

Ygor Shimabukuro

THERMAL UPGRADING DO MINÉRIO LATERÍTICO DE NÍQUEL

São Paulo
2012

Ygor Shimabukuro

THERMAL UPGRADING DO MINÉRIO LATERÍTICO DE NÍQUEL

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Breda
Mourão

São Paulo
2012

Ore Wa Kaizoku Ou Ni Naru Otoko Da!
(Monkey D. Luffy)

Resumo

Uma das desvantagens das lateritas é o alto custo energético que os processos associados utilizam, como a secagem, calcinação e fusão, já que esses minérios são de difícil concentração. Este trabalho pretende investigar a aplicabilidade do “Thermal Upgrading”, um processo pirometalúrgico patenteado pela INCO que por necessitar de uma temperatura mais baixa (menor que a de fusão) tem menor custo energético. No processo o minério é misturado com carbono sólido redutor e um agente que contém enxofre para produzir pelotas. As pelotas são alimentadas a um reator onde são aquecidas causando a redução dos metais de valor e a redução controlada dos óxidos de ferro. A atmosfera é controlada para prevenir uma maior redução ou re-oxidação. Depois de um tempo de retenção suficiente, as pelotas são resfriadas rapidamente para prevenir a formação de magnetita. A próxima etapa é a separação magnética. Foram reproduzidos experimentos em um minério de baixo teor de Ni, variando-se a composição de pelotas auto redutoras e a temperatura do processo. Os resultados se mostraram bons na redução e migração do níquel para a fase metálica, mas ocorreram problemas na separação magnética e concentração que ainda precisam ser resolvidos.

Palavras Chave: Thermal Upgrading. Minério de Níquel. Laterítico. Laterita. Saprolita. Pirometalurgia do Níquel.

Abstract

One problem of laterite ores is the high energy cost of associated processes, like drying, calcination and fusion, because these ores are hardly concentrated. This study wants to investigate the applicability of "Thermal Upgrading", a pyrometallurgical process patented by INCO that uses a lower temperature (compared to the fusion) and therefore has lower energy costs. In the process, the ore is pelletized with solid carbon reductant and a sulfur-bearing concentrating agent. The pellets are fed to a reactor where they are heated, causing reduction of the metal values and controlled reduction of iron oxides. The gas atmosphere is controlled to prevent further reduction or re-oxidation. After a sufficient retention time, the pellets are rapidly cooled to prevent magnetite formation. The next step is magnetic separation. Experiments were made with a low Ni-content ore, varying the composition of self-reducing pellets and processing temperature. Results showed good nickel reduction and its migration to the metallic phase, but problems with magnetic separation and concentration still have to be solved.

Key Words: Thermal Upgrading. Nickel Ore. Laterite. Saprolite. Nickel Pyrometallurgic.

Lista de Figuras

Figura 1 – Reservas e Produção mundial de níquel dividido entre as reservas sulfetadas e lateríticas.....	3
Figura 2 – Distribuição global de depósitos significantes de minério de níquel laterítico e sulfetado	3
Figura 3 – Perfil da laterita em climas secos e úmidos	6
Figura 4 – Formação de minério laterítico	6
Figura 5 – Plotagem da quantidade (em milhões de toneladas) de minério dividido pelo subtipo (deposito laterítico). Linha central de cada caixa representa a media. 25° e 75° quartis são o topo e o fundo das caixas. Linha central do gráfico é a média geral.....	7
Figura 6 - Frequência acumulada da quantidade (em milhões de toneladas) de minério (depósitos lateríticos. Interceptações para 10°, 50°, 90° por centos são indicadas	7
Figura 7 - Plotagem da concentração de níquel dividido pelo subtipo (deposito laterítico). Linha central de cada caixa representa a media. 25° e 75° quartis são o topo e o fundo das caixas. Linha central do gráfico é a média geral	8
Figura 8 – Frequência acumulada das concentrações de níquel nos depósitos lateríticos. Interceptações para 10°, 50°, 90° por centos são indicadas.....	8
Figura 9 - Plotagem da concentração de cobalto dividido pelo subtipo (deposito laterítico). Linha central de cada caixa representa a media. 25° e 75° quartis são o topo e o fundo das caixas. Linha central do gráfico é a média geral	9
Figura 10 - Frequência acumulada das concentrações de cobalto nos depósitos lateríticos. Interceptações para 10°, 50°, 90° por cento são indicadas	9
Figura 11 – Mapa mundial das reservas exploradas de depósitos lateríticos com a Era de formação indicada.....	10
Figura 12 – Produção Mundial de Níquel.....	12
Figura 13 – Importação e Exportação do Brasil.....	14
Figura 14 – Preço do níquel em Reais nos últimos 15 anos.....	16
Figura 15 – Fluxograma simplificado dos processos utilizados para o minério laterítico.....	17
Figura 16: Fluxograma processo Caron.....	23
Figura 17 Fluxograma Processo PAL	26
Figura 18 - Esquema genérico de um Moinho de Rolos	37
Figura 19 - Moinho de Discos	38
Figura 20 - Trajetória dos corpos moedores	38
Figura 21 – Teste 2. Pelotas após o processo já resfriadas	47
Figura 22 – Teste 3. Pelotas após o processo. Ocorreu fusão	47
Figura 23 - Teste 3. Pelotas após o processo. Formação de porosidade.....	47
Figura 24 – Amostra 2. Microscopia Óptica de luz refletida (Olympus BMax). Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 2%C 2%S. Temperatura 1100°C. Atmosfera e resfriamento por gás N2. Aumento de 100X. Pontos claros indicam formação metálica.....	48
Figura 25 - Amostra 2. Microscopia Óptica de luz refletida (Olympus BMax). Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 2%C 2%S. Temperatura 1100°C. Atmosfera e resfriamento por gás N2. Aumento de 500X. Pontos claros indicam formação metálica.....	48

Figura 26 – Amostra 2. MEV. Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 2%C 2%S. Temperatura 1100°C. Atmosfera e resfriamento por gás N2. Aumento de 150X	49
Figura 27 - Amostra 2. MEV. Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 2%C 2%S. Temperatura 1100°C. Atmosfera e resfriamento por gás N2. Aumento de 2500X	49
Figura 28 - Amostra 2. MEV. Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 2%C 2%S. Temperatura 1100°C. Atmosfera e resfriamento por gás N2. Aumento de 650X	50
Figura 29 - Amostra 2. MEV. Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 2%C 2%S. Temperatura 1100°C. Atmosfera e resfriamento por gás N2. Aumento de 5000X	51
Figura 30 – Amostra 7 Microscopia Óptica de luz refletida (Olympus BMax). Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 4%C 2%S. Temperatura 1150°C. Atmosfera e resfriamento por gás N2. Aumento de 100X. Pontos claros indicam formação metálica.....	57
Figura 31 - Amostra 8 Microscopia Óptica de luz refletida (Olympus BMax). Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 6%C 2%S. Temperatura 1150°C. Atmosfera e resfriamento por gás N2. Aumento de 100X. Pontos claros indicam formação metálica.....	57
Figura 32 - Amostra 7 Microscopia Óptica de luz refletida (Olympus BMax). Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 4%C 2%S. Temperatura 1150°C. Atmosfera e resfriamento por gás N2. Aumento de 200X. Pontos claros indicam formação metálica.....	58
Figura 33 - Amostra 8 Microscopia Óptica de luz refletida (Olympus BMax). Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 6%C 2%S. Temperatura 1150°C. Atmosfera e resfriamento por gás N2. Aumento de 200X. Pontos claros indicam formação metálica.....	58
Figura 34 - Amostra 7. MEV. Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 4%C 2%S. Temperatura 1150°C. Atmosfera e resfriamento por gás N2. Aumento de 300X	61
Figura 35 - Amostra 7. MEV. Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 4%C 2%S. Temperatura 1150°C. Atmosfera e resfriamento por gás N2. Aumento de 1000X	62
Figura 36 - Amostra 8. MEV. Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 6%C 2%S. Temperatura 1150°C. Atmosfera e resfriamento por gás N2. Aumento de 300X	63
Figura 37 - Amostra 8. MEV. Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 6%C 2%S. Temperatura 1150°C. Atmosfera e resfriamento por gás N2. Aumento de 1000X	64

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Quantidade e concentração de níquel nos subtipos da formação laterítica (Tonne em milhões de toneladas; a coluna Tonne soma as quantidades de todos os depósitos de sua categoria)	5
Tabela 2 – Quantidade e concentração de níquel e cobalto de acordo com a era de formação do minério laterítico	10
Tabela 3 – Reserva (Níquel Contido) e Produção Mundial	11
Tabela 4 – Reservas de níquel em 2008 por Estado	13
Tabela 5 – Produção, Importação, Exportação e Consumo no Brasil (ton)	15
Tabela 6 – Consumo de Ni (em ton) 1 - Ni contido no minério 2 - Consumo Aparente (Produção + Importação-Exportação)	15
Tabela 7 – Seleção de processo para minério laterítico	18
Tabela 8 – Processos utilizados de acordo com o subtipo de depósito laterítico	19
Tabela 9 – Características dos processos do minério de níquel laterítico	19
Tabela 10 – Thermal Upgrading da Limonita	30
Tabela 11 – Thermal Upgrading da Limonita/Saprolita	31
Tabela 12 – Efeito da taxa de resfriamento	32
Tabela 13 – Efeito da atmosfera no crescimento metálico	33
Tabela 14 – Planta piloto do Thermal Upgrading	34
Tabela 15 – Composição do minério	45
Tabela 16 – Condições dos testes iniciais	46
Tabela 17 – Composição nos pontos indicados no MEV	50
Tabela 18 – Composição nos pontos indicados no MEV	50
Tabela 19 – Composição nos pontos indicados no MEV	51
Tabela 20 – Resultado da separação magnética. Testes 1 a 6	52
Tabela 21 – Análise química das amostras separadas	53
Tabela 22 – Níquel contido das frações resultantes da separação magnética	54
Tabela 23 – Ensaio de perda de massa	54
Tabela 24 – Ensaio de calcinação	55
Tabela 25 – Teste de formação de água ligada na pelotização	56
Tabela 26 – Condições dos testes 7 e 8	56
Tabela 27 – Resultado da separação magnética. Testes 7 e 8	59
Tabela 28 – Análise Semiquantitativa, valores expressos em % de óxidos, normalizados a 100%. Fraco magnético das amostras 7 e 8	60
Tabela 29 - Composição nos pontos indicados no MEV	62
Tabela 30 - Composição nos pontos indicados no MEV	64

Sumário

1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 - MINÉRIO DE NÍQUEL	2
2.1.1 - <i>Minério Laterítico de Níquel</i>	5
2.2 - NÍQUEL NO BRASIL 2010.....	11
2.2.1 - <i>Oferta Mundial</i>	11
2.2.2 - <i>Produção Interna</i>	12
2.2.3 - <i>Importação</i>	13
2.2.4 - <i>Exportação</i>	14
2.2.5 - <i>Preço/Demanda Mundial</i>	16
2.3 - PROCESSOS PARA MINÉRIOS LATERÍTICOS	17
2.3.1 - <i>Processo pirometalúrgico</i>	20
2.3.2 - <i>Processo Caron</i>	22
2.3.3 - <i>Processo PAL/HPAL</i>	25
2.3.4 - <i>Produtos dos processos</i>	27
2.4 - THERMAL UPGRADING	28
3 - OBJETIVOS	35
4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1 – SECAGEM	35
4.2 – CALCINAÇÃO	35
4.3 – BRITAGEM.....	36
4.4 – MOAGEM	36
4.5 – PULVERIZAÇÃO.....	39
4.6 – PENEIRAMENTO	39
4.7 – MISTURADOR - HOMOGENEIZADOR.....	40
4.8 – PELOTIZAÇÃO.....	40
4.9 – THERMAL UPGRADING.....	40
4.10 – SEPARAÇÃO MAGNÉTICA.....	41
4.11 – ANÁLISE QUÍMICA SEMI QUANTITATIVA	42
4.12 – PERDA DE MASSA.....	42
4.13 – METALOGRAFIA - MICROSCOPIA ÓPTICA	43
4.14 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	44
5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
6 – CONCLUSÕES.....	66
7 - REFERÊNCIAS	67

1 – Introdução

Desde 1950, a demanda por níquel tem aumentado a uma taxa de 4% ao ano. É esperado que essa taxa cresça, devido ao aumento da demanda da China por aço inoxidável. Atualmente a China é responsável por 70% do crescimento do consumo no mundo (1).

O níquel é considerado um metal estratégico devido à sua grande importância como matéria-prima na indústria do aço, e devido também à distribuição de suas reservas no mundo, concentradas em alguns poucos países. Há apenas restritas possibilidades para a substituição do níquel, que é usado principalmente na produção de aços inoxidáveis e de ligas metálicas (2).

Os depósitos de níquel podem ser classificados em dois tipos: os sulfetos e as lateritas. Os minérios lateríticos compõem 73% das reservas existentes atualmente e apenas 40% da produção mundial.

Este trabalho pretende investigar a aplicabilidade do “Thermal Upgrading” para um minério laterítico. Processo pirometalúrgico patenteado pela INCO que por necessitar de uma temperatura mais baixa (menor que a de fusão) tem menor custo energético.

2 - Revisão Bibliográfica

2.1 - Minério de níquel

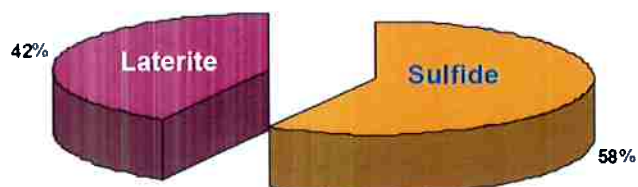
Dois tipos de depósito são responsáveis pela produção do níquel: os sulfetos magmáticos e as lateritas. Os primeiros formam-se por segregação de líquidos sulfetados imiscíveis na base da câmara magmática, a partir do resfriamento de magmas de natureza máfica a ultramáfica, e são principalmente de idade proterozóica. Os depósitos de níquel laterítico formam-se pelo intenso intemperismo de rochas ultramáficas, e são, em sua maior parte, de idade cenozoica. Ocorrem, principalmente, em área de clima tropical onde há maior abundância de chuvas. Outros tipos de depósito de níquel são os veios hidrotermais contendo sulfetos e os nódulos do fundo dos oceanos que, atualmente, não apresentam interesse econômico (2).

A preferência pela exploração das reservas sulfetadas (60% da produção mundial (3)) é explicada pelo fato de que esse tipo de minério pode ser facilmente concentrado, já que o níquel está contido em minerais específicos. No minério laterítico o níquel está disperso nos minerais, o que leva a necessidade de se utilizar processos de concentração mais caros. O minério sulfetado apresenta uma vantagem em termos de custo energético, pois este representa 15% do custo total da produção, enquanto no laterítico esta participação atinge 45% (4).

World Ni Resource on Land



Primary Ni Production



	MT Resource	% Ni	Mt Ni	% of Total
Sulphide	10500	0.58	62	27.8%
Laterite	12600	1.28	161	72.2%
Total	23100	0.97%	223	100

Figura 1 – Reservas e Produção mundial de níquel dividido entre as reservas sulfetadas e lateríticas (1)

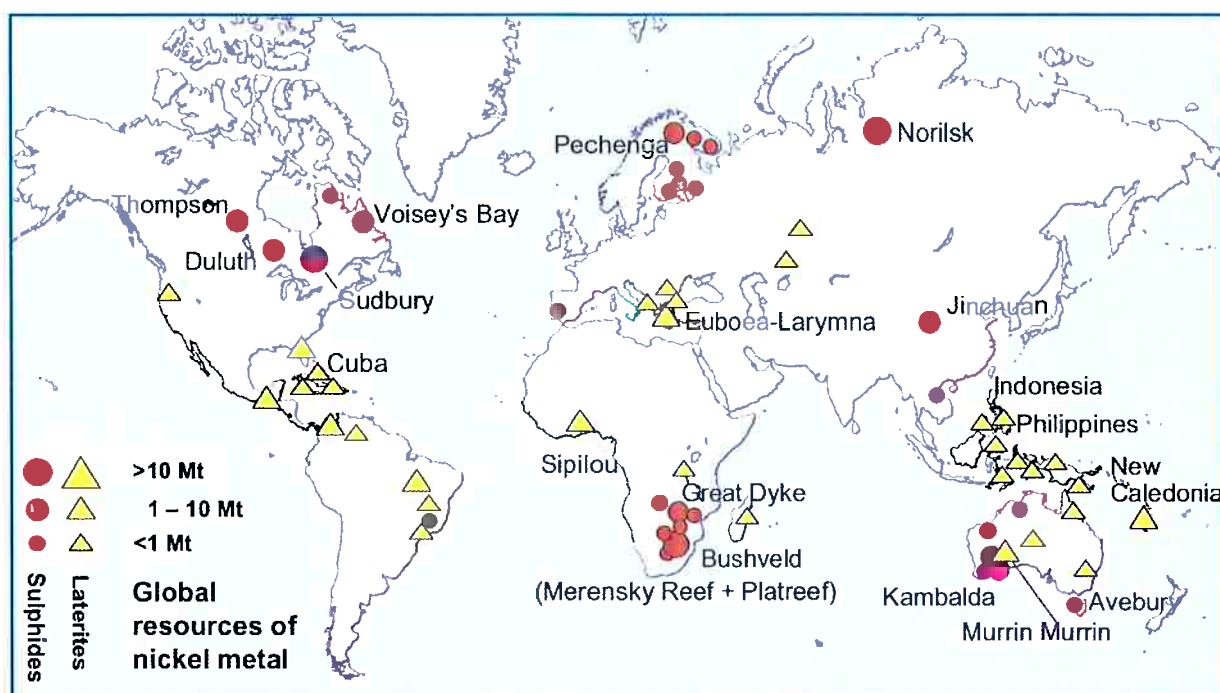


Figura 2 – Distribuição global de depósitos significantes de minério de níquel laterítico e sulfetado (5)

As reservas sulfetadas estão diminuindo e se espera que o crescimento da produção de níquel no futuro seja sustentado pelas reservas lateríticas (1). A maior parte das reservas é do tipo laterítico (cerca de 73%) (2), o qual possui menor custo de extração dado a sua localização menos profunda.

O minério de laterita é formado por dois tipos: saprolita e limonita. Saprolitas são formados por magnésio hidratado e silicatos de níquel e ferro, e possuem em massa cerca de 2-2,5% de níquel. Limonitas consistem em óxido de ferro hidratado, com teor de níquel de 1-1,5%. Ambos possuem pequenas quantidades de cobalto (6).

Inicialmente, o minério do qual o níquel é extraído é enviado para ser separado mecanicamente (processo de moagem ou upgrading), onde o minério é triturado e os resíduos de rocha são removidos do minério de níquel (7).

