coloração marrom, com três centímetros de diâmetro e comprimento variável. A amostra é pouco resistente, sendo levemente friável. Estruturalmente a amostra apresenta-se levemente fraturada e vazios pontuais (figura 14). As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) nos permite analisar a morfologia dos pós constituintes. No geral, estes são constituídos por grãos arredondados a subarredondados, os espaços entre os grãos maiores aparentam estar preenchidos por partículas menores, ação favorecida pelo processo de extrusão à vácuo (figura 15).

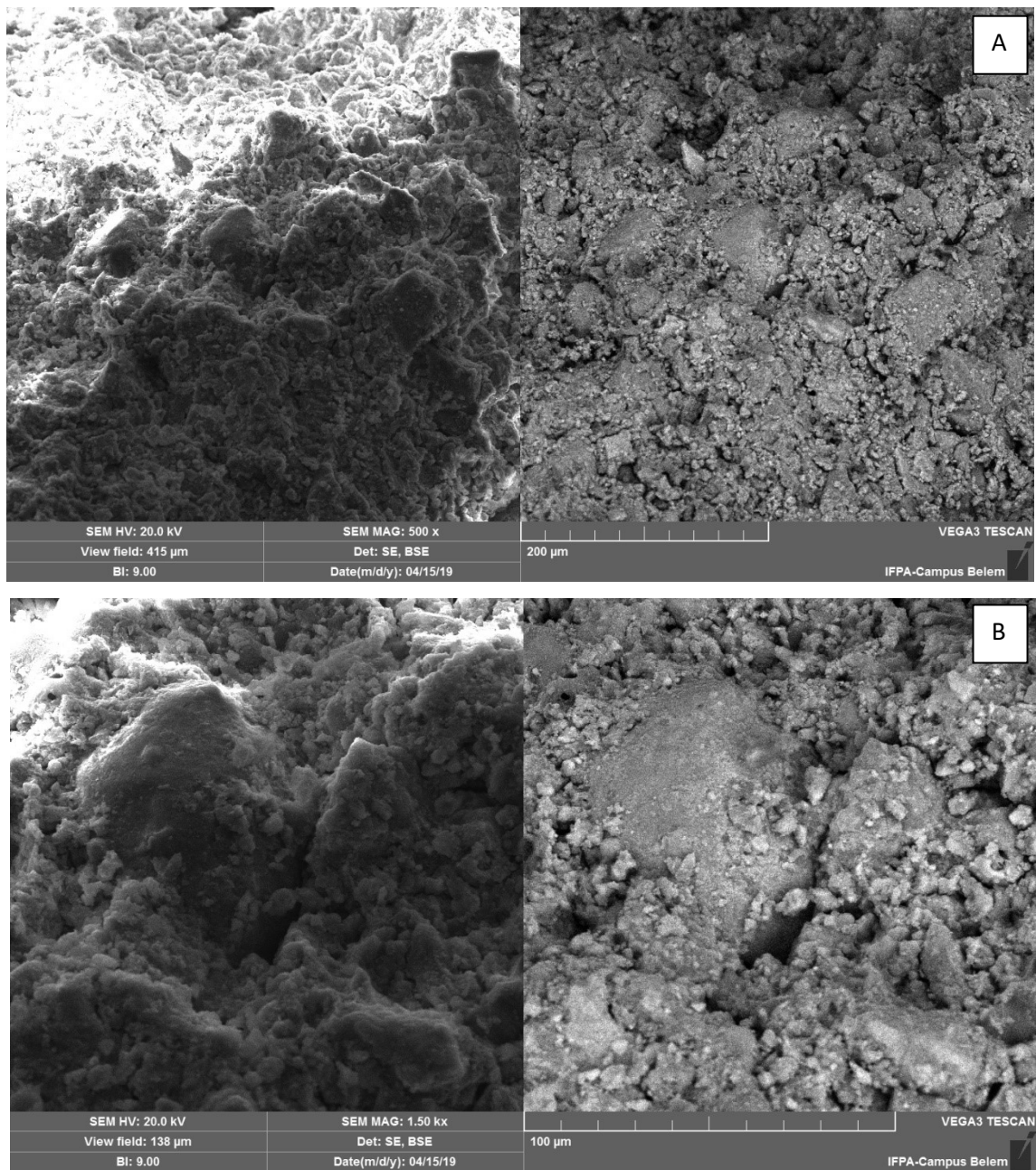
Figura 14 - Imagem do aglomerado extrudado de níquel.



Fonte O autor (2019)

Granulometricamente, os ensaios realizados por meio do granulômetro à laser indicam aglomerado composto de material areno-argiloso com partículas apresentando valores para D_{10} , D_{50} e D_{90} correspondentes a $20\mu\text{m}$, $40\mu\text{m}$ e $65,5\mu\text{m}$, respectivamente (figura 16).

Figura 15 – Imagens obtidas por MEV do aglomerado extrudado.



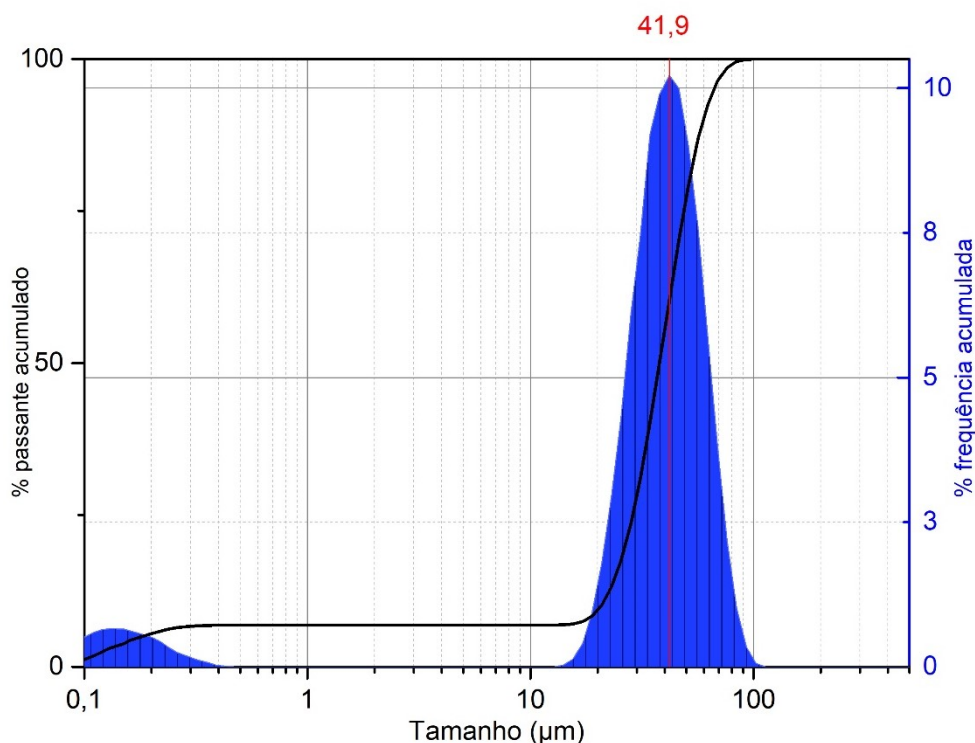
Fonte:

Fonte: O autor (2019)

Os valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} relacionam-se aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 10% (D_{10}) e 90% (D_{90}), enquanto o valor D_{50} corresponde ao valor médio das partículas analisadas (MERKUS, 2009). A distribuição granulométrica indica duas curvas, a primeira de material ultrafino, que corresponde a menos de 7% do total do material analisado e apresenta o tamanho de partículas entre $0,1\mu\text{m}$ e $0,5\mu\text{m}$, com partículas de tamanho modal de

0,15 μm ; a segunda apresenta tamanho de partículas compreendido entre 0,17 μm e 102 μm e tamanho modal de partículas de 41,9 μm .

Figura 16 - Resultados da análise granulométrica.



Fonte: O autor (2020)

O tamanho das partículas tem efeito direto no processo de extrusão do aglomerado, partículas maiores podem gerar extrudados mais porosos e consequentemente mais frágeis, que necessitarão de aditivos para a manutenção de sua resistência ao longo do processo de calcinação e redução. Os extrudados precisam ser resistentes ao impacto ao longo de sua vida e devem resistir a choques sem a geração de finos, sendo um limite aceitável de até 10% de geração de finos para extrudados com até quatro dias de idade. Um aglomerado coeso mantém propriedades térmicas semelhantes aos dos minérios de frente de lavra (KURUNOV; BIZHANOV, 2018).

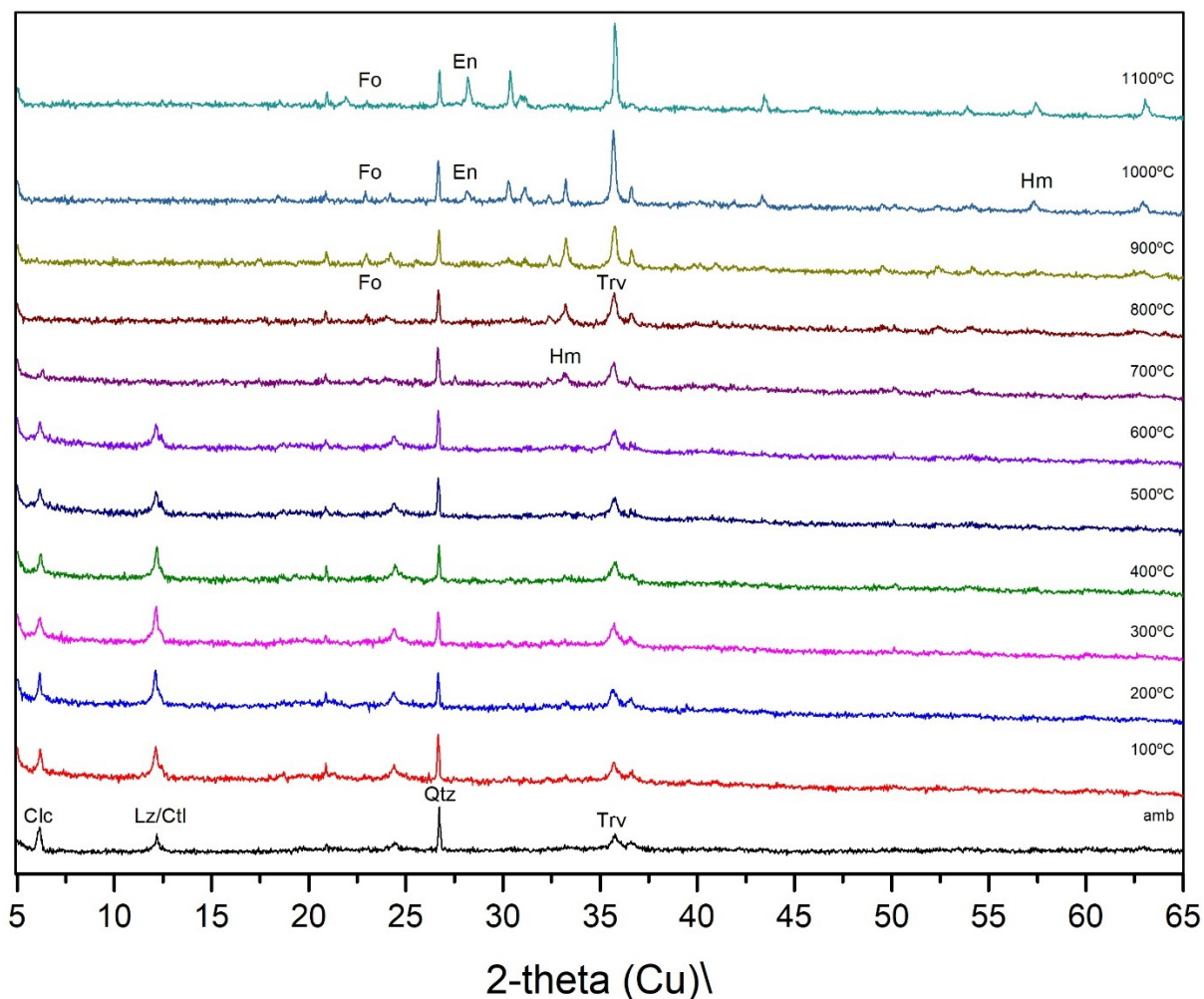
5.1.2. Difração de Raio-X (DRX)

