



Bruno Barros Brandão

**CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINÉRIO DE NÍQUEL
LATERÍTICO.**

**Trabalho de Conclusão de Curso
(Bacharelado em Geologia)**

**UFRJ
Rio de Janeiro
MARÇO 2008**



UFRJ

Bruno Barros Brandão

CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINÉRIO DE NÍQUEL LATERÍTICO

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Geologia do Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, apresentado como requisito necessário para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Orientadores:

Helena Polivanov
Reiner Neumann

UFRJ
Rio de Janeiro
MARÇO 2008

Brandão, Bruno Barros.

Caracterização Tecnológica de minério de níquel laterítico:

Bruno Barros Brandão - - Rio de Janeiro: UFRJ / IGeo, 2008.

vi, 46 p. : 23il.; 30cm

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Geologia) –
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências,
Departamento de Geologia, 2008.

Orientadores: Helena Polivanov, Reiner Neumann.

1. Geologia. 2. Geociências -Trabalho de Conclusão de Curso.
I. Helena, Polivanov. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro,
Instituto de Geociências, Programa de Pós-graduação em Geologia.
III. Caracterização tecnológica de minério de níquel laterítico.

Bruno Barros Brandão.

CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINÉRIO DE NÍQUEL LATERÍTICO

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Geologia do Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, apresentado como requisito necessário para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Orientadores:

Helena Polivanov
Reiner Neumann

Aprovada em: 4 de março de 2008

Por:

Orientador: Helena Polivanov (UFRJ)

Co-orientador Reiner Neumann (CETEM)

Cláudio Gerheim Porto (UFRJ)

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus orientadores, professores Helena Polivanov e Reiner Neumann, pelas horas dedicadas e conhecimentos transmitidos.

Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), pela oportunidade de aprendizado adquirido ao longo do estágio oferecido.

A CNPq pela bolsa oferecida.

Aos amigos do laboratório do Setor de Caracterização Tecnológica (SCT) Isabelle Bulhões, Thais de Lima, Érica, Otávio, Vanessa Rocha, Adan Lino, Leandro Bravo, Adauto, Nininho e Roberto.

Aos amigos conquistados ao longo do curso de graduação.

Aos meus familiares e minha namorada pelo incentivo e pelo apoio dado nas horas difíceis.

Resumo

BRANDÃO, B.B. **Caracterização tecnológica de minério de níquel laterítico**. Rio de Janeiro: UFRJ 2008 vi, 46p., 23 il., Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Geologia) – Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

O presente trabalho teve como objetivo a caracterização de duas amostras de minério laterítico de níquel. O minério denominado SAP-Mg representa amostras de um minério laterítico silicatado argiloso contendo cerca de 2,85% de NiO, enquanto que a SAP-Fe representa amostras de um minério laterítico oxidado com teor de NiO de 1,72%. Na primeira etapa do trabalho a fração fina (-53 μm) das amostras passou por uma separação magnética via úmida em 4 diferentes campos magnéticos de ordem crescente: 2,5 kG, 5 kG, 10 kG e 13kG. Na segunda parte do trabalho foi exercido uma caracterização tecnológica dos diferentes produtos magnéticos das amostras SAP-Mg e SAP-Fe, com o objetivo de conhecer a composição química, e as fases portadoras de níquel presentes, com interesse em dar suporte ao desenho do processo de recuperação econômica para este metal. Nas frações da amostra SAP-Fe, minerais do grupo espinélio, tal como nicromita, possuem teores os teores mais elevados, variando entre 9% e 13% de níquel, mas são subordinados à goethita, com teor médio de 2,15% de NiO. Na amostra SAP-Mg, micas com teores de níquel entre 6 a 12%, óxido de manganês com cerca de 22% de níquel, anfibólios com 1,0 a 3,5% de NiO, goethitas com teores médios de 2,4% de NiO, e a fração argila contendo goethita, esmectita e clorita/esmectita interestratificada com cerca de 3,09% de NiO. Os resultados confirmam a presença de níquel em teores relativamente altos em minerais não convencionais como carreadores desse metal, e provaram que a separação magnética aplicada como metodologia de enriquecimento do níquel para esse tipo de minério se torna inócua devido a processos de cimentação limonítica na amostra SAP-Fe, e pela dispersão de NiO por vários carreadores diferentes, no caso da SAP-Mg.

Palavras-chave: minério de níquel; níquel laterítico; caracterização tecnológica.

Abstract

BRANDÃO, Bruno. Technological characterization of lateritic nickel ore. Rio de Janeiro: UFRJ. 2008. vi, 46 p., 23 il.,. Technical Report, Graduation in Geology.