Após essa etapa, o níquel é recuperado por meio de um processo de extração do minério. Historicamente, é usado um processo de fusão a quente (pirometalurgia) para o tratamento dos minerais de sulfeto. Para os minérios de laterita, pode-se usar tanto um processo pirometalúrgico, hidrometalúrgico ou uma mistura dos dois, o CARON, dependendo da composição do minério. Em seguida, o material é enviado para refino e remoção de impurezas (7).

2.1.1 - Minério Laterítico de Níquel

De acordo com uma classificação mineralógica comum (8), há três subtipos de depósitos lateríticos: (I) argila silicatada (II) silicato de Mg hidratado e (III) óxido de ferro. Esses três subtipos são geralmente encontrados em diferentes camadas do mesmo perfil laterítico (9). Depósitos de um único subtipo são raros e geralmente a mina é classificada de acordo com o subtipo predominante.

O estudo feito por Vladimir et al (3) com 120 depósitos lateríticos conhecidos obteve resultados sobre a caracterização do minério. A tabela 1 e as figuras 5-11 apresentam os resultados.

Tabela 1 – Quantidade e concentração de níquel nos subtipos da formação laterítica (Tonne em milhões de toneladas; a coluna Tonne soma as quantidades de todos os depósitos de sua categoria) (3)

Subtype of Ni-Co laterite deposits	Number of deposits	Total ore tonnage			Median Ni grade, %	Median Co grade, %
		Tonne	%	Median		
I. Clay silicate	12	879	7	25	1.27	0.06
II. Mg hydrous silicate	44	4,077	32	47	1.44	0.06
III. Fe oxide	61	7,629	61	66	1.14	0.09
	117 (total)	12,585	100	56	1.3	0.08

Outra classificação usada é formada por saprolita e limonita. A saprolita corresponde ao item II da classificação anterior e a limonita o item III.

Em climas úmidos a saprolita possui maior concentração de níquel enquanto em climas secos há a presença de nontronita, e a saprolita é pobre em níquel.

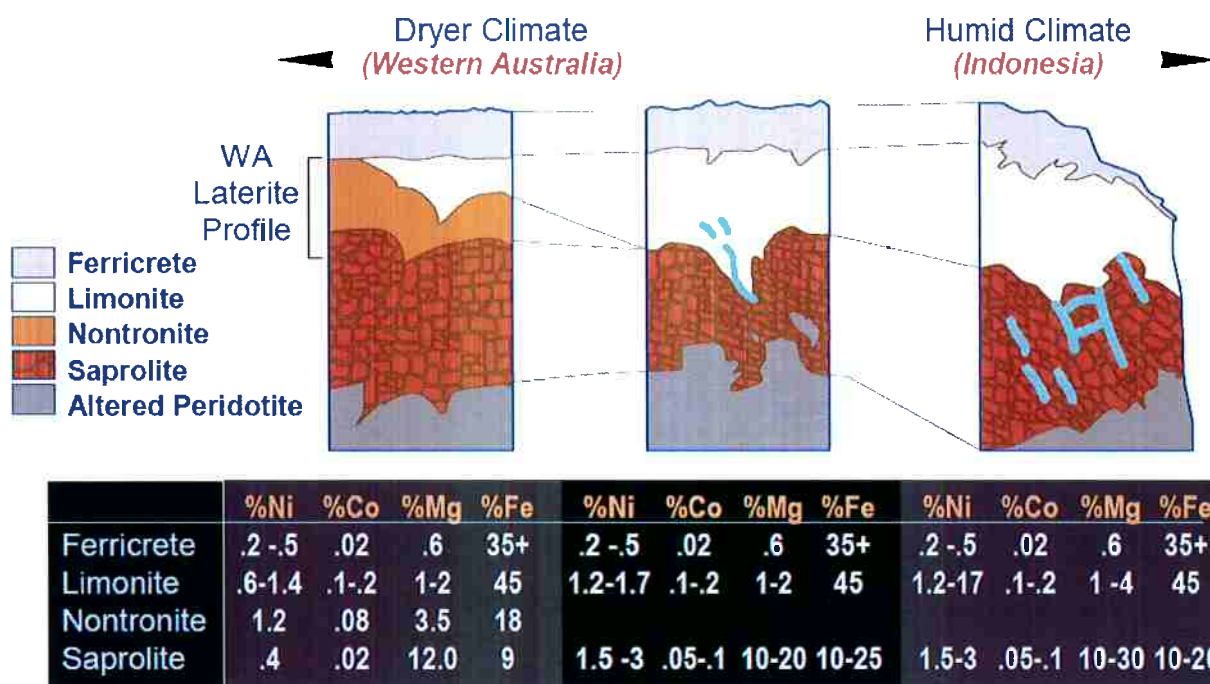


Figura 3 – Perfil da laterita em climas secos e úmidos (1)



Figura 4 – Formação de minério laterítico (10)

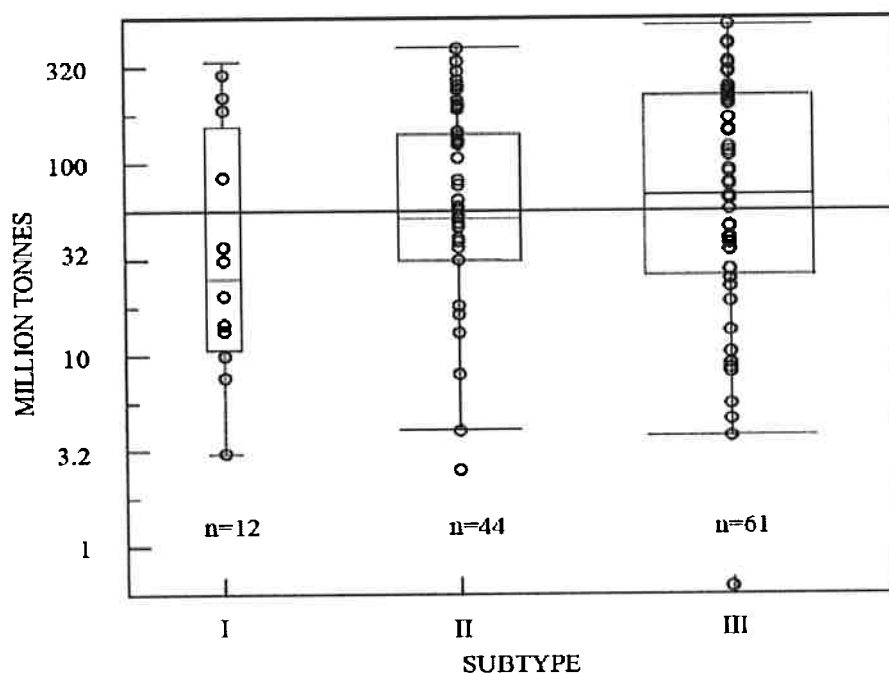


Figura 5 – Plotagem da quantidade (em milhões de toneladas) de minério dividido pelo subtipo (deposito laterítico). Linha central de cada caixa representa a média. 25º e 75º quartis são o topo e o fundo das caixas. Linha central do gráfico é a média geral (3)

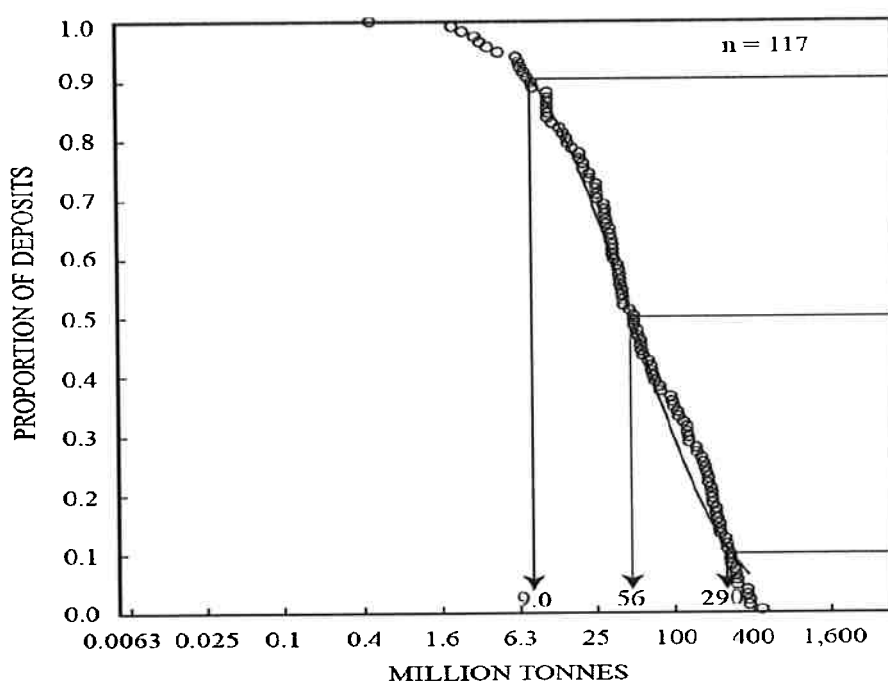


Figura 6 - Frequência acumulada da quantidade (em milhões de toneladas) de minério (depósitos lateríticos. Intercepções para 10º, 50º, 90º por centos são indicadas (3)

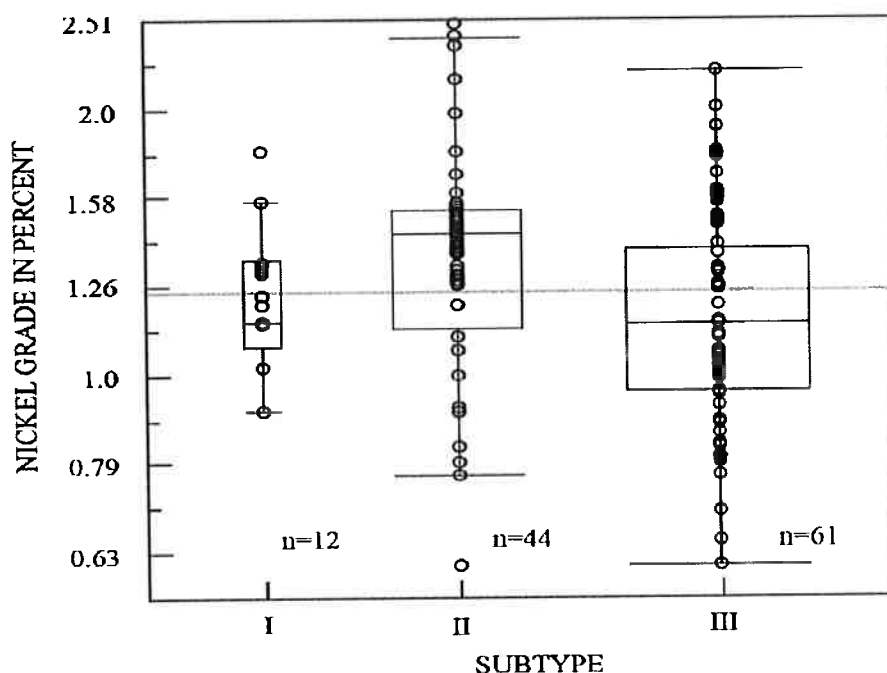


Figura 7 - Plotagem da concentração de níquel dividido pelo subtipo (deposito laterítico). Linha central de cada caixa representa a média. 25° e 75° quartis são o topo e o fundo das caixas. Linha central do gráfico é a média geral (3)

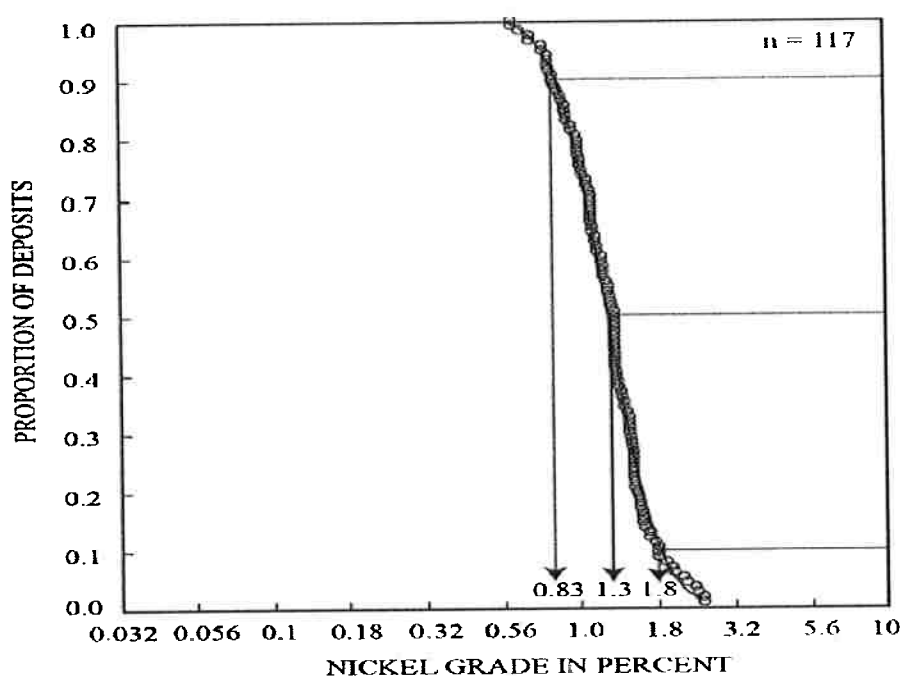


Figura 8 - Frequência acumulada das concentrações de níquel nos depósitos lateríticos. Interceptações para 10°, 50°, 90° por centos são indicadas (3)

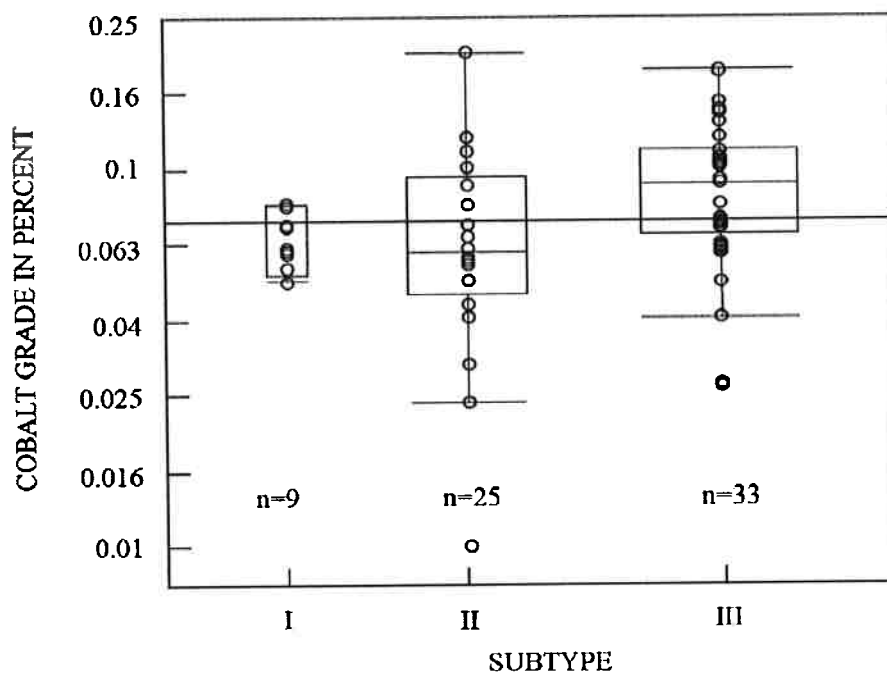


Figura 9 - Plotagem da concentração de cobalto dividido pelo subtipo (deposito laterítico). Linha central de cada caixa representa a media. 25° e 75° quartis são o topo e o fundo das caixas. Linha central do gráfico é a média geral (3)

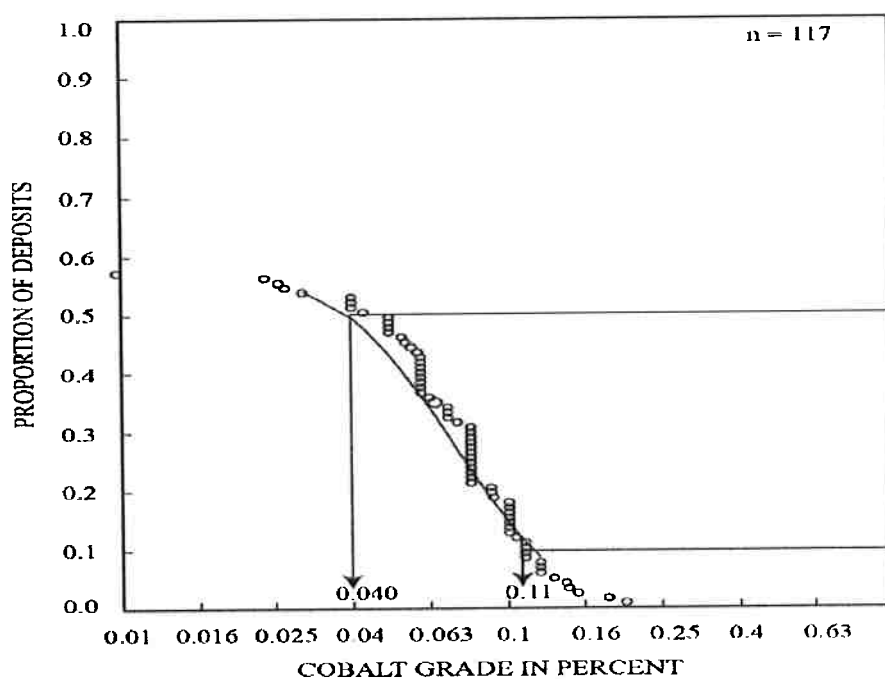


Figura 10 - Frequência acumulada das concentrações de cobalto nos depósitos lateríticos. Intercepções para 10°, 50°, 90° por cento são indicadas (3)

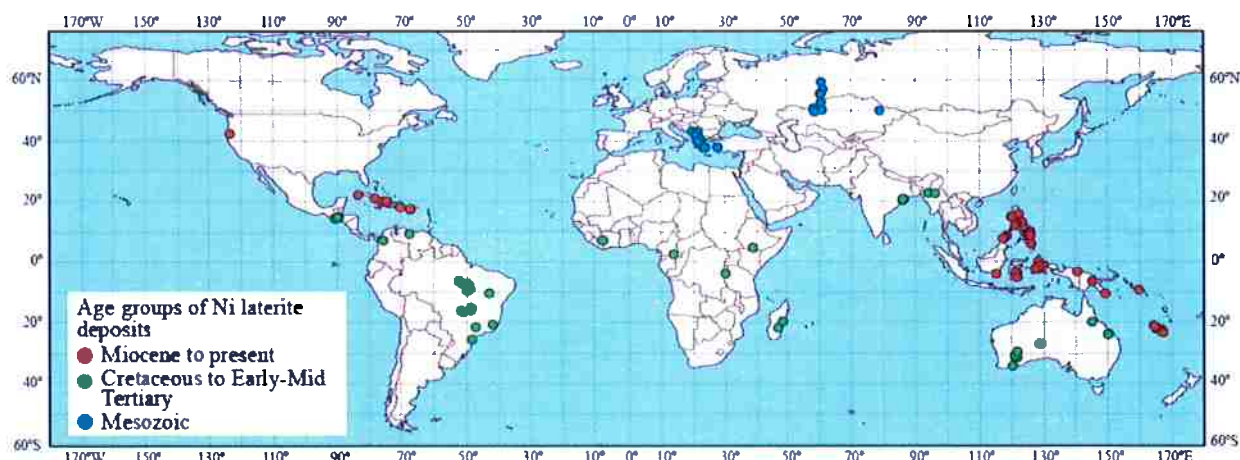


Figura 11 – Mapa mundial das reservas exploradas de depósitos lateríticos com a Era de formação indicada (3)

As formações brasileiras são do Período Cretáceo até o meio do Terciário. Os depósitos lateríticos se concentram em regiões de baixa latitude (figura 11). As formações com latitude mais alta ocorrem na Europa e Rússia, são de um período mais antigo (Mesozoico) e apresentam uma menor concentração de níquel e cobalto (tabela 2).

