

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

“Caracterização Tecnológica de Minério de Níquel Laterítico”

Autor:

Carolina das Graças Graciano Guimarães

Orientador: Dr. Leandro Rocha Lemos

Coorientador: Dr. Fernando Rosa Guimarães

Outubro de 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Carolina das Graças Graciano Guimarães

“Caracterização Tecnológica de Minério de Níquel Laterítico”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais
como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Área de concentração: Metalurgia Extrativa

Orientador: Dr. Leandro Rocha Lemos
Coorientador: Dr. Fernando Rosa Guimarães

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2019

G963c	<p>Guimarães, Carolina das Graças Graciano. Caracterização tecnológica de minério de níquel laterítico [recurso eletrônico] / Carolina das Graças Graciano Guimarães. – 2019. 1 recurso eletrônico (xv, 73 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientador: Leandro Rocha Lemos. Coorientador: Fernando Rosa Guimarães.</p> <p>Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Anexos: f. 67-69.</p> <p>Bibliografia: f. 70-73. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia extrativa - Teses. 3. Minérios de níquel - Teses. 4. Níquel - Metalurgia - Teses. I. Lemos, Leandro Rocha. II. Guimarães, Fernando Rosa. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 669(043)</p>
-------	--



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA,
MATERIAIS E DE MINAS/MP

UFMG

ATA DA DEFESA DA DISSERTAÇÃO DA ALUNA CAROLINA DAS GRAÇAS GRACIANO GUIMARÃES

Realizou-se, no dia 25 de outubro de 2019, às 09:00 horas, 2138, da Universidade Federal de Minas Gerais, a defesa de dissertação, intitulada *Caracterização Tecnológica de Minério de Níquel Laterítico*, apresentada por CAROLINA DAS GRAÇAS GRACIANO GUIMARÃES, número de registro 2017720938, graduada no curso de ENGENHARIA METALÚRGICA, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em ENGENHARIA METALÚRGICA, MATERIAIS E DE MINAS, à seguinte Comissão Examinadora: Prof(a). Leandro Rocha Lemos - Orientador (UFMG), Prof(a). Fernando Rosa Guimarães (Angloamerican), Prof(a). Henrique Dias Gatti Turrer (Angloamerican).

A Comissão considerou a dissertação:

Aprovada

Reprovada

Finalizados os trabalhos, lavrei a presente ata que, lida e aprovada, vai assinada por mim e pelos membros da Comissão.

Belo Horizonte, 25 de outubro de 2019.

Prof(a). Leandro Rocha Lemos (Doutor)

Prof(a). Fernando Rosa Guimarães (Doutor)

Prof(a). Henrique Dias Gatti Turrer (Doutor)

Dedico este trabalho aos meus pais, que nunca mediram esforços para o meu crescimento humano, intelectual e espiritual.

“Sem sonhos, a vida não tem brilho.
Sem metas, os sonhos não têm alicerces.
Sem prioridades, os sonhos não se tornam reais.”
(Augusto Cury)

AGRADECIMENTOS

A conquista de mais esta etapa e conclusão desse trabalho envolveu o tempo, a atenção, a experiência, a empatia e as orações de várias pessoas. Portanto, a minha eterna gratidão a todos que me permitiram protagonizar esse trabalho.

A Deus pelo dom da vida que, mesmo dentro das minhas limitações, me permitiu a prática dos dons do entendimento e da sabedoria.

Aos meus familiares, em especial aos meus pais, Deusdedit e Maria das Graças, que dedicaram esforços e orações para que eu me capacitasse e concluísse mais esta etapa.

Aos meus professores e orientadores, em especial ao meu orientador, Dr. Leandro Rocha Lemos e ao meu co orientador Dr. Fernando Rosa Guimarães, pela orientação e questionamentos.

Aos colegas metalurgistas e geólogos da Anglo American que no dia a dia evidenciaram e relevância desse estudo para o mercado do níquel e para a literatura.

Externo a minha gratidão a mais algumas pessoas que se fizeram presentes ativamente nessa caminhada: Paulo Henrique Faria, Henrique Turrer, Natália Silveira, Natália Lopes e Inamara Amanda. Agradeço pelas palavras encorajadoras, pelo tempo dedicado e pelo conhecimento compartilhado.

Agradeço imensamente também às instituições que contribuíram na dedicação de recursos humanos e financeiros para que este estudo fosse realizado:

- À Anglo American Níquel Brasil, em especial à equipe de Processos e Produção de CODEMIN, nas pessoas de Edgar Betancourt e Danilo Xavier;
- Ao Centro de Inovação e Tecnologia SENAI/FIEMG, em especial dos departamentos de Processamento Mineral, Metalurgia e Ligas Especiais e Engenharia de Superfície, nas pessoas de Marco Aurélio Teodoro e Elenice Borba;

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE NOTAÇÕES	xiii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Relevância do tema	17
2. OBJETIVOS	19
2.1 Objetivos Gerais	19
2.2 Objetivos Específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Minério de Níquel Laterítico	20
3.1.1 Mineralogia	23
3.2 Rotas de processo	23
3.3 Circuito RKEF	25
3.3.1 Calcinação	28
3.3.2 Redução	29
3.3.3 Requisitos Metalúrgicos de Processo	30
3.3.4 Transformações mineralógicas	32
3.4 O circuito RKEF da Anglo American	33
3.4.1 O minério de Barro Alto	33
3.4.2 O circuito RKEF	35
3.4.3 A pilha de homogeneização	37
3.4.4 Parâmetros de controle	38
4. METODOLOGIA	40
4.1 Amostragem	40
4.2 Análise de Desempenho Operacional	42

4.3	Análise Química	43
4.4	Análise Mineralógica	43
4.5	Análise Térmica	44
4.6	Análise Estatística	45
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	Análise de Desempenho Operacional.....	47
5.2	Análise Química	48
5.3	Análise Mineralógica	50
5.4	Análise Térmica	53
5.5	Análise Estatística	60
6.	CONCLUSÕES	63
7.	CONTRIBUIÇÕES TÉCNICAS DO TRABALHO	65
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	66
	REFERÊNCIAS	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1: Produção mundial de níquel por produto (em mil t de Ni contido) (CARVALHO et al., 2015).....	17
Figura 3. 1: Perfis de intemperismo de acordo com a condição climática de formação do depósito. Adaptado de (DALVI; BACON; OSBORNE, 2004).....	22
Figura 3.2: Processos produtivos para minério de níquel. Adaptado de AME (2017)..	25
Figura 3. 3: Aplicações da liga ferroníquel. Adaptado de Cartman (2010).....	26
Figura 3. 4: Rota de processo típica do circuito RKEF para produção de ferroníquel. Adaptado de Swinbourne (2014).	26
Figura 3. 5: Diagrama ternário SiO ₂ -MgO-FeO. Adaptado de Broadbend; Machingawuta (1993).....	31
Figura 3. 6: Mapa de localização dos municípios de Barro Alto e Niquelândia.	34
Figura 3. 7: Distribuição das camadas intempéricas para o minério do tipo PTO.	35
Figura 3. 8: Fluxograma de processo da unidade de CODEMIN (Anglo American). ...	36
Figura 3. 9: Empilhamento segundo método Chevron.	37
Figura 4. 1: Fluxograma ilustrado de produção de CODEMIN com destaque para o ponto de coleta das amostras.....	41
Figura 4. 2: Esquema ilustrando a coleta de incrementos para composição da amostra.	41
Figura 4. 3: Fluxograma de preparação das amostras.....	41
Figura 5. 1: Comparação das notas de desempenho com os resultados de composição química das amostras das pilhas.	49
Figura 5. 2: Distribuição das fases cristalina e amorfa das amostras	53
Figura 5. 3: Curva TG/DTA para amostra da pilha 1180.	55
Figura 5. 4: Curva TG/DTA para amostra da pilha 1181.	56
Figura 5. 5: Curva TG/DTA para amostra da pilha 1182	56
Figura 5. 6: Curva TG/DTA para amostra da pilha 1183.	57
Figura 5. 7: Curva TG/DTA para amostra da pilha 1190.	57
Figura 5. 8: Curva TG/DTA para amostra da pilha 1191.	58
Figura 5. 9: Curva TG/DTA para amostra da pilha 1196.	58
Figura 5. 10: Curva TG/DTA para amostra da pilha 1200.	59
Figura 5. 11: Curva TG/DTA para amostra da pilha 1201.	59

Figura 5. 12: Curva TG/DTA para amostra da pilha 1210.	60
Figura 5. 13: Modelo de regressão para Pré-Redução.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela III. 1: Composição típica de minério calcinado a partir de minério laterítico, % em massa. (CRUNDWELL et al., 2011b)	27
Tabela III. 2: Classificação dos tipos de minério com base na composição química.	35
Tabela III. 3: Atuais restrições metalúrgicas para a formação das pilhas de homogeneização em CODEMIN.	37
Tabela IV. 1: Ponderação dos parâmetros relevantes que refletem a performance de uma pilha de homogeneização.	42
Tabela IV. 2: Nível de evidência com base nos resultados do valor-p (BERTOLO, 2012).	45
Tabela V. 1: Nota final de desempenho das pilhas de homogeneização amostradas.	47
Tabela V. 2: Resultado da análise química das amostras.	48
Tabela V. 3: Proporção das fases mineralógica e amorfa nas amostras das pilhas de CODEMIN.	50
Tabela V. 4: Fórmula química e descrição das fases minerais identificadas nas amostras. Fonte: (CPRM, 2014; KLEIN; DUTROW, 2012; RRUF, 2001)	51
Tabela V. 5: Perda de massa e massa residual nos ensaios TG.	55

LISTA DE NOTAÇÕES

RKEF – Rotary Kiln Electric Furnace

CODEMIN – Unidade Produtora de Ferro Níquel pertencente à Anglo American

AMIRA – Organização Internacional para gerenciamento de pesquisas e projetos colaborativos na indústria de mineração.

METSIM – Software de simulação termodinâmica

MINITAB – Software para cálculos estatísticos

ROM – Run of Mine

XRF – Fluorescência de Raios-X

DRX – Difração de Raios-X

DTA - Análise Térmica Diferencial

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

TG – Termogravimetria

DTG – Termogravimetria Diferencial

PGM – Platinum Group Metals (Metais do grupo da platina)

NPI – Nickel Pig Iron

CEC – Consumo Específico de Cacavo (Redutor)

CEE – Consumo Específico de Energia

PF – Perda ao fogo

PR – Pré Redução

RESUMO

O objeto de estudo desse trabalho é a caracterização tecnológica do minério de níquel laterítico saprolítico oriundo do depósito de Barro Alto, Goiás. Diante de observações práticas do circuito RKEF (*Rotary Kiln Electric Furnace*) de CODEMIN, pertencente à Anglo American, são identificadas variações na performance do circuito mesmo quando pilhas de minério com composição química equivalente são alimentados. Essas variações foram previamente atribuídas à diferença na composição mineralógica. Neste contexto, com o objetivo de realizar uma avaliação conjunta da composição química e mineralógica juntamente com a performance operacional do circuito RKEF de CODEMIN, uma caracterização tecnológica foi proposta. Para a caracterização, foram tomadas dez amostras representativas de dez diferentes pilhas de minério que alimentaram o circuito RKEF de CODEMIN. Para cada amostra foram realizadas análises químicas por meio de fluorescência de raios x (XRF), análise mineralógica por meio de difração de raios X (DRX) e análises térmicas de termogravimetria (TG/DTG) e diferencial (DTA). Adicionalmente os dados industriais foram examinados para a determinação de um modelo de quantificação de desempenho do circuito e de um modelo de previsibilidade para a pré-redução. Os resultados indicaram que para as amostras analisadas, as fases mineralógicas vermiculita, cromita, goethita e clinocloro podem contribuir negativamente para o desempenho dos principais parâmetros de monitoramento e controle de processo e que as proporções das fases amorfa, clinocloro e goethita podem auxiliar na previsibilidade da pré-redução que ocorre na etapa de calcinação. Constatou-se também que o modelo de quantificação de desempenho se apresentou satisfatório para os dados analisados.

ABSTRACT

The object of this study is the technological characterization of saprolitic lateritic ore from the Barro Alto deposit, Goiás. Practical observations within CODEMIN's RKEF (*Rotary Kiln Electric Furnace*) circuit, owned by Anglo American, demonstrated variations in its performance even when ore piles with equivalent chemical composition are fed into it. These variations were previously attributed to the difference in mineralogical composition. In this context, in order to perform an evaluation combining the chemical and mineralogical composition with the operational performance of the CODEMIN's RKEF circuit, a technological characterization was proposed. The characterization was performed for ten representative samples which were taken from ten different ore stockpiles that fed the CODEMIN's RKEF circuit. For each sample chemical analysis were performed using x-ray fluorescence (XRF); mineralogical analysis using x-ray diffraction (XRD); and thermal analysis using thermogravimetry (TG / DTG) and differential thermal analysis (DTA). Also, the industrial data was analyzed in order to determine a quantification performance model and a predictability model for pre reduction. The results indicated that for the analyzed samples, the vermiculite, chromite, goethite and clinocllore can contribute negatively to the performance of the main monitoring and process control parameters as well as the proportion of amorphous together with clinocllore and goethite phases may help to predict the pre-reduction during calcining. It was also found that the model to quantify the performance was considered satisfactory for the analyzed data.

1. INTRODUÇÃO

O níquel é o vigésimo quarto elemento mais abundante na crosta terrestre e é comumente aplicado em ligas metálicas para aumento de resistência à corrosão e ao calor, assim como resistência mecânica e dureza (BUNJAKU; KEKKONEN; TASKINEN, 2012). Exemplos de ligas que utilizam níquel em sua composição são os aços inoxidáveis austeníticos e ligas especiais como nitinol e SMA (*Shape Memory Alloys* – Ligas de Memória de forma) (PINTO et al., 2012; SOLAR; MOSTAGHEL, 2015).

A maior parte do níquel é comercialmente produzida como níquel metálico, porém, aproximadamente 40% da produção mundial deste metal está contido na liga ferroníquel. Adicionalmente, a maior parte do ferroníquel produzido mundialmente, aproximadamente 773.000 toneladas/ano, é utilizada na produção do aço inoxidável cuja demanda está vinculada ao desenvolvimento da construção civil, no setor de transporte, na indústria de linha branca e de bens de capital (caldeiraria, máquinas e equipamentos), nos setores de exploração de petróleo, química, petroquímica, papel e celulose, alimentício, farmacêutico, dentre outros (AME, 2017; CARVALHO et al., 2015). A Figura 1. 1 mostra a distribuição da produção mundial de níquel por tipo de produto.

A principal rota de processo para a produção do ferroníquel é o circuito RKEF (*Rotary Kiln – Electric Furnace*), que em 2016, foi responsável por 40% do níquel produzido mundialmente (AME, 2017). O circuito RKEF envolve duas etapas cruciais de transformação físico-química do minério para obtenção da liga metálica, a Calcinação que ocorre nos Fornos Calcinadores (*Rotary Kilns*) e a Redução nos Fornos Elétricos (*Electrical Furnaces*). As reações de calcinação são responsáveis por decompor termicamente o minério com o principal propósito de eliminar a água de cristalização. Ainda nos fornos calcinadores, agente redutor (carvão mineral ou biomassa) é alimentado juntamente com o minério de modo a possibilitar as reações de redução do níquel e do ferro, sem que haja mudança de fase. Nos Fornos Elétricos, o aporte térmico originário da resistência da carga à passagem de corrente elétrica juntamente com a presença de agente redutor remanescente na carga, proporcionam as condições necessárias para que as reações de redução sejam completadas seguidas da fusão do minério.

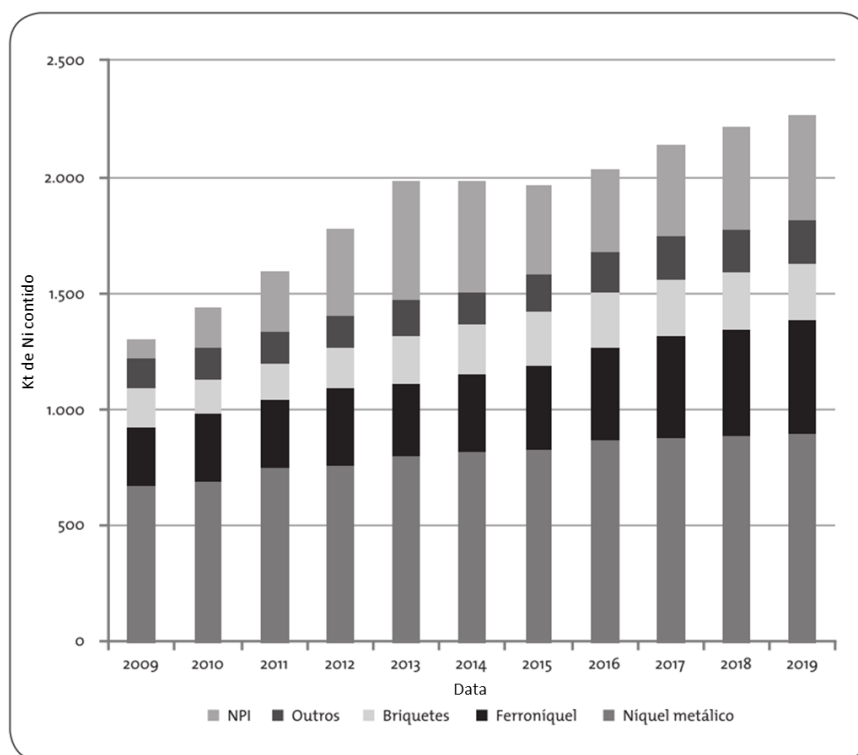


Figura 1. 1: Produção mundial de níquel por produto (em mil t de Ni contido)
(CARVALHO et al., 2015)

Na rota pirometalúrgica para produção de ferroníquel, conhecimentos relacionados às reações de calcinação e redução são difundidos e claramente assimilados em cálculos termodinâmicos em softwares de simulação como, por exemplo, o METSIM. Porém, a apresentação dos diferentes elementos químicos nos diversos compostos minerais ainda é pouco conhecida no contexto da pirometalurgia do ferroníquel. Observações práticas indicam variações na efetividade das reações de calcinação e redução para minérios com composição química equivalente, mas com formações geológicas distintas.

A partir de uma correlação entre os compostos minerais e litologias presentes no minério, com os processos de calcinação e redução, será possível adaptar os principais parâmetros de controle de processo, de modo a se obter o maior rendimento do processo, que pode ser traduzido em produtividade (taxa de minério fundido).

1.1 Relevância do tema

A rota pirometalúrgica para processamento de lateritas demanda um alto consumo de

energia. Portanto, toda ação que possa interferir na eficiência energética do circuito representa um potencial significativo para a sustentabilidade do processo. É sabido que a reutilização do minério, etapa que necessita de um grande aporte de energia térmica, está relacionada com a sua mineralogia, com fases formadas durante o aquecimento e a atividade do NiO (BUNJAKU *et al.*, 2012; KAWAHARA *et al.*, 1988) Assim, a caracterização tecnológica do minério de Barro Alto contribuirá para uma operação mais sustentável com ajuste dos parâmetros operacionais cada vez mais refinado e de acordo com a eficiência pirometalúrgica das fases minerais que são alimentadas no circuito.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

O objetivo principal deste trabalho é correlacionar a caracterização tecnológica (mineralógica e térmica) do minério laterítico de níquel do depósito de Barro Alto com dados operacionais resultantes do processamento desse minério no circuito RKEF de produção de liga ferroníquel pertencente à Anglo American (CODEMIN).