The main objective of this work was the characterization of two nickel ore samples. The group denominated SAP-Mg represents samples of silicate claying lateritic ore, with 2,85% of nickel, while the group SAP-Fe represents samples of oxidized lateritic ore, with 1,72% of nickel. On the first part of this work the fine fraction ($-53 \mu\text{m}$) of the sample had been going through a magnetic separation in four different magnetic fields in ascending order: 2.5 kG, 5 kG, 10 kG, 13kG. The second part of this work was composed by a technological characterization of the samples SAP-Fe and SAP-Mg, so as to know the chemical composition, and the phases bearing with nickel, and then, giving support to the design of the process of economic recovery for this metal. In magnetic fractions of the sample SAP-Fe, the minerals of spinel group as nicromita, have the highest levels of this sample, ranging between 9% and 13% of nickel, but they are subordinates to goethites, with 2.15% of average levels of NiO. In the sample SAP-Mg the carriers of nickel are micas with nickel level range between 6 to 12%, manganese oxide has about 22% of nickel, amphiboles with 1.0 to 3.5% NiO, goethites with 2.4% of average contents of NiO, and the clay minerals with goethite, smectite and chlorite/smectite with 3.09% of NiO. The results confirmed the presence of nickel in relatively high levels in mineral unconventional as carriers of this metal, and proved that the magnetic separation methodology is not efficient to bearing nickel in the magnetic products for this type of ore, due to the processes of limonitic cementation on the SAP-Fe sample, and the dispersion of NiO in many different carriers in SAP-Mg sample.

Key-Words: nickel ore; lateritic nickel; technological characterization.

Lista de figuras

Figura 1: Perfil geológico esquemático do local de coleta das amostras em estudo.	2
Figura 2: a) Separador magnético Tubo Davis; b) Separador magnético de alto gradiente (HGMS).	5
Figura 3: Espectro de difração de raios-X do produto magnético 13 kG da amostra SAP-Fe, com picos correspondentes aos planos d(111) e d(110) da goethita identificados e respectivas distâncias.	10
Figura 4: Espectros de difração de raios X da amostra dos produtos da separação magnética da amostra SAP-Fe.	15
Figura 5: Termograma TGA-DTA e DTG do produto magnético a 5 kG da amostra SAP-Fe.	16
Figura 6: análise em grãos da fração Tubo Davis contendo mineral do grupo do espinélio (1) e goethitas(2).	17
Figura 7: Recobrimento ferruginoso sobre espinélio, fração HGMS 13 kG	19
Figura 8: Recobrimento ferruginoso sobre diversas partículas, inclusive de espinélio, produto não magnético a 13 kG.	19
Figura 9: Gráfico de enriquecimento para Fe_2O_3 , NiO, SiO_2 e da SAP-Fe.	22
Figura 10: Gráfico de enriquecimento para Cr_2O_3 , MgO, Al_2O_3 , MnO e TiO_2 , da SAP-Fe.	23
Figura 11: Espectros de difração de raios X da fração menor que 1 mm e dos produtos da separação magnética da amostra SAP-Mg.	28
Figura 12: Termograma TGA-DTA e DTG do produto magnético a 5 kG da amostra SAP-Mg.	30
Figura 13: Imagem geral do produto magnético retido no Tubo Davis, contendo minerais do grupo do espinélio com alto teor de cromo (1), anfibólio (2), quartzo capeado por ferro (3), aluminossilicato, provavelmente clorita (4), minerais do grupo do espinélio com alto teor de ferro (5), anfibólios (6).	31
Figura 14: a) mica carreadora de níquel; b) óxido de manganês carreador de níquel.	32
Figura 15: Anfibólio do Grupo I (Mg-Fe-Mn-Li), contendo Ni, em transformação para mineral fibroso ou lamelar.	33
Figura 16: Grão de magnetita do produto magnético Tubo Davis da amostra SAP-Mg, contendo ainda goethita a direita e anfibólio a esquerda.	34
Figura 17: Goethita carreadora de níquel, com 2,63% de NiO.	35
Figura 18: Espectro de difração de raios-X do produto magnético 13 kG da amostra SAP-Mg, com picos correspondentes aos planos d(111) e d(110) da goethita identificados e respectivas distâncias.	36
Figura 19: Espectro da fração argila.	38
Figura 20: Termograma TGA-DTA e DTG do produto do fracionamento da amostra SAP-Mg.	39
Figura 21: Argilomineral homoiônico expandido com etilenoglicol ($MgCl_2$), eaquecido a 500°C (KCl).	40
Figura 22: Gráfico de enriquecimento para Fe_2O_3 , NiO, SiO_2 da SAP-Mg.	41
Figura 23: Gráfico de enriquecimento para MgO, Al_2O_3 , TiO_2 e MnO da SAP-Mg.	42

Lista de tabelas

Tabela 1: Distribuição em porcentagem massa por tamanho e susceptibilidade magnética, amostra SAP-Fe.	12
Tabela 2: Composição química, em óxido, das frações da amostra SAP-Fe.	13
Tabela 3: Distribuição química, em óxido, nos produtos magnéticos, e total contido na amostra SAP-Fe.	14
Tabela 4: Composição química média do grupo espinélio na amostra, por EDS.	18
Tabela 5: Cálculo do eixo <i>c</i> , e porcentagem de Al estimado para a amostra SAP-Fe.	20
Tabela 6: Composição mineralógica quantitativa da amostra SAP-Fe, por cálculos estequiométricos.	21
Tabela 7: Distribuição (% massa) por tamanho e susceptibilidade magnética, amostra SAP-Mg.	25
Tabela 8 Composição química, em óxido, das frações da amostra SAP-Mg, por FRX.	26
Tabela 9: Distribuição química, em óxido, nas frações, e total contido na amostra SAP-Mg.	27
Tabela 10: Composição química dos espinélios em cada fração.	34
Tabela 11: Cálculo do eixo <i>c</i> , e porcentagem de Al estimado para a amostra SAP-Mg.	36
Tabela 12: Composição mineralógica quantitativa da amostra SAP-Mg, por cálculos estequiométricos.	37