Os difratogramas de raio-X das amostras são apresentados na figura 17. As principais fases minerais presentes no extrudado estudado, a temperatura ambiente, são lizardita ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (COD: 96-904-6051), crisotila ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (COD: 96-027-1276),

quartzo (SiO_2) (COD: 96-500-0036), trevorita ($\text{NiFe}^{3+}_2\text{O}_4$) (COD: 96-100-6117), clorita (clinocloro) $(\text{Mg,Fe})_5\text{Al}(\text{OH})_8\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ (COD: 96-900-2230).

Figura 17 – Difratogramas de DRX de níquel laterítico (amb=ambiente) e amostras calcinadas (100°C a 1100°C).

Lz:lizardita, Ctl: crisotila, Trv:trevorita, Qtz:quartzo, Hm:Hematita, Clc:Clinocloro, Fo:Forsterita, En:Enstatita.



Fonte: O autor (2020)

As fases do extrudado de níquel laterítico quando submetidos a tratamento térmico, mostraram variações significativas na sua composição mineralógica. Até os 200°C as amostras não apresentaram modificações em seus picos. Entre as temperaturas de 200°C e 400°C ocorre uma importante liberação de água de hidratação indicado pela diminuição dos picos dos minerais hidratados. Entre 400°C e 600°C não ocorreram diferenças significativas. Entre 600°C e 700°C ocorre a completa dissolução dessas fases hidratadas e de 700°C a 1100°C são cristalizadas novas fases minerais. Essas novas fases formadas são semelhantes aos minerais do grupo das olivinas, trevorita e hematita, esta, a partir da redução parcial do níquel.

Em altas temperaturas ocorreu a formação de forsterita (Mg_2SiO_4) (COD ID: 96-900-4325), hematita (Fe_2O_3) (COD: 96-900-9783), enstatita ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) (COD:96-900-4030) e a recristalização de trevorita ($\text{NiFe}^{3+}_2\text{O}_4$) (COD: 96-100-6117), indicado pelo acréscimo em seu pico a partir de 900°C.

Minerais do grupo das cloritas como o *clinocloro*, são comuns em minérios lateríticos de níquel de origem limonítica. Nos ensaios térmicos este se manteve estável até 700°C, sendo decomposto gradativamente, não tendo pico visível em difratogramas de temperaturas superiores a 700°C. Diversos estudos sobre a decomposição térmica do clinocloro já foram realizados por diversos autores como STAUDIGEL; SCHREYER (1977), CHO; FAWCETT (1987), VILLIERAS *et al.* (1994) e STEUDEL (2016), e sob pressão ambiente e em temperaturas entre 600 e 750°C ocorre a formação de forsterita e trevorita, a partir da dissolução do clinocloro.

As *serpentin*as foram identificadas como pertencentes a série lizardita-crisotila ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), a estabilidade desses minerais na amostra submetida a tratamento térmico ocorre entre as temperaturas de 100°C e 600°C. A dissolução das serpentinas é bem conhecida (STAUDIGEL; SCHREYER, 1977; MARTIN, 1977; CARUSO; CHERNOSKY, 1979; HRSAK *et al.*, 2005; ALIZADEHHESARI *et al.*, 2011; TRITTSCHACK; GROBÉTY, 2011), sendo esta responsável pela cristalização da forsterita e enstatita.

A *trevorita* se manteve parcialmente estável durante todo o tratamento térmico. Admite-se redução parcial a partir dos 800°C, esta redução dá origem a *hematita* e favorece a cristalização de novos cristais de trevorita a partir da dissolução do clinocloro. Estudos dos minerais de frente de lavra realizados por Choque Fernandez (2018), não indicaram a presença de forsterita, a presença deste mineral nos aglomerados pode indicar a formação deste mineral durante as operações de cristalização e a captura dele pelo circuito de aglomeração.

O *quartz*o se manteve estável durante todo o tratamento térmico, não tendo sido identificado nos difratogramas variedades que poderiam ocorrer quando o mineral é submetido a altas temperaturas.

Os difratogramas das doze amostras revelam que o minério de níquel presente nos aglomerados extrudados é tipicamente saprolítico devido a dominância de minerais ricos em Mg e Fe. Os dados químicos obtidos pela fluorescência de raios-x corroboram a indicação da origem saprolítica (CHEN, 2004; VIDAL-TORRADO, 2007; BIONDI, 2015).

O espectro de DRX do extrudado mostra a(s) fase(s) lizardita/crisotila com picos semelhantes, não bem diferenciados.

5.1.3. Fluorescência de Raios-X

Os resultados das análises químicas por meio de fluorescência de raios-x (FRX) estão expressos na tabela 2, onde é reportado teores ricos de SiO₂ (32,7%), Fe₂O₃ (24,7%) e MgO (21,8%) e baixos de NiO (3,3%), Al₂O₃ (2,3%) e SO₃ (1,0%). Teores de Cr₂O₃, MnO, CoO, TiO₂, K₂O, Cl, ZnO, CaO e P₂O₅ são inferiores a 1%. O material volátil detectado pelo ensaio de Perda ao Fogo (PF), corresponde a 12,5%.

Tabela 2 – Componentes químicos presentes na amostra, de acordo com os resultados de fluorescência de raios-x.

	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	NiO	Al ₂ O ₃	SO ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	CoO	TiO ₂	K ₂ O	Cl	ZnO	CaO	P ₂ O ₅	PF
%	32,67	24,68	21,81	3,30	2,30	1,00	0,75	0,34	0,14	0,08	0,08	0,07	0,06	0,06	0,02	12,5

Fonte: O autor (2018)

Os valores de SiO₂, Fe₂O₃ e MgO são normais em lateritos amazônicos (COSTA, 1991). SiO₂, Fe₂O₃, MgO, NiO e o Al₂O₃ estão associados aos minerais garnieríticos, ao quarto e ao clinocloro. O teor de Fe₂O₃, NiO e MgO é compatível com níquel laterítico de origem saprolítica.

Cr₂O₃, MnO, CaO, CoO e K₂O são óxidos comumente encontrados em níquel de origem laterítica (COELHO, 2000; ZHU, 2012; ZHOU, 2017), podendo o cobalto, a depender do teor, ser subproduto na produção de níquel em processos hidrometalúrgicos. A presença de cobalto bem como a de cloro pode indicar presença do horizonte limonítico no ROM. TiO, ZnO e P₂O₅ como elementos traços podem estar relacionados a natureza do protólito (CHATTERJEE *et al*, 2017).

5.1.4. Análises termogravimétricas

Os resultados das análises térmicas estão apresentados nas figuras 18, 19 e 20 e indicam que a amostra apresenta perda em massa e reações endotérmicas e exotérmicas, relacionadas a desidratação, cristalização, fusão e recristalização de fases. O primeiro evento resulta em perda de massa da ordem de 1,8% e tem início aos 35°C, com pico endotérmico aos 60°C e término ao 105°C, este primeiro evento corresponde a perda de umidade da amostra.

O segundo evento acarreta em perda de massa de 1,5% nos intervalos de temperatura de 115°C e 305°C com pico endotérmico em 270°. Esta segunda reação endotérmica está relacionada a perda de água estrutural por parte dos minerais hidratados. O níquel laterítico é composto por uma variedade de minerais hidratados, comumente a desidratação desses minerais ocorre entre as temperaturas de 250°C e 400°C. O fenômeno nesta faixa temperatura

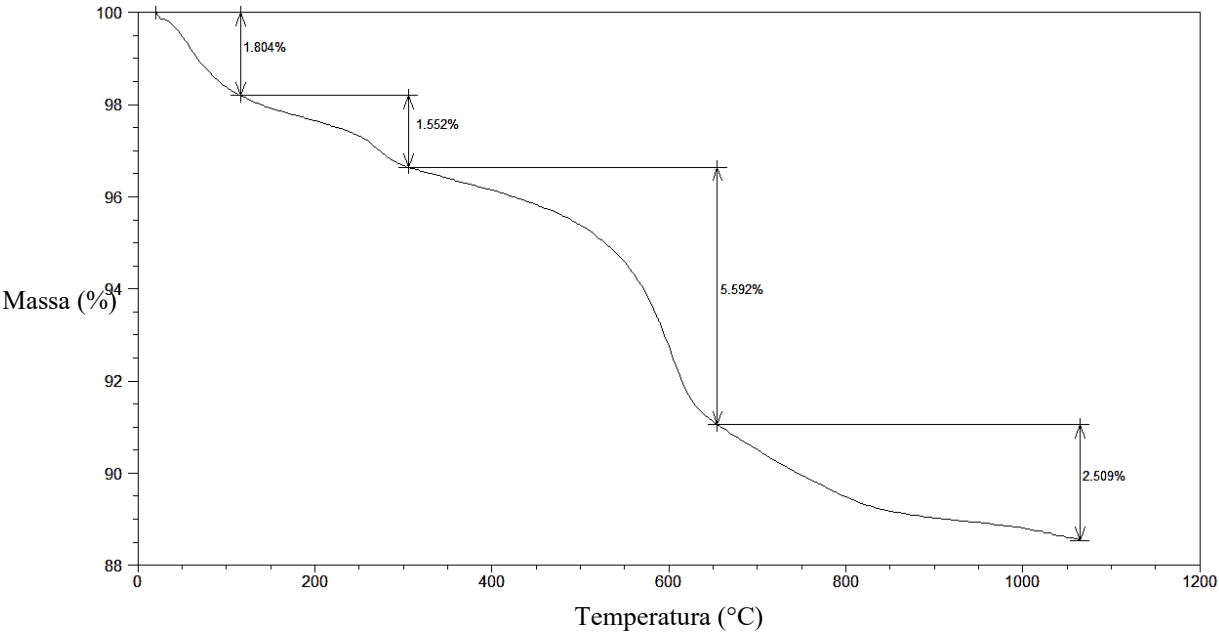
é comumente associado por alguns autores a desidroxilação da goethita $\text{FeO}(\text{OH})$ (BURSTEIN, 1997; ZHOU et al, 2017; FAN; GERSON, 2013; HUANG; LV, 2011), que não fora identificada nos difratogramas de DRX dos aglomerados, mas é presente em análises mineralógicas de minérios de frente de lavra (CHOQUE FERNANDEZ, 2018), desta forma, seus picos podem estar mascarados nos gráficos da difração de raios-X o que impossibilitou a correta identificação até aquele momento. Segundo Li *et al* (2009), a temperatura da desidroxilação da goethita é um sinalizador da cristalinidade da fase, quanto mais baixa (isto é, mais próxima a 250°C), menor a cristalinidade deste mineral o que acarreta em picos de baixa intensidade durante as análises de DRX.