Tabela 2 – Quantidade e concentração de níquel e cobalto de acordo com a era de formação do minério laterítico (3)

Age Group of Ni-Co laterite deposits	Number of deposits	Total ore tonnage			Ni median grade, %	Co median grade, %
		Tonne	%	Median		
'a' Miocene to present	52	6,894	55	87.5	1.3	0.072
'b' Cretaceous to Early-Mid Tertiary	43	4,171	33	47.3	1.3	0.08
'c' Mesozoic	22	1,520	12	42	1.11	0.06
	117 (total)	12,585 (total)	100	56	1.3	0.08

2.2 - Níquel no Brasil 2010

2.2.1 - Oferta Mundial

As reservas mundiais de níquel apresentaram um crescimento de 3,5% em relação a 2009. A China foi o país que mais contribuiu neste aumento com uma expansão de 172,7% de suas reservas de níquel em relação ao ano anterior, seguido pelo Brasil com 34,73% resultado da reavaliação da reserva no município de Americano do Brasil-GO que classificou o país na 2ª posição. A produção mundial cresceu 20,0%, a Rússia apresentou a maior participação na produção total (16,6%), seguida da Indonésia (14,6%), Filipinas (9,8%) e Canadá (9,7%) (11).

Tabela 3 – Reserva (Níquel Contido) e Produção Mundial (11) (12)

Discriminação Países	Reservas (10 ³ t)	Produção (10 ³ t)			
	2010	2008 ^(r)	2009 ^(r)	2010 ^(p)	%
Brasil	7.532.310	67.116	41.059	108.983	6,8
Rússia	6.000.000	277.000	262.000	265.000	16,6
Indonésia	3.900.000	193.000	203.000	232.000	14,6
Filipinas	1.100.000	83.900	137.000	156.000	9,8
Canadá	3.800.000	260.000	137.000	155.000	9,7
Austrália	24.000.000	200.000	165.000	139.000	8,7
Nova Caledônia	7.100.000	103.000	92.800	138.000	8,7
China	3.000.000	68.400	79.400	77.000	4,8
Cuba	5.500.000	67.000	67.300	74.000	4,6
Colômbia	1.600.000	76.400	72.000	70.200	4,4
África do Sul	3.700.000	31.700	34.600	41.800	2,6
Botswana	490.000	38.000	28.600	32.400	2,0
Venezuela	490.000	13.000	13.200	14.300	0,9
Madagascar	1.300.000	-	-	7.500	0,5
República Dominicana	960.000	31.300	-	3.100	0,2
Outros países	4.500.000	46.000	51.700	77.800	4,9
TOTAL	74.972.310	1.555.816	1.384.659	1.592.083	100,0

Notas:(p) Dados Preliminares; (r) Dados revisados

A produção mundial vem aumentando na última década como mostra o gráfico a seguir.

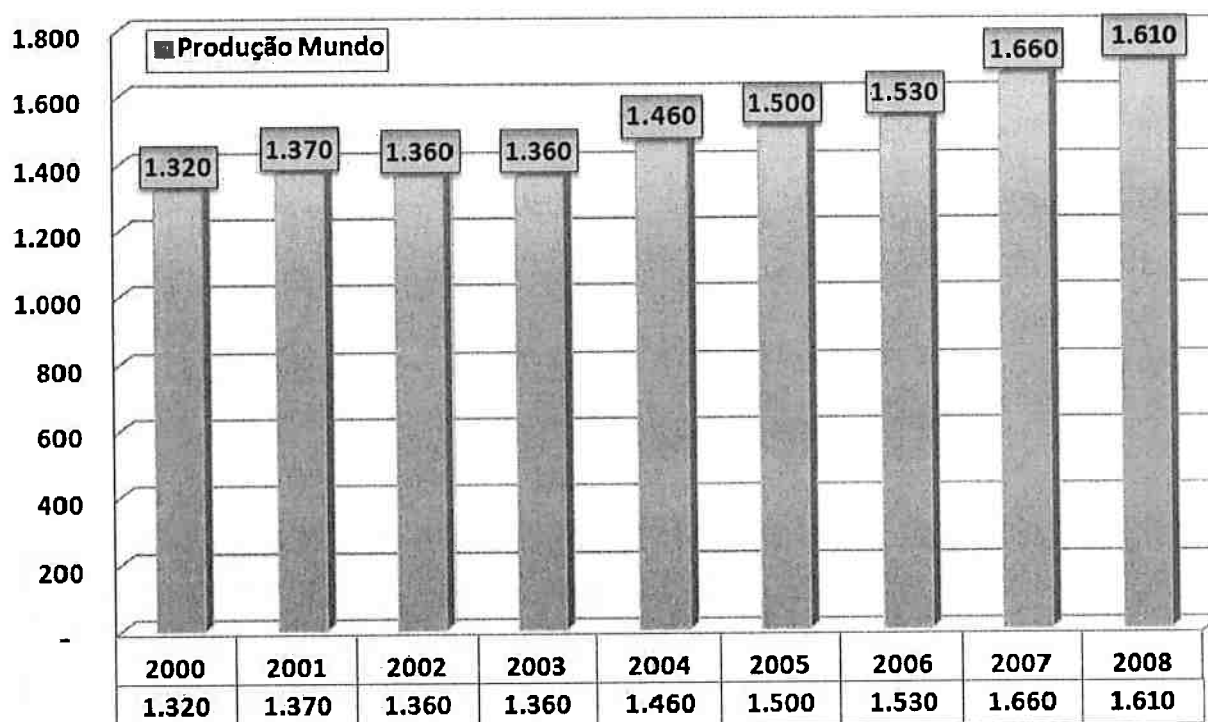


Figura 12 – Produção Mundial de Níquel (10³ Ton) (10)

2.2.2 - Produção Interna

Em 2010, os estados de Goiás (45,0%), Bahia (36,3%), Pará (11,3%) e Minas Gerais (7,4%) foram responsáveis pela produção de 11.128.385t de minério de níquel, apresentando um aumento de 156,8% em relação ao ano anterior, impulsionado pelas empresas Mirabela Mineração do Brasil e Vale S.A..

O Estado de Goiás produziu em suas empresas: Prometálica, Anglo American e Votorantim Metais do Brasil Ltda. um total de 57.487,20 t de níquel contido, localizadas nos municípios de Americano do Brasil, Barro Alto e Níquelândia.

Em 2010 duas empresas entraram no mercado produtor do metal, a Vale S.A. em São Félix do Xingu no Pará e a Mirabela Mineração do Brasil sediada em Itagibá na Bahia, somadas produziram 44.912,10 t de níquel contido.

Em Minas Gerais, nos municípios de Fortaleza de Minas, através da Votorantim Metais; Liberdade, através da Cia Nickel do Brasil e de Pratápolis, através da Mineradora Comercial Lillian Ltda. somaram um total de 6.583,65t de contido (11).

Tabela 4 – Reservas de níquel em 2008 por Estado (13)

UF	Minério	Medida Contido	Teor (%)	Indicada	Inferida	Total
GO	229.713.447	3.176.393	2,59	57.879.538	54.274.729	341.867.714
PA	193.895.000	2.830.867	1,4	27.604.273	85.005.000	306.504.273
PI	138.000.000	2.014.800	0,98	6.005.157	137.896	144.143.053
BA	94.419.000	566.514	0,66	-	-	94.419.000
MG	5.292.806	107.231	1,32	5.376.367	3.408.513	14.077.686
SP	2.252.000	32.879	1,39	500.000	1.000.000	3.752.000
Total	663.572.253	8.728.684	1,67	97.365.335	143.826.138	904.763.726

2.2.3 – Importação

Em 2010, as importações de níquel, em todas as suas espécies, totalizaram uma saída de divisas do país na ordem de US\$ 130.931.000 apresentando um aumento de 57,6%, em relação ao ano passado. Resultado da expansão, em especial, da demanda por semimanufaturados e compostos químicos. Os principais países ofertantes do primeiro produto deste metal foram: Rússia (97,0%), Coreia do Sul (2,0%) e, do segundo África do Sul (27,0%), Estados Unidos (21,0%), Marrocos (16,0%), Alemanha (9,0%) e Bélgica (8,0%). A União Europeia foi o principal bloco econômico a disponibilizar os manufaturados de níquel no mercado brasileiro, atingindo 40,0% do total negociado do produto, que somou uma evasão de moeda no montante de US\$ 32.691.000 (11).

2.2.4 – Exportação

As negociações de níquel realizadas no exterior, em todas as suas formas, somaram US\$ 432.950.000 em entradas de divisas para o país, apresentando um crescimento de 62,1% em relação a 2009. Em especial os manufaturados foram os principais impulsionadores com um aumento de 150%, destinados aos EUA (46,0%), Argentina (21,0%), Turquia (9,0%), Reino Unido (8,0%) e Alemanha (5,0%). Seguido dos compostos químicos que tiveram um incremento de 95,9% no total do produto enviado a Alemanha (52,0%), Índia (17,0%), Argentina (16,0%), Vietnã (7,0%) e Turquia (4,0%) (11).

Na ultima década o Brasil apresentou uma balança comercial favorável em relação ao níquel.

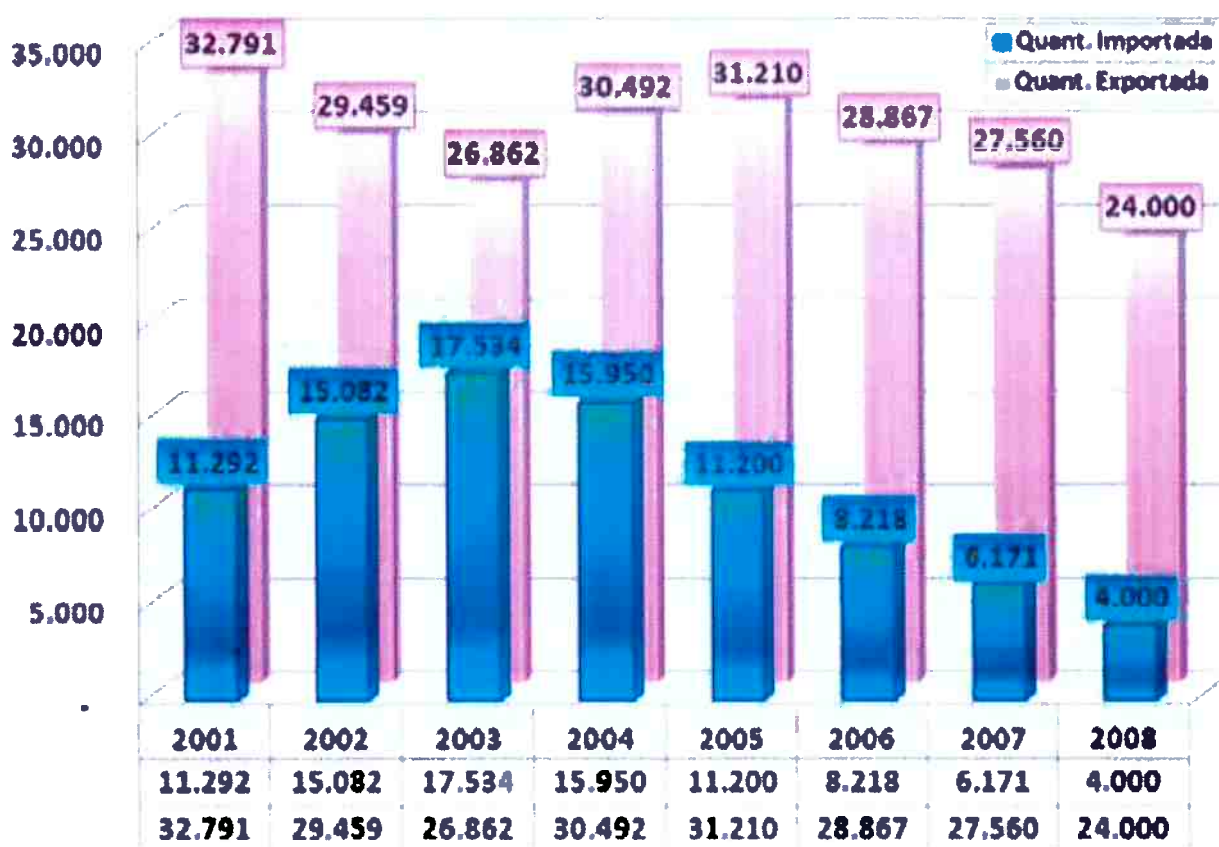


Figura 13 – Importação e Exportação do Brasil (ton.) (10)

Tabela 5 – Produção, Importação, Exportação e Consumo no Brasil (ton.) (11)

Discriminação		Unidade	2008 ^(r)	2009 ^(r)	2010 ^(p)
Produção	Minério/contido	(t)	6.380.055/67.116	4.333.069/41.059	11.128.385/108.983
	Ni contido no Carbonato Ni	(t)	18.580	16.766	30.161
	Ni contido Matte de Níquel	(t)	8.328	8.518	14.308
	Ni eletrolítico	(t)	18.530	16.598	19.111
	Ni contido na Liga FeNi	(t)	7.136	9.427	8.465
Importação		(t)	0	0	0
	Eletrolítico	(10 ³ US\$-FOB)	0	0	0
	Ferroníquel	(t)	5.644	888	0,98
Exportação		(10 ³ US\$-FOB)	47.225	3.432	40
		(t)	10.045	12.478	11.143
	Eletrolítico	(10 ³ US\$-FOB)	197.981	141.092	233.124
	Ferroníquel	(t)	3.172	4.233	102
		(10 ³ US\$-FOB)	19.001	55.837	1.814
Consumo Aparente ⁽¹⁾		(t)	18.591	18.790	30.589
Preço Médio	Ferro Níquel*	(US\$/t-FOB)	5.990,23	13.190,88	17.784,31
	Níquel Eletrolítico*	(US\$/t-FOB)	19.708,39	11.307,72	20.921,12

Notas: (Produção + Importação – Exportação foi utilizada como base de cálculo: Prod.: 41.833 t de Ni contido (Matte+Liga FeNi+Eletrolítico), Imp.: 0,98t; Exp.: 11.245t. (*) Preço médio base exportação; (r) Revisado (p) Preliminar.

A queda no consumo brasileiro em 2005 pode ser explicada pelo aumento dos preços impulsionado pela China.

Tabela 6 – Consumo de Ni 1 - Ni contido no minério 2 - Consumo Aparente (Produção + Importação-Exportação)

ANOS	PRODUÇÃO ¹ (A)	CONSUMO ² (B)	SALDO (A) - (B)
HISTÓRICO			
1997	31.936	15.135	16.801
1998	36.764	15.795	20.969
1999	43.784	20.163	23.621
2000	59.209	22.095	37.114
2001	45.456	23.157	22.299
2002	44.928	25.895	19.033
2003	45.160	25.516	19.644
2004	51.886	23.857	28.029
2005	74.198	15.766	58.432
2006	82.492	15.938	66.554
2007	58.317	11.735	46.582
2008	66.742	20.527	46.215

2.2.5 - Preço/Demanda Mundial

O crescimento da China alavancou o preço do níquel na última década, atingindo o pico em 2007. Com a crise econômica os preços despencaram e atualmente há uma estabilidade no preço.

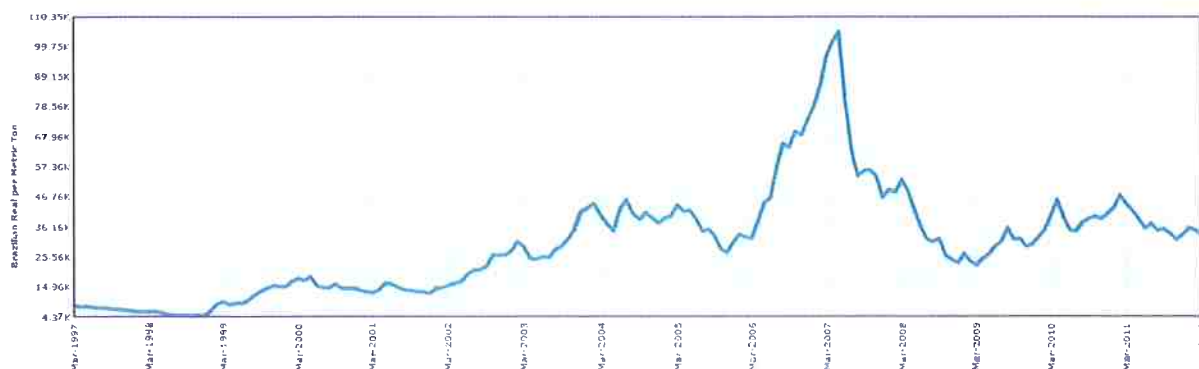


Figura 14 – Preço do níquel em Reais nos últimos 15 anos (14)

2.3 - Processos para minérios lateríticos

Pelas variáveis inerentes do processo de minerais lateríticos, se categorizam processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos.

A maioria dos processos pirometalúrgicos (ferro-níquel e matte) possuem, convencionalmente, as operações de secagem, calcinação/redução e fundição em um forno de arco elétrico. O principal processo hidrometalúrgico é o PAL/HPAL, sendo o processo Caron uma mistura entre piro e hidro metalurgia. A figura apresenta o fluxograma dos principais processos dos minerais lateríticos (15).



Figura 15 – Fluxograma simplificado dos processos utilizados para o minério laterítico (1)

A seleção do melhor processo a ser implantando em determinada planta depende inicialmente do minério disponível. De um modo geral, podem-se estabelecer alguns critérios, como se observa no quadro a seguir.