Lista de quadros

Quadro 1: Fluxograma de desenvolvimento do trabalho.	4
Quadro 2: Mineralogia das cinco frações da amostra SAP-Fe, por DRX.	15
Quadro 3: Mineralogia das cinco frações da amostra SAP-Mg, por DRX.	29

Sumário

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
<i>Abstract</i>	iv
Lista de figuras	v
Lista de tabelas	vi
Lista de Quadros	vi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	3
3 MATERIAIS E METODOS	4
3.1. Preparo das amostras	5
3.2 Análises instrumentais	6
3.2.1 Picnometria à hélio	6
3.2.2 Difração de raios-X	6
3.2.3 Fluorescência de raios-X (FRX)	7
3.2.4 Análises termogravimétricas	7
3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura	7
3.2.6 Análises químicas pontuais por energia dispersiva (EDS)	8
3.2.7 Cálculos estequiométricos índice de enriquecimento	8
3.2.8 Quantificação de alumínio em goethitas	9
3.3. Recuperação e tratamento da fração argila	10
4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	12
4.1 Amostra SAP-Fe	12
4.1.1 Separação magnética	12
4.1.2 Análises químicas por Fluorescência de raios-X	13
4.1.3 Mineralogia da amostra SAP-Fe	14
4.1.4 Análises termogravimétricas	16
4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura	17
4.1.6 Análises químicas pontuais por energia dispersiva (EDS)	17
4.1.7 Quantificação de alumínio em goethitas	20
4.1.8 Quantificação das fases cristalinas	21
4.1.9 Índice de enriquecimento	21
4.2 Amostra SAP-Mg	26
4.2.1 Separação magnética	27
4.2.2 Análises químicas por Fluorescência de raios-X	26
4.2.3 Mineralogia da amostra SAP-Mg	27
4.2.4 Análises termogravimétricas	29
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura	30
4.2.6 Análises químicas pontuais por energia dispersiva (EDS)	33
4.2.7 Quantificação de alumínio em goethitas	35
4.2.8 Quantificação das fases cristalinas	37
4.2.9 Recuperação e tratamento da fração argila	37
4.2.10 Índice de enriquecimento	40
5 CONCLUSÕES	43
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

1. INTRODUÇÃO:

O crescimento no consumo mundial de níquel pela indústria de aço inoxidável nos países asiáticos, somados com a queda de estoque, provocam um aumento substancial na demanda do metal, com significativo aumento dos seus preços, (U.S.G.S, 2007). Isso torna viáveis prospectos há pouco tempo não econômicos, que demandam processamento não convencional, e caracterização mineralógica e tecnológica adequadas.

O metal níquel pode ser extraído de minérios oriundos de dois principais tipos de depósitos, segundo a sua composição: Depósitos magmáticos estão relacionados a rochas básicas contendo os sulfetos de ferro e níquel, pentlandita e milerita (FeNi_9S_8), como fases carreadoras do metal. Além de sulfetos de cobre, ferro e cobalto que estão associados à paragênese. Já os depósitos lateríticos ocorrem mais superficialmente, e são resultantes da ação de agentes intempéricos em rochas básicas, formando veios ou bolsas de fases cristalinas do tipo garnierita $[(\text{Mg},\text{Ni})_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$, e/ou outros silicatos hidratados de níquel e magnésio, podendo ter limonita niquelífera $[(\text{Fe},\text{Ni})\text{O}(\text{OH})]$ associada (Lombard, 1956; Boldt, 1967).

A produção de níquel a partir de minério sulfetado possui um custo energético inferior ao minério laterítico, porém uma pesquisa realizada pela Preston Resources Ltda em 1999 (Andrade, 2000), mostrou que os teores do metal nos minérios de origem laterítica são superiores aos dos minérios sulfetados, e que o custo de extração do metal a partir do minério sulfetado, devido à profundidade, torna a fonte laterítica competitiva. Acrescido da relevante valorização e demanda do metal, fez com que a indústria tivesse interesse em investir mais em novos projetos de prospecção para o minério de níquel laterítico (Andrade, 2000).