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar caracterização mineralógica do minério proveniente do depósito de Barro Alto, utilizando-se da tecnologia de Difração de Raios-X, afim de se identificar as principais fases minerais;
- Promover caracterização térmica do minério de Barro Alto, utilizando ensaios térmicos de Termogravimetria (TG), Termogravimetria diferencial (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA);
- Analisar estatisticamente, por meio do software MINITAB, os dados operacionais históricos de um circuito RKEF no qual o minério em estudo foi processado para definição e quantificação do desempenho da massa do minério alimentado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Minério de Níquel Laterítico

Existem três tipos conhecidos de depósitos de minério de níquel no planeta: sulfetados, lateríticos e nódulos magnesianos marinhos. Apesar das jazidas marinhas se apresentarem em grande quantidade, não são economicamente exploráveis atualmente. Assim, apenas dois tipos de depósitos são considerados economicamente importantes para a exploração do níquel, os depósitos de minério sulfetado e oxidado, também chamado de laterita (LI, 1999).

Os minérios sulfetados são derivados de processos vulcânicos e hidrotermais e podem estar associados a cobre, cobalto e outros metais preciosos como ouro, platina e paládio (os chamados PGMs – *Platinum-Group Metals*) em minas a céu aberto e subterrâneas (MUDD, 2009). Nesse tipo de minério, o níquel é facilmente concentrado por métodos tradicionais de processamento mineral, seguindo uma rota de cominuição, flotação e/ou separação magnética e separação sólido líquido (RAO, 2000). Entretanto, os recursos minerais de níquel sulfetado representam apenas 30% das reservas mundiais (DALVI; BACON; OSBORNE, 2004). Nesse contexto, o minério laterítico tem se tornado cada vez mais relevante para a produção de níquel, apesar do baixo teor e da dificuldade de concentração pelas técnicas usuais de processamento mineral (BUNJAKU et al., 2012). Em 2016, a produção de níquel a partir de minério laterítico representou aproximadamente 60% da produção mundial (AME, 2017).

As lateritas são originadas a partir do processo de intemperismo das rochas ígneas máficas e ultramáficas com altos teores de ferro e magnésio. Devido à similaridade do raio atômicos dos íons Mg^{2+} (0,78Å), Ni^{2+} (0,78Å) e Fe^{2+} (0,83 Å), o níquel tende a substituir o magnésio na estrutura mineral, provocando a sua concentração nos minerais primários, como por exemplo a olivina $(Fe,Mg)_2SiO_4$, o piroxênio $(Fe,Mg)_2Si_2O_6$ e o anfibólio $(Fe,Mg)_7Si_8O_{22}(OH)_2$ (LI, 1999; SOLAR; MOSTAGHEL, 2015).

O processo de intemperismo é desenvolvido pela lixiviação de ferro, níquel e sílica por

água contendo dióxido de carbono e ácidos orgânicos. No topo do depósito, o ferro é oxidado pelo ar e é precipitado na forma de óxidos de ferro hidratados, como a goethita. Em seguida, níquel e cobalto precipitam substituindo o ferro na estrutura da goethita. Esta camada do depósito é chamada de zona limonítica. Próximo à rocha fresca, magnésio e sílica precipitam na forma de silicatos de magnésio do grupo das serpentinas, e o níquel na forma de nepuita e outros minerais (CRUNDWELL et al., 2011a). De forma geral, é possível afirmar que o processo de formação de depósitos lateríticos envolve as etapas de dissolução/lixiviação de determinados minerais, o deslocamento de elementos na solução e re-precipitação destes em outra profundidade do depósito (LI, 1999).

Seguindo o processo de intemperismo descrito no parágrafo anterior, os depósitos lateríticos de níquel podem ser divididos em cinco zonas de acordo com a composição mineral (DALVI; BACON; OSBORNE, 2004; LI, 1999; SOLAR; MOSTAGHEL, 2015):

- 1) **Zona Laterítica:** localizada na parte superior do depósito. Passou por processo intenso de intemperismo e grande parte do níquel foi lixiviado. Composta principalmente por goethita, essa zona é normalmente descartada durante o processo de lavra.
- 2) **Zona Limonítica ou Ferruginosa:** composta basicamente por goethita, hematita e menos comumente, magnetita. Esta zona, também sofreu intenso processo de intemperismo, mas a composição química e mineralógica é uniforme, com teores de níquel variando de 0,8% a 1,5%.
- 3) **Zona Intermediária ou de Transição:** apresenta características dos minérios das zonas limoníticas e saprolíticas. A existência desta zona de transição é devida à dificuldade de identificar claramente as zonas limoníticas e saprolíticas durante a lavra.
- 4) **Zona Saprolítica:** localizada na parte inferior do depósito acima da rocha fresca. Representa uma etapa intermediária de intemperismo, com teores de níquel entre

1,8% a 3,0% e composição mineralógica e química consideravelmente heterogêneas. Nessa zona o níquel está associado aos minerais silicato hidratados de magnésio, onde o magnésio é substituído por ferro e níquel, formando a garnierita $((Ni,Mg)_6Si_4O_{10}(OH)_8)$.

- 5) **Rocha fresca:** é a rocha mãe, anterior ao processo de laterização e sem intemperismo associado. Os principais minerais presentes são a serpentina e olivina.

É importante ressaltar que a profundidade de cada zona varia significativamente de acordo com processo de intemperismo sofrido por cada depósito (LI, 1999; SOLAR; MOSTAGHEL, 2015; SWINBOURNE, 2014).

A Figura 3. 1 ilustra as camadas de três perfis intempéricos de formação de depósitos lateríticos de acordo com a condição climática.

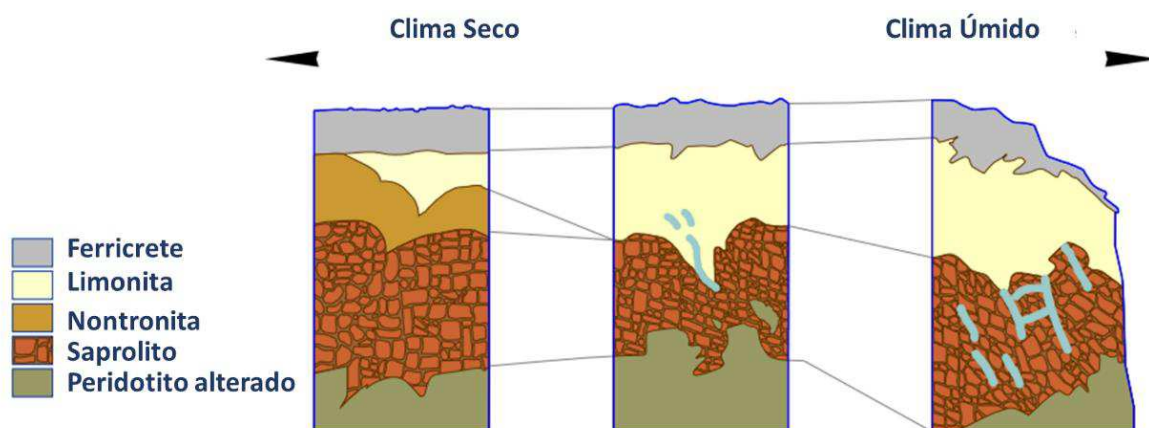


Figura 3. 1: Perfis de intemperismo de acordo com a condição climática de formação do depósito. Adaptado de Dalvi et al. (2004).

Em termos de potencial econômico para produção de níquel a partir de depósitos lateríticos, apenas as zonas limoníticas e saprolíticas se apresentam interessantes dados os teores contidos nessas camadas. Assim, comercialmente os minérios decorrentes de depósitos lateríticos são classificados em limoníticos (ou ferruginosos) e saprolíticos.

3.1.1 Mineralogia

Dado o alto grau de intemperismo associado ao processo de laterização, a determinação de uma mineralogia típica de um depósito laterítico torna-se bastante complexa. Dois fatores se apresentam de extrema relevância na complexidade da determinação mineralógica de um depósito laterítico. O primeiro está associado à amorfização causada pelo intemperismo, já que a determinação da composição mineralógica está associada à cristalinidade dos minerais; e o segundo fator está associado à heterogeneidade do depósito, conforme ilustrado pela Figura 3. 1. Segundo Oliveira (1990), estudos realizados por Besset e Coudray (1978) indicaram que o teor de óxido de níquel, por exemplo pode variar de 0% a 16% em produtos amorfos.

De maneira geral, a mineralogia do depósito laterítico está associada às alterações da olivina e piroxênios em serpentinas e esmectitas e garnieritas. Outros minerais como clorita, vermiculita, goethita e hematita também são encontrados com frequência nos perfis de alteração de depósitos lateríticos de níquel (OLIVEIRA, 1990).

3.2 Rotas de processo

Convencionalmente, os minérios limoníticos, onde o níquel está levemente ligado à goethita, são processados via rota hidrometalúrgica. Já os minérios saprolíticos, onde o níquel está incorporado na rede da estrutura cristalina do silicato de magnésio, o processamento pirometalúrgico torna-se mais apropriado (DALVI; BACON; OSBORNE, 2004). As diferentes características mineralógicas e químicas das lateritas exigem técnicas de processamento diferentes, entretanto, a definição da rota mais adequada para cada tipo de minério (limonítico ou saprolítico) é característica de cada depósito e está relacionada tanto à viabilidade econômica de processamento quanto à variabilidade mineralógica (GOLECRUZ; MENA, 1988; SOLAR; MOSTAGHEL, 2015).

Existem quatro rotas de processo consolidadas para a produção de níquel, seja na forma metálica ou na forma de liga (ferroníquel). Para os minérios limoníticos, as rotas

usualmente adotadas são:

- a) **HPAL** (*High Pressure Acid Leaching*): Neste processo o minério é lixiviado em meio ácido (ácido sulfúrico) em autoclaves revestidas de titânio com pressões de até 45 atmosferas e temperatura de 270°C. A solução passa por separação sólido-líquido em decantação em contracorrente (CCD – *Count Current Decantation*). Em seguida, o níquel é precipitado na forma de produto intermediário (óxido, hidróxido ou sulfeto) por meio de extração por solvente. Níquel e potencialmente cobalto são extraídos na forma metálica na etapa de refino (DALVI et al., 2004; MUDD, 2009). O HPAL permite recuperações da ordem de 90% tanto para níquel quanto cobalto (LI, 1999).

- b) **Processo Caron**: No processo Caron, quatro etapas principais são responsáveis pela produção de níquel metálico: a secagem e moagem, onde é removida a umidade do minério; a redução, etapa crítica do processo onde os parâmetros devem ser minimamente controlados para propiciar a maior recuperação de níquel e cobalto; a lixiviação amoniacal para dissolução do ferro, níquel e cobalto; e recuperação metálica, onde níquel e cobalto são recuperados separadamente. O processo Caron pode recuperar entre 75 a 80% de níquel e 40 a 50% de cobalto (LI, 1999). Essa rota tem sido cada vez menos aplicada devido ao alto custo operacional e considerável consumo de energia vinculado principalmente às etapas de secagem e redução (AME, 2017).

Para os minérios saprolíticos, os circuitos adotados são:

- c) **Circuito RKEF** (*Rotary Kiln – Electric Furnace*): o circuito RKEF é utilizado para a produção de liga ferroníquel. Neste processo, o minério passa pelas etapas de secagem e calcinação para remoção de umidade e água de cristalização. Em seguida, o minério calcinado é alimentado em forno elétrico para redução dos óxidos metálicos e fusão a aproximadamente 1600°C para obtenção da liga metálica bruta com teor de níquel em torno de 25%. A etapa final envolve o refino para remoção de impurezas e ajuste de composição química (LI, 1999).

- d) Alto-Forno para produção **NPI** (*Nickel Pig Iron*): O NPI (ferro gusa de níquel) é produzido por meio da fusão redutora de minério de níquel bruto em alto-forno, após apenas de uma etapa de secagem para remoção de umidade (CARVALHO et al., 2015). Nos altos-fornos são alimentados, além do minério de níquel, carvão ou coque como fonte de carbono para redução e geração de energia/calor para garantia de temperatura adequada para que as reações de redução ocorram (AME, 2017).

A Figura 3.2 descreve sucintamente essas rotas de processo principais para produção de níquel.

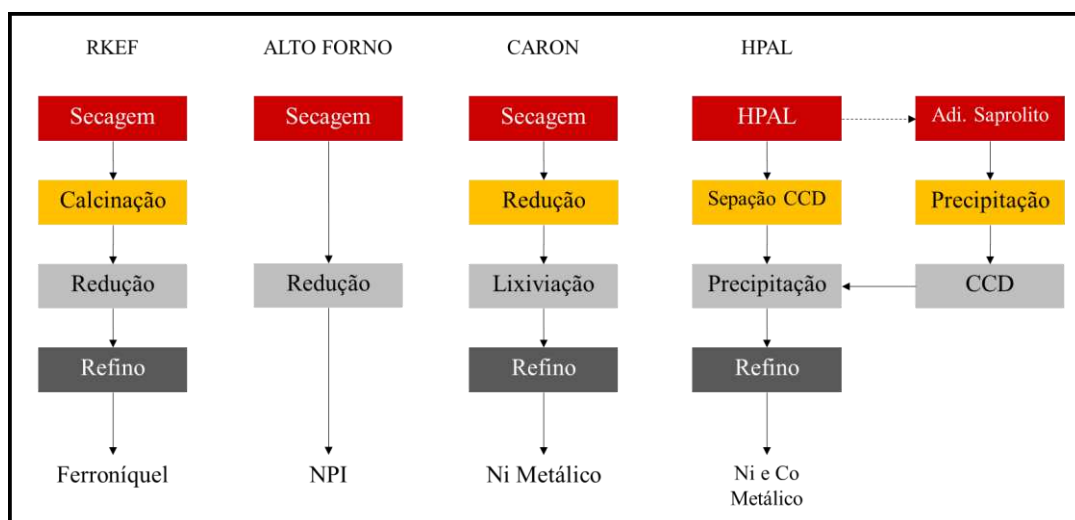


Figura 3.2: Processos produtivos para minério de níquel. Adaptado de AME (2017).

3.3 Circuito RKEF

O objeto de estudo desse trabalho leva em consideração o circuito RKEF de uma unidade produtiva de ferroníquel. Neste contexto, maiores detalhes desta rota de processo serão apresentados a seguir.

O circuito RKEF foi desenvolvido na década de 1950 e desde então é considerada uma técnica consolidada para o processamento de minérios lateríticos saprolíticos (SVANA; YSTEB, 1983).

A liga de ferroníquel é o principal produto do processamento de minério laterítico no circuito RKEF. Em 2016, esta rota foi responsável pela produção de 40% do níquel produzido mundialmente (AME, 2017).

A principal aplicação da liga ferroníquel é a produção de aço inoxidável conforme apresentado na Figura 3. 3.

Demanda de FeNi por aplicação

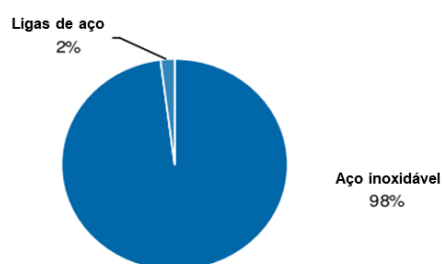


Figura 3. 3: Aplicações da liga ferroníquel. Adaptado de Cartman (2010).

A rota de processo do circuito RKEF é ilustrada na Figura 3. 4 e descrita sucintamente a seguir.

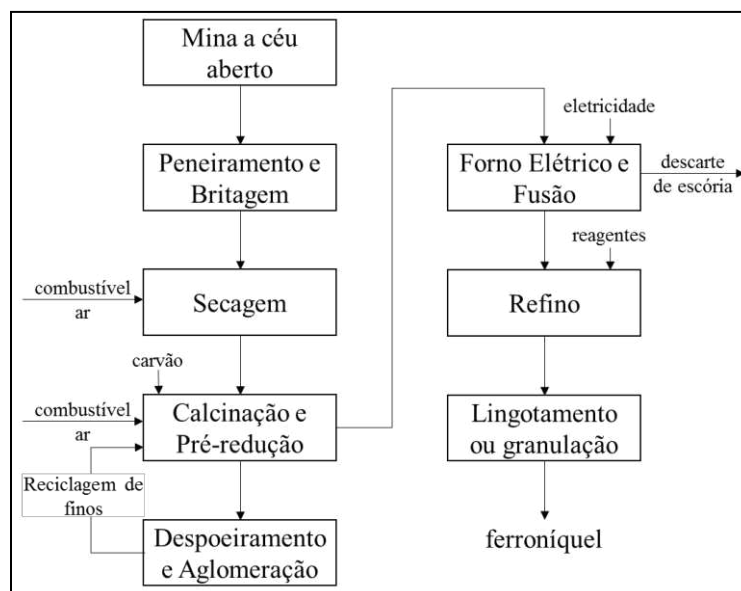


Figura 3. 4: Rota de processo típica do circuito RKEF para produção de ferroníquel. Adaptado de Swinbourne (2014).

1) **Secagem:** responsável por remover a umidade, a água que se encontra

externamente aderida ao minério. A secagem a uma temperatura de aproximadamente 110°C é usualmente realizada em fornos rotativos com umidade final em torno de 22% (ou menor).

- 2) **Calcinação:** etapa onde é removida a água de cristalização presente nos minerais. É utilizado forno rotativo onde também são processadas reações de pré-redução das fases oxidadas de níquel (NiO) e ferro (Fe₂O₃), tendo como agente redutor carvão mineral ou biomassa (madeira), que são alimentados juntamente com o minério. O produto da calcinação é o minério calcinado com composição típica apresentada na Tabela III. 1 que pode atingir 900°C, e gases com particulados.

Tabela III. 1: Composição típica de minério calcinado a partir de minério laterítico, % em massa. (CRUNDWELL et al., 2011b)

Carvão Residual %	% Ni	% Co	% Fe	% SiO ₂	% MgO	% Al ₂ O ₃
2	1,5-3,0	0,4-0,08	15,0	40,0	25,0	1,0

- 3) **Redução:** ocorre a remoção total do oxigênio ligado aos metais de interesse, níquel e ferro. Esta etapa ocorre no forno elétrico, onde o minério calcinado, além de reduzido por fonte de carbono, é fundido a temperaturas de aproximadamente 1600°C. Nesta etapa são obtidos três produtos principais, a liga de ferroníquel fundida, a escória líquida, onde se encontram compostos como o MgO, SiO₂ e Al₂O₃, e gases.
- 4) **Refino:** etapa de remoção de impurezas do metal líquido em forno panela, como enxofre e fósforo.

Existem dois princípios ligados à produção de ferroníquel pelo circuito RKEF. O primeiro está relacionado à redução dos óxidos de ferro e níquel a elementos metálicos e à não redução de outros óxidos, como Al₂O₃ e MgO. Isso acontece devido às diferenças entre as forças de ligação dos compostos, sendo que para os óxidos de níquel e ferro esta força é menor quando comparada aos óxidos de alumínio e magnésio. Os compostos SiO₂ e Cr₂O₃ apresentam comportamento intermediário, fazendo com que estejam eventualmente presentes na liga de ferroníquel (CRUNDWELL et al., 2011c).

O segundo princípio considera que o produto da fusão de minério laterítico de níquel é obrigatoriamente a liga de ferroníquel, já que a proporção de ferro no minério é superior à de níquel e que a ligação entre o oxigênio e o ferro é ligeiramente superior à existente entre oxigênio e níquel (CRUNDWELL et al., 2011c).