Tabela 7 – Seleção de processo para minério laterítico (4)

ITENS	CLASSE 1	CLASSE 2	CLASSE 3	CLASSE 4	CLASSE 5
COMPOSIÇÃO					
Fe (%):	>38	17 – 38	10 – 17	<10	<10
Mg (%):	1	5	12	16	18
Ni (%):	1,2	1,6	1,7	1,6	1,7
Co (%):	>0,1	0,07 – 0,1	0,03 – 0,1	<0,03	<0,03
PROCESSO	PAL	PAL / lixiviação amoniacal	Ferro-níquel / lixiviação amoniacal	Ferro-níquel	Ferro-níquel
PESQUISA BÁSICA DE PROCESSO	Consumo de ácido, reologia da polpa, separação sólido – líquido, eliminação das impurezas	Para PAL, idem CLASSE 1. Para lixiviação amoniacal, pré-redução do níquel e cobalto, reologia da polpa, separação sólido – líquido, eliminação das impurezas	Para ferro-níquel, comportamento do material em movimento nas várias etapas do processo, química da escória. Para lixiviação amoniacal, conforme classe 2	Conforme CLASSE 3 para ferro-níquel.	Conforme classe 4.
MEIO – AMBIENTE	Forte impacto ambiental. Solução deve ser neutralizada. Descarte de efluente é proibido. Em regiões secas usa-se tanques de evaporação. Em regiões tropicais, deposição em mar profundo (considerada somente nos estudos de novos projetos)	Idem CLASSE 1 para lixiviação ácida. Para lixiviação amoniacal, forte impacto ambiental. Necessário tratamento do efluente	Para ferro-níquel, o impacto é mínimo; obtém-se um resíduo sólido inerte que pode ser usado para fabricação de fertilizantes. Para a lixiviação amoniacal, idêntico à CLASSE 2.	Idem considerações para ferro-níquel em CLASSE 3	Idem classe 4
OBSERVAÇÕES	Crítico em relação a materiais (autoclave revestida de titânio, tanques de expansão, bombas, etc). Meio altamente corrosivo e abrasivo.	Idem para PAL. Para lixiviação amoniacal, fortemente dependente do grau de metalização do Ni e Co que por sua vez depende do minério e da tecnologia utilizada. Recuperação de Co baixa e de Ni, muito aquém dos outros processos.	Para ferro-níquel, amplo domínio do processo- engenharia- materiais. Grande potencial no campo da conservação de energia. Para lixiviação amoniacal, idem CLASSE 2	Para ferro-níquel, idem CLASSE 3.	Idem CLASSE 4.

Tabela 8 – Processos utilizados de acordo com o subtipo de depósito laterítico (3)

Subtype of Ni-Co laterite deposits	Number of deposits	Number of processing records	Ore-processing methods			
			NiFe smelt	HPAL	Atm Leach	Caron
I. Clay silicate	12	8	5	1	2	-
II. Mg hydrous silicate	44	35	26	7	2	-
III. Fe oxide	61	47	9	21	7	10
Total	117	90	40	29	11	10

Pode-se observar que formação III (limonita) por possuir menor quantidade de Ni e Mg é mais indicada para o processo HPAL (tabelas 7 e 8).

Tabela 9 – Características dos processos do minério de níquel laterítico (16)

Processo	Características
Caron Process (esquentamento/lixiviação amônia)	1 – Energia intensiva.
	2 – Baixo custo dos reagentes.
	3- 75-80% de recuperação de níquel e 40-50% de recuperação de cobalto.
	4- Custo-capital de US\$ 8-12/anual por libra de níquel.
Ferronickel Smelting	1 – Energia intensiva, requer força hidroeétrica para viabilidade.
	2 – Aplicabilidade para poucos minérios de ferro ou somente minérios "saprolite".
	3 – 75-85% de recuperação de níquel e nenhuma recuperação de cobalto.
	4 – Custo-capital de US\$ 8-12/anual por libra de níquel.
Pressure Acid Leach (PAL)	1 – Baixo custo dos reagentes, fornecendo minérios com baixa concentração de magnésio e alumínio.
	2 – Largo uso de reagentes.
	3 – Mais baixa quantidade de energia, significante produção de energia de ácidos na indústria.
	4 – Mais de 90% de recuperação de níquel e 85-90% de recuperação de cobalto.
	5 – Relativa insensibilidade a tipos de minérios.
	6 – Linha de produtos flexível.
	7 – Custo-capital de US\$ 8-11/anual por libra de níquel.

2.3.1 - Processo pirometalúrgico

Para os processos pirometalúrgicos os minérios de saprolita são mais indicados por conterem menos cobalto e ferro comparado com os minérios de limonita. A relação Ni/Co é aproximadamente 40. O minério é refinado para produzir ferro-níquel ou matte (1).

Em um processo pirometalúrgico o minério é seco e calcinado (retirada da água ligada quimicamente) em um forno rotativo. Em seguida o redutor (coque ou carvão) é adicionado antes do minério chegar ao forno elétrico, onde a fusão e redução ocorrem. Se o matte é um produto desejável, então enxofre é adicionado. O metal/matte produzido é então processado/refinado para se obter o produto final. A recuperação de níquel é por volta de 90-95% enquanto que a do cobalto por volta de 50% (1) (17).

Uma inovação tecnológica importante foi reduzir o minério o máximo possível dentro do forno rotativo para aumentar sua eficiência energética e diminuir o uso de eletricidade no forno elétrico. Isto é viável ao se colocar carvão junto ao minério alimentado. A temperatura ideal é a mais alta possível, mas abaixo do ponto que forma anel dentro do forno (17).

Os minérios indicados para se produzir ferro-níquel de alto carbono são aqueles com (17):

- Alta concentração de níquel ($>2.2\%$ Ni)
- Baixa relação Fe/Ni (5-6)
- Alta quantidade de MgO

Ferro-níquel baixo carbono:

- Minério saprolítico com $>1.5\%$ Ni
- Relação Fe/Ni maior (6-12)
- Escória com alto ponto de fusão

Matte:

- Relação Fe/Ni alta (>6)
- Escória com menor ponto de fusão ($<1600^{\circ}\text{C}$); relação SiO_2/MgO entre

1.8 e 2.2

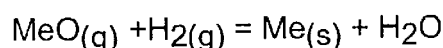
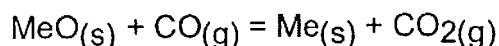
Processos pirometalúrgicos usam muita energia, já que toda a umidade precisa ser removida e todo o material precisa primeiro ser calcinado e depois fundido para formar uma escória a aproximadamente 1600°C . Essa energia vem de combustíveis hidrocarbonetos e energia elétrica. Outra desvantagem é a baixa recuperação do cobalto (1).

2.3.2 - Processo Caron

O processo Caron foi desenvolvido em 1920, tendo sua primeira implantação industrial em Nicaro (Cuba). O Processo é aplicado geralmente para minerais limoníticos e mistura de minerais limoníticos e saprolíticos. Nele destacam-se quatro etapas operacionais (17):

1. Secagem do minério e moagem
2. Calcinação/Redução
3. Lixiviação amoniacal
4. Recuperação do metal da solução

Nesse processo, o minério é secado no forno rotativo, e moído até alcançar tamanho de partícula de aproximadamente 74 μ m (200 mesh), seguido de uma etapa de calcinação e redução em atmosfera contendo CO e H₂, em temperatura suficientemente baixa para reduzir seletivamente o níquel para níquel metálico (além de cobalto e uma pequena quantidade de ferro). As reações são representadas pelas equações (18):



Onde Me→Ni, Co, Fe e outros

O tratamento é realizado a uma temperatura inferior a 750C com uma taxa de aquecimento de 5 C/min. Este procedimento evita a formação da fase amorfa de silicato de magnésio (Mg₂SiO₄). A ocorrência dessa fase amorfa atua capturando os óxidos metálicos e metais de valor econômico, impossibilitando sua recuperação, já que este composto tem um comportamento refratário e insolúvel à lixiviação. Ao se evitar a formação do Mg₂SiO₄, permite-se a redução seletiva do níquel e do cobalto à sua forma metálica minimizando a redução do ferro. O produto resultante é resfriado na faixa de temperatura entre 150C e 200C em atmosfera redutora. Após o processo de calcinação/redução, o material é descarregado em tanques de agitação contendo uma

solução lixiviante (amônio/carbonato de amônio). O processo de lixiviação a baixa temperatura e à pressão atmosférica acarreta a formação de íons complexos de níquel e cobalto. O licor lixiviado enriquecido é separado da lama através de decantação. A recuperação dos metais presentes no licor lixiviante enriquecido é seguida, em sua maioria, por etapas posteriores de recuperação seletiva de cada metal contido nesse licor (extração por solventes, eletrodeposição). A lama negra é o subproduto da lixiviação cujo material em processos convencionais seriam neutralizados e enviados a aterros, sem nenhuma recuperação metálica. A descrição do processo é observada na figura (15):

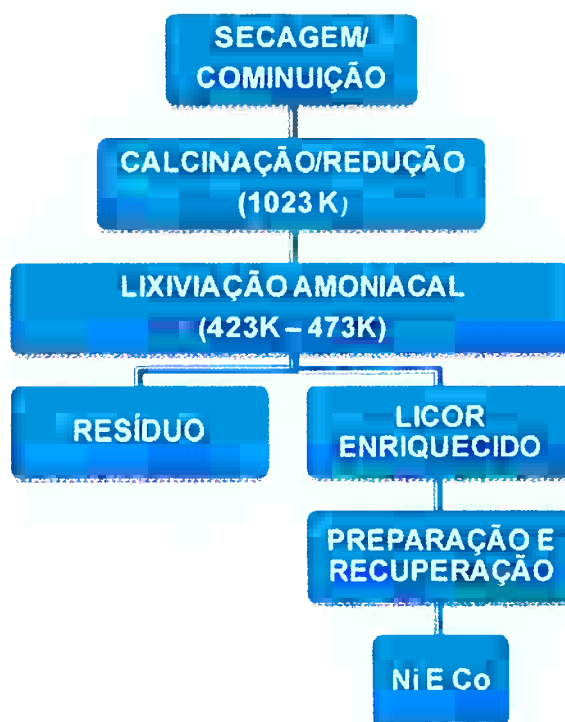


Figura 16: Fluxograma processo Caron (15)

Vantagens (17):

- Teoricamente não há consumo dos reagentes de lixiviação, amônia e dióxido de carbono. Eles são reciclados e apenas as perdas do processo precisam ser repostas
- As reações de lixiviação são seletivas para o níquel e cobalto. O ferro, maior componente do minério permanece no resíduo lixiviado
- Problemas de corrosão em sistemas amoníacos são mínimos e materiais de construção comuns podem ser usados
- Maior tolerância de Mg do que o HPAL

Desvantagens (17):

- Grande gasto de energia nas etapas de secagem, calcinação e redução
- Recuperação dos metais relativamente baixa, 75-80% Ni e 40-50% Co

2.3.3 - Processo PAL/HPAL

O processo inicia-se com a preparação do minério que é levado a um funil de carga, passando em seguida por um lavador e finalmente conduzido para a britagem. Após esta fase, o minério britado é levado para a seção de lixiviação, onde é condensado e lixiviado (sob alta pressão no HPAL), a uma temperatura entre 245C até 270C e com adição de ácido sulfúrico. Em seguida passa pela separação do sólido/líquido em decantadores de contra corrente onde se obtém o licor clarificado, sendo o refugo levado para locais adequados como depósito. Em sequência, o licor clarificado entra em contato com solventes (extração por solventes SX) para a recuperação do cobalto e do níquel. Este níquel recuperado passa por um novo processo de eletrólise que gera os produtos finais níquel eletrolítico e o catodo de níquel. Dependendo do produto final desejado outros processos podem ser aplicados. O cobalto recuperado sofre um novo processo através de solventes a base de sódio e enxofre, gerando o cobalto refinado. Na sequência, utilizando o processo SX-IX-EW se obtém finalmente o catodo de cobalto (4) (1).

O processo por HPAL geralmente utiliza minério que a limonita predomina. Em geral o minério:

- Contem um pouco de saprolita
- Possui pouco Mg – limitado a <4% (Quanto maior a quantidade maior o consumo de ácido)
- Possui baixa quantidade de Al (Argilas consomem muito ácido, logo a quantidade de Al deve ser baixa)

Algumas vantagens do processo são:

- Tratam grande parte das composições das lateritas
- Utilizam menos energia que os outros processos, já que não há etapas de secagem, calcinação e fusão
- Alta recuperação do níquel e cobalto (aproximadamente 90%)

A grande desvantagem do processo são os problemas de corrosão causados pelo ácido sulfúrico.

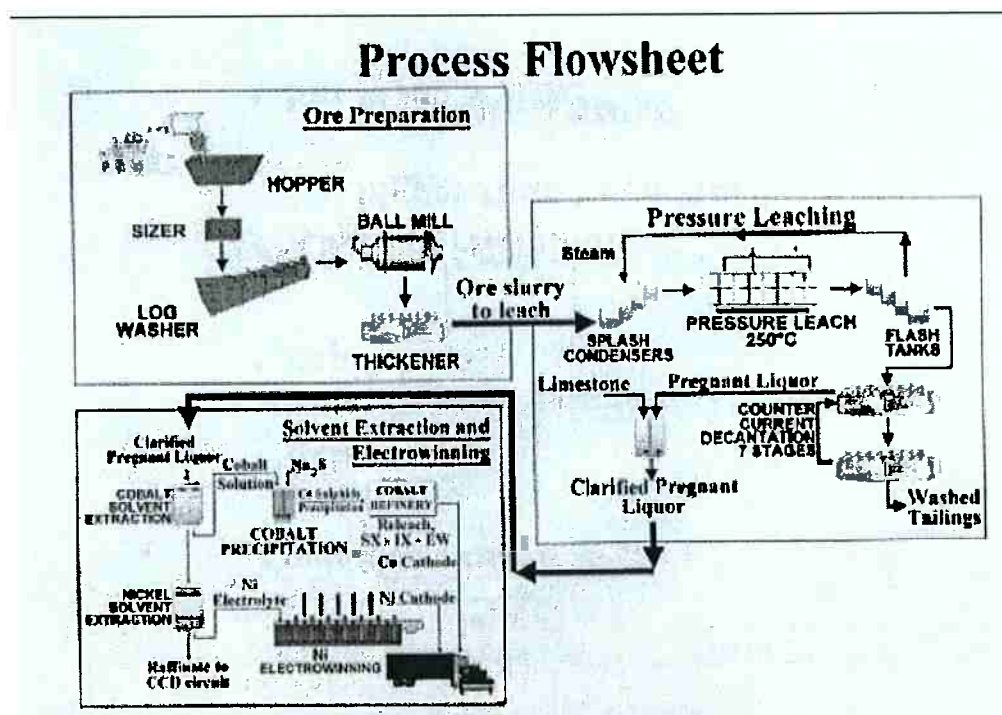


Figura 17 Fluxograma Processo PAL (19)

2.3.4 - Produtos dos processos

Matte – Produto intermediário da metalurgia do níquel usado na preparação de metais refinados. Produzido no processo de redução e possui uma mistura de sulfetos de níquel e ferro. Outros metais como cobre podem estar presentes. Matte normalmente contém 70% Ni (20).

Sinters de óxido de níquel – Material produzido no processo de redução de acordo com especificações dadas pela indústria do aço. Concentração varia de 74%-90% Ni (20).

Níquel refinado – De acordo com o Harmonized Commodity Description and Coding System (HS), é definido por possuir pelo menos 99% Ni. Cobalto não ultrapassa 1,5%, ferro menos que 0,5%, oxigênio menos que 0,4% e outros elementos menos que 0,3%. Essa classificação inclui níquel eletrolítico (20).

Ligas de níquel - Contem mais níquel em peso do que qualquer outro elemento na liga. De acordo com o sistema HS a quantidade de cobalto, ferro e outros elementos devem exceder as porcentagens dadas para o níquel refinado. Essas ligas são utilizadas em indústrias como químicas, aeroespaciais, trocadores de calor e componentes de mísseis, que utilizam propriedades como resistência a corrosão, ductilidade, condutividade térmica e performance a altas temperaturas. Essa classificação inclui liga Monel (70%Ni), Grupo Inconel (60-76% Ni), liga Ni-Cr (77%Ni) e as superligas (50-80%Ni) (20).

Ferro-níquel - Normalmente produzida por redução direta do minério laterítico. Contem 20-38% Ni, enquanto as concentrações mais altas dessa faixa são mais comuns (20).

Gusa ao níquel – Contem apenas 3-5% Ni e concentrações mais altas de enxofre e fósforo do que o ferroníquel. Produzido de minérios lateríticos de baixa concentração (20).

2.4 - Thermal Upgrading

A INCO (atual Vale Canada Limited) publicou patentes ao longo das últimas décadas sobre o processo chamado Thermal Upgrading.

A patente de 1993 de Diaz et al (6) propõe um processo na qual o minério de limonita ou limonita/saprolita é aglomerado, por exemplo, pelletizado, com carbono sólido redutor e um agente que contém enxofre. As pelotas são alimentadas a um reator onde são gradualmente aquecidas até uma temperatura na faixa de 950C – 1150C, causando a redução dos metais de valor e a redução controlada dos óxidos de ferro. As pelotas reduzidas são então colocadas em uma zona de coalescimento do reator a uma temperatura alta o suficiente para permitir a migração de uma fase líquida dos metais mas abaixo do ponto em que as pelotas entopem o forno. Essa zona possui atmosfera controlada que previne uma maior redução ou re-oxidação. Depois de um tempo de retenção suficiente, as pelotas são resfriadas rapidamente para prevenir a formação de magnetita. A próxima etapa é a separação magnética para avaliar os resultados.

O carbono sólido redutor, preferencialmente o carvão betuminoso, é adicionado em quantidades que dependem da proporção em peso entre o níquel e ferro do minério. Nos testes realizados pela INCO foram utilizados entre 4% e 6% em peso em relação ao minério. O agente que contém enxofre foi utilizado entre 2% a 4% do peso. As pelotas são alimentadas a um forno para a reação, como o rotativo ou de cuba.

Apesar de haver vários estágios de reação, não há uma completa distinção entre um e outro. A redução e a etapa de crescimento metálico predominam em certas zonas, mas ocorrem juntas em diferentes graus durante a reação.

Quando as pelotas passam pelo reator, primeiramente pela zona de pré-aquecimento e depois pela zona de redução, elas são gradualmente trazidas para a temperatura onde ocorre a redução. As pelotas continuam no forno, com a temperatura aumentando, até chegar à zona de crescimento metálico, que é definida como uma zona de temperatura constante onde as pelotas são retidas para permitir que o níquel, cobalto e ferro reduzidos migrem para formar partículas de ferro-níquel distintas. Os valores metálicos migram das pelotas sob a forma de uma fase líquida Fe-S-O. Temperaturas em torno de 1000°-1100°C foram utilizadas, com o tempo de retenção entre 0,5h e 1h.