O terceiro evento endotérmico está relacionado a desidratação das serpentinas, o que resulta em uma perda de massa total de 5,5%, ocorrendo entre as temperaturas de 305°C e 657°C . Esta reação endotérmica atinge seu ápice à temperatura de 605°C e dá origem a fases amorfas.

O quarto e o último é um evento exotérmico, o que indica a fusão ou recristalização de compostos e formação de novas fases. O evento exotérmico ocorre entre as temperaturas de 657°C e 1100°C , com pico exotérmico aos 825°C e perda de massa de 2,5%. Ocorre a recristalização da forsterita e enstatita e a pré-redução de níquel, formando fases hematita e trevorita.

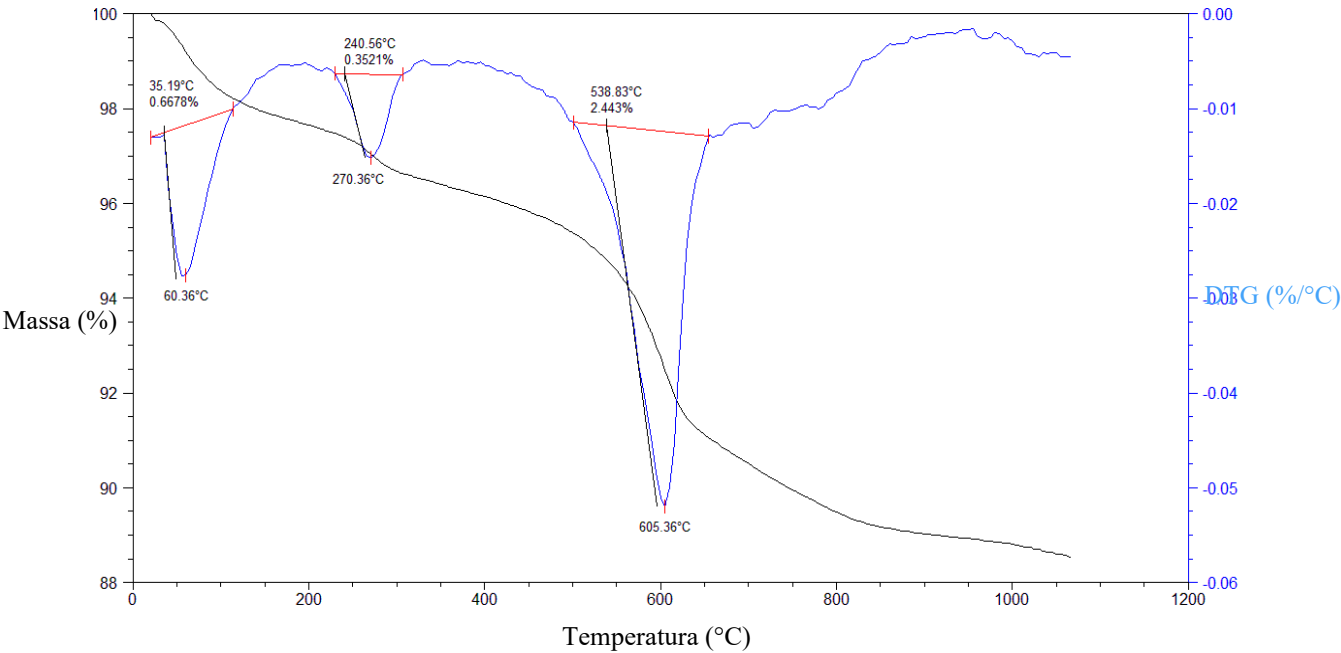
É registrado um pico exotérmico em 825°C indicando uma fusão ou recristalização de compostos que corresponde a formação de novas fases. O pico exotérmico corresponde àquele identificado na DSC (Figura 20). Nessa temperatura podemos também atribuir a fenômenos de recristalização, significando um maior ordenamento da estrutura cristalina dessas fases, ocorrendo a formação de forsterita. Ocorre recristalização da forsterita e enstatita e a pré-redução de níquel, formando fases hematita e trevorita, entre 1000 a 1100°C .

Figura 18 - gráfico da curva TG, com indicação de perda de massa em cada estágio de desidratação.



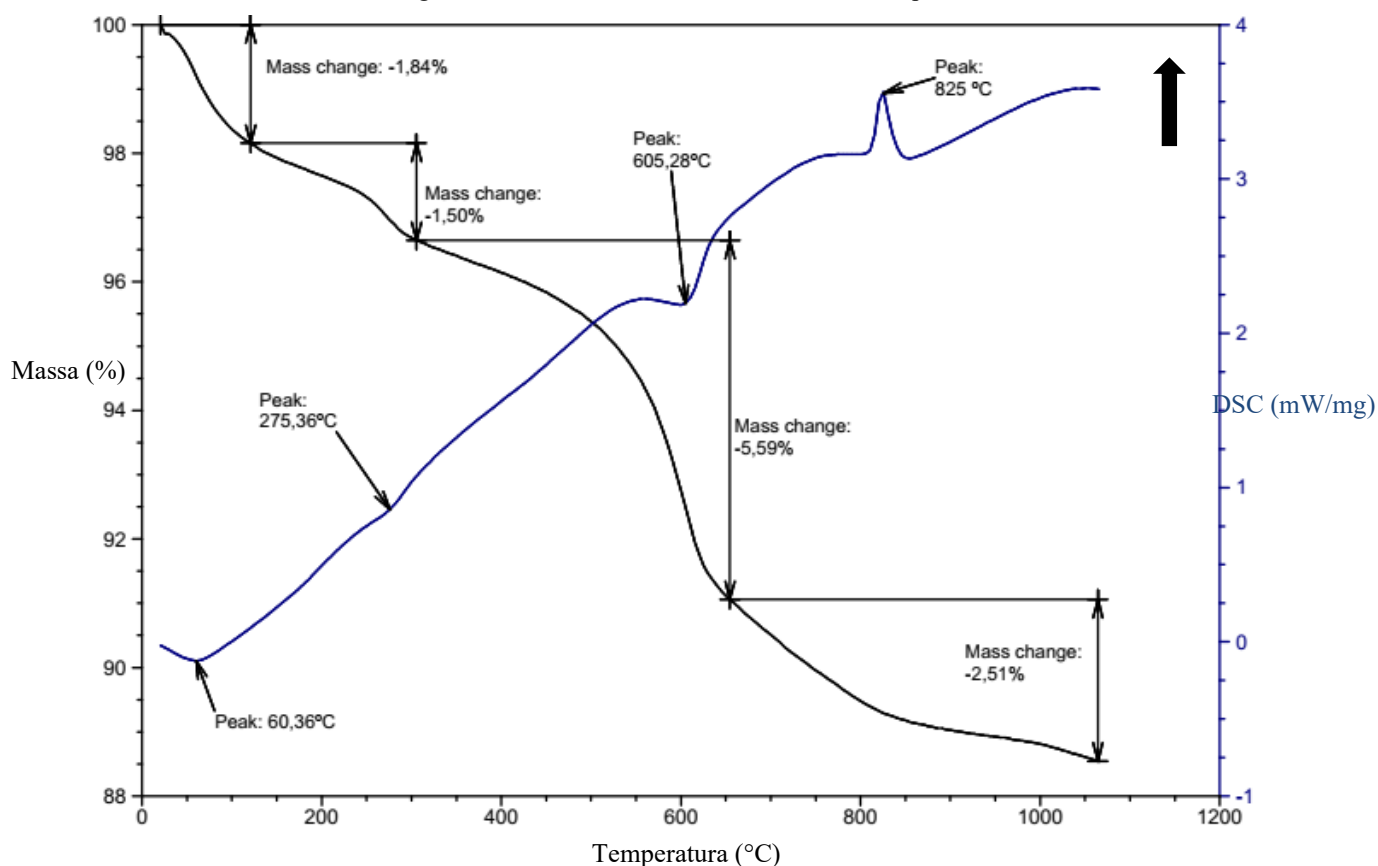
Fonte: O autor (2020)

Figura 19 - gráficos compostos pelas curvas TG (preto) e DTG (azul).



Fonte: O autor (2020)

Figura 20 - Curvas TG-DSC do extrudado de níquel.



Fonte: O autor (2020)

5.1.5. Caracterização das serpentinas por meio da análise térmica

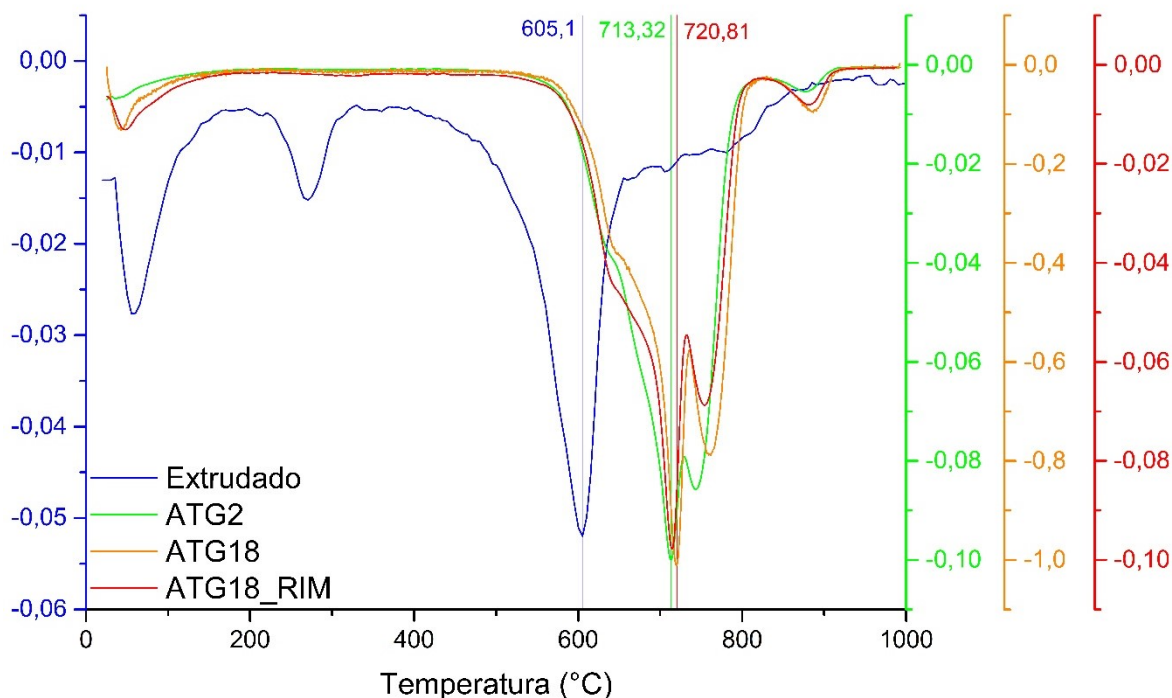
As características térmicas das serpentinas já foram alvos de muitos estudos científicos, sendo a crisotila a variedade mais estudada tendo em visto seu uso industrial. Kohyama (2007, 2008) comparou curvas DTG de amostras industriais de alta pureza de crisotila, lizardita e antigorita e sugeriu que a análise térmica pode ser útil na distinção das variedades de serpentinas a partir das temperaturas de desidroxilação.