Dentre as principais vantagens do circuito RKEF estão a alta recuperação metalúrgica, em torno de 93% com rentabilidade sobre 100% do níquel contido. Entretanto, este circuito apresenta limitações como viabilidade de processamento para minério saprolítico de alto teor (Ni>1,8% e Fe<20%), e custos moderados de processamento (US\$5,33/lb) decorrentes principalmente da necessidade de disponibilidade de energia elétrica (AME, 2017).

3.3.1 Calcinação

A Calcinação tem como principal objetivo a remoção da água de cristalização do minério para evitar a ocorrência de explosões na etapa de fusão no forno elétrico. Nesta etapa ocorre também a remoção parcial do oxigênio dos óxidos metálicos (pré-redução) (CRUNDWELL et al., 2011b).

Para o níquel, a redução é de aproximadamente 25%, e para o ferro, espera-se que a maior parte, até 95%, do Fe³⁺ seja reduzido a Fe²⁺ e 5% em Fe metálico (CRUNDWELL et al., 2011b).

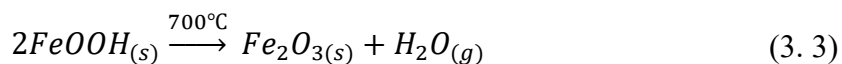
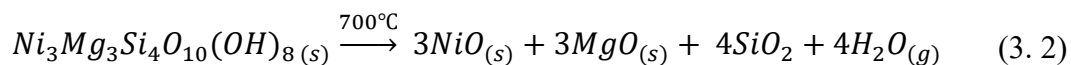
As principais reações que ocorrem durante a calcinação são mostradas nas equações (3. 1) a (3. 6).

- a) Evaporação da água de ligação presente no minério:



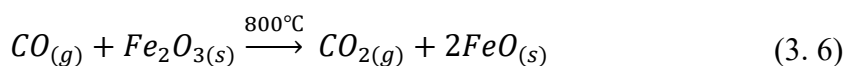
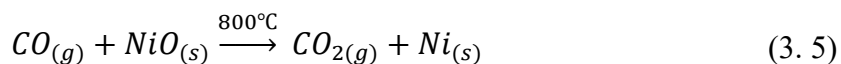
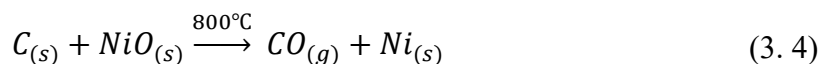
- b) Dissociação térmica do minério. Neste caso, para o minério laterítico pode-se considerar a garnierita (equação (3. 2)) e a goethita (equação (3. 3)) como os

principais minerais hidratados presentes:



A água de ligação é removida dos minerais hidratados a uma temperatura de aproximadamente 700°C, produzindo níquel e óxido de ferro altamente reativos. Em temperaturas superiores a 900°C, o níquel e os óxidos ferro podem fundir-se juntamente com a sílica, formando silicatos de não reativos comprometendo a redutibilidade do minério (CRUNDWELL et al., 2011b).

- c) Redução dos óxidos pelo agente redutor (usualmente carvão mineral), e gases redutores:

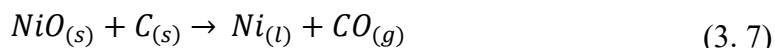


3.3.2 Redução

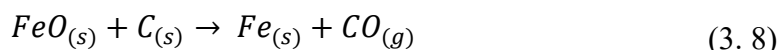
Na redução, o minério calcinado e pré-reduzido é alimentado continuamente em forno elétrico a uma temperatura de até 900°C. A resistência das fases presentes no forno elétrico (minério calcinado, metal e escória líquidos) à passagem da corrente elétrica fornece energia térmica suficiente para fusão do minério calcinado, a aproximadamente 1600°C. A separação das fases líquidas no interior dos fornos elétricos é realizada por diferença de densidade entre metal (7t/m³) e escória (3t/m³). A proporção em massa das duas fases (metal e escória) pode chegar a 1:9 devido ao alto conteúdo de ganga presente no minério de níquel.

As principais reações que ocorrem durante a etapa de redução em forno elétrico são mostradas nas equações (3. 7) a (3. 10):

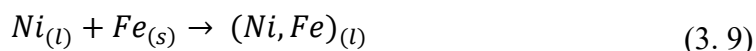
- a) Redução do óxido de níquel presente no calcinado em níquel metálico:



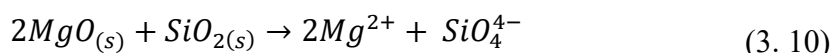
- b) Redução do óxido de ferro presente no calcinado em ferro metálico:



- c) Fusão e ligação do níquel e do ferro:



- d) Fusão dos óxidos não reduzidos, principalmente SiO₂, MgO e FeO:



Metade da perda de níquel na escória ocorre por dissolução do níquel na escória, e a outra metade por gotículas de ferro níquel infiltrado na escória (CRUNDWELL et al., 2011d).

3.3.3 Requisitos Metalúrgicos de Processo

A escória produzida no circuito RKEF pode representar até 90% do minério processado. Nesse contexto, os requisitos de processo relacionados ao minério alimentado são regidos pela composição físico-química da escória. Uma composição típica de escória produzida no circuito RKEF é composta por 40-55% de SiO₂, 20-35% de MgO, 5-20%FeO e 1-2% de Al₂O₃ (CRUNDWELL et al., 2011d).

Para que a escória atinja uma condição físico-química favorável para diferenciação do metal, é importante que seja garantida a homogeneidade dessa fase pelo atingimento da temperatura *liquidus*, que é a temperatura acima da qual todo o material se encontra homogêneo no estado líquido. O diagrama ternário SiO₂-MgO-Fe_xO_y, exemplificado na Figura 3. 5, representa a variação química das escórias formadas a partir de minérios saprolíticos e as isotermas para identificação da temperatura *liquidus* para cada

composição. (BROADBENT; MACHINGAWUTA, 1993).

Grandes quantidades dos compostos MgO e SiO₂ afetam negativamente o grau de pré-redução do minério e contribuem para o aumento da temperatura *liquidus* na etapa de fusão redutora (BUNJAKU et al., 2012). Assim, a relação SiO₂/MgO representa uma restrição para aplicação do minério laterítico em circuito RKEF.

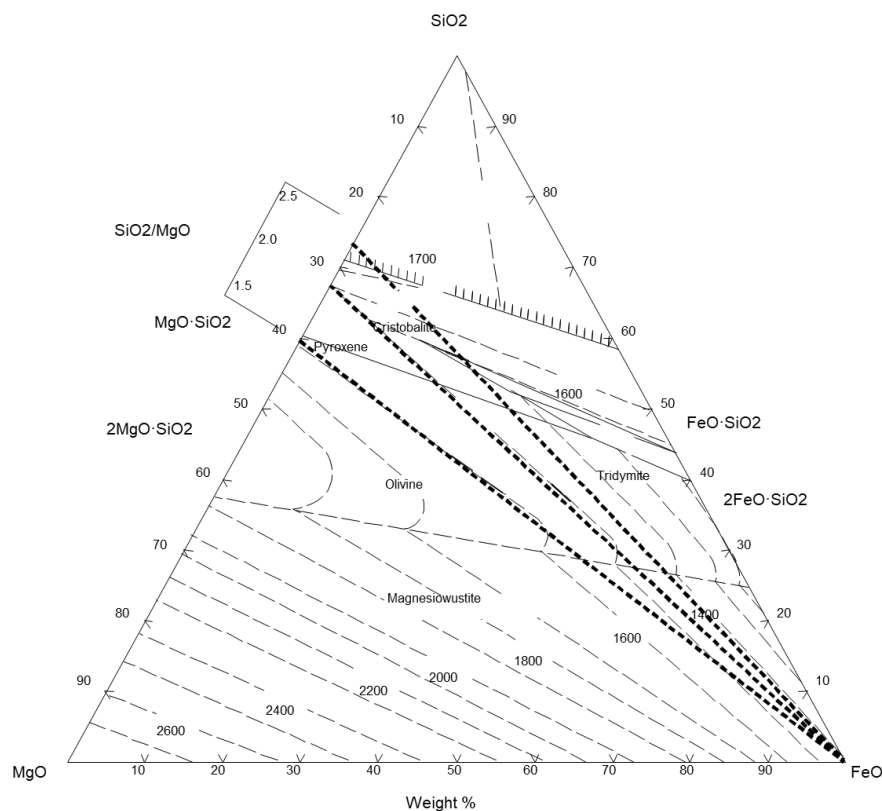


Figura 3. 5: Diagrama ternário SiO₂-MgO-FeO. Adaptado de Broadbent; Machingawuta (1993).

Os compostos Al₂O₃ e Cr₂O₃ também apresentam efeito na temperatura *liquidus* da escória (BROADBENT; MACHINGAWUTA, 1993; SOLAR; MOSTAGHEL, 2015) e também são considerados restrições de processo para a operação do circuito RKEF.

Outra restrição importante é referente ao teor de MgO que, em quantidades excessivas, pode acarretar no ataque químico do revestimento refratário dos fornos elétricos e comprometer a integridade do equipamento (TROMMER, R.M. et al., 2008).

É importante ressaltar que o teor de níquel representa uma restrição econômica para exploração e processamento do minério. Do ponto de vista de processo, a fração de níquel tem baixo impacto no rendimento das reações de calcinação e redução.

3.3.4 Transformações mineralógicas

Em processo de hidratação, tem-se a transformação de alguns minerais em outros que possuem água em sua composição/estrutura. Entre eles a olivina altera-se para serpentina (serpentinização) e talco, o piroxênio altera-se para anfíbólio (uralitização) e clorita (cloritização), e os óxidos de ferro para hidróxidos de ferro (goethização/limonitização). Da mesma forma, processos que geram a desidratação dos minerais, acarretam em mudanças opostas.

Dessa maneira, assim como evidenciado pelos estudos de BUNJAKU et al., 2011; BUNJAKU *et al.*, 2012, durante a remoção da água de cristalização na etapa de Calcinação para minérios saprolíticos é possível observar a formação de olivinas e piroxênios.

O comportamento de alguns minerais durante aporte de temperatura é bem conhecido e foram descritos por Smykatz-Kloss (1974) ao realizar ensaios térmicos de termogravimetria (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA)

- **Cloritas:** os minerais do grupo das cloritas variam em composição química, o que é refletido diretamente na curva DTA. Para o clinocloro, as reações endotérmicas de desidroxilação e decomposição estrutural ocorrem na temperatura de 580°C e 847°C respectivamente e o pico da reação exotérmica, que indica a formação de olivina ou espinélio, ocorre entre 845°C e 872°C. A substituição dos íons de Mn^{2+} e Ni^{2+} pelo Mg e o Fe não altera o comportamento térmico das cloritas uma vez que o raio atômico destes são semelhantes.
- **Serpentinas:** o comportamento térmico das serpentinas é semelhante ao das

cloritas, sendo que as temperaturas das reações endo e exotérmicas são ligeiramente mais baixas. Para as serpentinas livre de Fe a decomposição ocorre entre 760°C e 800°C e o pico exotérmico ocorre entre 800°C e 835°C.

- **Goethita:** tanto a composição química quanto o grau de cristalinidade dos hidróxidos de ferro refletem nas curvas DTA, entretanto para minérios lateríticos, as reações endotérmicas para o hidróxido de ferro ocorrem na temperatura de 340°C com o pico exotérmico em 423°C aproximadamente.

É importante ressaltar que as referências para as faixas de temperaturas de ocorrências das reações endotérmica e exotérmicas podem variar quando ocorrem misturas de minerais e portanto, é importante analisar a particularidade de cada amostras analisada (SANTOS, 1992).

3.4 O circuito RKEF da Anglo American

A Anglo American possui duas unidades industriais produtoras de ferroníquel: CODEMIN e Barro Alto. Ambas estão localizadas no estado de Goiás e utilizam o circuito RKEF. A unidade de Barro Alto, porém, representa aproximadamente quatro vezes a capacidade de CODEMIN.

A produção de níquel da Anglo American no Brasil é de cerca de 43 mil toneladas de níquel contido em ferroníquel por ano em suas duas unidades industriais, o que correspondeu a 63% da produção brasileira do metal em 2017 (ANM, 2018).

3.4.1 O minério de Barro Alto

O minério processado nas unidades produtoras da Anglo American é proveniente do depósito de Barro Alto, localizado no município de mesmo nome, no estado de Goiás. A Figura 3. 6 apresenta o mapa de localização dos municípios de Barro Alto e Niquelândia no estado de Goiás.



Figura 3. 6: Mapa de localização dos municípios de Barro Alto e Niquelândia.

O corpo mineral de Barro Alto foi mapeado na década de 1950, pelo então Departamento Nacional de Produção Mineral (atualmente, Agência Nacional de Mineração) e começou a ser investigado pela fundação BAMINCO Mineração e Siderurgia S.A no início da década de 1970 e posteriormente pela INCO. A Anglo American adquiriu os direitos minerais em 1988 e continuou com os estudos exploratórios. O depósito se estende por 35km e é dividido em sete áreas. Em 2004, a Anglo American iniciou as atividades de extração para processamento do minério na unidade industrial de CODEMIN, localizada em Niquelândia (Goiás) e, em 2011, passou a operar também a unidade industrial de Barro Alto, ambas utilizando o circuito RKEF para produção da liga ferroníquel.

A geologia do corpo mineral de Barro Alto é conhecida por sua alta complexidade e variabilidade. É tipicamente classificado em minério laterítico saprolítico. Entretanto, o corpo mineral recebe dois tipos de classificação, uma de acordo com suas características geomorfológicas e outra com bases na composição químicas, conforme descrito a seguir. Ambas as classificações utilizadas de maneira complementar para auxiliar nas etapas de planejamento e operação de lavra.

a) Classificação geomorfológica: baseada na disposição física e espessura das camadas intempéricas mencionadas no item 3.1.

- i. ETO: *East Type Ore*
- ii. WTO: *West Type Ore*
- iii. PTO: *Plain Type Ore*

A Figura 3. 7 ilustra a distribuição das camadas laterítica, limonítica e saprolítica para o minério classificado como PTO.

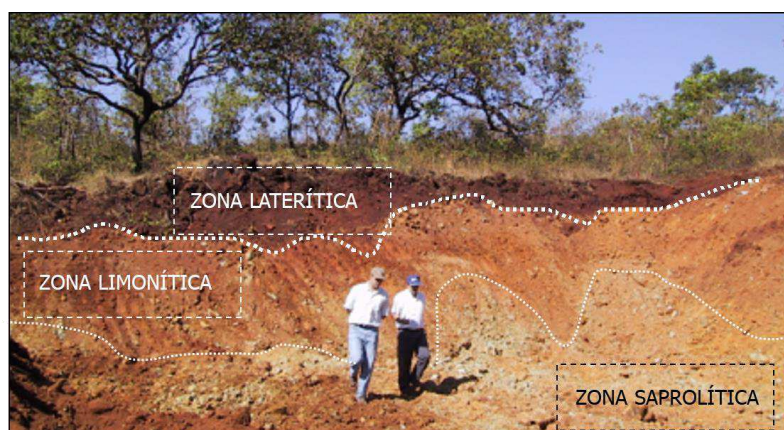


Figura 3. 7: Distribuição das camadas intempéricas para o minério do tipo PTO.

b) Classificação química: baseada nos teores de níquel, ferro e na relação ($\%SiO_2/(\%MgO+\%CaO)$) conforme descrito na Tabela III. 2.

Tabela III. 2: Classificação dos tipos de minério com base na composição química.

Tipos de minério	% Ni	% Fe	$SiO_2/$ ($MgO+CaO$)
Ferruginoso	$\geq 0,9$	$\geq 30,0$	-
Ácido Alto	$> 1,8$	$< 30,0$	$> 2,5$
Ácido Intermediário	$> 1,5$ e $\leq 1,8$		
Ácido Marginal	$\geq 0,9$ e $\leq 1,5$		
Básico Alto	$> 1,8$	$< 30,0$	$\leq 2,5$
Básico intermediário	$> 1,5$ e $\leq 1,8$		
Básico Marginal	$\geq 0,9$ e $\leq 1,5$		

3.4.2 O circuito RKEF

O circuito de CODEMIN é descrito na Figura 3. 8. A primeira etapa constitui um circuito de britagem que é composto de duas etapas: britagem primária e secundária. Na sequência é formada a pilha de homogeneização onde os tipos de minério mostrados na Tabela III.

2 são dosados até completo atendimento da composição química adequada da pilha de minério.

A pilha de homogeneização, que tem em média 12 kton, é retomada e o minério passa por uma etapa de peneiramento onde a fração fina é direcionada para um forno secador rotativo, e a fração grossa é britada em circuito fechado. Os fluxos são novamente unidos e o agente redutor, cavaco de madeira, é dosado e adicionado ao minério.

A composição minério+cavaco é alimentada em dois fornos calcinadores rotativos para que as reações (3. 1) a (3. 6) descritas no item 3.3.1 ocorram. O minério calcinado resultante é transferido para dois fornos elétricos circulares, cada um com potência de 22 MVA (Mega Volt Ampere) onde o processo de redução e fusão do minério sejam concluídos. O metal e escória líquidos são vazados dos fornos em uma proporção de aproximadamente 8,5:1 (escória:metal) em volume. A escória é resfriada e o metal segue para a etapa de refino em forno panela e posterior granulação.

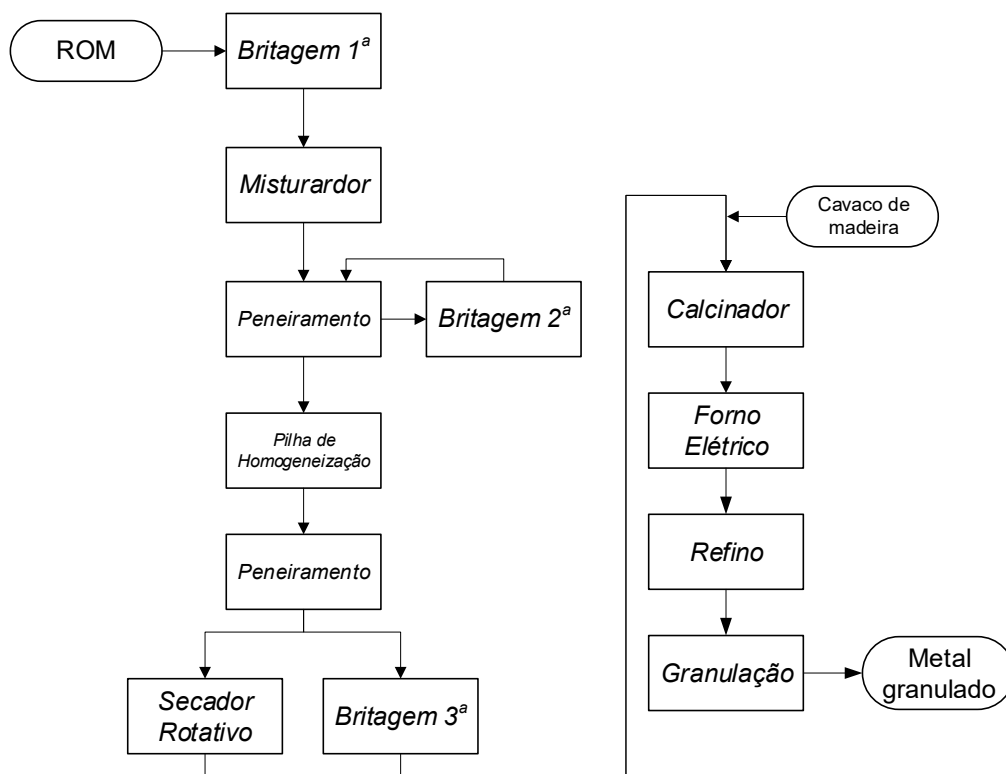


Figura 3. 8: Fluxograma de processo da unidade de CODEMIN (Anglo American).