O ferro apresenta vários estados de oxidação, que precisam ser controlados para se obter o produto desejado. Geralmente o ferro passa pelas seguintes transformações durante o caminho no reator: goethita (FeO.OH), hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), wustita (FeO), ferro metálico. É desejável que se transforme a maior parte do ferro em wustita (não magnética) e o que sobra em ferro metálico com uma proporção ferro/níquel em torno de 4 a 6. Reduções baixas resultam em pouca recuperação de níquel, enquanto reduções altas demais formam muito ferro e resultam em níquel de baixa concentração na fração magnética.

Para manter esse controle de redução é usada uma atmosfera controlada na zona de crescimento, Essa atmosfera é definida como o equivalente a combustão parcial do gás natural, com aproximadamente 62-63% de aeração.

A taxa de resfriamento possui importante efeito nos minérios com alta proporção Fe/Ni em peso, como a limonita e saprolita. Depois que as pelotas passam pelo processo do thermal upgrading, é necessário se resfriar até a temperatura ambiente para o manuseio e o preparo para a próxima etapa de separação magnética. Um resfriamento muito lento pode levar ao reaparecimento de magnetita devido ao desproporcionamento da wustita (metaestável). Tempos de resfriamento entre 30 e 60 minutos se mostraram praticáveis e rápidos o suficiente para prevenir esse fenômeno. Tempos maiores são aceitáveis contanto que não ocorra o desproporcionamento da wustita.

Teste 1

Foram realizados vários testes em escala de laboratório para demonstrar o processo para vários minérios de limonita. O minério foi moído até um tamanho menor que 100 mesh e depois pelletizado com carvão betuminoso e enxofre. Cada corrida foi feita com um quilograma de pelotas. O forno de 9" de diâmetro foi pré-aquecido até 600°C e programado para atingir 1000°C, sempre em atmosfera de gás inerte N₂, ficando cerca de 1 hora a 600°C e 1 hora em 1000°C. O resfriamento durou cerca de 40 minutos com gás N₂. Uma amostra de 50g das pelotas que sofreram o processo foi moída para a separação magnética.

Tabela 10 – Thermal Upgrading da Limonita (6)

Ore Type	Test No.	% S Added	% Bit. Coal Added	Thermal Upgrading of Limonite			
				Magnetic Fractions			Metallics Fe/Ni wt. Ratio
				Wt. %	Ni Grade, %	Ni Rec'y, %	
A	MTU 32	4	6	13.1	9.8	88	5.2
A	MTU 33	4	6	12.2	11.4	92	4.8
A	MTU 42	4	6	11.2	11.0	87	4.4
A	MTU 50	4	6	12.7	11.3	95	—
A	MTU 111	2	6	15.6	9.06	91	4.6
A	MTU 124	2	6	14.3	10.1	94	4.6
A	MTU 35	2	5	14.4	10.7	87	3.2
A	MTU 68	2	5	14.0	10.6	88	3.0
B	MTU 73	4	4	14.0	9.25	88	3.8

Teste 2

Os próximos testes foram realizados com uma mistura de limonita A e saprolita, com o mesmo procedimento do teste 1, mas com amostras de 60g, forno de 5" de diâmetro e 40 minutos de retenção a 600°C e 40 minutos a 1000°C (alguns a 1100°C) com 1%H₂ na atmosfera de N₂.

Tabela 11 – Thermal Upgrading da Limonita/Saprolita (6)

Thermal Upgrading of Limonite A/Saprolite								
Test No.	Limonite A/ Saprolite wt. ratio	Thermal Upgrading Temp., °C.	% S Added	% Bit. Coal Added	Magnetic Recovery			
					Wt. %	Ni Grade, %	Ni Rec'y, %	Metallics Fe/Ni wt. Ratio
TLR 425	70:30	1000	2	6	12.1	12.0	80	3.3
TLR 379	70:30	1000	4	6	12.7	11.8	83	4.9
TLR 430	85:15	1000	2	6	12.3	11.3	80	3.2
TLR 423	85:15	1000	4	6	14.2	10.6	89	4.5
TLR 428	70:30	1100	2	6	13.8	11.1	86	4.6
TLR 394	70:30	1100	4	6	13.0	12.3	86	4.7
TLR 432	85:15	1100	2	6	14.7	11.1	94	5.1
TLR 408	85:15	1100	4	6	12.2	12.4	87	3.9

O minério laterítico possui o óxido de níquel disperso na forma de solução sólida, os processos precisam carregar todo minério durante seus estágios. O thermal upgrading é uma forma de concentrar os metais e reduzir os custos.

Teste 3

O efeito da taxa de resfriamento foi demonstrado através de uma mistura de limonita A. 2% S e 6% carvão. Após 40 minutos a 600°C e 40 minutos a 1100°C em uma atmosfera de N₂ com 1%H₂. As pelotas foram resfriadas até 100°C em taxas diferentes.

Tabela 12 – Efeito da taxa de resfriamento (6)

Test No.	Cooling Time	Effect of Cooling Rate			
		Magnetic Fractions			
		Wt. %	Ni Grade. %	Ni Rec'y. %	Fe ⁺³ %
TLR 137	Slow Cool (18 hrs.)	44.1	4.24	94.1	13.5
TLR 104	Slow Cool (12 hrs)	29.6	5.9	90.5	12.3
TLR 102	30 min.	12.7	12	90.7	n/a
TLR 135	30 min.	13.6	10.9	89.6	3.7

Taxas de resfriamento baixas permitem o crescimento de Fe³⁺, principalmente na forma de magnetita. Essa magnetita aparece no aumento da fração magnética, diluindo o níquel.

Teste 4

Para verificar o efeito da aeração na zona de crescimento metálico amostras de limonita A foram preparadas sem redutor sólido para que a redução ocorra somente pelo efeito da composição da atmosfera. Pelotas com 4% S foram alimentadas no forno com atmosfera de CO₂/H₂. A taxa de CO₂/H₂ foi convertida para o equivalente ao percentual de aeração da combustão parcial do gás natural.

Tabela 13 – Efeito da atmosfera no crescimento metálico (6)

Effect of Atmosphere in Metallics Growth					
Test No.	Aeration %	Wt. %	Magnetic Fraction		Metallics Fe/Ni wt. ratio
			Ni Grade. %	Ni Rec'y. %	
TUL 84	55	48	4	98	18
TUL 85	57.5	37	5	98	12
TUL 86	60	27	6	97	10
TUL 87	62.5	12	11	78	3.4
TUL 88	65	6	15	50	1.8
TUL 89	67.5	4	11	29	1.9

A tabela mostra que perto de 63% de aeração a wustita coexiste com os metálicos e o há uma boa recuperação do níquel.

Teste 5

Com os parâmetros apresentados se realizou testes de uma planta piloto com proporções similares a uma operação comercial.

Um forno rotativo de 40 pés de comprimento com diâmetro de 5 pés foi usado com um queimador para combustão parcial do gás natural localizado em seu fim. A alimentação foi de 500kg/h de pelotas de limonita B com 4%S e 4%carvão ou limonita C com 2%S e 6% carvão. A aeração na zona de crescimento metálico foi de 62-63%. O perfil de temperatura ao longo do forno permite a secagem, aquecimento e redução. A redução ocorre principalmente pelo redutor presente dentro das pelotas. A temperatura na zona de crescimento metálico é mantida a 1010°C e as pelotas permanecem nessa temperatura por cerca de 30 minutos dos 60 minutos que ficam nessa região. Quando as pelotas chegam ao fim do forno são transportados por uma rosca refrigerado a água, onde são refrigerados em uma atmosfera de N₂ até 100°C. As pelotas são então moídas por 4 minutos e separadas magneticamente em um tubo Davis 4800 Gauss.

Tabela 14 – Planta piloto do Thermal Upgrading (6)

<u>Pilot Plant Thermal Upgrading of Limonite</u>					
<u>Magnetic Fraction</u>					
Test No.	Limonite Type	Wt. %	Ni Grade, %	Ni Rec'y, %	Metallics Fe/Ni wt. Ratio
69	B	13.3	9.2	82	3.7
73	B	12.8	9.5	82	3.7
77	C	18.7	9.0	94	5.4
78	C	18.6	8.6	93	5.6
79	C	17.1	9.2	92	5.0

3 - Objetivos

Verificar a aplicabilidade do processo de "Thermal Upgrade" a uma amostra de minério de níquel.

4 - Materiais e Métodos

4.1 – Secagem

A secagem é um processo de eliminação da umidade do minério beneficiado por meio de simples aquecimento a temperaturas ligeiramente acima de 100°C. Processo realizado múltiplas vezes durante o trabalho, em estufas localizadas no PMT e no LTM.

4.2 – Calcinação

É o tratamento de remoção da água, CO₂ e de outros gases 'ligados fortemente', 'quimicamente' a uma substância – tipicamente hidratos e carbonatos. Importante para evitar gastos de reagentes, como redutores. Processo de alto consumo de energia, realizado em fornos do PMT aquecidos até 1000C e mantido na temperatura por 1 hora.

4.3 – Britagem

Britagem pode ser definida como o conjunto de operações que tem como objetivo a fragmentação de grandes materiais, levando-os a granulometria compatíveis para utilização direta ou para posterior processamento (21).

Nesse trabalho foi utilizado um britador de mandíbulas do LTM (Laboratório de Tratamento de Minérios) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo. É um equipamento de britagem primária, utilizado para reduzir blocos de elevadas dimensões e dureza e com grandes variações de tamanho na alimentação.

Compõe-se basicamente de uma mandíbula fixa, e uma mandíbula móvel ligada a um eixo excêntrico (esta ligação pode ser feita diretamente ou indiretamente), que fornece o movimento de aproximação e afastamento entre elas. Desta maneira o bloco alimentado na boca do britador vai descendo entre as mandíbulas enquanto recebe o impacto responsável pela fragmentação (21).

4.4 – Moagem

A moagem é o último estágio do processo de fragmentação de partículas. Neste estágio as partículas são reduzidas, pela combinação de impacto, compressão, abrasão ou atrito, a um tamanho adequado à liberação do material para a próxima operação unitária ou processo de transformação (21).

Os principais usos da moagem são:

- Aumento da relação superfície /volume, aumentando, com isso, a eficiência de operações posteriores, como extração, aquecimento, resfriamento, desidratação e outros (22).
- Uniformidade do tamanho das partículas do produto, auxiliando na homogeneização de produtos em pó ou na solubilização dos mesmos (22).

Nesse trabalho foram utilizados o moinho de rolos, disco e bolas do LTM.

O moinho de rolos fornece um produto de textura mais uniforme. Dois ou mais cilindros pesados giram em direções contrárias, a velocidades iguais ou diferentes. Partículas na alimentação são submetidas a forças de compressão. A distância entre os rolos, que giram em sentidos opostos, é regulável e deve ser ajustada às condições da matéria prima (22).

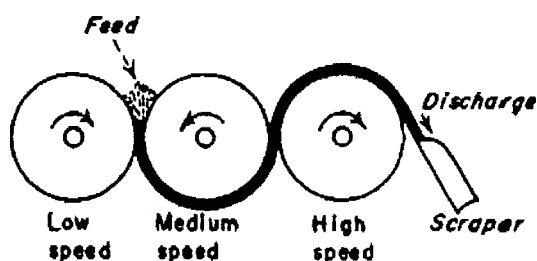


Figura 18 - Esquema genérico de um Moinho de Rolos (22)

O Moinho de discos é geralmente usado para moagem de granulação fina, são pequenos e de difícil regulagem. Este tipo de moinho tem dois discos com ressaltos internos, sendo um fixo e outro móvel, dotado de movimento excêntrico. A alimentação ocorre no centro dos discos através da abertura, o material sofre o impacto e o atrito do disco móvel, que com seu movimento excêntrico vai fragmentando e forçando o material para a periferia, caindo depois numa câmara coletora. A granulometria da descarga é dada pelo ajuste da abertura entre os discos na parte periférica, onde eles são lisos (21).

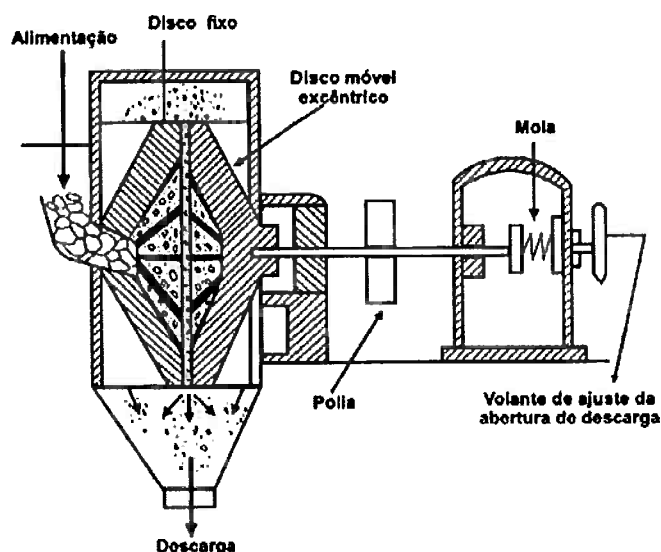


Figura 19 - Moinho de Discos (21)

O moinho de bolas é constituído de uma carcaça cilíndrica de metal giratória, revestida internamente com placas de aço ou borracha, contendo no interior uma carga esferas. Os corpos moedores (bolas) são elevados pelo movimento da carcaça até certo ponto de onde caem, seguindo uma trajetória parabólica, sobre as outras bolas que estão na parte inferior do cilindro e sobre o material que está sendo moído, ocupando os interstícios delas (21).

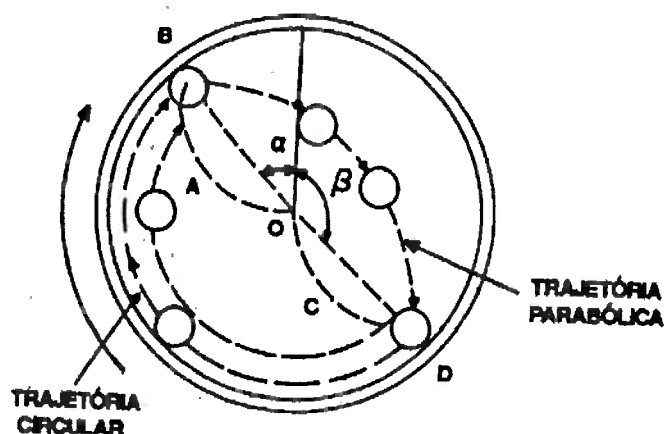


Figura 20 - Trajetória dos corpos moedores (21)

4.5 – Pulverização

A pulverização de panela utilizada no LTM funciona através do batimento centrífugo do material. Possui um sistema de trituração que utiliza uma pastilha e anel triturador que por meio de movimento axial, o material é pulverizado. Trabalha com uma batelada de 100gr onde se consegue uma granulometria de até 400 Mesh, com altura de trabalho de 850 mm. A cada uso o material era inserido na panela e pulverizado por cerca de 3~5 min. Em seguida a panela era limpa e se necessário o procedimento se repetia.

4.6 – Peneiramento

O peneiramento tem como objetivo a separação de um material em duas ou mais frações, através da utilização de uma peneira com malha de abertura (em mesh) em que se deseja classifica a amostra. Foi realizado o peneiramento a úmido e a seco.

O peneiramento em via úmida foi realizado quando a granulometria que se deseja alcançar é muito fina (400 mesh). A peneira é colocada dentro da água e o material é adicionado. A parte que passou na peneira foi decantada e seca. A parte que não passou foi seca e voltou ao pulverizador de panela para diminuição de tamanho. Esse procedimento foi repetido até que praticamente todo o material alcance o tamanho desejado.

O peneiramento a seco foi realizado através de um peneirador vibratório quando a quantidade a ser processada era muito grande, e manualmente quando a quantidade era menor.

4.7 – Misturador - Homogeneizador

Função de garantir a homogeneidade da mistura com relação aos seguintes aspectos: distribuição granulométrica; densidade aparente; escoabilidade e no caso desse trabalho, principalmente a composição química. Processo realizado no PMT no equipamento Turbula durante 10 minutos cada mistura.

4.8 – Pelotização

As pelotas foram fabricadas a partir das misturas (homogeneizadas) compostas por minério, coque e pirita, através da adição de água sem qualquer aglomerante. Produzidas com cerca de 13 mm de diâmetro, com controle da resistência mecânica necessária para os processos posteriores. O processo de pelotização ocorreu por duas maneiras distintas: com a utilização de um disco pelotizador e produção manual.

4.9 – Thermal Upgrading

Os ensaios foram realizados colocando-se carga de pelotas secas em um cadinho de mulita, colocando-se a seguir placa refratária sobre o cadinho para proteção.

O conjunto era colocado em forno pré-aquecido entre 800°C e 900 °C para que ocorra a redução dos metais de valor e a redução controlada dos óxidos de ferro. O forno era então programado para atingir a temperatura desejada em 1 hora, permanecer por 1 hora na temperatura para permitir a migração de uma fase líquida dos metais e desligar-se em seguida. Durante os testes foi mantido fluxo de nitrogênio no interior do forno para evitar re-oxidação.

O resfriamento externo foi realizado colocando-se o cadinho em recipiente com tampa e injetando-se gás nitrogênio a temperatura ambiente diretamente nas pelotas até resfriamento total. O resfriamento é necessário para evitar re-oxidação e formação de magnetita (atrapalha o processo posterior de separação magnética) por desproporcionamento da wustita (metaestável).

4.10 – Separação Magnética

A separação magnética é um método na área de processamento de minérios para concentração e/ou purificação de substâncias minerais. Utiliza-se um ímã para separar o material em forte, fraco ou não magnético.

A propriedade de um material que determina sua resposta a um campo magnético é chamada de susceptibilidade magnética. Com base nessa propriedade os materiais ou minerais são classificados em duas categorias: aqueles que são atraídos pelo campo magnético e os que são repelidos por ele. No primeiro caso têm-se os minerais ferromagnéticos, os quais são atraídos fortemente pelo campo, e os paramagnéticos, que são atraídos fracamente. Aqueles que são repelidos pelo campo denominam-se de diamagnéticos (23).

A separação magnética pode ser feita tanto a seco como a úmido. Nesse trabalho foi utilizada a separação a úmido.

4.11 – Análise Química Semi Quantitativa

Análise indicada para amostras desconhecidas que não se enquadrem nos programas analíticos existentes, utilizando uma metodologia semi-quantitativa. Estas análises baseiam-se em modelagens matemáticas da resposta do equipamento para cada elemento analisado. Desta maneira, é possível avaliar a presença e quantificar “todos” os elementos presentes na amostra, isto é, aqueles mais pesados que o flúor e presentes acima de 0,01 %.

As análises feitas nesse trabalho foram realizadas pelo LCT (Laboratório de Caracterização Tecnológica) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo. Os teores apresentados foram determinados sem padrões (standardless) com análise de elementos químicos de flúor a urânio, em espectrômetro por fluorescência de raios X Axios Advanced, marca PANalytical. Perda ao fogo (PF) efetuada a 1050C por 1 hora.