Viti (2010), utilizou amostras monominerais de serpentinas com o objetivo de caracteriza-las e distingui-las por meio de análises térmicas (TG, DTG e DTA). Os dados de termogravimetria derivada obtidos por Viti (2010) são compatíveis com os obtidos por Kohyama (2007) e foram utilizados para comparação com os dados obtidos nesta pesquisa.

Viti (2010) utilizou três amostras de antigorita para caracterização (ATG2, ATG18, ATG18_RIM), originárias da Ilha Elba (Itália) e com presença de crisotila intersticial inferior à 2%. As amostras de antigorita apresentaram picos DTG principais entre as temperaturas 713-720°C, os dados de Kohyama (2007) em amostras comerciais com mais de 80% de antigorita

obtiveram picos DTG para a desidroxilação a uma temperatura média de 765°C e em amostra com 60% de antigorita e 40% de crisotila o pico DTG ocorreu em 758°C (figura 21).

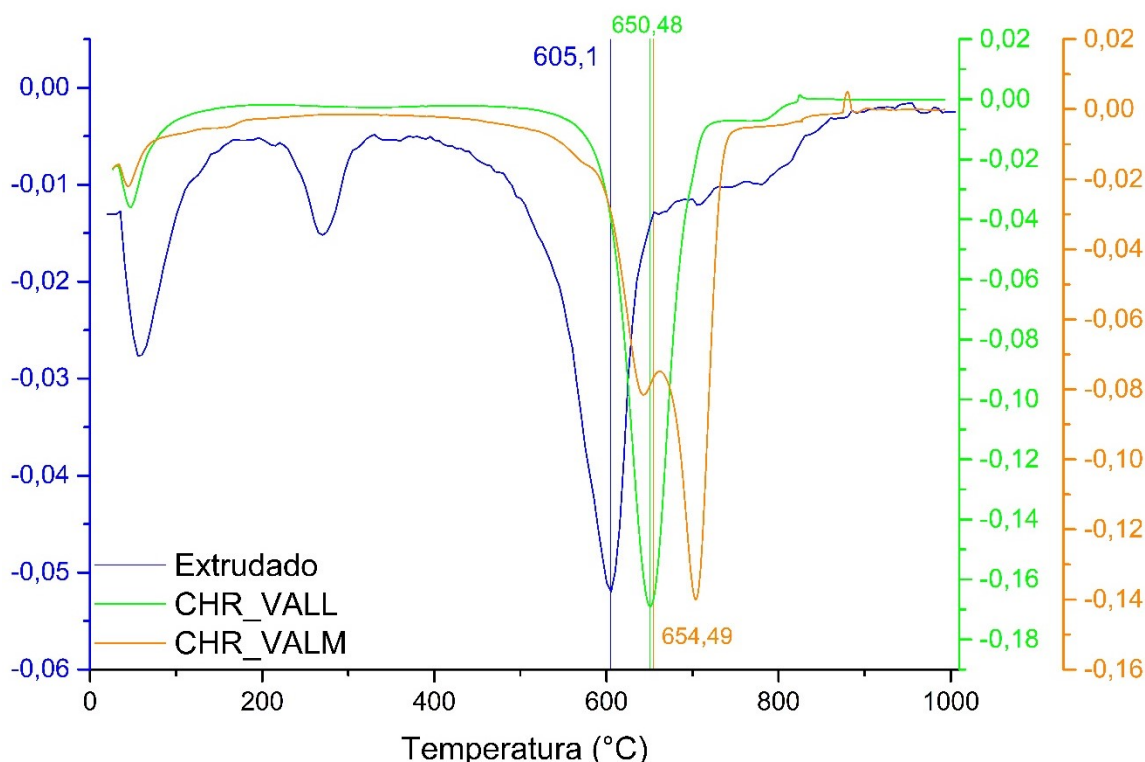
Figura 21 - Análise comparativa da análise DTG obtidos neste trabalho com os obtidos por Vitti (2010), para antigorita.



Fonte: O autor (2020)

Vitti (2010) utilizou duas amostras (CHR_VALL, CHR_VALM) de crisotila para análise térmica originárias de Vallerano (Itália) e Valmalenco (Itália). A amostra da região de Vallerano é monominerálica, enquanto a da região de Valmalenco possui concentrações de calcita (~4%). Em ambos os casos a composição das crisotila possuem concentrações de ferro com quantidade de ferro abaixo do limite de detecção do EDS. As amostras de crisotila apresentaram picos de DTG nas temperaturas 650°C para a amostra CHR_VALL e 654°C para a amostra CHR_VALM. Os dados referentes a crisotila comercial obtidas por Kohyama (2007) em três amostras, contendo mais de 90% de crisotila, tiveram pico DTG variando entre as temperaturas de 650-675°C (figura 22).

Figura 22 - Análise comparativa da análise DTG obtidos neste trabalho com os obtidos por Vitti (2010), para crisotila.

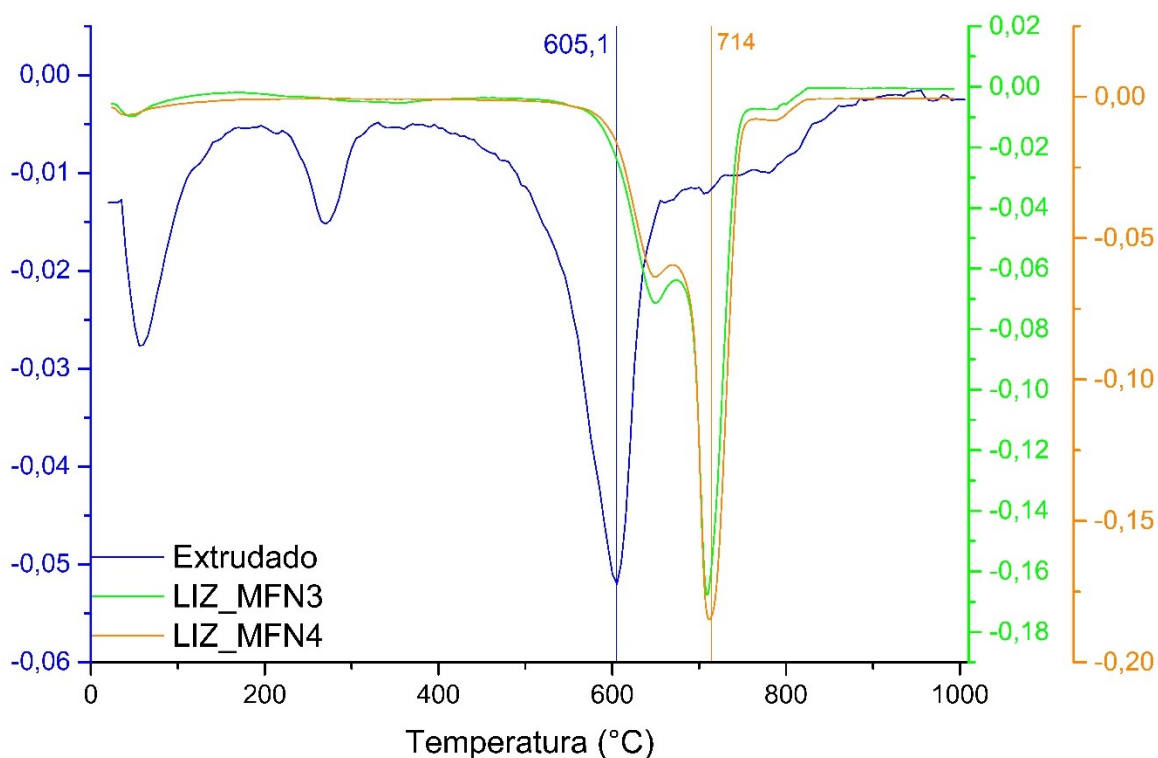


Fonte: O autor (2020)

Para a caracterização da lizardita, Viti (2010) utilizou duas amostras (LIZ_MFN3 e LIZ_MFN4) oriundas do Monte Fico (Itália) e possuem cerca de 8% de crisotila intersticial. Nas amostras de lizardita os picos de DTG ocorrem nas temperaturas de 708° e 714°C (figura 23).

Tanto nos estudos de Viti (2010) quanto de Kohyama (2017) a crisotila foi o mineral que apresentou ponto de DTG mais baixos, tendo a temperatura média de 657°C, na comparação dos dois estudos. Os demais minerais, lizardita e antigorita, apresentaram temperatura superiores a 700°C nos dois estudos. Neste estudo, o pico endotérmico relacionado a desintegração das serpentinas ocorre a 605°C, onde, a partir dos estudos acima, pode-se sugerir a crisotila como mineral dominante dentre as serpentinas, tendo em vista que esta apresenta temperatura de desintegração menor dentre os demais membros do grupo da serpentina.

Figura 23 - Análise comparativa da análise DTG obtidos neste trabalho com os obtidos por Vitti (2010), para lizardita.