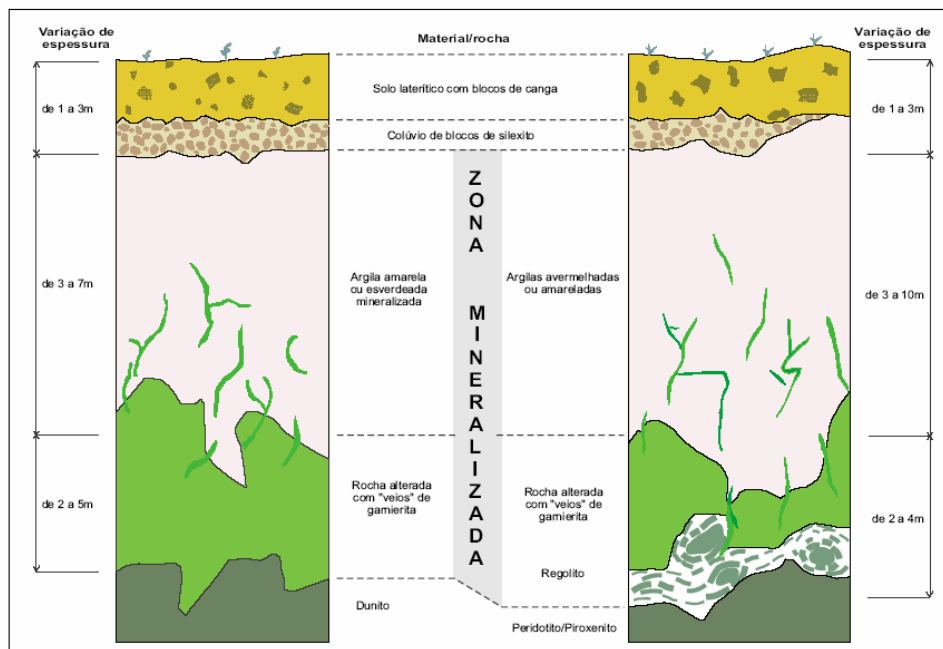
As amostras estudadas neste trabalho são duas alíquotas de um minério de níquel laterítico coletadas em trincheiras, em diferentes profundidades, de um perfil geológico (Figura 1). O grupo denominado SAP-Mg, coletado em nível mais profundo, representa um

minério de níquel laterítico silicatado argiloso, enquanto que o grupo SAP-Fe, que compõe a parte superior do perfil, representa um minério de níquel laterítico oxidado.

O perfil geológico possui dunitos como protólito e está situado em um complexo de rochas ultramáficas alcalinas do período Cretáceo, localizado na região oeste do estado de Goiás. A fisiografia da região é caracterizada por períodos de climas secos e úmidos, possuindo vegetação do tipo cerrado (Radaelli, 2000).

A paragênese pouco convencional, com ausência dos minerais carreadores de níquel tradicionais, como os sulfetos pentlandita e milerita (FeNi_9S_8), e de silicatos do tipo garnierita ($(\text{Mg,Ni})_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})$), confirmam a necessidade de estudos mais aprofundados, com o objetivo de dar suporte ao desenvolvimento de tecnologia para beneficiamento de minérios e extração de níquel.

Figura 1: Perfil geológico esquemático do local de coleta das amostras em estudo (Radaelli, 2000).



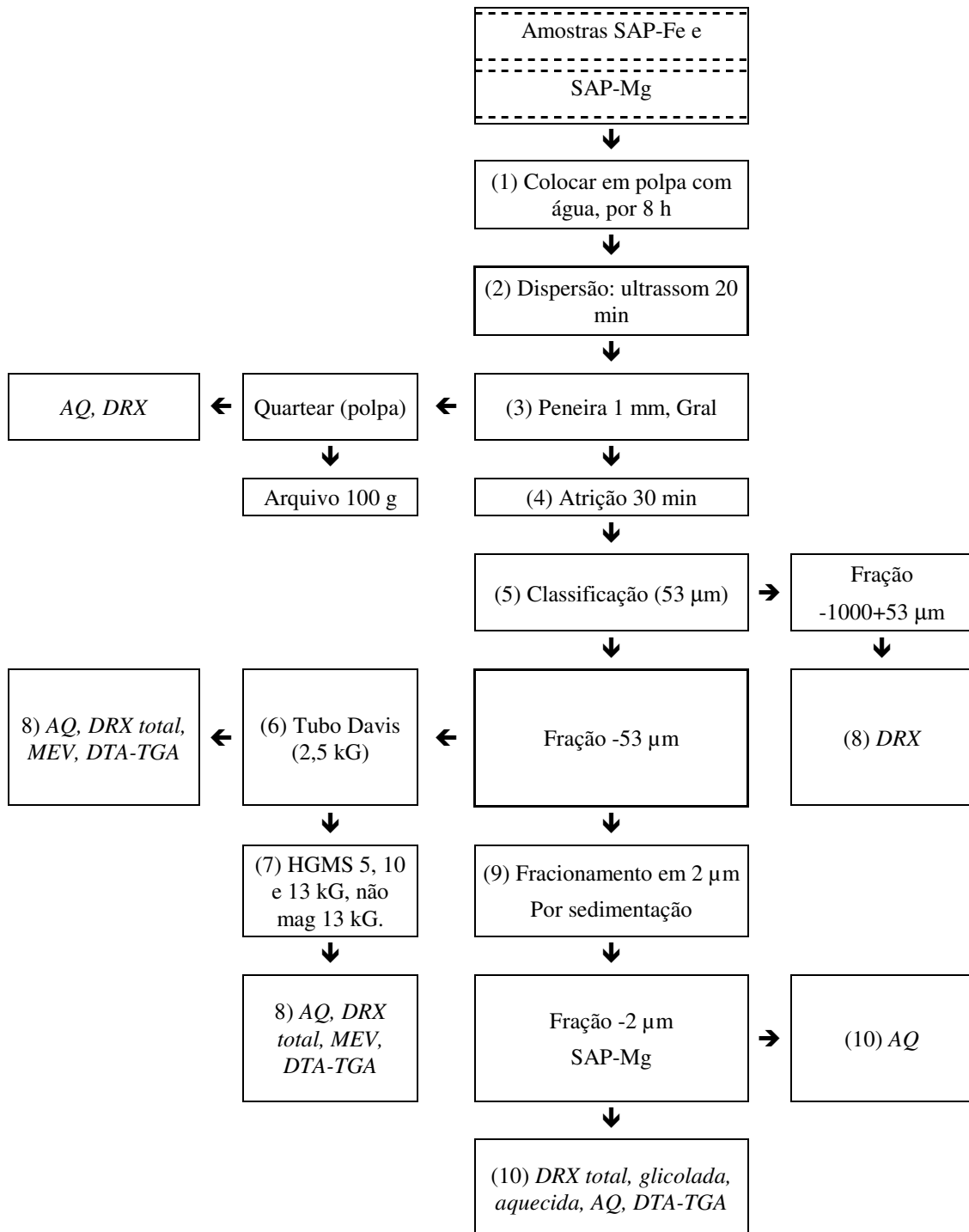
2. OBJETIVO:

O trabalho aqui descrito tem como objetivo a caracterização tecnológica de duas amostras de minério de níquel laterítico, com interesse no conhecimento da composição química e mineralógica, como suporte ao desenvolvimento de rotas de processamentos do minério e extração de níquel.

3. MATERIAIS E MÉTODOS:

O desenvolvimento do trabalho de caracterização do minério seguiu o fluxograma mostrado no quadro a seguir:

Quadro 1: Fluxograma de desenvolvimento do trabalho



3.1 PREPARO DAS AMOSTRAS:

A primeira parte do trabalho consistiu no preparo das amostras, e está representada pelos processos (1) a (5) no fluxograma do Quadro 1. As amostras SAP-Mg e SAP-Fe foram classificadas por peneiramento com fluxo de água em malha de 53 micrômetros, processo (5).

A massa passante (fração fina) foi submetida a uma separação eletromagnética via úmida, iniciando-se o processo pelo separador magnético de baixa intensidade Tubo Davis (Figura 2a) com campo magnético de $\pm 2,5$ kG, (processo 6), seguido por um separador magnético de alto gradiente (HGMS) (Figura 2b), nos campos 5 kG, 10 kG e 13 kG (Sampaio, 2004), processo (7), totalizando 10 produtos (5 de cada amostra) incluindo os não magnéticos.

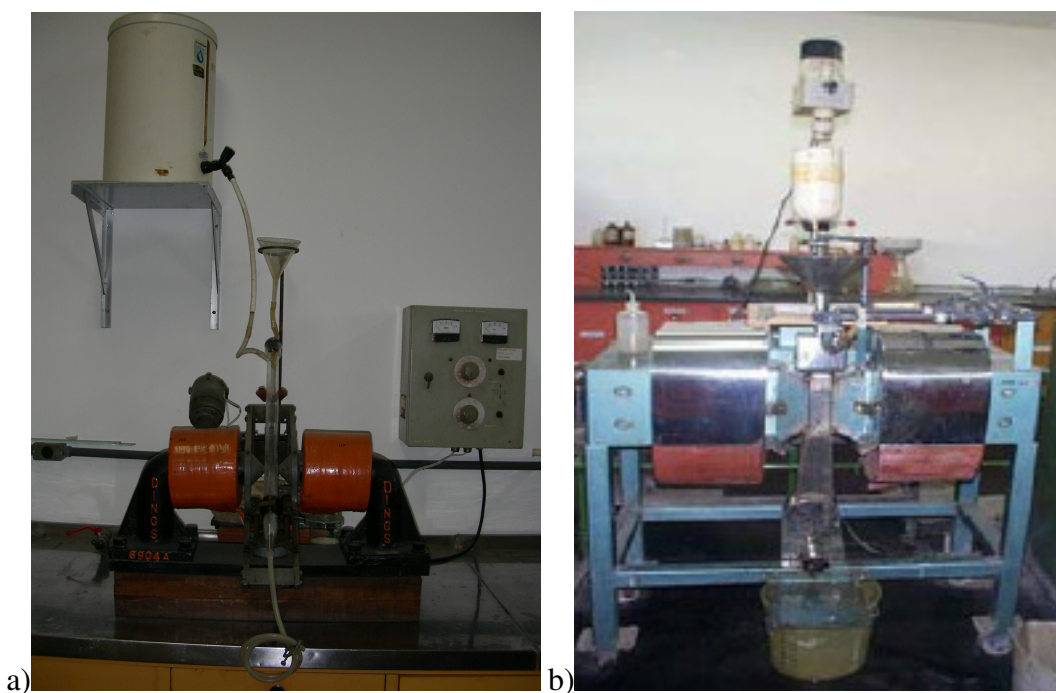


Figura 2: a) Separador magnético Tubo Davis; b) Separador magnético de alto gradiente (HGMS).