3.4.3 A pilha de homogeneização

As diferentes classificações do minério de Barro Alto existem para que as restrições metalúrgicas, descritas no item 3.3.3 possam ser atendidas e que a mina seja explorada de forma sustentável. Desse modo, um procedimento para formação das pilhas de homogeneização deve ser seguido. Porções adequadas de cada tipo de minério devem ser enviadas para a etapa de britagem para a devida composição da pilha. As restrições de processo atualmente adotadas em CODEMIN estão apresentadas na Tabela III. 3

Tabela III. 3: Atuais restrições metalúrgicas para a formação das pilhas de homogeneização em CODEMIN.

Espécie	Valor
Fe _{total}	18,5%max
Al ₂ O ₃	4,0%
SiO ₂ /(MgO+CaO)	1,75

CODEMIN possui três galpões com capacidade de empilhamento de 12kton de minério cada. O método de empilhamento utilizado é o Chevron, onde o minério é depositado por uma empilhadeira em camadas sobrepostas seguindo uma linha central. A Figura 3. 9 ilustra o método Chevron de empilhamento. Neste método, ocorre a segregação do material fino na parte central da pilha e partículas grossas na base e extremidades (GUARANYYS et al., 2013). Para se obter uma homogeneização satisfatória, a pilha é retomada a partir da face, na seção transversal ao empilhamento. Somente após a completa retomada de uma pilha, a seguinte é iniciada. Assim, é possível monitorar todas as repostas dos parâmetros de processo quando cada uma das pilhas é alimentada no circuito.

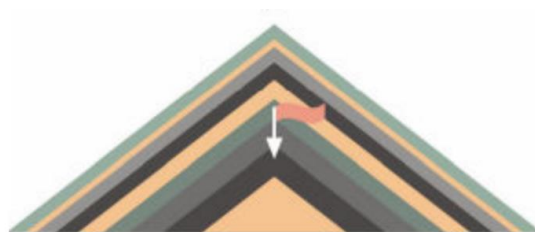


Figura 3. 9: Empilhamento segundo método Chevron.

3.4.4 Parâmetros de controle

Os principais parâmetros de controle que refletem o desempenho das pilhas de homogeneização no circuito RKEF são descritos a seguir:

- a) Taxa de fusão de minério calcinado (F): este parâmetro reflete a produtividade do circuito pirometalúrgico e é calculado com base na massa de minério calcinado alimentado nos Fornos Elétricos por um período de tempo (hora, turno, dia, ano). Além do minério alimentado no circuito, o resultado da taxa de fusão é influenciado pela pré-redução obtida nos fornos calcinadores. A unidade usualmente expressa é TMS (Tonelada de Minério Seco).
- b) Consumo específico de energia (CEE): é a quantidade de energia elétrica necessária para a fusão de 1 TMS. A unidade é usualmente expressa em kwh/TMS.
- c) Consumo específico de agente redutor (CEC): o consumo de agente redutor, cavaco de madeira, reflete a eficiência das reações de calcinação e pré-redução no forno calcinador. Este parâmetro é expresso pela massa de cavaco de madeira necessária para pré-reduzir cada tonelada de minério alimentada no circuito.
- d) Pré-redução (PR): é a taxa de redução de óxidos de ferro e níquel presentes no minério alimentado no forno calcinador. É expresso em porcentagem em massa.
- e) Perda ao fogo no minério calcinado (PF): A perda ao fogo representa quantidade de água de cristalização presente no minério analisado. Este parâmetro tem impacto negativo para o CEE já que a energia que deveria ser direcionada para a fusão do minério calcinado é destinada à remoção da água de cristalização. Adicionalmente, a presença de água de cristalização (alto PF) no minério calcinado pode comprometer a segurança operacional de Forno Elétrico conforme descrito no item 3.3.1, já que a presença de moléculas de água podem reagir com a corrente elétrica e gerar pequenas explosões.

- f) Vazamento de metal: a taxa de vazamento de metal está diretamente relacionada ao superaquecimento aplicado ao sistema e indica se as reações de redução e fusão estão sendo efetivamente realizadas. O vazamento de metal é realizado em bateladas, portando a unidade deste parâmetro é expressa em número de corridas por dia.

- g) Perda de níquel na escória: o níquel perdido na escória é decorrente principalmente da dissolução do elemento no composto iônico que formam a escória e por gotículas de ferroníquel que infiltram na escória (CRUNDWELL et al., 2011d).

É importante ressaltar que os parâmetros descritos previamente podem sofrer diversas interferências adicionais que não estão diretamente relacionadas com a composição química e mineralógica do minério alimentado. Exemplos de interferência são: qualidade do agente redutor (cavaco), perfil térmico do forno calcinador, modo de operação do forno elétrico e paradas operacionais que comprometam o estado estacionário do processo.

4. METODOLOGIA

A caracterização tecnológica do minério de níquel laterítico de Barro Alto envolveu as etapas de análises química (via XRF), mineralógica (via DRX) e térmicas (TG/DTG e DTA) de amostras coletadas na alimentação do circuito pirometalúrgico. Uma análise apurada dos dados operacionais também foi realizada para a determinação de um fator de desempenho para as pilhas de minério processadas assim como uma análise estatística para determinação de um modelo de previsibilidade para o parâmetro de controle pré-redução.

As análises químicas foram realizadas no laboratório da unidade de Barro Alto e as análises mineralógicas e térmicas foram realizadas nos laboratórios do Centro de Inovação e Tecnologia SENAI/FIEMG em Belo Horizonte.

4.1 Amostragem

As amostras tomadas para o desenvolvimento do trabalho foram coletadas na unidade operacional de CODEMIN no ponto ilustrado na Figura 4. 1, anteriormente à alimentação dos calcinadores. A metodologia de amostragem considerou as recomendações do código AMIRA (AMIRA, 2007) e a Teoria de Amostragem de Gy (GY, 1967), que indicaram uma massa mínima de aproximadamente 100kg para garantir a representatividade da pilha de homogeneização, com um erro de 15% para dois desvios padrões para o nível de confiança. No ponto de coleta, o minério apresenta *top size* de 30mm e umidade de aproximadamente 21%. Cada amostra foi composta de, no mínimo, 30 incrementos com massa entre 3kg e 4kg cada. Os incrementos foram tomados aos pares em correia transportadora, respeitando uma distância mínima de um metro durante a alimentação das pilhas de homogeneização no circuito principal. A Figura 4. 2 ilustra o procedimento de coleta dos incrementos em correia transportadora. Cada par de incrementos foi tomado com um intervalo de 24 horas, para garantir que toda a extensão da pilha fosse contemplada e desse modo qualquer tipo de viés seja evitado. A preparação das amostras seguiu o fluxograma da Figura 4. 3.

Seguindo a metodologia apresentada, incrementos de 10 pilhas de homogeneização foram coletados para formação de 10 amostras, às quais foram dados os seguintes códigos: 1180, 1181, 1182, 1183, 1190, 1191, 1196, 1200, 1201 e 1210.

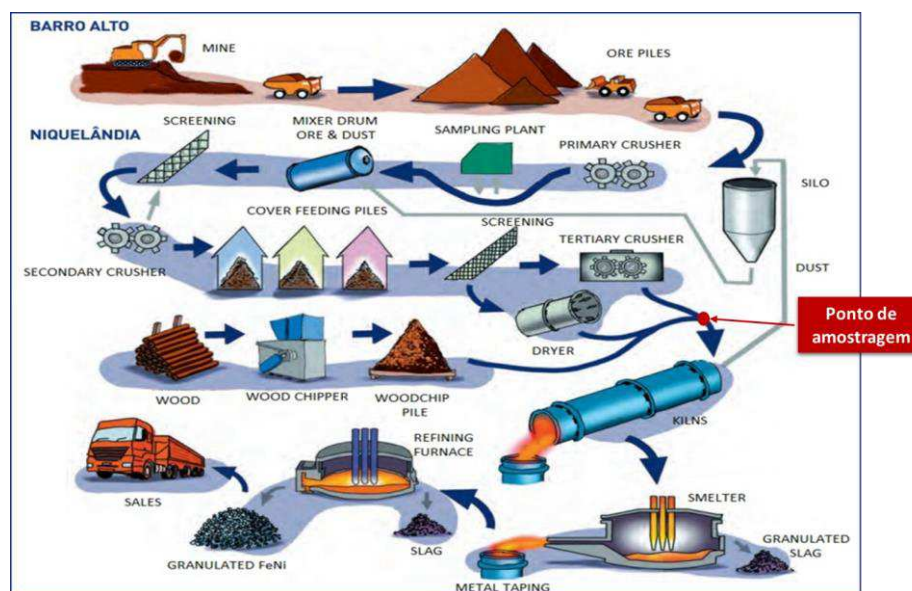


Figura 4. 1: Fluxograma ilustrado de produção de CODEMIN com destaque para o ponto de coleta das amostras.

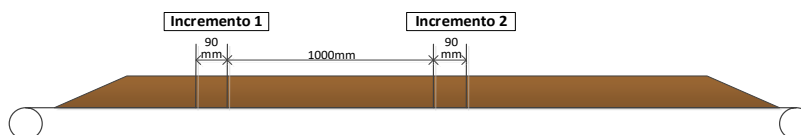


Figura 4. 2: Esquema ilustrando a coleta de incrementos para composição da amostra.

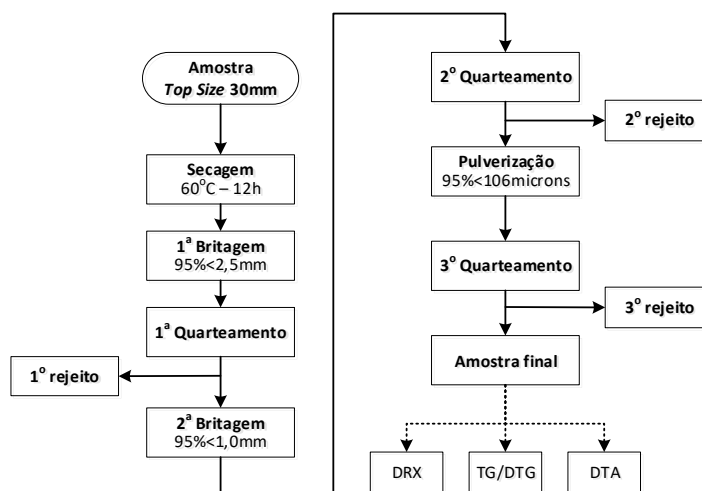


Figura 4. 3: Fluxograma de preparação das amostras.

4.2 Análise de Desempenho Operacional

A análise de desempenho operacional é baseada na avaliação da performance dos principais parâmetros de monitoramento e controle de processo descritos no item 3.4.4.

Com base no histórico de operação de diversos circuitos RKEF's da Anglo American, uma metodologia para quantificar o desempenho do circuito foi proposto neste trabalho. O modelo considera a atribuição de uma nota, em uma escala de 1,00 a 5,00 aos principais parâmetros de monitoramento e controle de processo e em seguida a ponderação dos resultados de acordo com os fatores da Tabela IV. 1. As ponderações foram definidas com base em observações práticas de dez metalurgistas da Anglo American com experiência de pelo menos nove anos de operação dos circuitos RKEF de Barro Alto e CODEMIN. Cada metalurgista propôs um peso para cada parâmetros e a média final dos pesos foi tomada como fator de ponderação pra quantificação de desempenho do circuito. A taxa de fusão de calcinado e o consumo específico de energia no forno elétrico de redução representam os fatores de maior peso com 44,0% e 26,0% respectivamente.

Tabela IV. 1: Ponderação dos parâmetros relevantes que refletem a performance de uma pilha de homogeneização.

Parâmetro	Peso (%)
Taxa de fusão (TMS)	44,0
Consumo específico de energia (kwh/TMS)	26,0
Consumo específico de Cavaco (Kg/ton)	13,0
Pré Redução (%)	10,0
Perda ao fogo (%)	7,0
TOTAL	100,0

Para a determinação da nota uma etapa de refino dos dados históricos operacionais se faz necessário para a minimização de efeitos operacionais externos ao processo.

Os dados históricos de processo de CODEMIN são arquivados em fontes diversas de acordo com cada *software* específico de monitoramento e controle, como por exemplo

PIMS e *Excel*. A periodicidade de geração e arquivamento é variável de acordo com o nível de sensibilidade do processo a cada um dos parâmetros.

Um arquivo mensal com dados diários é compilado com todos os dados operacionais e de processo que são monitorados. Assim, é possível proceder análises dos parâmetros de interesse durante o período em que as pilhas de homogeneização são alimentadas no circuito pirometalúrgico.

As etapas de refino dos dados são descritas a seguir:

- 1) Períodos de troca de pilha foram desconsiderados. O fator segregação granulométrica nas extremidades da pilha, principalmente na base, interfere na estabilidade operacional principalmente nas reações de calcinação, já que alguns elementos variam consideravelmente com a variação de granulometria.
- 2) A utilização efetiva diária das áreas Calcinação e Redução devem ser superiores a 50% para as duas linhas de produção. Paradas nos equipamentos interferem na inércia do processo, o que pode comprometer a efetividade das reações químicas.
- 3) Dados da linha 1 e linha 2 analisados em conjunto. O circuito de CODEMIN apresenta duas linhas produtivas que são alimentadas pela mesma pilha de homogeneização.

4.3 Análise Química

As análises químicas foram realizadas via fluorescência de raios x (XRF) em equipamento da marca *Panalytical* modelo *Axios mAX Minerals*. Os compostos analisados foram SiO_2 , MgO , CaO , Al_2O_3 , Fe , Ni .

4.4 Análise Mineralógica

As análises mineralógicas foram realizadas utilizando a Difração de Raios X. Para análise foi utilizada técnica do pó em equipamento *Shimadzu/LabX6000*, o qual apresenta tubo

de raios X com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$) e sistema θ - 2θ . As condições analíticas foram:

- Voltagem de leitura: 40,0 kv;
- Corrente de leitura: 30,0 mA;
- Faixa de análise: 5° a 80° (2θ);
- Passo: 0,02° (2θ);
- Tempo de Leitura: 0,6 segundo/passos.

A interpretação dos dados obtidos foi feita com o auxílio do software *Match!*, assim como a semiquantificação dos teores pelo método de *Rietveld*.

O agrupamento das análises em clusters foi realizado pelo software *X'Pert Highscore Plus* e levou em consideração o posicionamento e intensidade dos picos difratados, sem a necessidade de identificação prévia das fases. Dessa forma, permite a verificação da similaridade entre as análises. Os parâmetros para comparação e agrupamento (*clustering*) são:

- Dados de origem: picos + perfil;
- Tipo de comparação: posição;
- Limiar de intensidade: 75%;
- Medida de distância: euclidiana;
- Método de ligação: ligação média;
- *Cut-off* agrupamento em *clusters*: 35,00

4.5 Análise Térmica

As análises termodiferenciais (DTA - *Differential Thermal Analysis* – Análise Térmica Diferencial) e gravimétricas (TG- Termogravimetria) foram aplicadas nesse trabalho com o intuito de uma avaliação comparativa entre o comportamento de decomposição térmica nas diferentes amostras estudadas, assim como ilustrar o processo de transformação mineralógica a alta temperatura e ambiente redutor.

As análises de TG e DTA foram realizadas em equipamento STA 449 F3 Júpiter (*Netzsch*)

com taxa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente até 1000°C em ambiente redutor, com mistura gasosa de Ar-2%H₂ em cadinho de alta pureza de Al₂O₃. A calibração do equipamento foi realizada previamente usando material de referência. Para avaliação de curva TG foi executado um ensaio prévio com um padrão de oxalato de cálcio.

4.6 Análise Estatística

Em conjunto com os resultados de análise mineralógica, os dados operacionais validados das pilhas amostradas foram correlacionados utilizando o software MINITAB de modo a se obter um modelo de regressão linear múltipla que represente satisfatoriamente o comportamento das variáveis consideradas. As principais variáveis de saída analisadas foram taxa de fusão, consumo específico de energia, consumo específico de redutor, pré-redução e perda de níquel na escória. Os resultados de correlação múltipla mais relevantes foram obtidos para a variável resposta pré-redução, como será descrito no item 5.4.

Os modelos de regressão são validados principalmente por dois parâmetros:

- 1) Coeficiente de determinação (R^2): o valor de R^2 indica a proporção da variação de uma variável dependente ser explicada pela combinação das variáveis independentes. Os valores de R^2 assumem valores entre 0 e 1, sendo que valores mais próximos de um indicam maior representatividade do modelo de regressão para a correlação das variáveis (BERTOLO, 2013).
- 2) p-valor: O p-valor é uma medida da evidência contra os resultado de coeficientes obtidos no modelo de regressão, ou seja, quanto menor o p-valor, maior a evidência da correlação existentes nos dados analisados (BERTOLO, 2012). Os níveis de evidência para o valor-p são mostrados na Tabela IV. 2.

Tabela IV. 2: Nível de evidência com base nos resultados do valor-p (BERTOLO, 2012).

Valor	Nível da evidência
<0,01	Forte
0,01 a 0,05	Moderada
0,05 a 0,10	Fraca
>0,10	Muito fraca/inexistente

É importante ressaltar que a medida do p-valor é bastante influenciada pelo tamanho da amostra dos dados. Para um conjunto menor de amostras os p-valores tendem a ser maiores, ainda que exista um importante efeito do ponto de vista prático.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados de análise química, mineralógica e térmica das amostras assim como um estudo estatístico dos dados operacionais da unidade de CODEMIN.

5.1 Análise de Desempenho Operacional

Com base na análise dos dados históricos das pilhas alimentadas no circuito de CODEMIN foi possível quantificar o desempenho das mesmas gerando uma nota de 1,00 a 5,00 a partir das ponderações dos principais parâmetros de controle de processo. A Tabela V. 1 apresenta os resultados obtidos após refino dos dados históricos de processo assim como a nota final com base nas ponderações propostas (Tabela IV. 1).

Tabela V. 1: Nota final de desempenho das pilhas de homogeneização amostradas.

Amostra (Pilha)	Nota final	CEC (kg/ton)	Nota Parcial	Fusão (TMS)	Nota Parcial	CEE (Kwh/TMS)	Nota Parcial	PF (%)	Nota Parcial	PR (%)	Nota Parcial
1180	4,46	141,01	5,00	1.691,94	5,00	495,11	5,00	0,15	3,00	59,28	1,00
1181	3,80	133,47	5,00	1.662,51	5,00	505,07	3,00	0,23	1,00	54,31	1,00
1182	2,40	145,10	5,00	1.642,72	3,00	510,95	1,00	0,35	1,00	57,93	1,00
1183	1,26	167,54	3,00	1.493,55	1,00	515,87	1,00	0,28	1,00	57,09	1,00
1190	3,94	134,84	5,00	1.665,18	5,00	503,06	3,00	0,16	3,00	58,16	1,00
1191	4,34	130,09	5,00	1.671,66	5,00	500,09	3,00	0,17	3,00	66,03	5,00
1196	3,12	140,71	5,00	1.648,46	3,00	503,55	3,00	0,71	1,00	62,15	3,00
1200	4,00	199,47	1,00	1.704,22	5,00	487,53	5,00	0,32	1,00	60,88	3,00
1201	2,68	194,85	1,00	1.631,77	3,00	502,69	3,00	0,04	5,00	59,53	1,00
1210	2,94	223,65	1,00	1.645,67	3,00	504,47	3,00	0,11	3,00	67,49	5,00

É importante ressaltar que a nota final calculada reflete o desempenho operacional de cada pilha de homogeneização sem comprometimento com a sua causa. Detalhes de um bom ou mau desempenho devem ser avaliados em cada caso. Exemplos de fatores que podem justificar as notas finais são: composição química do minério alimentado, modo de operação dos fornos calcinadores e elétricos, perfil térmico dos calcinadores, dentre outros.