Fonte: O autor (2020)

5.2. Comparação das Fases Presentes nos Minérios de Frente de Lavra e dos Extrudados

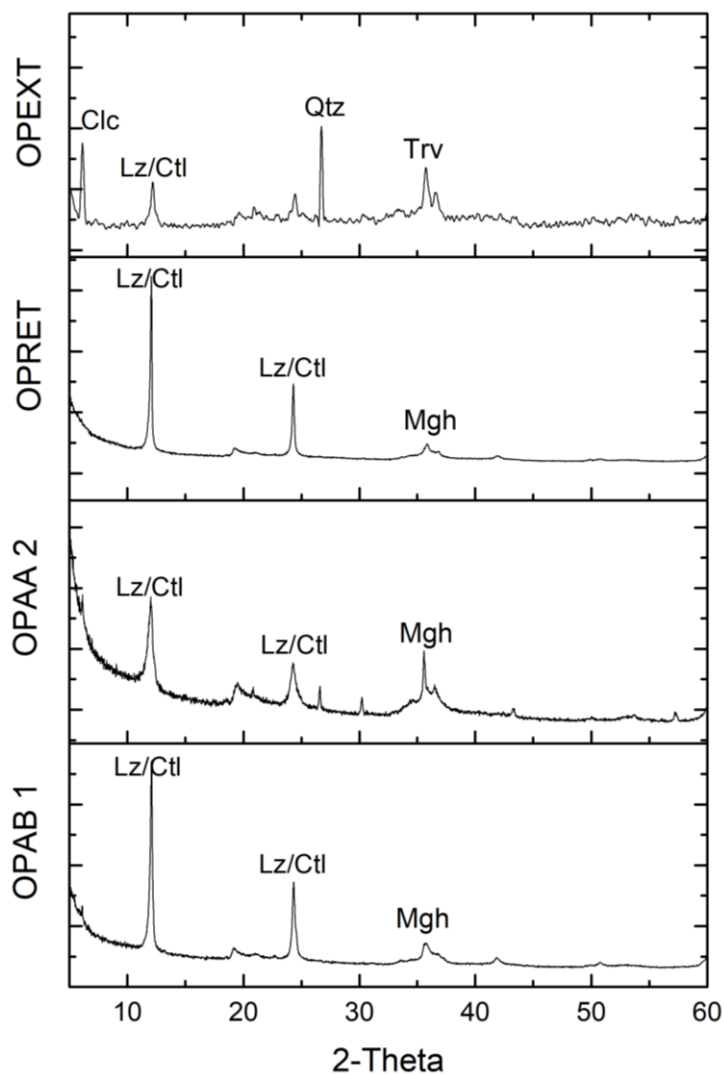
Choque Fernandez (2018), caracterizou amostras de minério de frente de lavra e obtidos junto a pilha de estocagem da mina de onça puma. As amostras analisadas por aquele autor foram colhidas no mesmo momento em que os aglomerados extrudados utilizados neste estudo foram coletados, de modo que passa-se a comparar a mineralogia daqueles minérios com a mineralogia encontrada nos aglomerados extrudados.

A análise mineralógica realizada no minério de níquel laterítico foi realizada com material coletado em três pontos: junto a pilha de estocagem de minérios tipo A, que são aqueles com maiores teores de níquel; junto a pilha de estocagem de minérios tipo B, aqueles com concentração de níquel mais baixas e junto a pilha de estocagem da alimentação, local onde se encontra minérios tipo A e B misturados, de modo que se obtenha uma concentração média de minério alimentado no circuito beneficiamento.

Os resultados químicos dos extrudados, quando comparados com os de Nunes (2015), apresentam leves variações químicas entre eles e indicam características de minério saprolítico alimentados ao processo RKEF.

Por meio de difração de raios-x o autor identificou mineralogia semelhante para os três grupos de minérios analisados, sendo eles constituídos por lizardita e/ou crisotila (que não foram diferenciados por aquele autor), maghemita e esmectita, o quartzo foi identificado apenas na amostra coletada junto ao grupo de minérios tipo A (Figura 24).

Figura 24 - Comparativo entre os difratogramas obtidos por Choque Fernandez (2018) e o obtido neste trabalho para amostra sem ser submetida a tratamento térmico.



Fonte: o autor (2020)

Neste trabalho foi possível identificar junto aos aglomerados extrudados os seguintes minerais: lizardita e/ou crisotila, quartzo, trevorita e clinocloro, de modo que existem diferenças mineralógicas entre os minérios de frente de lavra e alimentação para os aglomerados extrudados.

Nos estudos de minérios de frente de lavra não foram identificados minerais portadores de níquel, aquele autor sugere a ocorrência de uma possível substituição do magnésio pelo níquel junto as serpentinas, tendo em vista que os raios iônicos de Ni^{2+} e Mg^{2+} são próximos, esta conclusão bem como a ausência de minerais independentes de níquel foram indicados por outros autores (ELIAS, 1981; ZHU *et al.*, 2012) que indicam que durante os processos de intemperismo e lixiviação no perfil laterítico o níquel pode substituir largamente o manganês e o ferro. Esta substituição é frequente em lateritas com elevados teores de Mg, como é o caso dos extrudados com teor superior a 21% de MgO. Quando o Ni substitui o Mg torna metalurgicamente difícil a redução. A velocidade de redução é maior devido estar relacionada à diminuição da atividade termodinâmica do NiO (LI, 1999).

A ausência dos minerais maghemita e esmectita nos extrudados, mas identificados nos minérios podem estar relacionados a dois fatores. O primeiro diz respeito a época de coleta das amostras, apesar das amostras de minério e de aglomerados terem sido coletadas no mesmo espaço temporal, os aglomerados foram gerados a partir de minério diferente daquele coletado na frente de lavra e junto a retomadora. De acordo com o manual de operação da mina de Onça-Puma (VALE, 2009), cada pilha de estocagem tem a capacidade de armazenar até 220.000 toneladas de minério, sendo necessário aproximadamente quinze dias para a renovação da pilha, isto é, desde o momento em que o minério é retirado na frente de lavra ele pode levar até quinze dias para ser processado na planta metalúrgica. Por sua vez, o circuito de aglomeração armazena cerca de 171 t/h de pó e aglomera e transporta para a calcinação cerca de 86 t/h, deste modo o circuito pode levar até dois dias para processar o material. Logo, a diferença mineralógica pode estar relacionada a provável não correlação entre os minerais de frente de lavra e os aglomerados, que apesar de coletados no mesmo período não são necessariamente equivalentes devido ao tempo de processamento.

A segunda possibilidade diz respeito a completa desintegração das fases esmectitas durante as operações de secagem e calcinação, não sendo coletadas no circuito de aglomeração, fazendo com que estas fases não sejam partícipes deste processo; e a sobreposição dos picos de trevorita sobre os picos de maghemita, impossibilitando a correta diferenciação desses minerais.

De acordo com Földvári (2011) e Lempart *et al.* (2018), a desidroxilação das esmectitas ocorre nos intervalos de temperatura compreendidos entre as temperaturas de 400°C e 500°C e a desintegração com formação de novas fases ocorre no intervalo de temperatura compreendido entre 850°C e 1000°C, deste modo, as operações de secagem e calcinação podem ter realizado a desintegração das esmectitas presentes no minério de modo que este mineral não foi identificado no aglomerado extrudado.

No que diz respeito a maghemita, Costa et al. (2013), em seu estudo sobre a presença de maghemita e trevorita em níquel laterítico utilizando-se de difratogramas DRX e espectrometria Mössbauer concluiu que não foi possível diferenciar corretamente os dois minerais, quando presentes na mesma amostra. Analisado os picos difratométricos dos estudos de Choque Fernandez (2018) com os aqui apresentado nota-se que os picos identificados como maghemita por aquele autor são caracterizados como trevorita neste estudo, corroborando a hipótese de sobre dificuldade de diferenciação dos minerais.

Estudos térmicos em minerais de frente de lavra da mina de Onça-Puma realizados por Nunes (2015) identificaram a formação de trevorita durante as etapas de redução onde, segundo a autora, isto é fruto da desintegração das fases serpentina e esmectitas. Além da trevorita ocorre a formação de enstatita. Os dados obtidos por Nunes (2015) foram semelhantes aos obtidos nos estudos térmicos dos aglomerados desse estudo. Deste modo, os dados sugerem que parte da trevorita formada durante a fase de calcinação é capturada pelo circuito de aglomeração de modo que não é possível a correta diferenciação das fases minerais trevorita e maghemita, onde provavelmente as duas se fazem presente nos aglomerados.

Além de diferenças mineralógicas, a partir dos estudos de Nunes (2015) identifica-se diferenças nos teores dos principais minerais constituintes analisados por meio da fluorescência de raios-X (tabela 3). Os resultados distintos podem estar relacionados aos mesmos fatores anteriormente discutidos, onde a diferença do tempo de processamento do minério pode ter originado amostras incomparáveis ou devido a transformações térmicas ocorridas durante a operação de calcinação que favorece uma maior concentração de ferro, tendo em vista a pré-redução que ocorre nessa fase e a formação de hematita a partir da desintegração das serpentinas e das esmectitas.

Tabela 3 – Comparação entre a análise química realização por Nunes (2015) e os dados obtidos nesta pesquisa.

Elemento	Nunes (2015)	Aglomerados Extrudados (Autor, 2020)
NiO	3,1-5,7	3,30
CoO	0,1-0,2	0,14
Fe ₂ O ₃	8,7-15	24,68
MgO	28,9-31,1	21,81

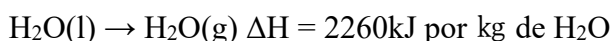
Fonte: O autor (2020)

5.3. Transformações de Fase Durante os Processos Metalúrgicos de Secagem e Calcinação

A partir das análises TG e DSC discute-se as transformações de fases que ocorrem nas temperaturas comuns às operações de secagem e calcinação, analisando as transformações mineralógicas que ocorrem sob efeito térmico. Ao todo, foi possível identificar quatro eventos térmicos, sendo três eventos endotérmicos seguidos por um quarto evento exotérmico

Durante a operação de secagem não ocorre transformações de fase, esta operação limita-se a retirar a umidade do aglomerado, o resultado da operação de secagem é identificado por meio da perda de massa, a partir da análise termogravimétrica. O gráfico da derivada da curva termogravimétrica nos permite identificar o ápice dessa operação aos 60°C, tendo encerrado por volta dos 105°C. Na mineração Onça-Puma é adicionado gás a 1000°C por meio de fluxo co-corrente, apesar da alta temperatura do gás o minério possui tempo de residência baixo no secador, as temperaturas médias do minério após ser descarregado é de 75°C e a temperatura do gás de descarga de aproximadamente 106°C (VALE, 2009).

O produto da secagem no forno de mufla é o vapor de água que segue a equação a seguir

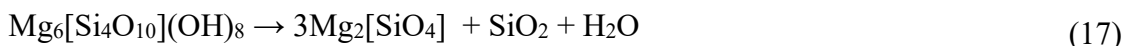


Durante a calcinação ocorreram importantes alterações nos minerais presentes no aglomerado extrudado que dizem respeito a estabilidade térmica das serpentinas e das cloritas (clinocloro) e que já foram alvo de estudos por vários autores (BALL, TAYLOR, 1962; SHIRANE *et al*, 1987; HRSACK *et al*, 2005; ZAREMBA, PESZKO, 2008; ZEYGOLIS *et al*, 2010; SUFRIADIN *et al*, 2012). O segundo evento térmico ocorrido aos 270°C está relacionada a perda de água estrutural por meio dos minerais hidratados, sendo comumente associado a desidratação da goethita. O terceiro evento térmico corre aos 605° e relaciona-se a desidratação das serpentinas. A serpentinização é resultado da hidratação das olivinas, piroxênios e outros silicatos ricos em Mg, por meio das alterações hidrotermais. O peridotito completamente serpentinizado tem grandes quantidades de água em sua estrutura química (~13%), que é removido neste estágio (VALIX *et al*, 2002; ZEYGOLIS *et al*, 2010). A desidroxilação da serpentina é seguida do último evento térmico indicado nas análises de DSC, trata-se do evento exotérmico ocorrido aos 825°C e corresponde a formação de novas fases a partir da desintegração das serpentinas e das cloritas, formado fosterita e enstatita, indicadas nas equações abaixo.