4.12 – Perda de Massa

Os ensaios de perda de massa foram realizados em um forno suspenso do PMT. O material era pesado e colocado no forno previamente aquecido com a temperatura desejada equipado com uma balança. A cada minuto a massa era anotada, e o procedimento se repetia até a variação se tornar inexpressiva.

4.13 – Metalografia - Microscopia Óptica

Inicialmente a amostra foi cortada para análise de seu interior e a formação de uma superfície plana. Em seguida foi realizado o embutimento a quente com resina para preencher a porosidade. As amostras foram lixadas manualmente em papel molhado contendo abrasivos de carbeto de silício, em granulometrias sucessivamente mais finas (180#, 220#, 320#, 400#, e 600#). Entre cada etapa de lixamento as amostras foram lavadas e secadas. Na próxima etapa de lixamento as mesmas eram rotacionadas em 90° em relação aos riscos da ultimo passo. Em seguida foi feito polimento em politriz automática usando pasta de diamante e lubrificante álcool etílico. Após a lavagem e secagem, foram escolhidas áreas relevantes para serem fotografadas no microscópio óptico de luz refletida (Olympus BMax), em campo claro com a ajuda do software Micrometrics SE Premium. Todas as fotografias foram tratadas no Software Photoshop para se obter a escala correta e o padrão de cor (tons de cinza).

4.14 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise por Energia Dispersiva (EDS)

Na microscopia eletrônica de Varredura (MEV) a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.).

Para este trabalho foram utilizadas as imagens geradas por elétrons secundários que fornecem imagem de topografia da superfície da amostra em tons de cinza.

Na Análise por Energia Dispersiva (EDS) um feixe de elétrons incide sobre a superfície, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual.

As amostras foram recobertas com ouro para exame no MEV equipado com analisador por energia dispersiva (EDS).

5 - Resultados e Discussões

Os seguintes materiais foram empregados nos testes:

-Minério de Níquel de composição descrita na tabela a seguir

Tabela 15 – Composição do minério

Ni%	Fe%	Co%	Cu%	MgO%	SiO ₂ %
0,4274	36,806	0,0285	0,0582	1,65805	15,0032

-Pirita

-Coque de petróleo

O minério pode ser classificado como limonita devido à concentração de óxido de ferro. Nota-se uma concentração de níquel muito baixa comparada com dados coletados de outros depósitos de limonita pelo mundo (figura 7).

O minério veio com granulometria grosseira. Primeiramente foi seco e enviado para o LTM para chegar a uma granulometria menor que 100 mesh. O material passou pelo britador de mandíbulas, moinho de bolas e um peneirador vibratório com a malha desejada. Tanto a pirita como o coque foram moídos até tamanho inferior a 0,15 mm. Os materiais foram secos em estufa antes da preparação das misturas.

As misturas foram preparadas pesando-se os materiais e misturando-os em misturador-homogeneizador (Turbula) por 10 minutos.

Foi utilizado um pelletizador de disco na tentativa de pelletizar a mistura através da adição de água, sem qualquer aglomerante. No entanto os núcleos gerados não conseguiam crescer, e as pelotas formadas eram aglomerados de pequenos núcleos em vez de uma formação esférica única.

Para garantir uma melhor resistência mecânica as pelotas foram fabricadas manualmente. A quantidade de material de cada mistura foi de aproximadamente 500g e as pelotas tinham cerca de 13mm de diâmetro. Apesar do aumento da qualidade, o processo manual é ineficaz devido ao tempo gasto.

Após a fabricação, as pelotas foram secas ao ar por 24 horas e em seguida secas em estufa antes da realização dos testes.

Os ensaios foram realizados com diferentes composições e temperaturas para verificar o efeito dessas variáveis no resultado final.

As pelotas secas foram colocadas em um cadinho de mulita, com uma placa refratária sobre o cadinho para proteção. O conjunto era colocado em forno pré-aquecido entre 800°C e 900 °C, que era então programado para atingir a temperatura desejada em 1 hora, permanecer por 1 hora na temperatura e desligar-se em seguida. Durante os testes foi mantido fluxo de nitrogênio no interior do forno para evitar re-oxidação. O resfriamento externo foi realizado colocando-se o cadinho em recipiente com tampa e injetando-se gás nitrogênio a temperatura ambiente diretamente nas pelotas até resfriamento total.

Tabela 16 – Condições dos testes iniciais

Teste	Coque % do minério (peso)	Pirita % do minério (peso)	Temperatura °C	Atmosfera	Resfriamento
1	2	2	1100	-	N2
2	2	2	1100	N2	N2
3	2	2	1200	N2	N2
4	2	4	1200	N2	N2
5	2	2	1150	N2	N2
6	2	4	1150	N2	N2

A figura a seguir mostra o aspecto das pelotas do teste 2 já resfriadas.



Figura 21 – Teste 2. Pelotas após o processo já resfriadas

Os teste 3 e 4 realizados a 1200C fundiram, efeito indesejado já que gruda o material nas paredes do forno e se forma porosidade interna.



Figura 22 – Teste 3. Pelotas após o processo. Ocorreu fusão



Figura 23 - Teste 3. Pelotas após o processo. Formação de porosidade

Uma amostra do Teste 2 foi analisada no microscópio. A microscopia óptica mostra pouca formação de fase metálica.

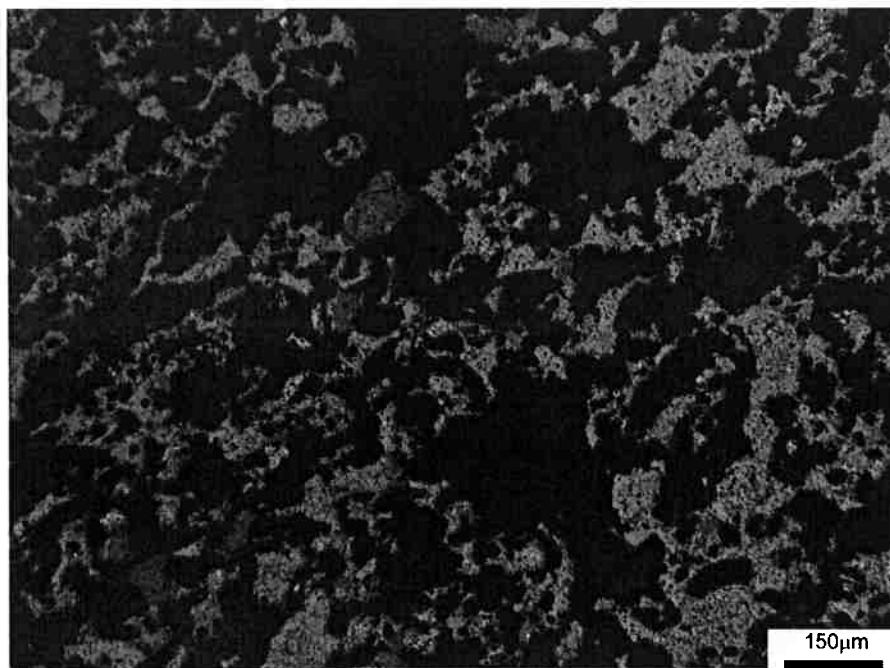


Figura 24 – Amostra 2. Microscopia Óptica de luz refletida (Olympus BMax). Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 2%C 2%S. Temperatura 1100°C. Atmosfera e resfriamento por gás N₂. Aumento de 100X. Pontos claros indicam formação metálica

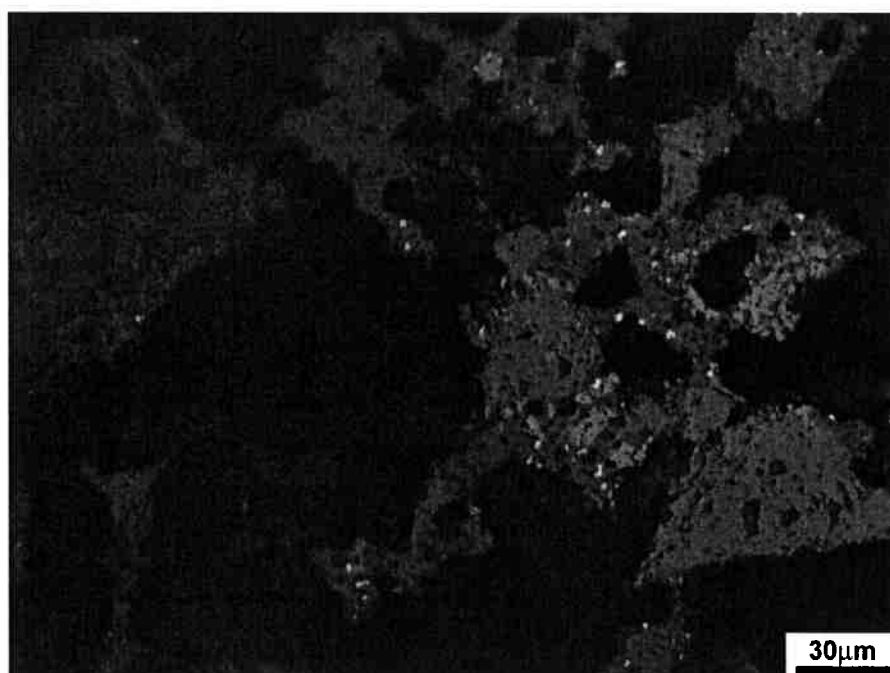


Figura 25 - Amostra 2. Microscopia Óptica de luz refletida (Olympus BMax). Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 2%C 2%S. Temperatura 1100°C. Atmosfera e resfriamento por gás N₂. Aumento de 500X. Pontos claros indicam formação metálica

Para uma investigação mais profunda foi realizado o MEV da mesma amostra para estudar a composição de pontos específicos da formação metálica.

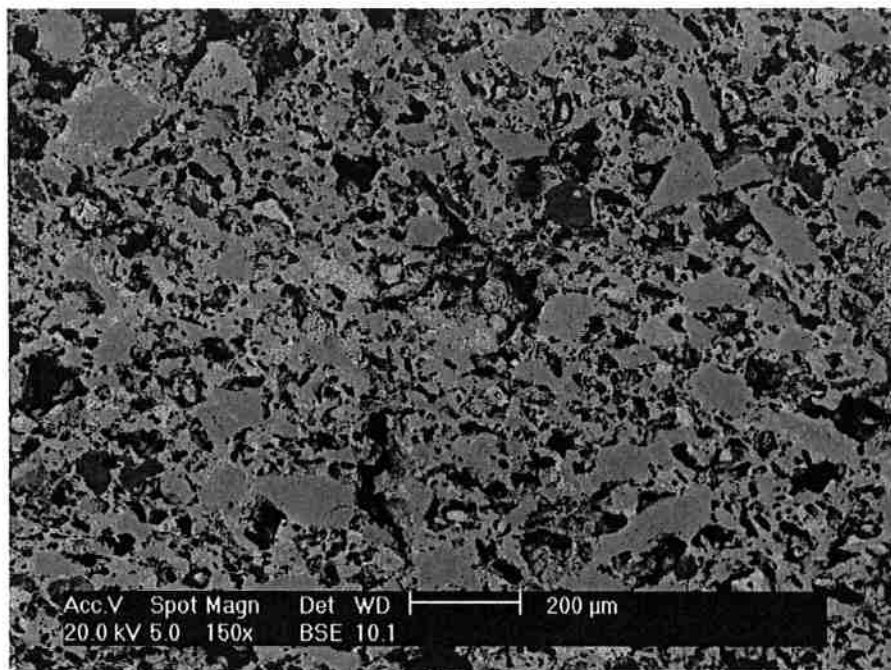


Figura 26 – Amostra 2. MEV. Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 2%C 2%S. Temperatura 1100°C. Atmosfera e resfriamento por gás N2. Aumento de 150X

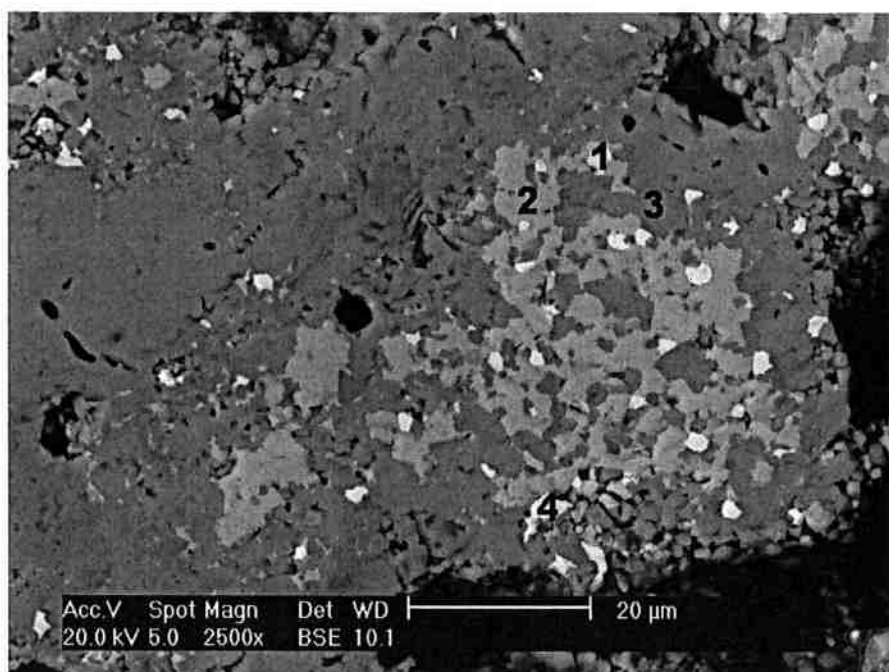


Figura 27 - Amostra 2. MEV. Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 2%C 2%S. Temperatura 1100°C. Atmosfera e resfriamento por gás N2. Aumento de 2500X

Tabela 17 – Composição nos pontos indicados no MEV

	Ni	Fe	S	outros
1	18	75		1,5Cu
2	0,2	85	0,2	12 O (FeO)
3	0	51	0,3	16Al 7Si 18O
4	18	75	0,1	

Nesse aumento se observa uma boa concentração de níquel nos pontos 1 e 4, porém as formações têm tamanho de poucos microns.

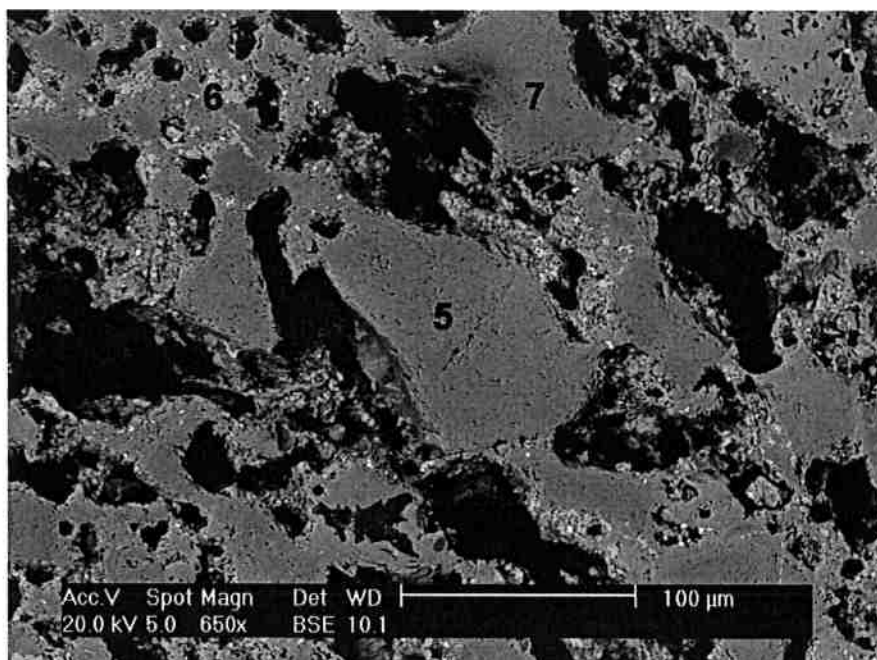


Figura 28 - Amostra 2. MEV. Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 2%C 2%S. Temperatura 1100°C. Atmosfera e resfriamento por gás N₂. Aumento de 650X

Tabela 18 – Composição nos pontos indicados no MEV

	Ni	Fe	S	outros
5	0,2	19	0	37Cr14Al19O (cromita)
6	0,1	83	0	12 O (FeO)
7	0,2	20	0,2	37Cr14Al19O (cromita)



Figura 29 - Amostra 2. MEV. Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 2%C 2%S. Temperatura 1100°C. Atmosfera e resfriamento por gás N₂. Aumento de 5000X

Tabela 19 – Composição nos pontos indicados no MEV

	Ni	Fe	S	outros
10	0	82		12O (FeO)
11	0,4	58	0,2	17Si3Al1Mg16O (~fayalita)

Após a realização dos testes as amostras foram moídas para tamanho menor que 400 mesh passando pelos seguintes equipamentos: britador de mandíbulas, moedor de rolos, moedor de discos e pulverizador de panela.

O peneiramento foi realizado em via úmida, devido ao tamanho da malha. Posteriormente foi realizada a separação magnética. Os testes 1 e 2 foram classificados em forte, moderado, fraco e não magnéticos, enquanto os demais foram separados magneticamente com um imã 800 Gauss e foram classificados como forte ou não magnéticos.

Tabela 20 – Resultado da separação magnética. Testes 1 a 6

Teste	Forte Mag.	Moderado Mag.	Fraco Mag.	Não Mag.
1	17,3%	7,8%	35,2%	39,7%
2	17,2%	15,2%	31,4%	36,2%
3	5,1%	-	-	94,9%
4	4,2%	-	-	95,8%
5	24,6%	-	-	75,4%
6	16,4%	-	-	83,6%

O próximo ensaio a ser realizado foi à análise química semi quantitativa das amostras separadas magneticamente.

Tabela 21 – Análise química das amostras separadas. Não foi realizada a Análise Química das frações fraco magnético e moderado magnético dos experimentos 1 e 2

EXPERIMENTO	AMOSTRA	%Ni	%Fe	%Co	%Cu
1	Forte Mag	0,374	47,315	0,043	0,044
	Não Mag	0,209	40,173	0,052	0,030
2	Forte Mag	0,367	46,676	0,047	0,043
	Não Mag	0,182	38,810	0,040	0,020
3	Forte Mag	1,200	47,789	0,042	0,085
	Não Mag	0,282	45,565	0,041	0,050
4	Forte Mag	0,750	47,439	0,039	0,069
	Não Mag	0,267	44,209	0,040	0,052
5	Forte Mag	0,369	50,093	0,039	0,073
	Não Mag	0,302	44,364	0,034	0,050
6	Forte Mag	0,326	45,236	0,035	0,062
	Não Mag	0,223	43,306	0,036	0,043

Com as tabelas 20 e 21 obteve-se a quantidade de níquel a ser recuperada no forte magnético (%Ni em relação ao total inicial) e a quantidade perdida no não magnético.