De acordo com a metodologia de quantificação do desempenho das pilhas aqui adotado,

as que demonstraram melhor desempenho foram 1180, 1191 e 1200 com nota acima de 4,00 e a pilha com menor desempenho foi a 1183 com nota 1,26. O baixo desempenho da pilha 1183 está vinculado principalmente à baixa taxa de fusão de minério calcinado e ao elevado consumo específico de energia para fusão em forno elétrico. A associação dessa classificação com as análises químicas e mineralógicas e térmicas serão detalhadas nos itens específicos a seguir.

5.2 Análise Química

Os resultados das análises químicas das amostras são apresentados na Tabela V. 2. As amostras apresentam distribuição química semelhantes com pouca variação, o que já era esperado uma vez que o circuito pirometalúrgico de CODEMIN apresenta restrições metalúrgicas estreitas para composição química conforme foi descrito na Tabela III. 3. O parâmetro 'Rel' representa a razão dos teores de SiO₂ pela soma dos teores de MgO e CaO ($\%SiO_2 / (\%MgO + \%CaO)$).

Tabela V. 2: Resultado da análise química das amostras.

Pilha	Ni	Fe	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	PF	TOTAL	Rel
1180	1,69	13,14	41,77	23,47	0,41	2,74	10,43	93,65	1,75
1181	1,77	12,66	42,40	23,54	0,42	2,94	10,48	94,20	1,77
1182	1,72	12,74	42,17	23,52	0,41	3,11	10,48	94,15	1,76
1183	1,66	13,65	41,10	22,96	0,48	3,49	10,50	93,84	1,75
1190	1,68	13,82	40,85	22,84	0,45	3,04	10,70	93,38	1,75
1191	1,65	14,11	40,97	22,57	0,47	3,22	10,21	93,19	1,78
1196	1,66	13,95	39,19	21,88	0,54	3,40	10,46	91,07	1,75
1200	1,64	14,03	39,38	21,98	0,49	3,28	10,65	91,45	1,75
1201	1,57	13,69	39,58	22,33	0,52	3,06	10,75	91,49	1,73
1210	1,77	14,77	38,29	21,36	0,47	3,30	10,89	90,83	1,75

Os resultados indicam a predominância do teor (em massa) de SiO₂ (média de 40,57%), seguidos de MgO (média de 22,64%) e Fe (média de 13,66%). Essa distribuição é característica do minério saprolítico segundo Crundwell et al. (2011c) e Svana; Ysteb (1983) e está de acordo com a mineralogia determina por meio da difração de raios x. A grande quantidade de minerais silicatos, principalmente do grupo da serpentina endossa

os valores obtidos pela análise química. Maiores detalhes sobre a mineralogia identificada será descrita no item 5.3.

O fato de a somatória dos valores encontrados não ser 100% se deve a dois fatores: espécies químicas relacionadas a Ni e Fe não foram especificadas, a composição foi apresentada em nível elementar e; outros elementos de menor representatividade como cobre, cobalto e cromo não terem sido analisados.

A Figura 5. 1 ilustra essa comparação da distribuição composição química com as notas de desempenho apresentadas na Tabela V. 1. Ao comparar os resultados das duas análises, não é observado fator relevante relacionado diretamente à composição química que justificasse o bom ou mau desempenho. A amostra da pilha 1183 que apresentou a menor nota de desempenho apresenta composição química muito semelhante às demais amostras. Portanto, a baixa nota de desempenho deve ser justificada por outros parâmetros composicionais (mineralogia) ou operacionais.

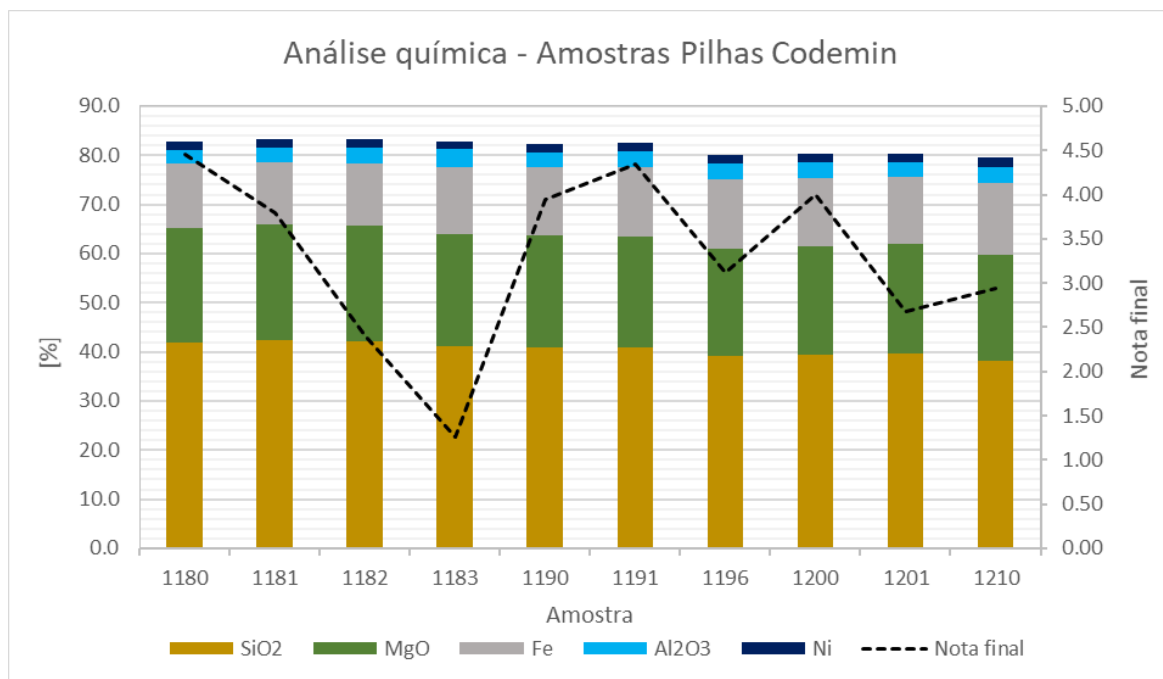


Figura 5. 1: Comparação das notas de desempenho com os resultados de composição química das amostras das pilhas.

5.3 Análise Mineralógica

Os minerais identificados pelas análises de difratometria de raios X foram serpentina (antigorita, lizadita e nepouíta), talco, anfibólio, clinocloro, vermiculita, caulinita, quartzo, magnetita, goethita e Ni-cromita. Minerais tipicamente de níquel não foram observados, o que está de acordo com resultados de outros autores (MANO, 2013; OLIVEIRA, 1990). A fase amorfa também foi calculada e a proporção de cada fase é apresentada na Tabela V. 3 juntamente com uma estatística básica dos resultados.

Tabela V. 3: Proporção das fases mineralógica e amorfa nas amostras das pilhas de CODEMIN.

Amostra	SILICATOS							HIDRÓXIDO	ÓXIDO			Fase	Total
	Serpentina	Talco	Clinocloro	Caulinita	Vermiculita	Anfibólio	Quartzo	Goethita	Magnetita	Cromita	Amorfa		
1180	28,68	5,92	1,55	2,55	0,50	4,65	7,97	2,21	1,22	0,17	44,63	100,06	
1181	25,96	7,04	3,52	2,18	1,09	8,92	4,97	4,55	1,70	0,67	39,34	99,94	
1182	29,34	7,99	1,83	1,48	0,63	5,59	6,79	2,51	1,43	0,00	42,92	100,51	
1183	29,43	6,02	5,20	4,31	1,71	5,45	4,12	4,50	0,89	1,65	36,58	99,87	
1190	30,29	6,12	3,62	4,57	0,12	5,05	4,99	2,38	1,25	1,07	40,61	100,06	
1191	31,96	6,80	4,34	6,04	0,25	4,91	3,96	2,33	1,26	1,20	37,08	100,13	
1196	31,40	5,94	4,67	5,62	0,19	4,55	4,55	3,28	1,45	1,39	36,83	99,87	
1200	30,04	6,20	6,01	5,44	1,27	4,62	3,80	3,92	1,14	0,82	36,75	100,00	
1201	38,63	5,17	1,64	2,16	0,59	2,36	9,43	3,54	1,77	0,26	34,53	100,07	
1210	33,74	5,89	8,54	4,34	1,02	4,20	3,18	4,40	1,42	1,02	32,25	100,00	
Média	30,95	6,31	4,09	3,87	0,74	5,03	5,38	3,36	1,35	0,82	38,15	100,05	
Min	25,96	5,17	1,55	1,48	0,12	2,36	3,18	2,21	0,89	0,00	32,25	99,87	
Max	38,63	7,99	8,54	6,04	1,71	8,92	9,43	4,55	1,77	1,65	44,63	100,51	
Desv.Pad	3,40	0,78	2,19	1,65	0,52	1,63	2,03	0,96	0,26	0,55	3,76	0,18	
CV	10,99	12,36	53,56	42,51	70,77	32,47	37,73	28,43	19,29	66,35	9,86	0,18	

A fase amorfa compõe a maior fração das amostras, com média de 38%. A fase amorfa contempla a fração que apresenta baixa cristalinidade e baixa orientação preferencial e portanto, não pode ser identificada pela metodologia de Difração de raios X. Segundo estudos de Silva (1980) no depósito de Santa Fé em Goiás, a faixa de minério saprolítico é responsável por deter a maior parte de material amorfo do depósito, sendo que a fração de ferro contido na fração amorfa pode variar de 5% a 40%. Para o níquel, a proporção pode chegar a 50%.

Após fração de materiais amorfos, o grupo de minerais cristalinos predominante é a serpentina, com aproximadamente 31%. Os demais 33% são compostos por minerais do tipo silicato (25,4%), óxidos (2,2%) e hidróxido (3,4%). A predominância dessas fases

está coerente com os estudos apresentados por vários autores (BUNJAKU et al., 2012; OLIVEIRA, 1990; ZHOU et al., 2017) já que os minerais do grupo da serpentina correspondem ao principal produto da alteração hidrotermal da olivina, que é um dos principais minerais presente na formação de depósitos lateríticos.

Uma breve descrição, assim como a fórmula química típica de cada fase cristalina identificada é apresentada na Tabela V. 4.

A Figura 5. 2 apresenta a distribuição das fases cristalinas e amorfa encontradas assim como a nota de desempenho de cada pilha. A pilha 1183, que apresentou a menor nota se destaca das demais pilhas em termos mineralógicos por apresentar 132% mais vermiculita do que a média das demais amostras, assim como 100% mais cromita, 34% mais goethita, 27% mais clinocloro e 23% menos quartzo. Já para a amostra de maior nota de desempenho, a 1180, a mineralogia se destaca para as fases cromita, com proporção 80% menor que a média para as demais amostras, clinocloro, como proporção 62% menor e quartzo, com proporção 48% maior. Já para as fases vermiculita e goethita, as proporções são respectivamente 32% e 34% menores que a média das amostras. Portanto, os resultados indicam que essas fases (vermiculita, cromita, goethita, clinocloro e quartzo) podem interferir nos resultados dos principais parâmetros de controle de processo listados no item 3.4.4.

Tabela V. 4: Fórmula química e descrição das fases minerais identificadas nas amostras.
Fonte: (CPRM, 2014; KLEIN; DUTROW, 2012; RRUF, 2001)

Fase Mineral	Fórmula	Descrição
Serpentina	$Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$	<p>Mineral filossilicato de magnésio; A serpentina originada, frequentemente por alteração com hidratação de olivina em rochas ultramáficas, ocorre em três formas diferentes, todas com a mesma composição aproximada: lizardita, antigorita, crisotila;</p> <p>A nepoíta é considerada a lizardita do níquel, quando o Ni substitui o Mg na estrutura cristalina ($Ni_3[Si_2O_5](OH)_4$); A garniertira também é uma serpentina,</p>

		produto da alteração de peridotitos ricos em Ni.
Talco	$Mg_6(Si_8O_{20})(OH)_4$	Mineral filossilicato de magnésio com oxidrila. Do grupo dos argilominerais, é um mineral secundário formado pela alteração de silicatos magnesianos, tais como a olivina, piroxênios e anfibólios. Pequenas quantidades de Al ou Ti podem substituir o Si, e Fe pode substituir algum Mg, o que ocasiona a mudança da cor de branco para verde.
Anfibólio	$W_{0-1}X_2Y_5Z_8O_{22}(OH,F)_2$ $W=Na^+, K^+$ $X=Ca^+, Na^+, Mn^+, Fe^{+2}, Mg^{+2}, Li^+$ $Y=Mn^{+2}, Fe^{+2}, Mg^{+2}, Fe^{+3}, Al^{+3}, Ti^{+4}$ $Z=Si^{+4}, Al^{+3}$	Grupo de minerais silicáticos hidratados, da classe inossilicatos , possuindo duas camadas de tetraedros SiO ₄ .
Clinocloro	$(Mg_5Al)(AlSi_3)O_{10}(OH)_8$	Mineral filossilicato de magnésio do grupo da Clorita; Produto da alteração de anfibólios, piroxênios e biotita;
Vermiculita	$(Mg,Ca)_{0.7}(Mg,Fe,Al)_{6.0}[(Al,Si)_8O_{20}](OH)_4.8H_2O$	Mineral filossilicato hidratado de ferro e magnésio do grupo dos argilominerais. É originada principalmente por alteração hidrotermal de biotita, com lixiviação de cátions como o K, flogopita e cloritas;
Caulinita	$[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$	Mineral filossilicato de alumínio hidratado. Argilomineral formado a partir da alteração hidrotermal de silicatos aluminosos (feldspato).
Quartzo	SiO_2	Mineral tectossilicato do grupo da sílica;
Magnetita	Fe_3O_4	Mineral óxido de ferro;
Goetita	$FeO(OH)$	Mineral hidróxido de ferro; Mineral polimorfo de lepidocrocita; É encontrada em grandes quantidades como mantos de laterita residual resultante do intemperismo da serpentina.

Ni-Cromita	$[\text{FeCr}_2\text{O}_4]$	Mineral óxido de cromo e ferro. Faz parte do grupo do espinélio e é um constituinte comum de rochas ultrabásicas e dos serpentinitos delas derivadas.
-------------------	-----------------------------	---

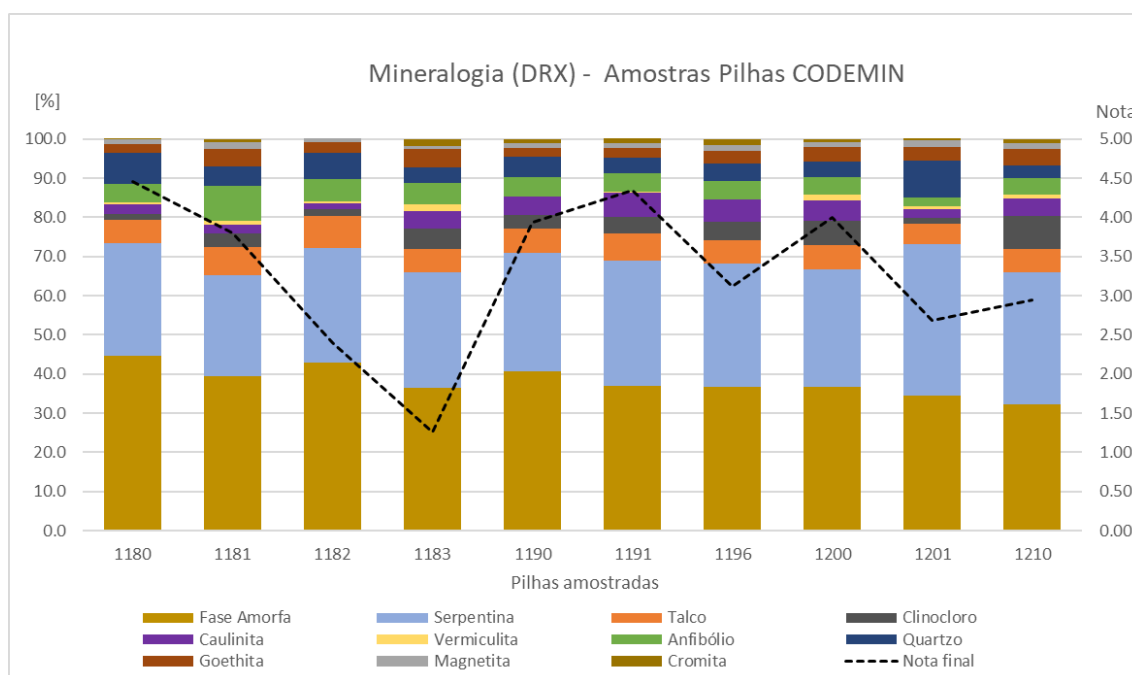


Figura 5. 2: Distribuição das fases cristalina e amorfa das amostras

5.4 Análise Térmica

Os resultados das análises térmicas são as curvas TG/DTG e DTA. As curvas DTA (produto da análise térmica diferencial) indicam a ocorrência de reações com variação de energia, reações endotérmicas (pico - desidratação, desidroxilação e fusão) e exotérmicas (vale - recristalização em altas temperaturas) e as curvas TG (produto do ensaio de termogravimetria) indicam a variação de massa quando essas reações ocorrem (GUGGENHEIM; GROOS, 2001; SMYKATZ-KLOSS, 1974). Para a determinação mais precisa do pico de temperatura em que a transformação ocorre, um tratamento matemático é realizado na curva TG. A determinação da derivada primeira desta curva resulta na curva de termogravimetria diferencial (DTG). Os picos observados no gráfico DTG correspondem à faixa de temperatura onde a perda de massa é máxima (BRANDÃO, 2017). Santos (1992) ressalta que a intensidade e variação dos picos de

transformação podem ser alterados quando misturas de minerais são analisadas. Neste caso é importante combinar os resultados de análise mineralógica com as curvas DTA.

Os resultados das análises TG e DTA das amostras das pilhas de CODEMIN são mostradas nas Figuras Figura 5. 3 a Figura 5. 12 onde as curvas DTA apresentam padrão semelhante para todas as amostras, com formato em “U” e picos de reações endotérmicas e exotérmicas são pouco evidentes. Este fato pode ser explicado pela transferência térmica da mistura de gases (Ar-2%H₂) usadas para propiciar o ambiente redutor (FÖLDVÁRI, 2011; SMYKATZ-KLOSS, 1974).

Na curva DTG de todas as amostras é possível identificar um vale na temperatura de 550°C, que está associado ao processo de desidroxilação das fases minerais, o que corresponde à perda das moléculas de água presentes na estrutura cristalina. Mesmo com o efeito da mistura gasosa nas curvas DTA, é possível verificar um ligeiro pico nessa faixa de temperatura evidenciando a reação endotérmica. Bunjaku et al. (2011) também encontrou resultados semelhantes ao analisar uma amostra de minério colombiano com características químicas e mineralógicas semelhantes às amostras tomadas para o presente estudo.