3.2 ANÁLISES INSTRUMENTAIS:

A segunda parte do trabalho foi a caracterização mineralógica que compreendeu análises instrumentais compreendidas nos processos (8) e (10) visualizados no Quadro 1.

3.2.1 PICNOMETRIA A HÉLIO:

As análises de densidade foram realizada em um aparelho AccuPyc 1330 Pycnometer, à hélio (He) da Micrometics Intrument Corporation. O preparo das amostras consistiu em pesagem e secagem em estufa a vácuo a 60 °C até peso constante. No cadinho de alumínio do Picnômetro colocou-se volume suficiente para encher 2/3 de sua capacidade. Foram realizadas 10 purgas antes do início da leitura. O resultado obtido é decorrente da média de cinco medidas de volume analisado pelo equipamento, pelo deslocamento do gás. A densidade media é muito próxima a densidade média real do minerais, a não ser que a porosidade não esteja interconectada.

3.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X:

As análises mineralógicas foram realizadas por difração de raios-X, obtidas pelo método do pó, foram efetuadas em um equipamento Bruker-AXS D5005 equipado com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios X, nas seguintes condições de operação: radiação Co K α (40 mA/35 kV), velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo, coletados de 5 a 80° 2 θ , e de 2 a 80° 2 θ , para a fração argila. A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker AXS Diffrac^{Plus}.

3.2.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX):

Análises químicas foram obtidas por fluorescência de raios X, em espectrômetro de Bruker AXS S4 Explorer, equipado com tubo de Rh, em modo semi-quantitativo sem padrões avaliado pelo software *Spectra plus* v.1.6. Algumas amostras foram previamente calcinadas a 1000°C, após eliminação de umidade a 107°C (ambos aferidos até peso constante) em equipamento termogravimétrico LECO TGA 701, com determinação da perda ao fogo (PF). Foram preparadas por prensagem, sob pressão de 20 toneladas, com fundo de ácido bórico.

3.2.4 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS:

Os termogramas das frações foram obtidos em um equipamento de análise térmica TGA/DTA simultâneo TA Instruments modelo SDT 2960, nas seguintes condições de operação: taxa de aquecimento de 10°C/min, faixa de temperatura de ambiente a 1200°C/min, atmosfera de nitrogênio e vazão de gás de 100 ml/min, e interpretados pelo software Universal Analysis 2000.

3.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA:

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca LEO, modelo S440. As amostras foram preparadas de duas maneiras: para análise com foco morfológico, o particulado foi fixado em superfície adesiva e recoberto com aproximadamente 20 nm de prata, em *sputter coater* Bal-Tec, modelo SCD 005. Secções polidas também foram analisadas, com foco em composição e textura dos minérios, e neste caso o particulado foi embutido em resina epóxi, desbastado e polido utilizando-se exclusivamente diamante, e recoberto com carbono condutor no mesmo equipamento Bal-Tec.

3.2.6 ANÁLISES QUÍMICAS PONTUAIS POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS):

As análises químicas pontuais foram obtidas no espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDS) do MEV, com calibração com cobalto, trabalhando com tensão de aceleração dos elétrons de 20 kV.

3.2.7 CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS E ÍNDICE DE ENRIQUECIMENTO:

Os cálculos estequiométricos foram realizados para determinar a quantidade de uma determinada fase mineralógica a partir da composição química da fase e da amostra total.

O índice de enriquecimento foi determinado a partir da razão da distribuição de determinado elemento pela distribuição granulométrica. Ou seja, considerando-se o teor total do elemento na amostra, quanto disso (em porcentagem) se encontra em determinada fração de tamanho, dividido por quanto esta fração (em massa) representa da amostra total. Tomando-se um exemplo da amostra SAP-Fe, na Tabela 1 da página 12 observa-se que 28,09% da massa da fração fina ficou retida a 10 kG, e o níquel deste produto magnético corresponde a 27,33% dos 100% da fração fina (Tabela 3, pág. 12). O índice de enriquecimento, neste caso, é de 0,973 ($27,33/28,09$). Claro que para a amostra como um todo (e aqui elegeu-se a fração -53 μm como amostra), o índice equivale a 1, 100/100. Para razões superiores a 1,0, portanto, os elementos estão enriquecidos no produto, em relação à amostra inicial, e valores inferiores a 1,0 indicam que o elemento está empobrecido.