Tabela 22 – Níquel contido das frações resultantes da separação magnética

Teste	F.mag. x %Ni	N.mag. x %Ni
1	0,06%	0,08%
2	0,06%	0,07%
3	0,06%	0,27%
4	0,03%	0,26%
5	0,09%	0,23%
6	0,05%	0,19%

A tabela 22 mostra resultados muito abaixo do esperado, o que levantou a hipótese de haver algum problema nos testes iniciais.

Em um teste de perda de massa realizada a 1150°C, uma pelota seca a 60°C com composição 2%coque e 2%pirita, foi avaliada até a variação do peso se tornar praticamente constante.

Tabela 23 – Ensaio de perda de massa

Tempo(min.)	Peso(g)
0	3,43
2	2,6
3	2,42
4	2,38
5	2,36
6	2,35
10	2,34
15	2,33

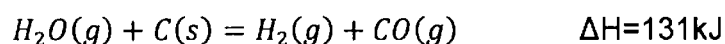
A peso diminuiu cerca de 32%, muito maior que a quantidade de coque e pirita adicionados, o que levantou a hipótese de haver água ligada no minério.

Com o resultado obtido, ensaios de calcinação foram realizados com o minério seco a 115°C.

Tabela 24 – Ensaio de calcinação

A		B	
Tempo(min.)	Peso(g)	Tempo(min.)	Peso(g)
0	3,6	0	3,01
1	3,45	1	2,9
2	3,35	2	2,82
3	3,3	3	2,77
4	3,3	4	2,77
5	3,3	5	2,77
10	3,3	10	2,77

O experimento A apresentou perda em peso de 8,33%, e o experimento B 7,97%. Comprovada a presença de água ligada, se levantou a hipótese de todo o coque (redutor) estar reagindo com essa água em vez do níquel, resultando em um baixo rendimento dos testes iniciais (tabela10).



18g/mol 12g/mol 2g/mol 28g/mol

Para 8% em peso composto por água, é necessário 5,3% de C ($8\% \cdot 18/12$), se toda a água reagir com o redutor.

Para a proposta de novos experimentos de *Thermal Upgrading* com o minério calcinado, foi avaliada a possibilidade da água adicionada como aglomerante no processo de pelletização vir a se tornar água ligada.

O seguinte teste foi realizado com o minério seco e calcinado. Foi realizada a pelotização com adição de água. Posteriormente as pelotas foram secas a 120°C.

Tabela 25 – Teste de formação de água ligada na pelotização

Etapas	Peso(g)
Minério seco	71,4
Com adição da água	90,6
Minério seco a 120°C	68,77

Pode-se concluir que a água adicionada não forma água ligada, já que todo o peso adicionado foi excluído no processo de secagem. Observa-se que o peso diminuiu após a pelotização, mudança que pode ser explicada pelas perdas inerentes ao processo.

Novos experimentos foram realizados com uma quantidade maior de redutor. A temperatura de 1150°C foi utilizada por ser a mais alta possível sem que ocorra a fusão das pelotas.

Tabela 26 – Condições dos testes 7 e 8

Teste	Coque % do minério (peso)	Pirita % do minério (peso)	Temperatura °C	Atmosfera	Resfriamento
7	4	2	1150	N ₂	N ₂
8	6	2	1150	N ₂	N ₂

Amostras dos testes foram analisadas no microscópio óptico. Observa-se grande quantidade de formações metálicas, em especial na amostra 8 (6%C).

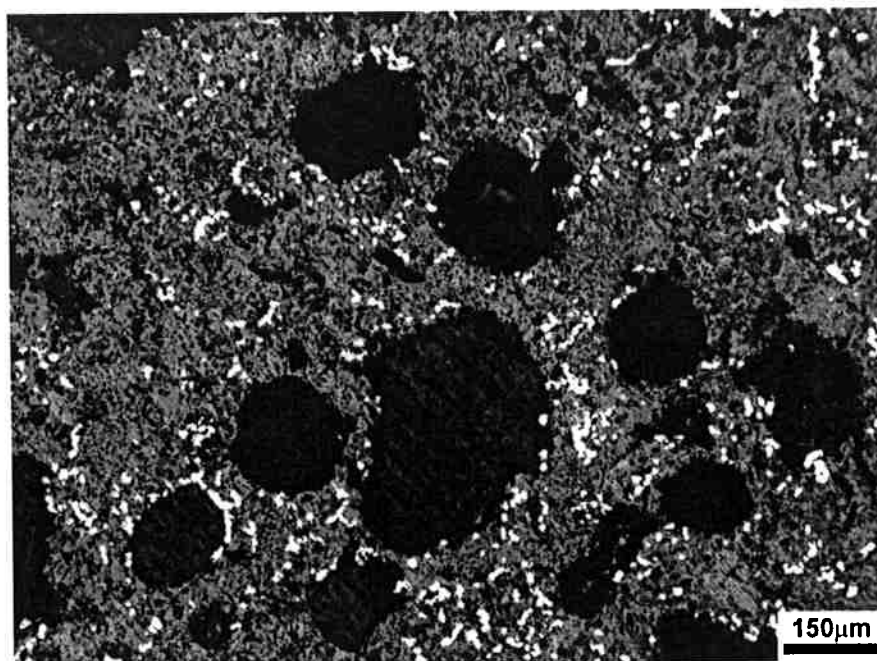


Figura 30 – Amostra 7 Microscopia Óptica de luz refletida (Olympus BMax). Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 4%C 2%S. Temperatura 1150°C. Atmosfera e resfriamento por gás N₂. Aumento de 100X. Pontos claros indicam formação metálica.

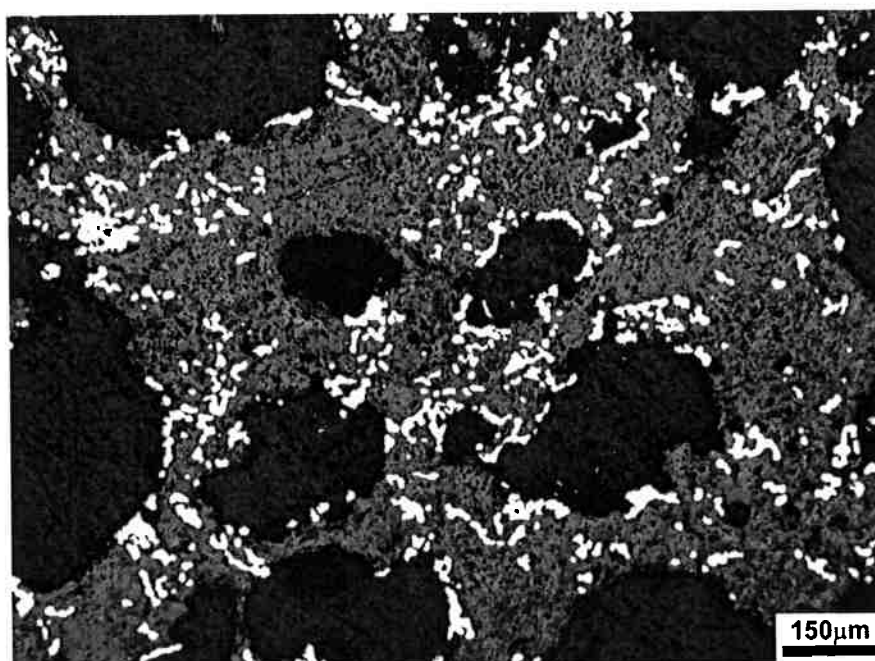


Figura 31 - Amostra 8 Microscopia Óptica de luz refletida (Olympus BMax). Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 6%C 2%S. Temperatura 1150°C. Atmosfera e resfriamento por gás N₂. Aumento de 100X. Pontos claros indicam formação metálica.

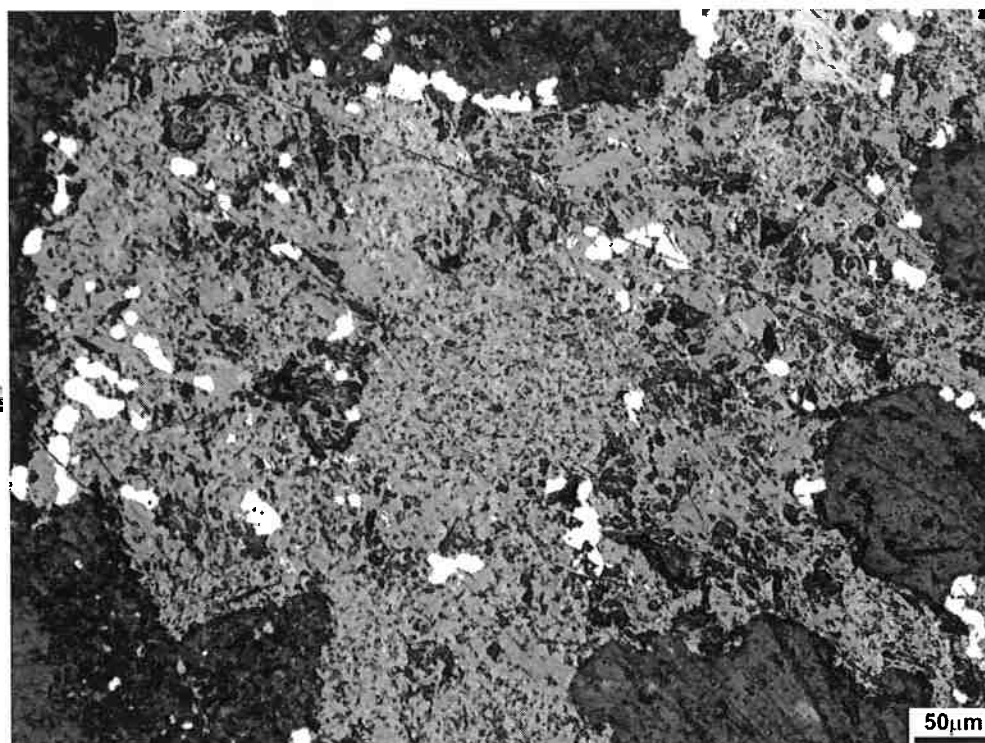


Figura 32 - Amostra 7 Microscopia Óptica de luz refletida (Olympus BMax). Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 4%C 2%S. Temperatura 1150°C. Atmosfera e resfriamento por gás N₂. Aumento de 200X. Pontos claros indicam formação metálica.

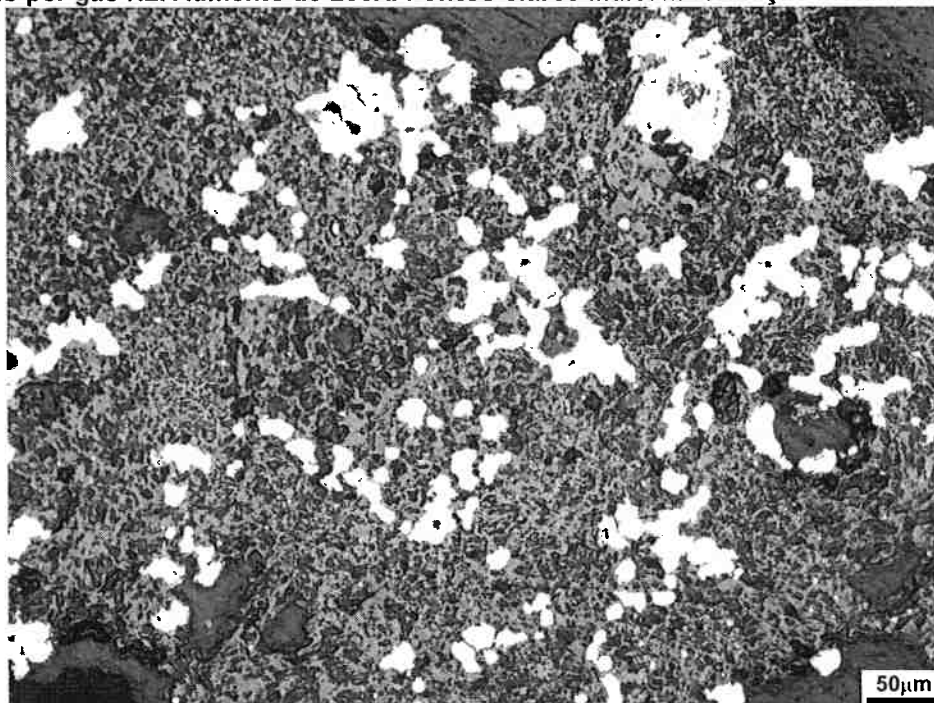


Figura 33 - Amostra 8 Microscopia Óptica de luz refletida (Olympus BMax). Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 6%C 2%S. Temperatura 1150°C. Atmosfera e resfriamento por gás N₂. Aumento de 200X. Pontos claros indicam formação metálica.

Após a realização dos testes as amostras foram moídas para tamanho menor que 400 mesh através dos mesmos processos já relatados.

Posteriormente foi realizada a separação magnética. Os testes 7 e 8 por possuir elevado grau magnético foram separados com um ímã fraco em via úmida e foram classificados como forte ou não magnético.

Tabela 27 – Resultado da separação magnética. Testes 7 e 8

Teste	Forte Mag	Não Mag
7	29,1%	70,9%
8	63,6%	36,7%

A separação mostra grande quantidade de forte magnético, o que torna a concentração de minério pouco efetiva. Levantou-se a hipótese do ferro magnético (reduzido em maior quantidade na amostra 8 que possuía maior quantidade de carbono inicial), estar agregado a fase não metálica, o que prejudica os resultados da separação magnética.

A amostra 7 apresentou um resultado melhor, mas ainda muito acima do esperado para uma boa separação. O ideal seria uma fase magnética com baixa quantidade, mas grande concentração de níquel.

A seguir são apresentados os resultados da análise química para o forte magnético obtido.

Tabela 28 – Análise Semiquantitativa, valores expressos em % de óxidos, normalizados a 100%. Forte magnético das amostras 7 e 8.

Nº LCT	3452/12	3453/12	3454/12
Amostra	Ygor Minério Ni	Sep. Mag Min Ni c/ 6% C	Sep. Mag Min Ni c/ 4% C
Na ₂ O	0,05	nd	nd
MgO	0,53	2,30	1,32
Al ₂ O ₃	8,53	8,37	7,13
SiO ₂	9,84	9,34	8,13
P ₂ O ₅	0,01	0,06	0,02
SO ₃	0,15	1,38	0,66
Cl	0,01	0,03	0,02
K ₂ O	nd	0,03	0,01
CaO	0,03	0,31	0,14
Sc ₂ O ₃	0,01	nd	nd
TiO ₂	0,26	0,24	0,25
V ₂ O ₅	0,07	0,09	0,09
Cr ₂ O ₃	6,54	10,3	11,1
MnO	0,50	0,55	0,54
Fe ₂ O ₃	65,2	64,1	69,5
NiO	0,48	0,51	0,85
CuO	0,06	2,12	0,14
ZnO	0,04	0,08	0,07
Ga ₂ O ₃	nd	nd	0,01
As ₂ O ₃	nd	0,07	nd
SrO	nd	<<	nd
ZrO ₂	nd	0,01	0,01
WO ₃	nd	nd	0,03
PbO	nd	0,04	nd
PF	7,71	gf	gf

<< = traços (menor que 0,01%), nd = elemento não detectado, gf = ganho ao fogo, mi = massa insuficiente.

Confirmando a baixa efetividade da separação magnética os resultados da análise química mostram baixa concentração de níquel pelo processo. A amostra 7 (com 4%C) possui menor quantidade de forte magnético, mas maior concentração de Ni, apesar da menor formação metálica observada na microscopia.

Foi realizado o MEV das amostras 7 e 8 para estudar a composição de pontos específicos da formação metálica.

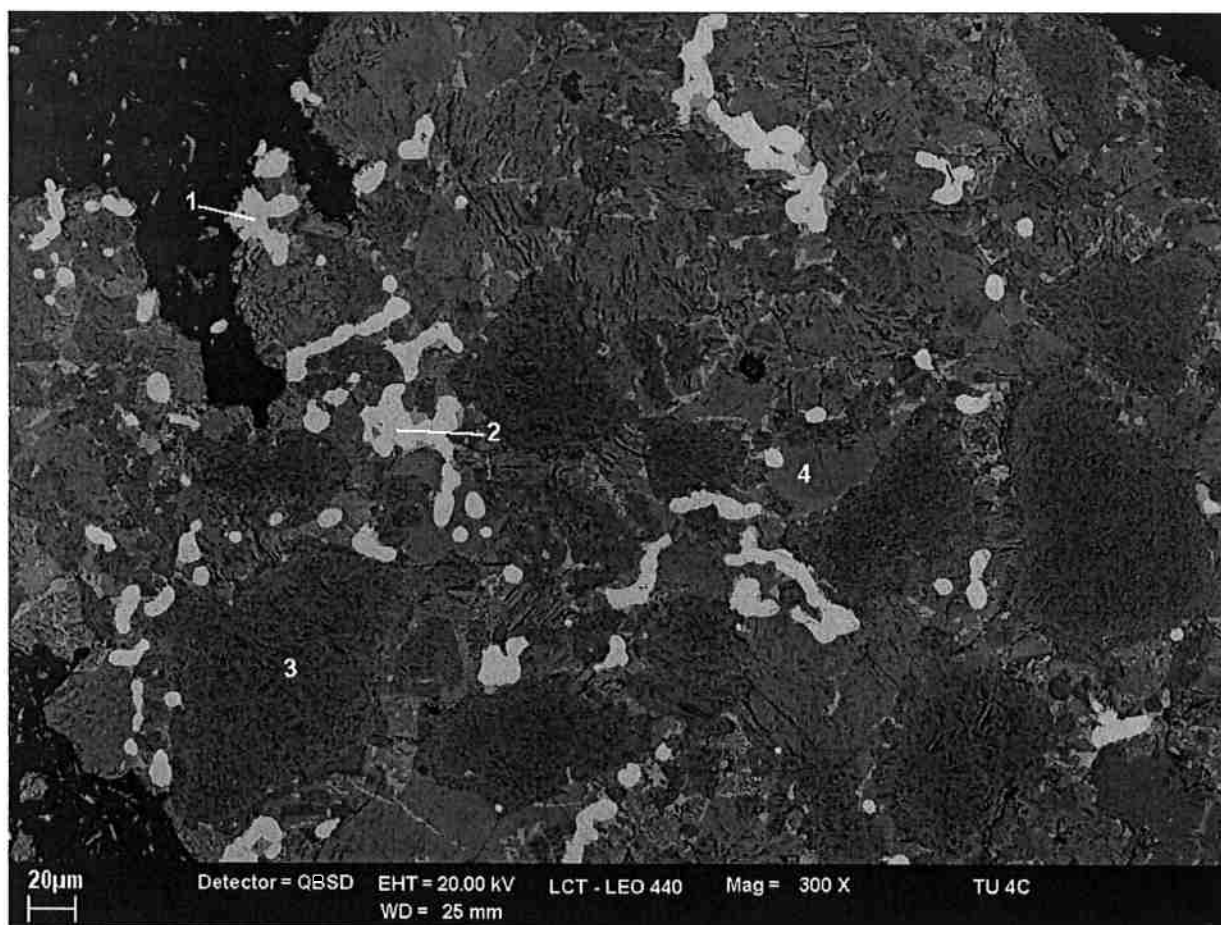


Figura 34 - Amostra 7. MEV. Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 4%C 2%S. Temperatura 1150°C. Atmosfera e resfriamento por gás N2. Aumento de 300X