Outro vale é observado em todas as amostras próximo da temperatura de 700°C. Esta reação pode estar associada a uma segunda etapa de desidroxilação (BUNJAKU et al., 2011) quanto à recristalização de fases minerais, principalmente a serpentina em olivina ou piroxênio (BUNJAKU et al., 2012; LI, 1999). A ausência de picos e vales bem definidos nas curvas DTA na faixa de temperatura de 700°C sustenta a hipótese de reações de desidroxilação (reação endotérmica) e recristalização (reação exotérmica) ocorrerem simultaneamente.

A Tabela V. 5 apresenta massa residual da amostra ao final do ensaio assim como a variação de massa das amostras na faixa de temperatura de 450°C a 650°C. Nesta faixa de temperatura ocorrem as principais reações de desidroxilação (BUNJAKU et al., 2011; SMYKATZ-KLOSS, 1974). A amostra 1182 que obteve a segunda menor nota de desempenho apresentou a menor perda de massa entre 450°C a 650°C, 4,24%, e maior

massa residual ao final do teste, 92,93%. Este resultado está coerente com a análise de desempenho apresentada na Tabela V. 1 já que os dados operacionais indicam o maior valor de PF para esta pilha de homogeneização. Nessa amostra a distribuição mineralógica apresentou 55,4% menos clinocloro e 61,7% menos caulinita que as respectivas médias das amostras, indicando que as fases clinocloro e caulinita podem contribuir para a ocorrência das reações de desidroxilação.

Tabela V. 5: Perda de massa e massa residual nos ensaios TG.

Amostra	Perda de massa (450°C a 650°C)	Massa residual a 1022°C
1180	6,62%	83,73%
1181	6,74%	85,33%
1182	4,24%	92,93%
1183	5,46%	82,92%
1190	6,51%	88,35%
1191	6,21%	82,74%
1196	6,56%	82,37%
1200	6,10%	90,60%
1201	6,30%	85,07%
1210	5,95%	87,39%

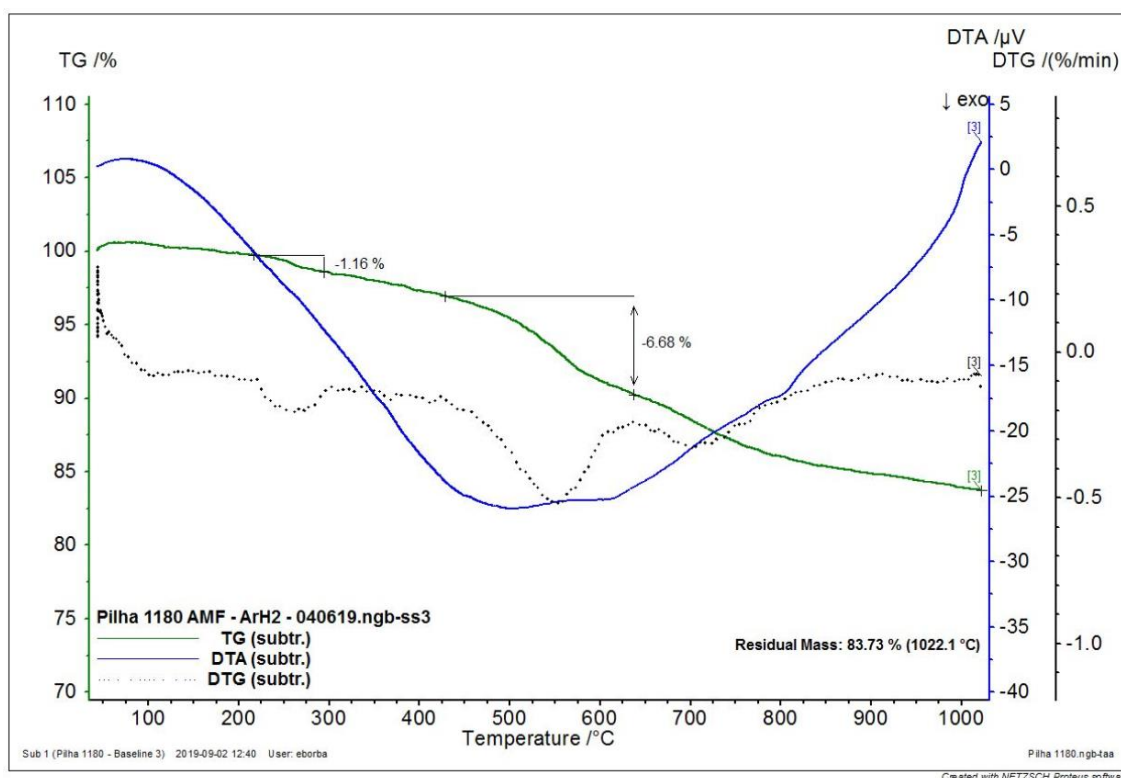


Figura 5. 3: Curva TG/DTA para amostra da pilha 1180.

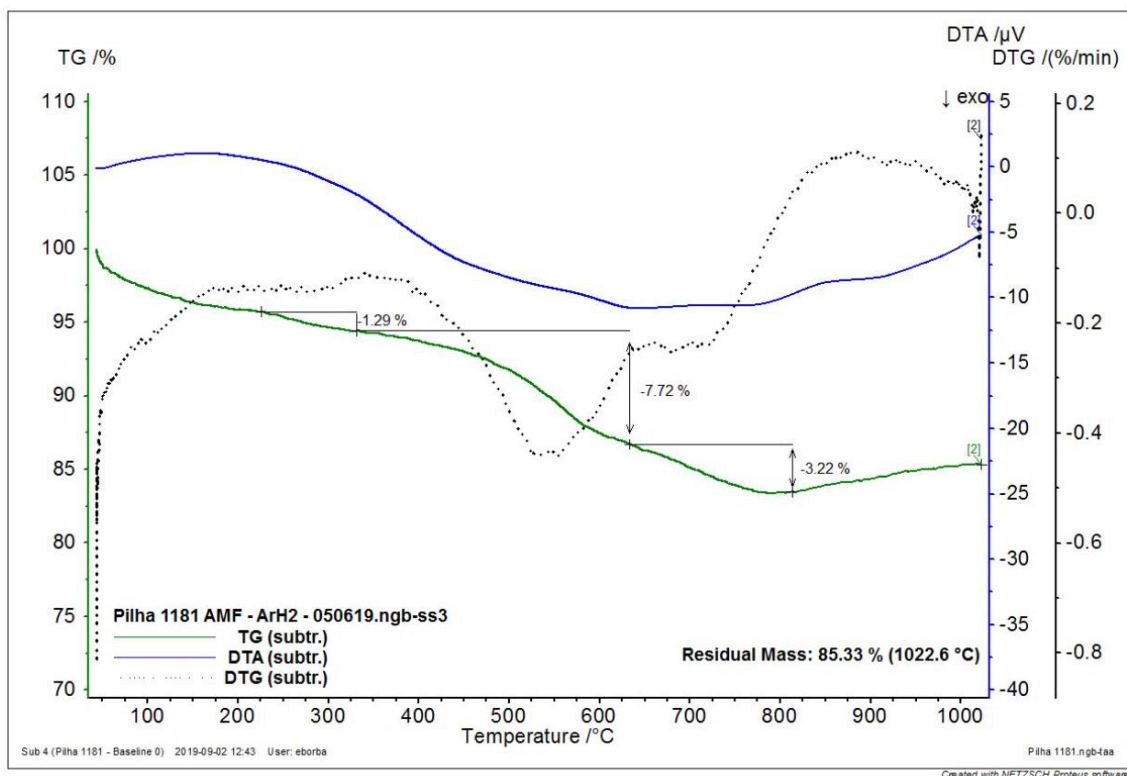


Figura 5. 4: Curva TG/DTA para amostra da pilha 1181.

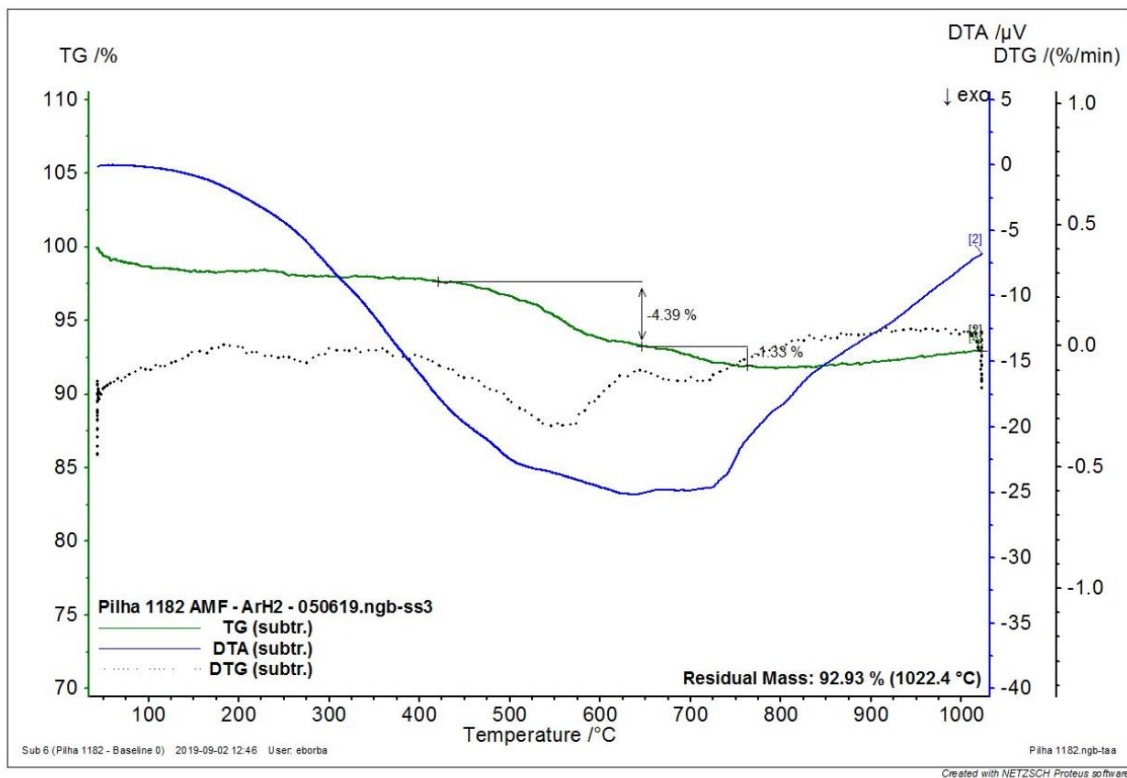


Figura 5. 5: Curva TG/DTA para amostra da pilha 1182

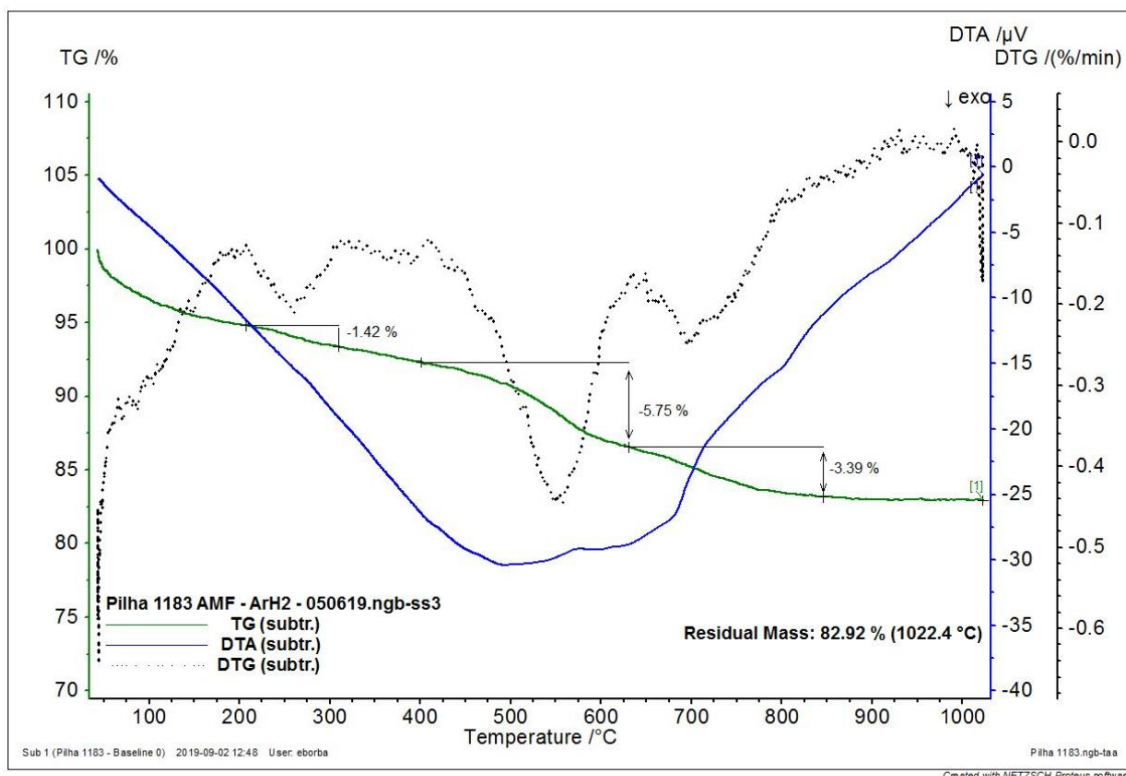


Figura 5.6: Curva TG/DTA para amostra da pilha 1183.

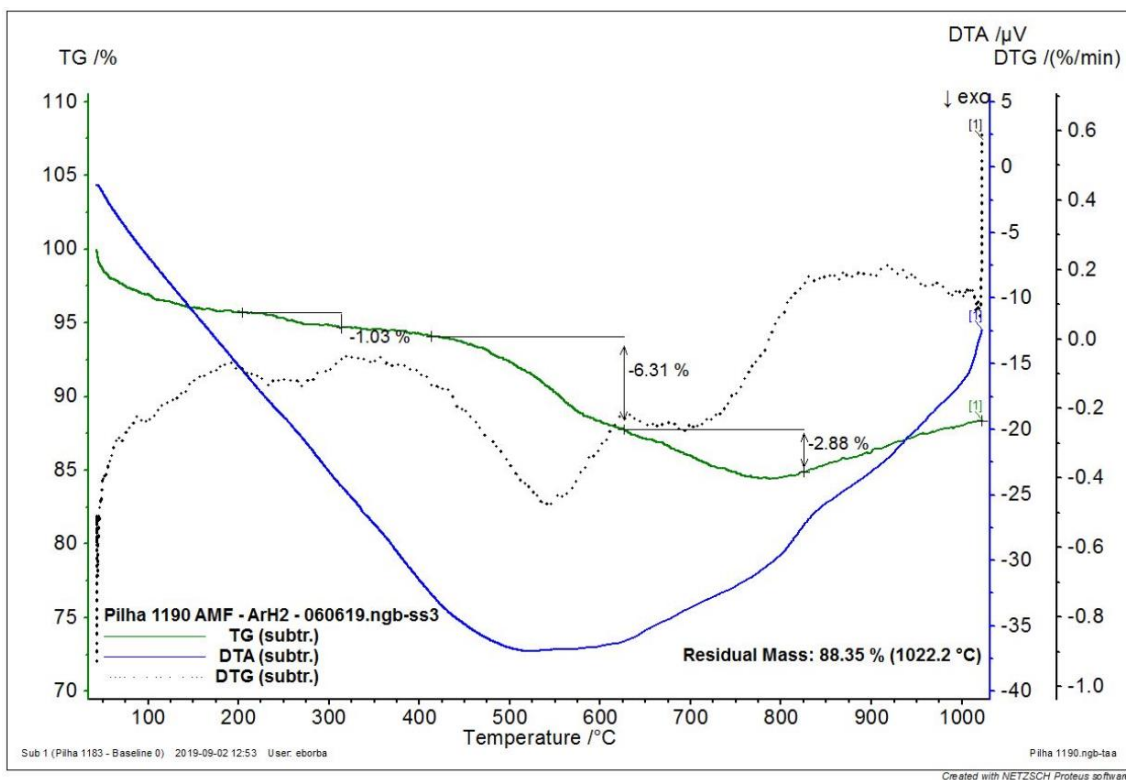


Figura 5.7: Curva TG/DTA para amostra da pilha 1190.

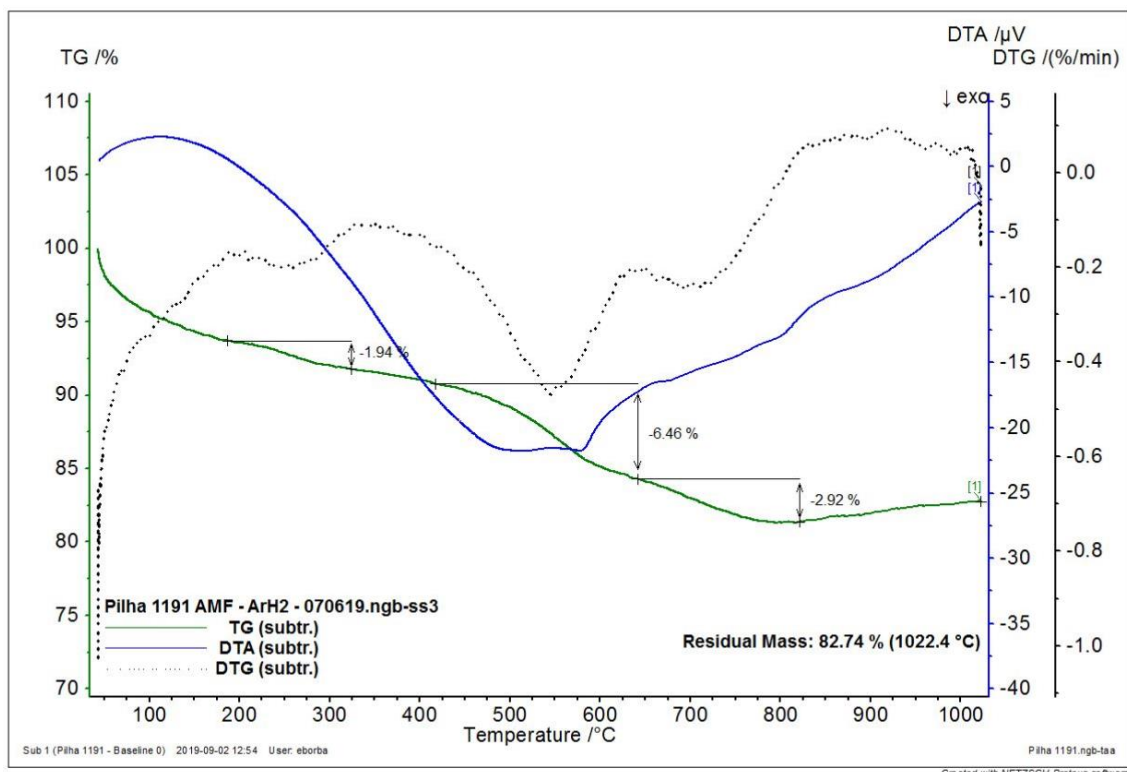


Figura 5. 8: Curva TG/DTA para amostra da pilha 1191.