A trevorita permanece estável até os 600°C, sendo decomposto em NiO e hematita, a dissolução da trevorita não é completa e a partir de 800°C ocorre a presença de trevorita neoformada. Entre as temperaturas de 790-820°C ocorre a recristalização da forsterita e de

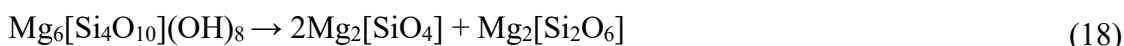
espinélio (trevorita), a partir do Mg-clorita. Nesse momento algum níquel reduzido pode ser incorporado no retículo cristalino da forsterita, que não se mantém estável na presença de quartzo e reage formando enstatita, conforme as equações abaixo:

a) 600°C – 700°C:

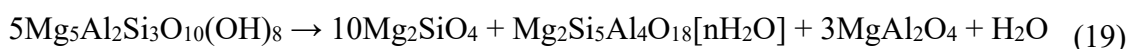


serpentina → forsterita + amorfo

ou

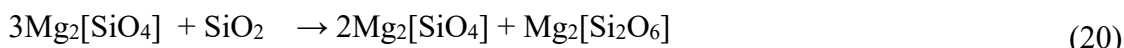


Serpentina → forsterita + amorfo



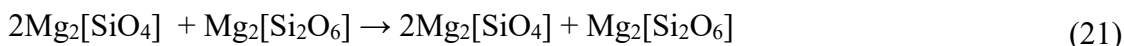
Clinocloro → forsterita + cordierita + espinélio + vapor

b) 1050°C – 1080°C



Forsterita + amorfo. → forsterita + enstatita

ou, a 1050°C



forsterita + amorfo → forsterita + enstatita

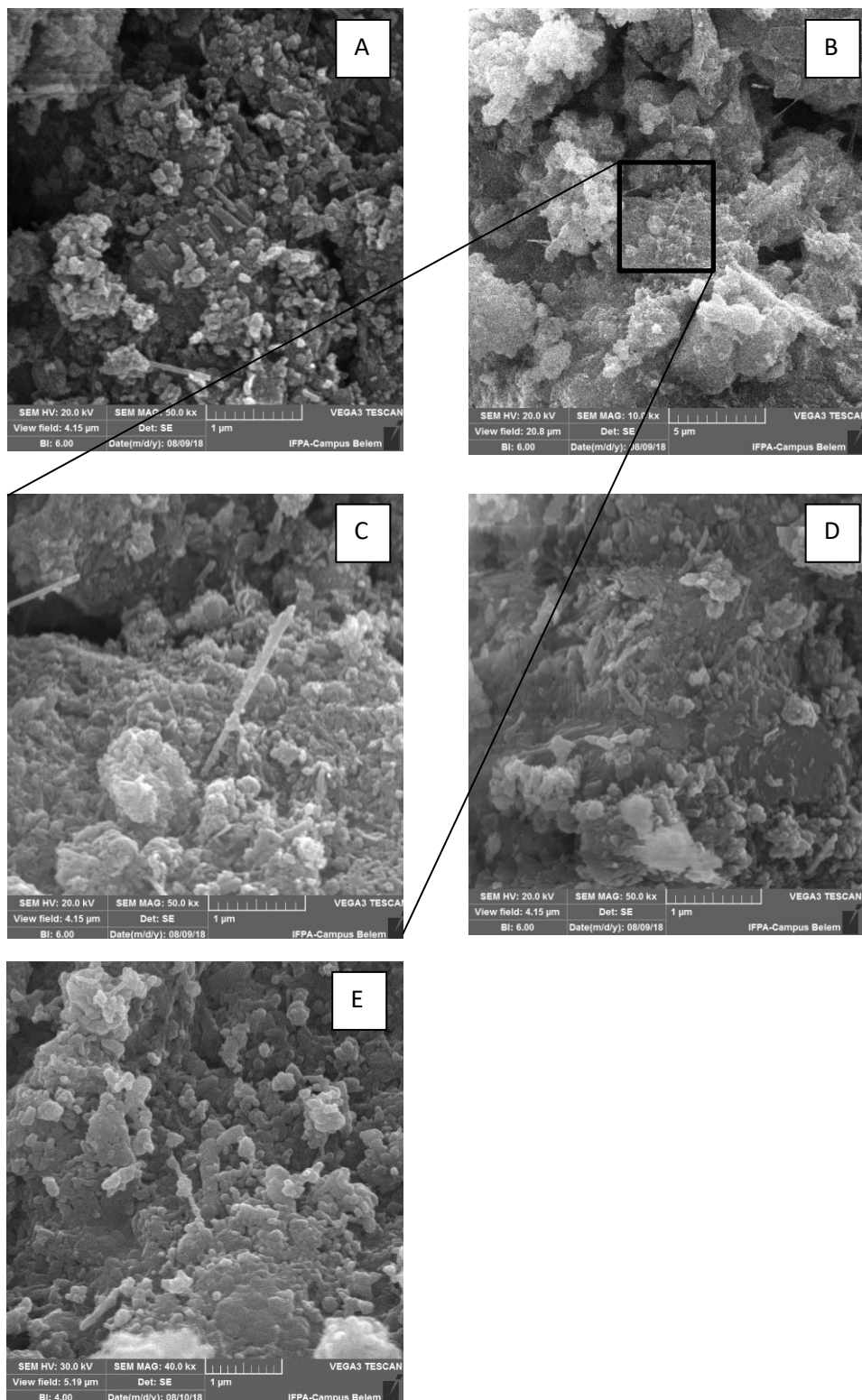
Em altas temperaturas o desenvolvimento de forsterita e enstatita possui efeito deletério para a extração de níquel, a formação dessas fases é importante no processo de extração de níquel a partir de minério laterítico mas tem um impacto negativo no tempo de redução desses lateritos (HANG, BRINDLEY, 1973; KAWAHARA *et al.*, 1988; ZEVOGLIS *et al.*, 2010).

O gráfico TG indica uma perda lenta de água na faixa de temperatura entre 250-550°C, seguido de uma grande perda de água entre as temperaturas de 550-700°C, de acordo com Bunjaku *et al.* (2010), este padrão é típico de amostras de serpentinas contendo cloritas.

Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (figura 25) nos permite identificar a morfologia do material extrudado após tratamento térmico, imagens de amostras a 300°C, 400°C, 700°C e 1000°C são indicados na Figura 25 (A, B, C, D e E). Nas imagens de 300°C e 400°C as serpentinas apresentam-se em forma de plaquetas ou em agregados pseudo-colunares, algumas feições aciculares podem ser encontradas e se assemelham a crisotila. Aos 700°C as serpentinas apresentam modificações na morfologia dos agregados pseudo-colunares. Após os 1000°C ocorre a desintegração das serpentinas, em todo o caso ainda é possível identificar tais feições, podendo a forsterita estar assumindo a pseudoforma dos cristais

de serpentinas. As análises das imagens de microscopia nos permitem identificar os agregados pseudo-colunares e placosos como parte de uma sequência contínua de partículas sub-cilíndricas com base nítida e perpendicular ao eixo colunar original.

Figura 25 – Microfotografias do aglomerado extrudado calcinado nas temperaturas indicadas. a) presença de mineral placoso e pseudo colunar, provavelmente lizardita (Lz) (300°C); b) minerais indiferenciados apresentando feições aciculares e minerais placosos (400°C); c) detalhe de b); d) mineral com hábito pseudocolunar, provavelmente lizardita (Lz) (700°C); e) minerais placosos (1000°C).



6. CONCLUSÃO

O extrudado de níquel de Onça-Puma está constituído por agregados de material pulverulento areno-argilosa com tamanho de partículas $< 100 \mu\text{m}$ e morfologia irregular. Mineralogicamente apresenta minerais da série lizardita-crisotila, trevorita, clinocloro, quartzo e outros acessórios. Essas fases, pela sua composição química-mineral, são típicas de minerais do grupo das serpentinas com teores de SiO_2 , Fe_2O_3 e MgO normais em lateritos amazônicos e compatíveis com níquel laterítico de origem saprolítica. As amostras de extrudados correspondem com as fases minerais presentes nos minérios de frente de lavra que alimentam as operações metalúrgicas do processo pirometalúrgico RKEF.

No tratamento térmico efetuado nos extrudados de níquel foram identificados quatro eventos térmicos sendo três endotérmicos e um exotérmico, nesse ambiente, sugere-se que a crisotila seja o mineral dominante dentre as serpentinas, tendo em vista menor temperatura de desintegração dentre os demais membros do grupo da serpentina.

Os eventos térmicos nos permitem concluir também que:

a) durante a operação que envolve temperaturas de secagem ocorre a remoção de voláteis, principalmente a água do minério laterítico, cuja quantidade presente representa a sua umidade (11,4% de voláteis). O produto obtido nessa temperatura capacita o material para a operação subsequente de calcinação;

b) durante as temperaturas que envolvem a operação de calcinação foram removidos água estrutural bem como outros gases adsorvidos as substâncias, dos quais sugerem sejam decomposições das fases lizardita e/ou crisotila. Os compostos hidratados do minério de níquel laterítico são os que apresentam as principais modificações na sua estrutura cristalina, favorecendo a formação das fases forsterita, hematita, trevorita e enstatita. A calcinação demonstrou ser um processo vigorosamente endotérmico até as temperaturas de 600°C a 700°C , entretanto em temperaturas acima de 800°C passou a ser exotérmico para as devidas amostras;

c) altas temperaturas também sugerem a recristalização de fases enstatita, forsterita e hematita bem como a recristalização de trevorita, bem como uma pré-redução formando NiO e FeO . A formação de enstatita e forsterita com Ni incorporado na sua estrutura é deletério nas operações de redução, tornando-as refratárias. Entretanto os óxidos de Ni e Fe , devem favorecer a redução.

Os estudos realizados neste trabalho podem contribuir num entendimento maior das modificações mineralógicas do material extrudado quando submetidos as temperaturas de secagem e calcinação, e assim produzir melhoras no processo RKEF.