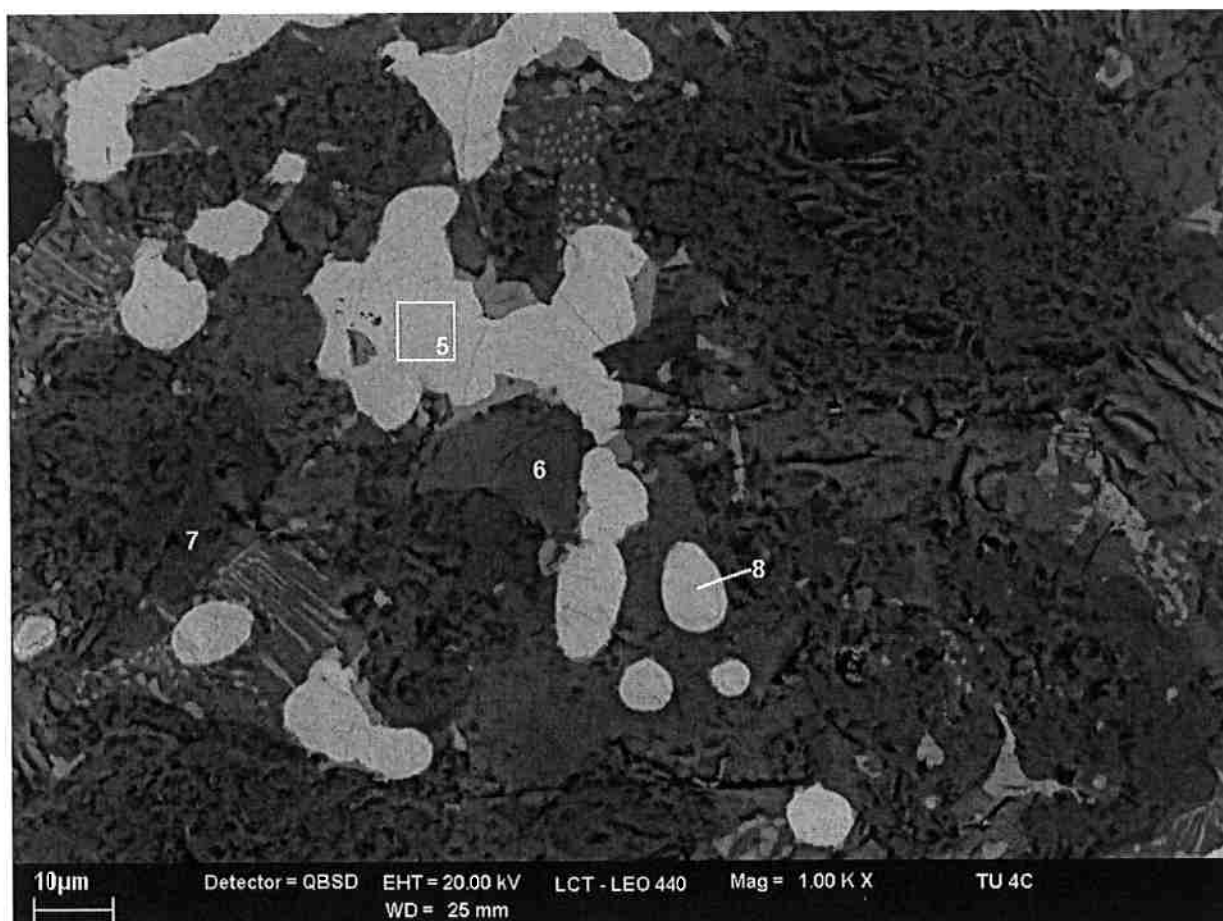


Figura 35 - Amostra 7. MEV. Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 4%C 2%S. Temperatura 1150°C. Atmosfera e resfriamento por gás N₂. Aumento de 1000X

Tabela 29 - Composição nos pontos indicados no MEV

EDS	Teores (% massa)									Total
	O	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	
TU 4C 1						0,45		96,19	3,36	100
TU 4C 2						0,65		96,11	3,24	100
TU 4C 3	36,11	7,25	10,91		0,19	30,18		15,35		100
TU 4C 4	28,61	1,34		14,55		0,73	0,83	53,93		100
TU 4C 5				0,42		0,61		95,42	3,55	100
TU 4C 6	28,8	0,4	0,15	14,25		0,43	0,94	55,03		100
TU 4C 7	34,11	0,51	20,97		0,44	8,35	0,32	35,29		100
TU 4C 8				0,22		0,72		95,55	3,51	100

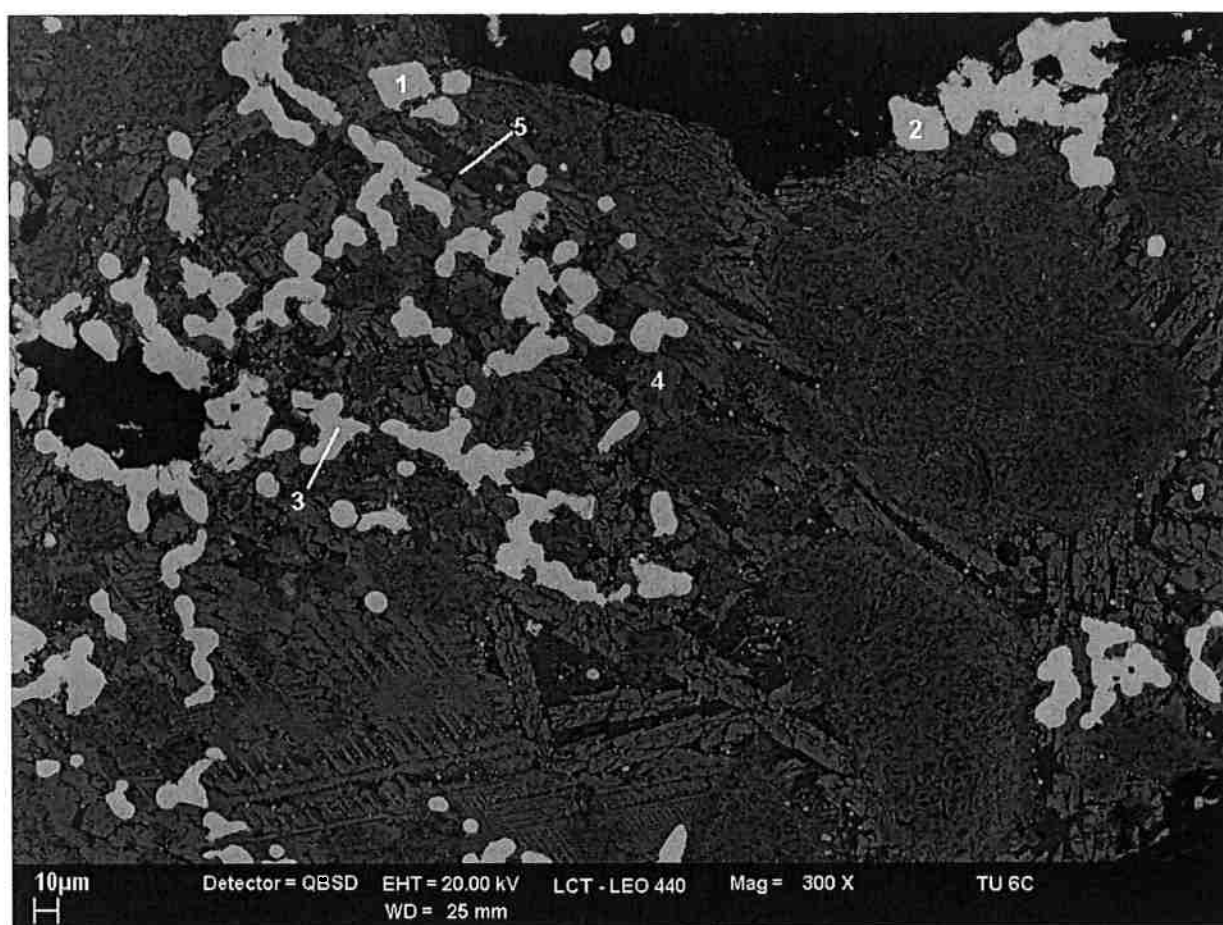


Figura 36 - Amostra 8. MEV. Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 6%C 2%S. Temperatura 1150°C. Atmosfera e resfriamento por gás N₂. Aumento de 300X

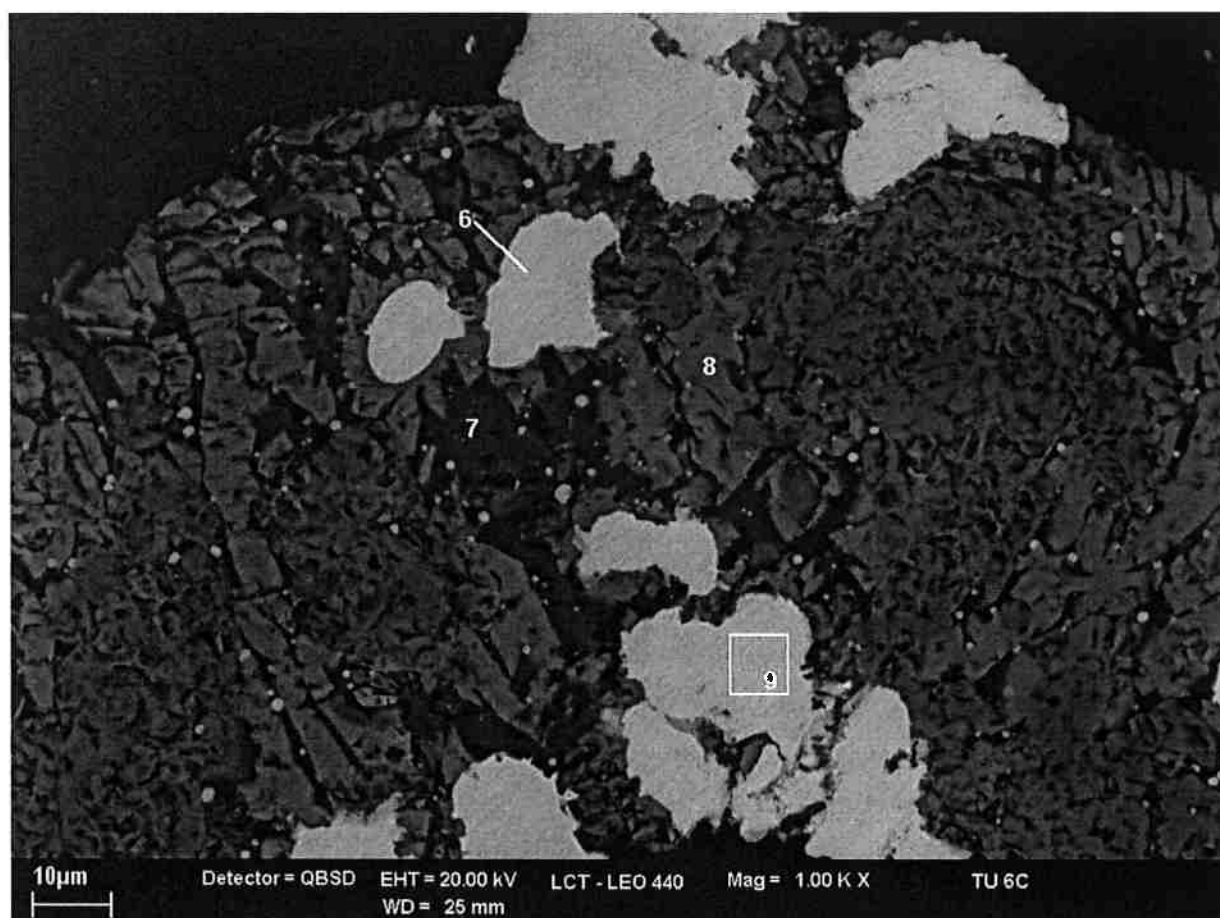


Figura 37 - Amostra 8. MEV. Minério após o processo de Thermal Upgrading. Composição: 6%C 2%S. Temperatura 1150°C. Atmosfera e resfriamento por gás N2. Aumento de 1000X

Tabela 30 - Composição nos pontos indicados no MEV

EDS	Teores (% massa)											Total
	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	
TU 6C 1								0,62		97,75	1,63	100
TU 6C 2								0,5		97,91	1,6	100
TU 6C 3								0,46		98,06	1,48	100
TU 6C 4	30,74	2,05	0,25	14,61				0,6	1,12	50,64		100
TU 6C 5	35,43		7,69	18,34	1,92	0,35	0,65	0,35	0,79	34,48		100
TU 6C 6								0,48		97,99	1,53	100
TU 6C 7	36,62		8,7	19,33	1,14	0,34	0,66	0,51	0,79	31,91		100
TU 6C 8	30,31	1,96	0,2	14,6				0,74	1,23	50,96		100
TU 6C 9								0,59		97,91	1,51	100

É possível concluir que o experimento 7 (4%C) apresentou maior concentração de níquel na fase metálica. Como no experimento 8 (6%C) houve maior redução do ferro, ocorreu maior diluição do níquel na fase metálica.

Nas fases não metálicas não foi detectada a presença de níquel, resultado que mostra que o níquel presente foi, em sua maior parte, reduzido e concentrado.

6 – Conclusões

No presente trabalho, foram obtidas as seguintes conclusões:

Minério de limonita com baixa concentração de níquel. Processo de beneficiamento mais adequado seria o HPAL devido à baixa concentração de Mg e alta quantidade de Fe.

Presença de água ligada no minério. Precisa-se realizar a calcinação no início do processo ou adicionar uma quantidade maior de redutor na mistura a ser pelletizada, escolha que depende do custo.

Minério de difícil pelletização, núcleos não conseguem crescer no pelletizador de disco. É necessário estudo para adição de aglomerante.

Mistura de minério, coque e pirita com ponto de fusão entre 1150C e 1200C. O experimento realizado a 1200C fundiu as pelotas, efeito indesejado já que gruda nas paredes do forno/cadinho.

Separação magnética ineficiente. Provável presença de ferro magnético na fase não metálica. Problema grave já que limita a concentração do níquel. É necessário revisão dos processos aplicados e se necessário estudo de outra forma de separação da fase metálica.

Há a formação de uma fase metálica ferroníquel com concentração de níquel como observado no MEV. A maior parte do níquel presente na amostra foi reduzido e concentrado na fase metálica.

Adição de maior quantidade de redutor resultou no aumento de formação de fase metálica, possível de ser observado no microscópio óptico. No entanto ocorre a maior redução do ferro, que migra para a parte metálica e diminui a concentração de níquel.

7 - Referências

1. *The Past and the Future of Nickel Laterites*. Dalvi, Ashok D., Bacon, W. Gordon and Osborne, Robert C. Ontario, Canada : International Convention, Trade Show & Investors Exchange, 2004.
2. Oliveira, Sonia Maria Barros de. ESTÁGIO ATUAL DO CONHECIMENTO A CERCA DO MINÉRIO. *Universidade de São Paulo - Instituto de Geociências*. 1990.
3. Vladimir I. Berger, et al., et al. *Ni-Co Laterite Deposits of the World—Database and Grade and Tonnage Models*. 2011.
4. AO2, GERÊNCIA SETORIAL DE MINERAÇÃO E METALURGIA - ÁREA DE OPERAÇÕES INDUSTRIAIS 2 -. *NÍQUEL- Novos Parâmetros de Desenvolvimento*. 2000.
5. *Nickel sulphide deposits in Australia*. HOATSON D M, SUBHASH J AND JAQUES A L. *Ore geology reviews* 29, Characteristics, resources, and potential. : s.n., 2006.
6. Diaz, Carlos M., et al., et al. *LOW TEMPERATURE THERMAL UPGRADING OF LATERITIC ORES*. 5,178,666 United States, Jan 12, 1993.
7. Vale. www.vale.com/pt-br. [Online] [Cited: 05 2011, 25.]
8. Freyssinet, P., Butt, C.R.M., Morris, R.C., and Piantone, P. *Ore-forming processes related to lateritic weathering*. s.l. : *Economic Geology 100th Anniversary Volume*, 2005,.
9. Brand, N.W., Butt, C.R.M., and Elias, M. *Nickel laterites—Classification and features*.: s.l. : *AGSO Journal of Australian Geology and Geophysics*, v. 17, no. 4, 1998,.
10. Menezes, Messias Gilmar de. *NÍQUEL DEPÓSITOS DE SULFETOS DE NÍQUELAMERICANO DO BRASIL –GOIÁS*. SEMINÁRIO DE GEOLOGIA ECONÔMICA.
11. Silva, Cristina S. da. *Sumário Mineral Brasileiro DNPM/GO*. 2011.
12. *Summaries, USGS : Mineral Commodity*. 2011.
13. de, Departamento Nacional. *ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO*. Brasília : s.n., ano 15, 1986.
14. www.lme.com. *London Metal Exchange*. [Online]
15. Neira, John Bernardo Vilca. Estudo da recuperação de metais contidos no resíduo niquelífero do processo Caron. *Dissertação de mestrado*. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo : s.n., 2009.
16. *Bulletin, Metal. 2nd Nickel & Its Markets Seminar*.
17. Burkin, A. R. *Extractive Metallurgy of Nickel*. *The Society of Chemical Industry*. 1987.
18. Graaf, J. E. De. *The treatment of lateritic nickel ores - a further study of caron process and other possible improvements*. 1979. Vol. 5.
19. Bulong, Projeto. *Preston Resources Ltd*.
20. Survey, British Geological. *Nickel Profile*. 2008.
21. FIGUEIRA, H. V. O., M., ALMEIDA S. L. and LUZ, A. B. *Cominuição Tratamento de Minérios*. Rio de Janeiro : Centro de Tecnologia Mineral, 2004.
22. ICTA-UFRGS. *Operações Unitárias/Moagem*. Porto Alegre : s.n., 2010.
23. Sampaio, João Alves. *SEPARAÇÃO MAGNÉTICA E ELETROSTÁTICA*. s.l. : Centro de Tecnologia Mineral - Ministério da Ciência e Tecnologia.
24. WEIAND, C. and RAFAEL, T. *Separação e Redução de Sólidos*. 2010.