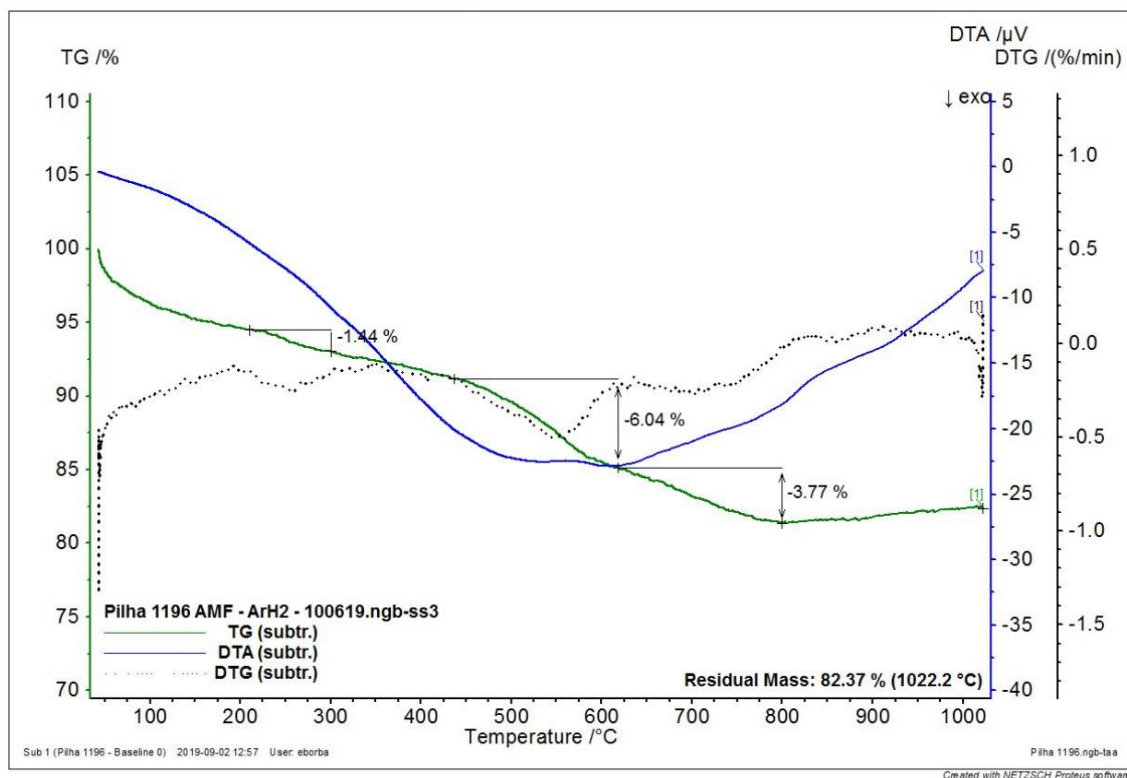


Figura 5. 9: Curva TG/DTA para amostra da pilha 1196.

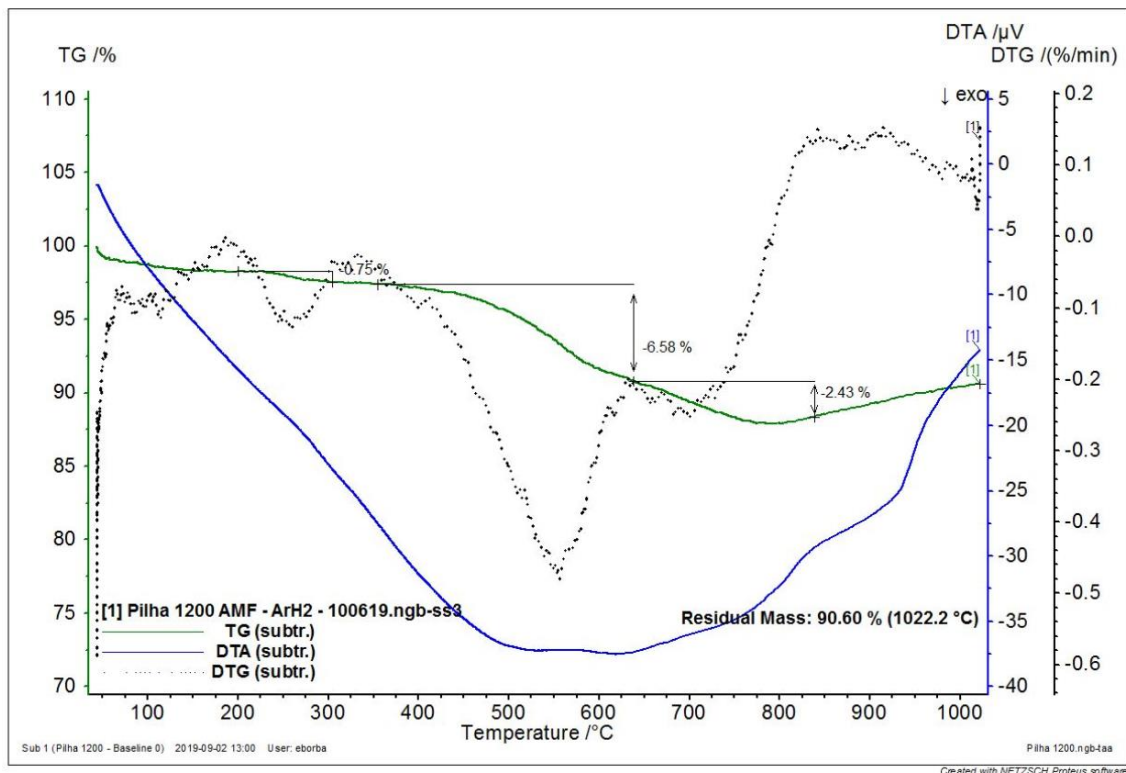


Figura 5. 10: Curva TG/DTA para amostra da pilha 1200.

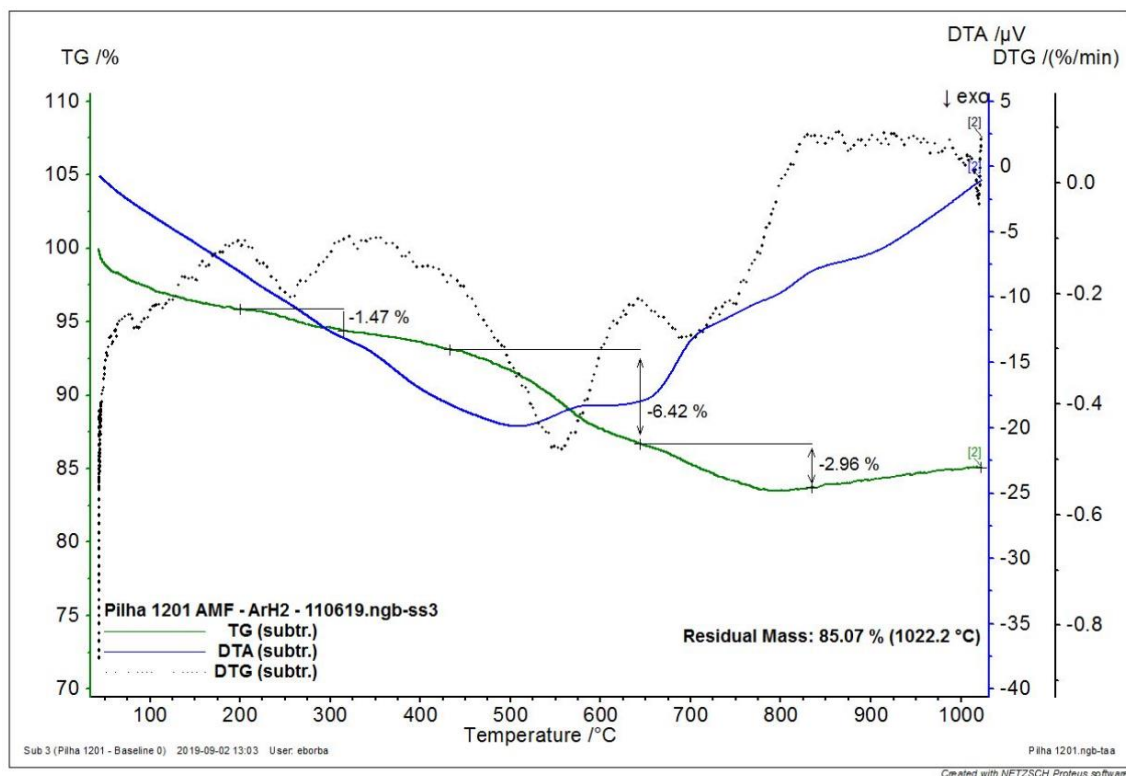


Figura 5. 11: Curva TG/DTA para amostra da pilha 1201.

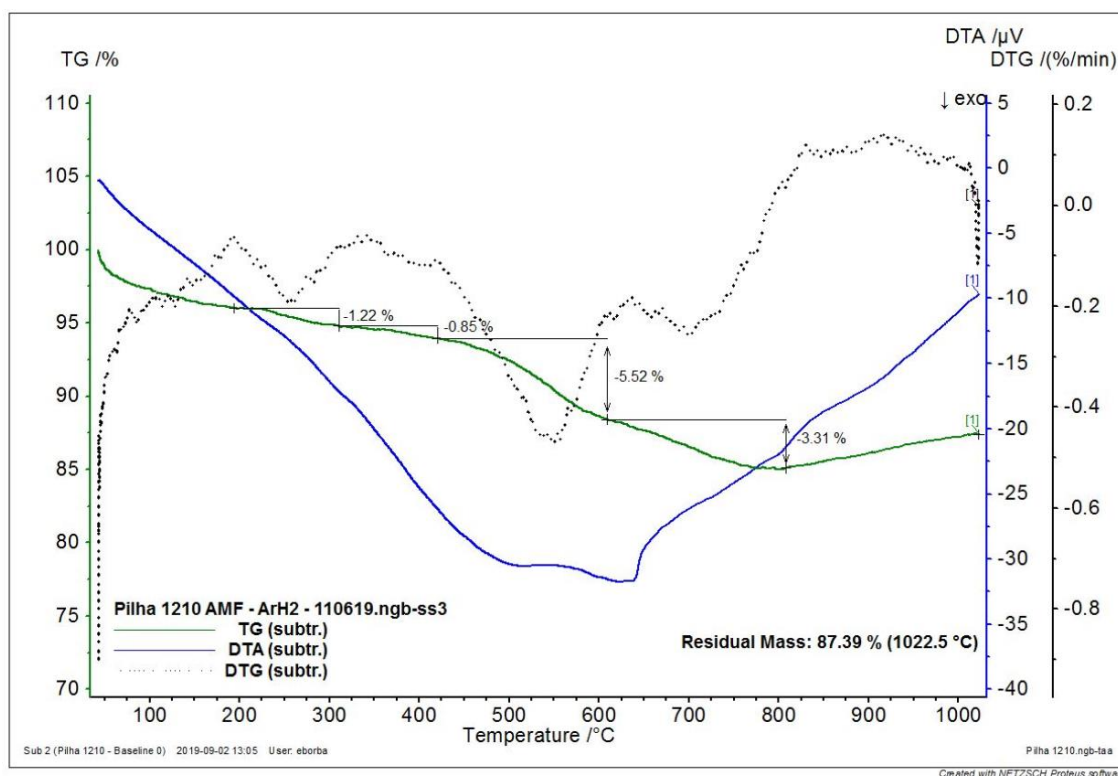


Figura 5. 12: Curva TG/DTA para amostra da pilha 1210.

5.5 Análise Estatística

Diversos testes de correlação múltipla foram realizados com os dados de análise mineralógica e operacionais para os parâmetros de monitoramento e controle de processo. O modelo de regressão que mais se enquadrou para os dados analisados é mostrado na Figura 5. 13. A variável Pré-Redução se mostrou fortemente dependente dos dados de fase amorfa, clinoclóro e goethita.

O coeficiente de determinação mais apropriado para esta análise é R^2_{aj} (R^2 ajustado) pois este parâmetro incorpora o número de variáveis independentes no modelo para auxiliar na identificação da regressão mais apropriada (BERTOLO, 2013). Neste contexto, o modelo encontrado representa 75,9% da variação dos dados de pré-redução segundo as proporções de fase amorfa, clinoclóro e goethita, com um forte nível de evidência (valor-p igual a 0,009).

Análise de Regressão: PR versus Fase amorfa; Clinocloro; Goethita

Análise de Variância

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Regressão	3	122.86	40.953	10.45	0.009
Fase amorfa	1	29.47	29.468	7.52	0.034
Clinocloro	1	27.75	27.747	7.08	0.038
Goethita	1	67.87	67.866	17.31	0.006
Erro	6	23.52	3.920		
Total	9	146.38			

Sumário do Modelo

S	R2	R2(aj)	R2(pred)
1.98002	83.93%	75.90%	58.44%

Coefficientes

Termo	EP de		Valor-T	Valor-P	VIF
	Coef	Coef			
Constante	96.5	12.6	7.64	0.000	
Fase amorfa	-0.735	0.268	-2.74	0.034	2.33
Clinocloro	1.154	0.434	2.66	0.038	2.07
Goethita	-3.837	0.922	-4.16	0.006	1.78

Equação de Regressão

PR = 96.5 - 0.735 Fase amorfa + 1.154 Clinocloro - 3.837 Goethita

Figura 5. 13: Modelo de regressão para Pré-Redução.

Das fases que apresentaram relevância no modelo, apenas o clinocloro apareceu como contribuinte para a pré-redução, com um coeficiente positivo de 1,154. A presença das fases amorfa e goethita contribuem negativamente para o a pré-redução do minério processado com coeficientes negativos de -0,735 e -3,837 respectivamente, ou seja, a presença desses minerais prejudica a pré redução do minério.

A literatura apresenta poucos estudos considerando dados industriais. Assim, a análise dos resultados é realizada comparativamente com dados laboratoriais de outros autores. Estudos realizados por diversos autores (BUNJAKU *et al.*, 2011; BUNJAKU *et al.*, 2012; KAWAHARA *et al.*, 1988) evidenciaram que a redutibilidade do minério saprolítico depende da mineralogia inicial, assim como as fases formadas durante o aquecimento do mesmo.

A contribuição negativa da goethita na pré-redução segundo o modelo estatístico apresentado pode ser vinculado a dois estudos mineralógicos de minérios saprolíticos. O primeiro são os ensaios de redutibilidade realizado por Kawahara et al. (1988) com

amostras de minério saprolítico e limonítico com variados teores de ferro. Os ensaios realizados em temperaturas acima 800°C indicam um aumento expressivo da redutibilidade para todas as amostras, principalmente para as de alto teor de ferro, entretanto, para a faixa de temperatura entre 500°C e 800°C, que corresponde à faixa de temperatura em um forno calcinador industrial, a redutibilidade nas amostras de minérios limoníticos com alto teor de ferro (~46,0% Fe) e composto basicamente por goethita é similar à de minérios saprolíticos com menor teor de ferro (~17,5%Fe). O segundo é o estudo de Bunjaku et al. (2012) com amostras de minério saprolítico, ensaios de redutibilidade realizados com amostras de minério saprolítico indicaram melhores valores de redutibilidade para amostras onde a goethita não está presente.

Com relação à fase amorfa, a interferência da redutibilidade pode ser vinculada à baixa mobilidade de difusão do monóxido de carbono em estruturas de baixa cristalinidade (BUNJAKU et al., 2011).

6. CONCLUSÕES

- Foi proposto um método de quantificação de desempenho do circuito RKEF de CODEMIN com base nos principais parâmetros de monitoramento e controle de processo (taxa de fusão, consumo específico de energia dos fornos elétricos, consumo específico de agente redutor, pré-redução e perda ao fogo). A ponderação desses parâmetros gera uma nota de 1,00 a 5,00 que indica um bom ou mau desempenho do minério alimentado no circuito.
- A pilha 1183 foi classificada com um mau desempenho por apresentar nota 1,26 devido principalmente à baixa taxa de fusão de calcinado e ao elevado consumo específico de energia para fusão em forno elétrico. Já as pilhas 1180, 1191 e 1200 foram classificadas com um bom desempenho por apresentarem notas 4,46, 4,34 e 4,00 respectivamente devido aos bons desempenhos nos parâmetros mencionados anteriormente.
- As amostras analisadas apresentam composição química semelhantes entre si, respeitando as restrições metalúrgicas do circuito RKEF e coerente com a composição mineralógica identificada pela metodologia de DRX. Devido à pouca variação na análise química não é possível associar a classificação de desempenho a fatores químicos exclusivamente.
- A distribuição mineralógica, obtida por DRX indicou a presença de fase amorfa (média de 38%), serpentina (média de 31%), outros silicatos (talco, clinocloro, caulinita, vermiculita, anfíbólio e quartzo) com média de 25,4%, óxidos (magnetita e cromita) compondo uma média de 2,2% e hidróxido (goethita) com 3,4% na média das amostras. Esta distribuição valida a classificação do minério em laterítico saprolíticos.
- De acordo com os resultados de composição mineralógica associados à análise de desempenho, as fases vermiculita, cromita, goethita e clinocloro indicam uma

contribuição negativa para a combinação dos parâmetros de monitoramento e controle de processo do circuito RKEF.

- As curvas TG/DTA geradas a partir das análises térmicas indicaram a ocorrência de reações de desidroxilação a 550°C das principais fases hidratadas. A 700°C também foi identificada a ocorrência de reações tanto de desidroxilação quanto à recristalização de fases minerais, principalmente serpentina em olivina e piroxênio.
- As análises térmicas também indicaram que para a amostra 1182, que obteve a segunda menor nota de desempenho, apresentou a menor perda de massa entre 450°C a 650°C, 4,24%, e maior massa residual ao final do teste, 92,93%, indicando que as fases clinocloro e caulinita, presentes em menor proporção nessa amostra, podem contribuir com as reações de desidroxilação.
- Com base nos dados de mineralogia e de processo, um modelo estatístico com um forte nível de evidência (valor-p igual a 0,009) foi proposto para determinar a previsibilidade do parâmetro pré-redução. As fases que se apresentaram mais relevantes para a determinação do modelo foram fase amorfa, clinocloro e goethita com os coeficientes -0,735, -3,837 e 1,154 respectivamente. O modelo encontrado representa 75,9% da variação dos dados de pré-redução.

7. CONTRIBUIÇÕES TÉCNICAS DO TRABALHO

Este trabalho apresenta contribuições importantes para a literatura e para unidades industriais que operam circuito RKEF. Para a literatura, traz referências relevantes de caracterização química, mineralógica e térmica de um minério laterítico, além de vincular ao aspecto prático do circuito RKEF. Para a indústria, o trabalho propõe um modelo para quantificação de desempenho do circuito assim como uma proposta de previsibilidade para pré-redução do minério após alimentação em calcinadores, possibilitando o desenvolvimento de novas estratégias de blendagem de minério para alimentação no circuito pirometalúrgico.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar caracterização tecnológica em pelo menos mais 30 amostras para ampliar estudo estatístico.
- Identificar transformações mineralógicas durante aquecimento das amostras até 1000°C por meio de ensaios de difração de raios X em ambiente com temperatura variável.
- Aplicar metodologia de caracterização tecnológica para minérios típicos da mina de Barro Alto para definição de um modelo espacial para as propriedades analisadas.