REFERÊNCIAS

- ALIZADEHHESARI, K.; GOLDING, S.; BHATIA, S. Kinetics of the Dehydroxylation of serpentine. **Energy Fuels**. v. 26, n. 2, pp. 783-790. 2012.
- ANDRADE, M; CUNHA, L; GANDRA, G; RIBEIRO, C. Área de Operações Industriais 2 - AO2. Brasília: BNDES, 2000.
- BALL, M. C.; TAYLOR, H. F. W.; The dehydration of chrysotile in air and under hydrothermal conditions. **Journal of the Mineralogical Society**. v. 33, n. 261, pp. 467-482. 1962.
- BARNES, S; LIGHTFOOT, P. **Formation of magmatic nickel-sulfide ore deposits and processes affecting their copper and platinum-group element contents**. In: HEDENQUIST, J; THOMPSON, J; GOLDFARB, R; RICHARDS, J (editores). *Economic Geology 100th Anniversary*. p. 179-2013. 2005.
- BGS – British Geological Survey. **Nickel**. Nottingham: BSG, 2008.
- BNDES - Banco Nacional do Desenvolvimento. Panorama e tendências do mercado de níquel. Brasília: BNDES, 2015.
- BIONDI, J. C. **Processos metalogenéticos e os depósitos minerais brasileiros**. São Paulo: Oficina dos Textos, 2015.
- BIZHANOV, A; PAVLOV, A; CHADAEVA, O; DALMIA, Y; MISHRA, B. High temperature reduction of the sinter vacuum extrusion briquettes under the ITmk3 conditions. **ISIJ International**. v. 54. n. 6. p. 1450-1452. 2014
- BIZHANOV, A; KURUNOV, I; PODGORODETSKYI, G; DASHEVSKYI, V; PAVLOV, A. Extruded briquettes – new change component for manganese ferroalloys production. **ISIJ International**. v. 54. n. 10. p. 2206-2214. 2014
- BOLDT, J. **The winning of nickel**. Toronto: Van Nostrand, 1967.
- BOUFFARD, S. Review of agglomeration practice and fundamentals in heap leaching. **Mineral processing and extractive metallurgy review**. v. 26, n. 3-4, pp. 233-294, 2005.
- BRINDLEY, G. The structure and chemistry of hydrous nickel-containing silicate and nickel-aluminium hydroxy minerals. **Bulletin de Minéralogie**. v. 103. p. 161-169. p. 1980.
- BUNJAKU, A.; KEKKONEN, M.; HOLAPPA, L. Phenomena in thermal treatment of lateritic nickel ores up to 1300°C. In: **20th International Ferroalloys Congress**. Helsinki. 6-9. Jun. 2010.

BURNS, R. **Mineralogical applications of crystal field theory**. Cambridge: Cambridge University Press, 1970.

BURSTEIN, G. T. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. **Corrosion Reviews**. v. 39, pp. 1499-1500, 1997.

CARUSO, J. L; CHERNOSKY JR, J. V. The stability of lizardite. *Canadian Mineralogist*. v. 17, pp. 757-769. 1979.

CHATTERJEE, R.; BANERJEE, S.; BANERJEE, S.; GHOSH, D. Reduction of nickel oxide powder and pellet by hydrogen. **Transactions of the Indian Institute of Metals**. v. 65, pp. 265-273. 2012.

CHEN, T.T; DUTRIZAC, J. E; KRAUZE, E; OSBORNE, R. **Mineralogical characterization of nickel laterites from New Caledonia and Indonesia**. In: TMS Annual Meeting, 133, International Laterite Nickel Symposium, 2004. The Minerals, Metals and Materials Society (TMS) , Warrendale; 2004.

CHENG, C.; URBANI, M.; DAVIES, M.; PRANOLO, Y.; ZHU, Z. Recovery of nickel and cobalt from leach solutions of nickel laterites using a synergistic system consisting of Versatic 10 and Acorga CLX 50. **Minerals Engineering**. v. 77, pp. 17-24. 2015.

CHO, M; FAWCETT, J. A kinetic study of clinocllore and its high temperature equivalent forsterite-cordierite-spinel at 2 kbar water pressure. *American Mineralogist*. v. 71. p. 68-77. 1986.

CHOQUE FERNANDES, O. J. C. **Refino: operador de processos metalúrgicos do níquel**. Onça Puma: IFPA/VALE, 2012. (notas de aula)

_____. A garnierita da mina da Onça-Puma, Carajás, Pará. **Boletim do Museu de Geociências da Amazônia**. V. 5. n.1. Belém, 2018.

CHOUDHURY, I. A. EL-BARADIE, M. A. Machinability of nickel--base super alloys: a general review. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 77. n. 1, p. 278-284. 1998.

CONTI SOUZA, J. B; FELDHAGEN, H. G; PIUMATTI, R; PEREIRA, A. C. **Produção de aglomerados autorredutores e/ou pré-reduzidos de concentrados de níquel**. In: XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Poços de Caldas. Out. 18-22, 2015.

- COSTA, G. M. Existence of maghemite and trevorite in nickel laterites. **Mineral processing and extractive metallurgy review**. v. 34, n.5, pp. 304-319. 2013.
- COSTA, M. L. Aspectos geológicos dos lateritos da Amazônia. **Revista Brasileira de Geociências**. v. 21. n. 2. p. 146-160. jun. 1991.
- COSTA, R. S. **Secagem**: operador de processos metalúrgicos do níquel. Onça Puma: IFPA/VALE, 2012. (notas de aula)
- CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **São Felix do Xingu. Folha SB.22-Y-B**. Estado do Pará. Belém: DNPM/CPRM, 1997. 344 p.
- CRUNDWELL, F; MOATS, M; RAMACHANDRAN, V; ROBINSON, T; DAVENPORT, W. G. **Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals**. 1a Edição. Elsevier, 2011.
- DALVI, A.; BACON, G.; OSBORNE, R. The past and the future of nickel laterites. In: **PDAC 2004 International Convention**. 2004.
- DEER, A. W; HOWIE, R. A; ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas**: uma introdução. 2010. 727 p.
- DIAZ, C.; LANDOLT, C.; VAHED, A; WARNER, A.; TAYLOR, J. A review of nickel pyrometallurgical operations. **JOM**, v. 40, pp. 28-33. 1988,
- DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. **Anuário Mineral Brasileiro 2017**: Principais substâncias metálicas. Brasília: DNPM, 2018. p. 299.
- DOE - UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY. **Critical materials strategy. Department of Energy Release**. Disponível em: <<http://energy.gov/articles/departments-energy-releases-its-2011-critical-materials-strategy>>. Acesso em 22 ou. 2018.
- EGGLETON, R. A (editor). **The regolith glossary**: surficial geology, soils and landscapes. Canberra: National Capital Printing, 2001.
- ELIAS, M. Geology, mineralogy and chemistry of lateritic nickel-cobalt deposits near Kalgoorlie, Western Australia. **Economy Geology**. v. 76, n. 6, pp. 1775-1783. 1981.
- FAN, R.; GERSON, R. A. Mineralogical characterisation of Indonesian laterites prior to and post atmospheric leaching. **Hydrometallurgy**. v. 134-135. pp. 102-109, 2013.

FERNÁNDEZ-GONZÁLES, D; PIÑUELA-NOVAL, J; VERDEJA, L. Iron ore agglomeration technologies. IN: SHATOKHA, V (editor). **Iron ores and iron oxide materials**. Londres: IntechOpens Limited, 2018.

FERNÁNDEZ, O. J. C; PÖLLMANN, H. Níquel laterítico y el proceso RKEF ejemplo de caso: mina de Onça Puma - Brasil. **Revista Metalúrgica**. N. 39. p. 9-18. 2016.

FREYSSINET, P. H; BUTT, C. R. M; MORRIS, R. C; PIANTONE, P. Ore-forming process related to lateritic weathering. **Economic Geology**. v. 100. p. 681-722. 2005.

FÖLDVÁRI, M. **Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice**. Hungria: Innova-print, 2011.

GEORGIU, D.; PAPANGELAKIS, V. Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: Chemistry and kinetics. **Hydrometallurgy**. v. 49, n. 1, pp. 23-46. 1998.

GLEESON, S. A; BUTT, C. R. M; ELIAS, M. Nickel laterites - a review. **SEG Newsletter**. v. 54. p. 9-16. jul. 2003. Disponível em: <http://www.redciencia.cu/geobiblio/paper/2003_Gleeson%20etal_Niquel%20lateritas,%20review.pdf>. Acesso em 22 out. 2018.

GOLDSTEIN, J; NEWBURY, D; MICHAEL, J; RITCHIE, N; SCOTT, J; JOY, D. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. Nova Iorque: Springer, 2018. 550 p.

GONÇALVES, F. **Calcinação: operador de processos metalúrgicos do níquel**. Onça Puma: IFPA/VALE, 2012. (notas de aula)

HANG, P; BRINDLEY, G. The nature of garnierites-I, II, III, Clays Clay Miner. v. 21. p. 27–57. 1973.

HECK, N. **Redução Carbotérmica**. Porto Alegre: UFRGS, 2018.

HECK, N. **Calcinação**. Porto Alegre: UFRGS, 2015

HOLM, N; OZE, C; MOUSIS, O; WAITE, J; GUILBERT-LEPOUTRE, A. Serpentinization and the formation of H₂ and CH₄ on celestial bodies (planets, moons, comets). **Astrobiology**. v. 15. n. 7. p. 587-600. 2015.

HRSAK, D. MALINA, J. HADZIPASIC, B. The decomposition of serpentine by thermal treatment. **Materiali in Tehnologije**. v. 39, n. 6, pp. 225-227. 2005.

HRSAK, D.; SUCIK, G.; LAZIC, L. The thermophysical properties of serpentinite. **METABK**. v. 47, n. 1, pp. 29-31. 2008.

- HUANG, Q.; LV, X. Phases transformation of nickel lateritic ore during dehydration. **Journal of Mining and Metallurgy Section B: Metallurgy**. v. 47. pp. 45-51, 2011.
- ICDD – INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Hystory of ICDD**. Disponível em: <<http://www.icdd.com/index.php/history/>>. Acesso em out. 2018.
- KAWAHARA, M. TOGURI, J. BERGMAN, R. Reducibility of laterite ores, Metall. Mater. Trans. B. v, 19B. p. 181–186. 1988.
- KOHYAMA, N. Quantitative Analysis of Each Polytype of Serpentine Minerals and the Application to Industrial Health and Geological Science. **Clay Science**. v. 46, pp.33-39, 2007.
- _____. Recent asbestos problems in Japan and measurement methods of asbestos in air and in bulk materials. **Earozoru Kenkyu**. v. 23, n. 1, pp. 2008.
- KURUNOV, I; BIZHANOV, A. **Stiff Extrusion Briquetting in Metallurgy**. Suíça: Springer, -2018.
- LEAPFROG. Dynamic updating of a geological model for enhanced in-situ reconciliation. Disponível em https://www.leapfrog3d.com/__data/assets/pdf_file/0012/21603/Vale-Case-Study.pdf. Acessado em jan. 2020.
- LI, J.; LI, X.; HU, Q.; WANG, Z.; ZHOU, Y.; ZHENG, J-; LIU, W.; LI. L. Effect of pre-roasting on leaching of laterite. **Hydrometallurgy**. v. 99, pp. 84-88. 2009.
- LEMPART, M.; DERKOWSKI, A.; LUBERDA-DURNAS, K.; BLACHOWSKI, A. Dehydrogenation and dihydroxylation as drivers of the thermal decompositions of Fe-chlorites. **American Mineralogist**. v. 103, n. 11, pp. 1837-1850. 2018
- LIMA, B. S. **Briquetagem de carvões para a produção de coque metalúrgico**. Ouro Preto, 2016.
- LIMA, J. M. V. **Secador de minérios não ferrosos à micro-ondas: alternativa para redução da umidade de caulim e bentonita exploradas na Paraíba**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica). Instituto federal da Paraíba. João Pessoa, 2018.
- MACAMBIRA, E. **Prospecção geológica e geoquímica no corpo máfico-ultramáfico da Serra da Onça – Pará**. Belém: CPRM, 2001.
- MACAMBIRA, E. **Prospecção geológica e geoquímica nos corpos máfico-ultramáfico da suíte intrusiva Cateté – Pará**. Belém: CPRM, 2001.