3.2.8 QUANTIFICAÇÃO DE ALUMÍNIO EM GOETHITAS:

A presença de alumínio na estrutura da goethita, substituindo o ferro, altera as dimensões da célula unitária e desloca as linhas de difração de raios X para menores valores de distâncias interplanares. Plotando as três dimensões da célula unitária em função da substituição de alumínio, (Schulze, 1984; Fazey, 1991) observaram uma correlação linear com o eixo *c*, o que lhes permitiu postular uma fórmula para estimar o teor de alumínio na estrutura da goethita por difração de raios-X. A correlação da dimensão *a* da célula unitária, quando plotada em função da substituição de ferro em alumínio, mostra apenas uma tendência difusa de decréscimo com aumento dos teores de alumínio, e perde-se essa tendência com valores mais elevados de alumínio. O eixo *b*, por outro lado, mostra correlação linear com a substituição de alumínio, mas não quando os teores superam a casa dos 20% (mol) do elemento. A correlação linear do eixo *c* com a substituição de ferro por alumínio mantém-se coerente, e independe dos teores de alumínio presentes na estrutura da goethita. Baseado nessa relação, (Schulze, 1984) postulou a seguinte fórmula:

$$\text{Al-goethita}(\% \text{mol}) = 1730 - 572c$$

(Equação 1)

O eixo *c*, por sua vez, pode ser calculado a partir das distâncias interplanares dos planos d(111) e d(110) determinados no espectro de raios-X, pela fórmula:

$$C = [(1/d(111))^2 - (1/d(110))^2]^{1/2}$$

(Equação 2)

Na interpretação dos espectros de difração de raios X foi utilizada a ficha 00-029-0713 (ICDD-PDF, 2006), com valores interplanares dos planos d(111) e d(110) iguais a 2,4500 Å e

4,1830 Å, respectivamente. Quando presente, o quartzo foi usado como padrão interno, para correção eventual da posição dos picos da goethita, como exemplificado no espectro da Figura 3.

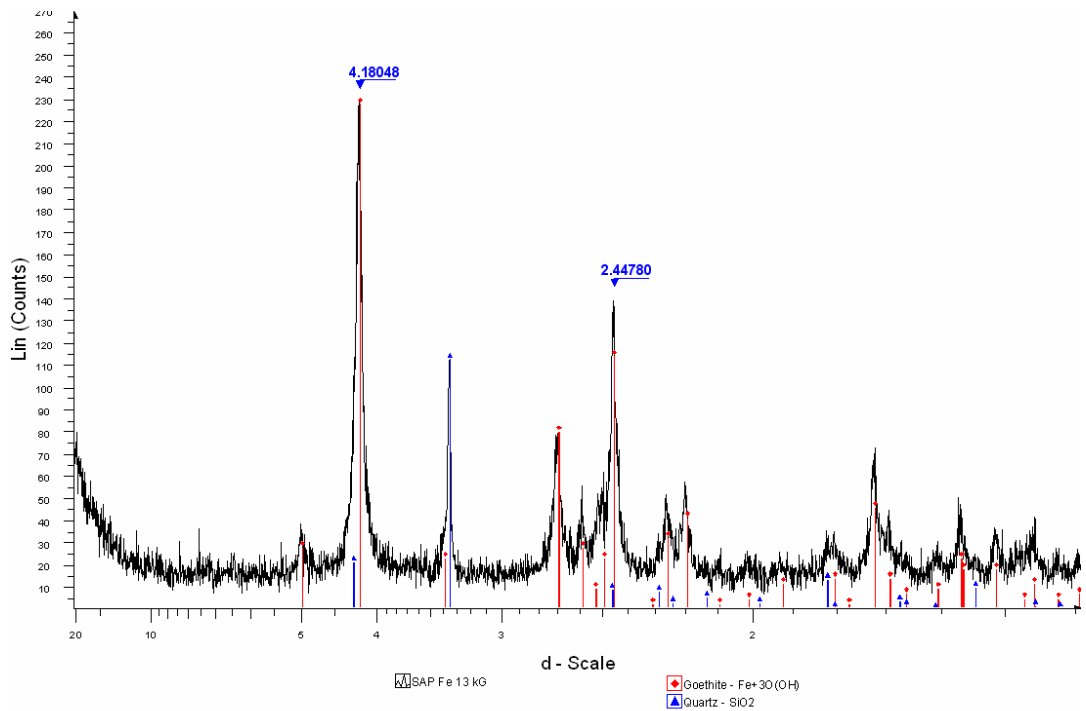


Figura 3: Espectro de difração de raios-X do produto magnético 13 kG da amostra SAP-Fe, com picos correspondentes aos planos d(111) e d(110) da goethita identificados.

3.3 RECUPERAÇÃO E TRATAMENTO DA FRAÇÃO ARGILA:

A terceira parte consistiu na recuperação e tratamento da fração argila, processos (9) e (10). O fracionamento foi realizado em alíquota de 20 gramas, dispersando a argila em inicialmente 200 ml de água deionizada com o auxílio de um mixer, pelo período de 15 minutos. Em seguida a suspensão foi transferida para uma proveta graduada, acrescentando água deionizada até atingir 1 L. A suspensão foi homogeneizada e deixada em repouso,

passadas 168 horas retirou-se uma coluna de 20 cm do sobrenadante. O tempo necessário para o corte em 2 μm foi determinado por difratometria a laser por (Aranha, 2007). O material foi então levado a centrifuga a 20.000 rpm durante 5 minutos, recuperando o material centrifugado.