9. ANEXOS

Legenda:

amp – Anfibólio;

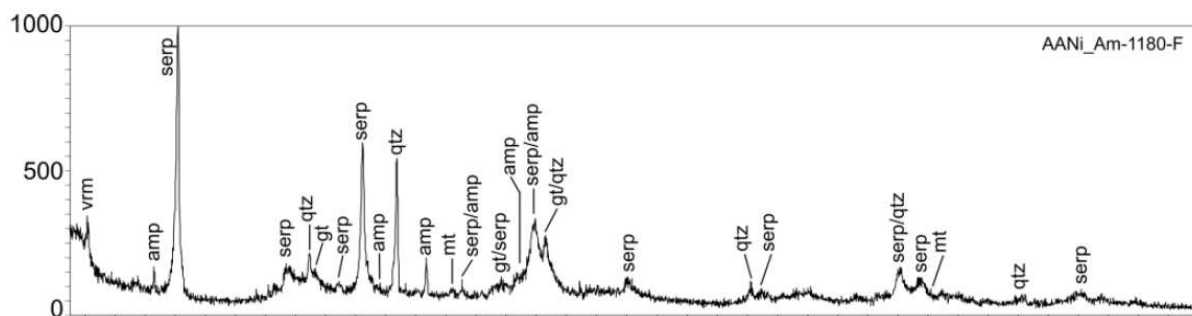
gt – goethita;

mt – magnetita;

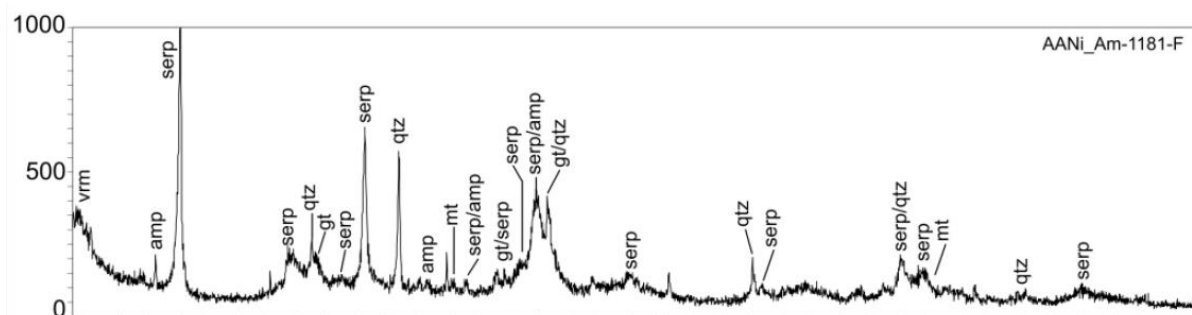
qtz – quartzo;

serp – serpentina;

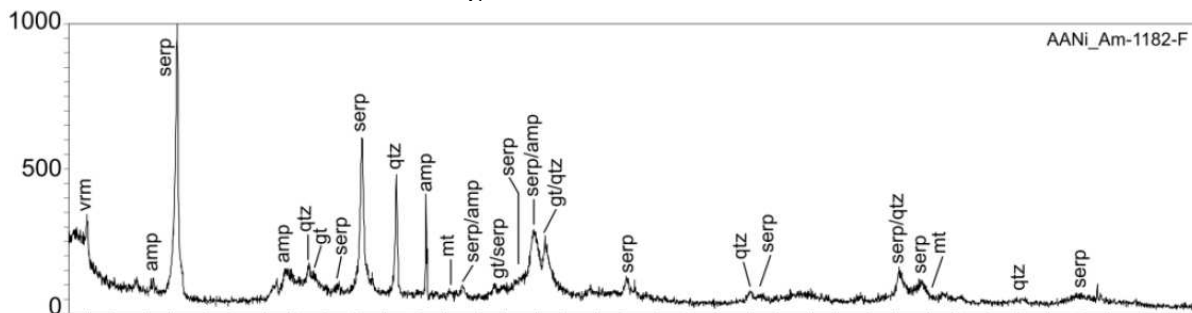
verm – vermiculita



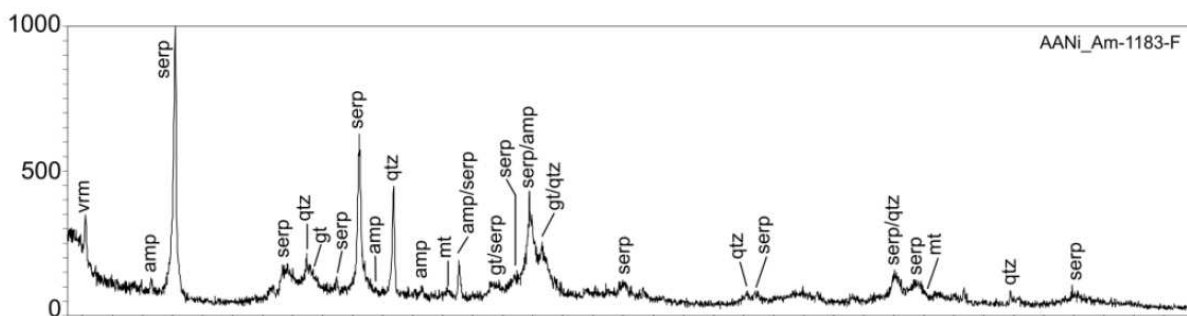
Difratograma 1: Amostra 1180.



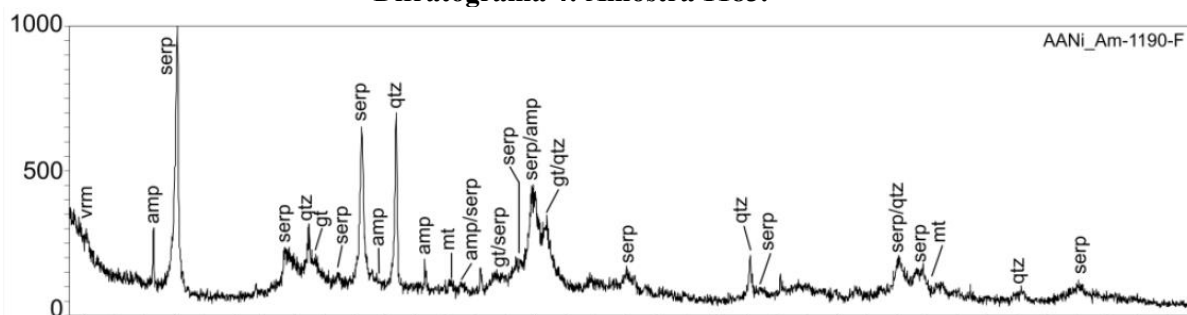
Difratograma 2: Amostra 1181.



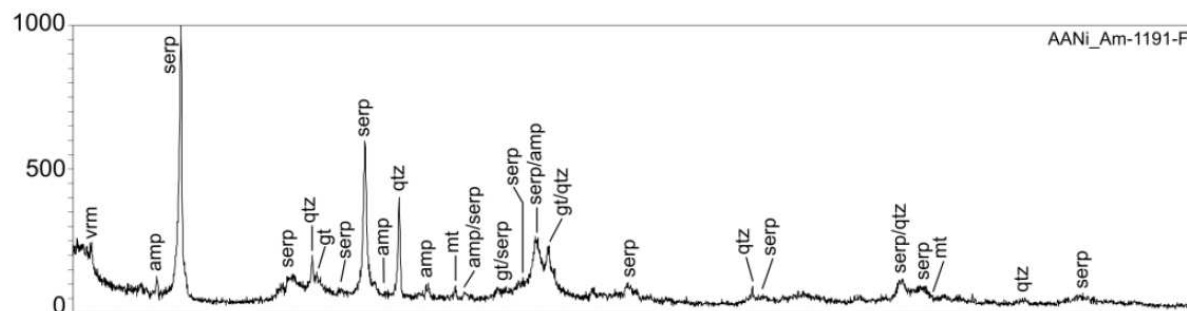
Difratograma 3: Amostra 1182.



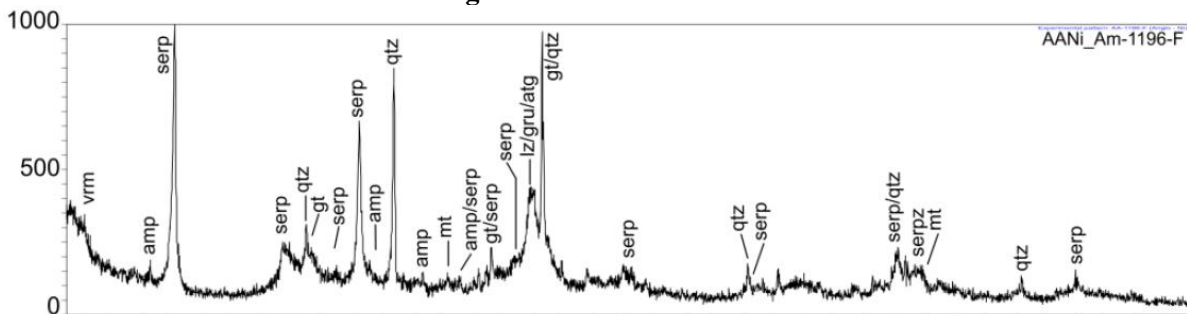
Difratograma 4: Amostra 1183.



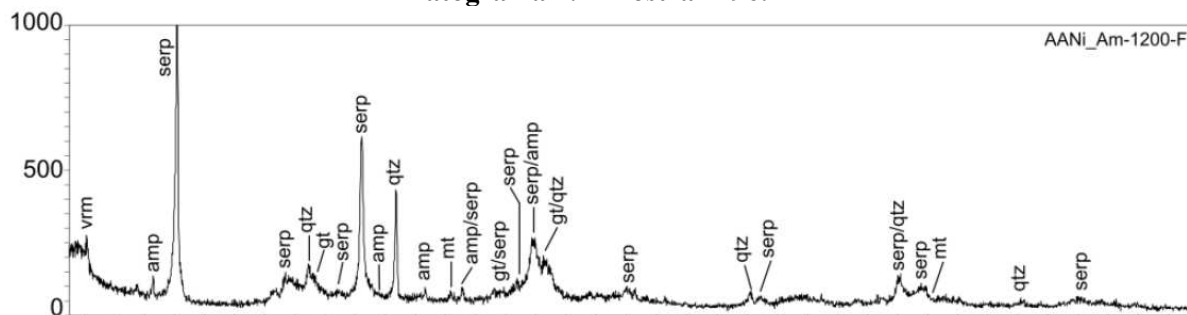
Difratograma 5: Amostra 1190.



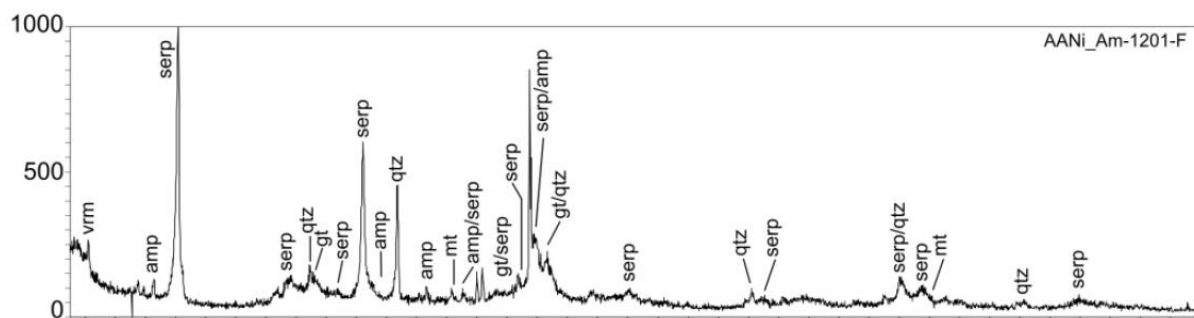
Difratograma 6: Amostra 1191.



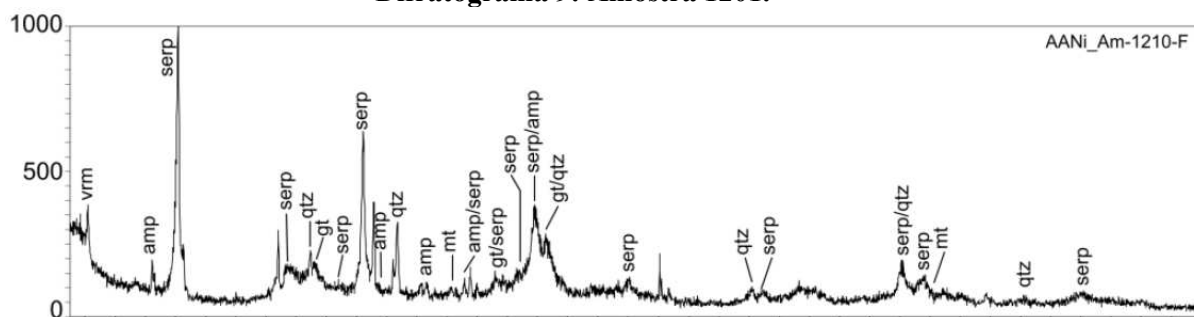
Difratograma 7: Amostra 1196.



Difratograma 8: Amostra 1200.



Difratograma 9: Amostra 1201.



Difratograma 10: Amostra 1210.

REFERÊNCIAS

AME. **What new laterite technologies might change the game ?** AME Research, , 2017.

AMIRA. P754 : Metal Accounting and Reconciliation. n. 2002, 2007.

ANM. **Anuário Mineral Brasileiro 2018**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/amb_2018.pdf>.

BERTOLO, L. **O significado e a interpretação dos P-values (o que os dados dizem?)**. Disponível em: <<http://www.bertolo.pro.br/FinEst/Estatistica/EstatisticaNosNegocios/p-value.htm>>. Acesso em: 30 jun. 2019.

BERTOLO, L. A. **Correlação e Regressão**, 2013.

BESSET, F.; COUDRAY, J. **Le comportement du nickel dans les processus d'alteration des peridotites de Nouvelle Calédonie** Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM). Paris: [s.n.].

BRANDÃO, P. R. G. **Métodos de Instrumentação e Análise - Análises Térmicas**, 2017.

BROADBENT, C. P.; MACHINGAWUTA, N. C. The Physical Chemistry of Nickel Laterite Smelting Slags. **Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt.**, v. I, 1993.

BUNJAKU, A. et al. **Thermal behaviour of hydrous nickel – magnesium silicates when heating up to 750C** Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2011.

BUNJAKU, A. et al. **Effect of mineralogy and reducing agent on reduction of saprolitic nickel ores** Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2012. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743285512Y.0000000010>>

BUNJAKU, A.; KEKKONEN, M.; TASKINEN, P. Effect of mineralogy on reducibility of calcined nickel saprolite ore by hydrogen. **Mineral Processing and Extractive**

Metallurgy, v. 121, n. 1, p. 16–22, 2012.

CARTMAN, R. **An overview of the future production and demand of ferronickel.** 2010Disponível em:
<https://robertcartmandotcom.files.wordpress.com/2015/03/future_supply_demand_ferronickel.pdf>. Acesso em: 5 maio. 2018

CARVALHO, P. S. L. DE et al. Panorama e tendências do mercado de níquel: estudo realizado em junho de 2015. **Mineração e Metais, BNDES Setorial**, v. 42, p. 245–296, 2015.

CPRM. **Glossário geológico Ilustrado.** Disponível em:
<<http://sigep.cprm.gov.br/glossario/index.html>>. Acesso em: 8 jul. 2019.

CRUNDWELL, F. K. et al. Upgrading of Laterite Ores. In: **Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals.** [s.l: s.n.]. v. 15p. 39–47.

CRUNDWELL, F. K. et al. Dewatering and Calcination of Laterite Ores. In: **Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals.** Amsterdam: Elsevier Ltd, 2011b. p. 55–65.

CRUNDWELL, F. K. et al. Overview of the Smelting of Nickel Laterite to Ferronickel. In: **Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals.** Amsterdam: Elsevier Ltd, 2011c. p. 49–53.

CRUNDWELL, F. K. et al. Smelting of Laterite Ores to Ferronickel. In: **Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals.** Amsterdam: Elsevier Ltd, 2011d. p. 67–83.

DALVI, A. D.; BACON, W. G.; OSBORNE, R. C. The Past and the Future of Nickel Laterites. **PDAC 2004 International Convention**, n. Figure 2, p. 1–27, 2004.

FÖLDEVÁRI, M. **Handbook of Thermogravimetric System of Minerals and Its Use in Geological Practice.** [s.l: s.n.]. v. 213

GOLECRUZ, R. .; MENA, M. G. The Reduction Behavior of Nickel in High-Iron

Laterites unde CO/CO₂/N₂ Atmospheres. **Transactions National Academy of Science**, v. 10, p. 63–70, 1988.

GUARANYS, C. A. L. B. et al. Principais Métodos de Estocagem de Minério de Ferro: Uma Abordagem Teórica. **Perspectivas Online: Ciências exatas e engenharia**, p. 42–55, 2013.

GUGGENHEIM, S.; GROOS, A. F. K. . Baseline studies of the clay minerals society source clays: Thermal Analysis. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, n. 5, p. 433–443, 2001.

GY, P. M. **L'Echantillonnage des Minerais en Vrac**. Paris: BRGM, 1967.

KAWAHARA, M.; TOGURI, J. M.; BERGMAN, R. A. Reducibility of laterite ores. **Metallurgical Transactions B**, v. 19, n. 1, p. 181–186, 1988.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**. 23. ed. Porto Alegre, RS - Brasil: Bookman, 2012.

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

MANO, E. S. **Influência dos argilominerais dos minério de níquel lateríticos na recuperação desse metal**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2013.

MUDD, G. M. **Nickel Sulfide Versus Laterite: The Hard Sustainability Challenge Remains**. 48th Conference of Metallurgists. **Anais...2009** Disponível em: <<http://users.monash.edu.au/~gmudd/files/2009-CMS-01-Nickel-Sulf-v-Lat.pdf>>

OLIVEIRA, S. M. B. **Os depósitos de níquel laterítico do Brasil**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 1990.

PINTO, E. et al. **Ligas com memória de forma** PortoFaculadde de Engenharia - Universidade do Porto, , 2012.

RAO, G. V. Nickel and Cobalt Ores: Flotation. In: **Encyclopedia of Separation Science**. [s.l: s.n.]. p. 3491–3500.

RRUF. **Nepouíte**. Disponível em: <<http://rruff.info/doclib/hom/nepouite.pdf>>. Acesso

em: 2 ago. 2019.

SANTOS, P. DE S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1992.

SILVA, A. C. G. DE A. E. **Mineralogia, Material Amorfo, Evolução Genética e Estudo do Níquel e Cromo no Perfil de Alteração do Maciço Ultramáfico de Santa Fé, Goiás**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 1980.

SMYKATZ-KLOSS, W. **Differential Thermal Analysis : Application and Results in Mineralogy**. [s.l: s.n.].

SOLAR, M. Y.; MOSTAGHEL, S. Smelting of difficult laterite ores. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 124, n. 1, p. 35–46, 2015.

SVANA, E.; YSTEB, R. **Production of FeNi from high iron nickel ores**. Proceedings of the Seminar on Problems and Prospects of Ferro-Alloy Industry in India. **Anais...**Jamshedpur, India: 1983

SWINBOURNE, D. R. Understanding ferronickel smelting from laterites through computational thermodynamics modelling. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 123, n. 3, p. 127–140, 2014.

TROMMER, R.M.; CORREIA LIMA, A.N.; VICENZI, J.; ZIMMER, A.; BRAGANÇA, S.R.; BERGMAN, C. P. . Identificação e avaliação dos mecanismos de ataque da escória SiO_2 - CaO - Al_2O_3 - MgO em tijolos refratários de MgO -C in MgO -C refractory bricks. **Revista Matéria**, p. 56–64, 2008.

ZHOU, S. et al. Mineralogical characterization and design of a treatment process for Yunnan nickel laterite ore, China. **International Journal of Mineral Processing**, v. 159, p. 51–59, 2017.