MARTIN, C. The thermal decomposition of chrysotile. **Mineralogical Magazine**. v. 41, n. 320, pp.453-459. 1977.

MERKUS, H. Particle size measurements: fundamentals, practice, quality. Springer, 2009.

MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. FARIAS, J (consultor). **Relatório Técnico 24: Perfil da Mineração de Níquel**. Brasília: MME, 2009.

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

MUSTARD, J; POULET, A; GENDRIN, N; MANGOLD, J; BIBRING, Y; LANGEVIN, B; GONDET, G; BELLUCCI, F. Olivine and pyroxene diversity in the crust of Mars. *Science*. v. 307. p. 1594-1597. 2005.

NAGANA, C; PHENE, S. Study of the nickel silicates associated with the ultrabasic rocks of Nuggihalli schist belt, mysore state. **Proceedings of the indian academy of sciences - section B**. v. 67. p. 174-179. 1968.

NICKEL INSTITUTE. **Nickel use in society**. Disponível em: <<https://www.nickelinstitute.org/NickelUseInSociety/AboutNickel.aspx>>. Acesso em 22 out. 2018.

NIETO, A; MONTARULI, V; CARDU, M. The strategic importance of nickel: scenarios and perspectives aimed at global supply. **Transaction of the Society for Mining, Metallurgy, and Exploration**. v. 332. p. 510-518. 2013.

NOSRATI, A; ADDAI-MENSAH, J; ROBINSON, D. Drum agglomeration behavior of nickel laterite ore – effect of process variables. **Hidrometallurgy**. v. 125-126. p. 90-99. aug. 2012.

NUNES, T. C. O. **Comportamento mineralógico das garnieritas na secagem e calcinação, caso: mina Onça-Puma**. Trabalho Acadêmico de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais). Instituto Federal do Pará: Belém, 2015. 48 p.

OLIVEIRA, S. M. B. Estágio atual do conhecimento a cerca do minério laterítico de níquel no Brasil e no mundo. **Revista do Instituto de Geociências**. São Paulo. v. 2, n. 2, p. 49-57, jul./dez. 1990.

OLIVEIRA, S. M. B. **Os depósitos de níquel laterítico do Brasil**. Monografia (Curso de livre docência em Geoquímica). 1990. Instituto de Geociências USP: São Paulo, 1990. 89 p.

ORTH, A; KERSTIENS, B. Calcination and reduction of laterite nickel ores. In: **TMS Annual Meeting & International Laterite Nickel Symposium**. Warrendale, 2004.

OXLEY, A; SMITH, M. E; CARCERES, O. Why heap leach nickel laterites?. **Minerals Engineering**. v. 88. p. 53-60. 15 mar. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.09.018>

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

OVUNG, T; RAY, J; CHOSH, B; KOEBERL, C; TOPA, D, PAUL, M. Clinopyroxene composition of volcanics from the Manipur Ophiolite, Northeastern India: implications to geodynamic setting. **International Journal of Earth Sciences**. v.107. n. 4. p. 1215-1229. 2017.

PALMER, C; JOHNSON, G. The activox® process: Growing significance in the nickel industry. JOM. v. 57. p. 40-47. 2005.

QUAST, K; ADDAI-MENSAH, J; SKINNER, W. Preconcentration strategies in the processing of nickel laterite ores part 5 - effect of mineralogy. **Minerals Engineering**. v. 110. p. 31-39. 15 ago. 2017.

RAO, W.; LI, G.; JIANG, T.; LUO, J.; ZHANG, Y.; FAN, X. Carbothermic reduction of nickeliferous laterite ores for nickel pig iron production in Chiva: a review. JOM. V. 66. P. 1573-1583. 2013

REDL, C; PFENNING, M; KRISTL, R; FRITSCH, S; MÜLLER, H. **Refining ferronickel**. In: 30° International Ferroalloys Congress. Almaty, Kazakhstan. Jun. 9-13, 2013.

RESTIVO, T; CAPOCCHI, J. Redução carbotérmica de óxidos de metais reativos assistida por banho solvente. In: **14ª Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. São Paulo, 2000.

RICHARDSON, J; SYEVENS, L; KUHN, M. **Recovery of Metal Values from Nickel-Bearing Laterite Ores by Reductive Roast/Ammonia Leaching Technology, Process and Fundamental considerations of Selected Hydrometallurgical Systems**. Nova Iorque: Society of Mining Engineers, 1981.

ROSENQVIST, T. **Principles of extractive metallurgy**. 2ª Edição. Bergen: Fagbokforlaget , 2004.

SAARI, P; RIEKKOLA-VANHANENT, M. Talvivaara bioheapleaching process. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. v. 112. n. 12. 2012.

SHIRANE, Y.; MORINAGA, K.; YANAGASE, T. Studies on Solid State Reactions in a NiO-MgO-SiO₂ System. **International Journal of Mineral Processing**. v. 19, pp. 253-261. 1987.

STAUDIGEL, H; SCHREYER, W. The upper thermal stability of clinocllore, Mg₅Al[AlSi₃O₁₀](OH)₈, at 10–35 kb PH₂O. Contributions to Mineralogical and Petrology. v. 61. p. 187-198. 1977.

STEUDEL, A.; KLEEBERG, R.; KOCH, C.; FRIEDRICH, F. Thermal behavior of chlorites of the clinocllore-chamosite solid solution series: Oxidation of structural iron, hydrogen release and dihydroxylation. **Applied Clay Science**. v. 132. 2016.

STOPIC, S; FRIEDRICH, B. Hydrometallurgical processing of nickel lateritic ores. Military technical courier. v. 64. n. 4. 2016.

SUFRIADIN, A.; IDRUS, S.; PRAMUMIJOYO, I.; WARMADA, I.; NUR, I.; IMAI, A.; IMRAN, A.; K. KAHARUDDIN. Thermal and infrared studies of garnierite from the soroako nickeliferous laterite deposit, Sulawesi, Indonesia. **Indonesian Journal of Geology**. v. 7, n. 2, pp.77-82. 2012.

TRESCASES, J. The lateritic nickel-ore deposits. In: PAQUET, H; CLAUER, N. (editores). **Soils and Sediments**. Berlin: Pringer-Verlag Berlin Heidelberg, 1997. cap. 6. p. 125-138.

TRITTSCHACK, R.; GROBÉTY, B.; BRODARD, P. Kinetics of the chrysotile and brucite dehydroxylation reaction: a combined non-isothermal/isothermal thermogravimetric analysis and high-temperature X-ray powder diffraction study. **Physics and Chemistry of Minerals**. v. 41, n. 3, pp. 197-241.

TUREKIAN, K. Nickel (section B-O). In: WEDEPOHL, H (Editor). Handbook of geochemistry. Berlin: Springer, 1978. p. 38.

USGS - UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries 2018**. Washington, DC: Government Publishing Office, 2018. 200 p. <https://doi.org/10.3133/70194932>

VALE. **Programa de Treinamento para Operadores e Pessoal de Manutenção da Mineração Onça Puma**. Tucson: Performance Associates International, 2009. CD-ROM.

VALE. Case study: Dynamic updating of a geological model for enhanced in-situ reconciliation. Disponível em: <https://www.leapfrog3d.com/_data/assets/pdf_file/0012/21603/Vale-Case-Study.pdf>. 2012

VALE. **Relatório anual - formulário 20-F**. Washington, abr. 2018. Disponível em: <http://www.vale.com/PT/investors/information-market/annual-reports/20f/20FDocs/Vale_20F_2017_p.pdf>. Acesso em 22 out. 2018.

VIEIRA COELHO, A. C.; LADRIÈRE, Jean; PONCELET, Georges. Nickel, iron-containing clay minerals from Niquelândia deposit, Brazil. 2. Behaviour under reducing conditions. **Applied Clay Science**, Amsterdam, Holanda, v. 17, p. 183-204, 2000

VIDAL-TORRADO, P.; CALVO, R.; MACIAS, F.; CARVALHO, S.; SILVA, A. Evolução geoquímica e mineralógica em perfis de alteração sobre rochas serpentinizadas no sudoeste de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 31, pp. 1069-1083. 2007.

VILLIÉRAS, F. Development of Microporosity in Clinocllore Upon Heating. **Clay and Clay Minerals**. v. 46, n. 6, pp. 679-688. 1994.

VITI, C. Serpentine minerals discrimination by thermal analysis. **American Mineralogist**. v. 95, pp. 631-638, 2010.

WELLS, M. A; RAMANAIDOU, E. R; VERRALL, M; TESSAROLO, C. Mineralogy and crystal chemistry of “garnierites” in the Goro lateritic nickel deposit, New Caledonia. **European Journal of Mineralogy**. v. 21. n. 2. p. 467-483. 2009. DOI: 10.1127/0935-1221/2009/0021-1910.

ZAREMBA, T.; PESZKO, M. Investigation of the thermal modification of asbestos wastes for potential use in ceramic formulation. **Journal of thermal Analysis and Calorimetry**. v. 92, n. 3, pp. 873-877. 2008.

ZEVGOLIS, E; ZOGRAFIDIS, C; PERRAKI, T; DEVLIN, E. Phase transformations of nickeliferous laterites during preheating and reduction with carbon monoxide. **Journal of Thermal Analyses and Calorimetr.** v. 100. p. 133-139. 2010.

ZHANG, Y.; SUN, Q.; GENG, J. Microstructural characterization of limestone exposed to heat with XRD, SEM and TG-DSC. **Materials Characterization**. v. 134, pp. 285-295. 2017.

ZHOU, S.; WEI, Y.; LI B.; WANG H.; MA B.; WANG C.; LUO X. Mineralogical characterization and design of a treatment process for Yunnan nickel laterite ore, China. **Internacional Journal of Mineral Processing**. v. 159, pp. 51-59, 2017.

ZHU, D.; CUI, Y.; HAPUGODA, S.; VINING, K.; PAN, J. Mineralogy and crystal chemistry of a low grade nickel laterite ore. **Transactions of nonferrous Metals Society of China**. v. 22, pp. 907-916. 2012.