Toda a caracterização da fração argila, abrangendo análises de difração de raios-X, fluorescência de raios-X e análises termogravimétricas, está compreendida no processo (10) do Quadro 1.

Para a caracterização dos argilominerais por difração de raios-X foram utilizados dois métodos, glicolação e aquecimento. Para a glicolação foi realizada a troca de cátions com uma solução de MgCl_2 1 molar, confeccionando uma lâmina orientada com a argila trocada com magnésio, que foi colocada em um dissecador com um frasco de etilenoglicol sob vácuo durante 24 horas. Para a amostra aquecida, troca-se cátions com uma solução de KCl 1 molar, confeccionando em seguida uma lamina orientada com a argila trocada com potássio e levado-a para a estufa a 500°C durante 4 horas.

4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS:

4.1 AMOSTRA SAP-Fe:

4.1.1 SEPARAÇÃO MAGNÉTICA:

O minério laterítico ferruginoso SAP-Fe, possui coloração marrom escuro e densidade de 3,1391 g/cm³.

Partindo de uma massa inicial de 382,67 gramas, apenas 188,30 gramas passaram na peneira de 53 micrômetros, representando 50,79% da massa inicial. A distribuição, em massa, por tamanho e susceptibilidade magnética da amostra SAP-Fe, está reproduzida na Tabela 1.

Tabela 1: Distribuição em porcentagem massa por tamanho e susceptibilidade magnética, amostra SAP-Fe.

Fração	Na amostra (%)	Na fração fina (%)
< 0,053 mm	50,79	--
Tubo Davis	0,52	1,06
HGMS mag 5 kG	19,46	39,54
HGMS mag 10 kG	13,82	28,09
HGMS mag 13 kG	10,21	20,75
HGMS não mag 13kg	5,20	10,56
Total	100	100,00

A separação magnética (Tabela 1) gerou massa retida no Tubo Davis, em torno de 0,5% da amostra, ou 1% dos finos. Por esta razão, nem todas as análises puderam ser executadas com este produto, inclusive análises químicas em duplicata. Já a separação em alto gradiente magnético (HGMS) foi eficiente em fracionar o restante da amostra, gerando produtos com massa considerável.

4.1.2 ANÁLISES QUÍMICAS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X:

Em termos de composição química (Tabela 2), analisadas por fluorescência de raios-X, a amostra SAP-Fe não apresenta uma distribuição homogênea de níquel pelas frações e produtos analisados. Começando com um teor de 1,54% de NiO na amostra cabeça, o teor mais elevado foi atingindo no produto não magnético 13 kG, com 1,90% de NiO. Já o produto mais depreciado foi o produto Tubo Davis, com apenas 0,93% de NiO.

A amostra SAP-Fe é caracterizada pelo seu alto teor de Fe_2O_3 , sempre com valores próximos a 70% nas frações em HGMS. A exceção está na fração Tubo Davis que é caracterizada por conter apenas 63,40% de Fe_2O_3 , e por possuir elevado teor de Cr_2O_3 , com 7,60%, em relação aos teores das outras frações, como se observa na Tabela 2.

Tabela 2: Composição química, em óxido, das frações da amostra SAP-Fe, por FRX.

SAP-Fe Oxido/Fração	Concentração(%)					
	< 53 micrometros	Tubo Davis	HGMS 5 kG	HGMS 10 kG	HGMS 13 kG	NÃO MAG. HGMS 13 kG
CoO	0,12	0,03	0,06	0,06	0,06	0,06
ZnO	0,06	0,00	0,09	0,09	0,10	0,09
P ₂ O ₅	0,39	0,13	0,11	0,10	0,10	0,10
MnO	0,90	0,94	0,38	0,37	0,31	0,22
CaO	0,12	0,05	0,52	0,48	0,38	0,38
TiO ₂	0,45	1,07	0,90	0,75	0,45	0,45
Al ₂ O ₃	1,71	3,93	1,05	0,91	0,94	0,95
Cr ₂ O ₃	0,83	7,60	1,40	1,41	0,99	0,97
MgO	1,42	5,97	1,38	1,83	1,49	1,44
NiO	1,54	0,93	1,59	1,05	1,85	1,90
SiO ₂	10,94	4,81	9,29	10,50	11,27	12,25
Fe ₂ O ₃ (t)	69,53	63,39	71,77	71,56	70,87	69,64
P.F	11,23	11,14	11,44	10,88	11,20	11,54
TOTAL(%)	99,23	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

A contribuição de cada um dos produtos da separação magnética para o teor total dos óxidos analisados na Tabela 2 está reproduzida na Tabela 3, assim como a distribuição do Ni pelos referidos produtos.

Tabela 3: Distribuição química, em óxido, nos produtos magnéticos, e total contido na amostra SAP-Fe.

	Tubo Davis	Mag 5 kG	Mag 10 kG	Mag 13 kG	Não mag	- 53 µm composta
SiO ₂	0,06	4,43	3,43	2,76	1,57	12,25
TiO ₂	0,01	0,21	0,14	0,10	0,05	0,51
Al ₂ O ₃	0,05	0,79	0,36	0,46	0,25	1,91
MgO	0,07	0,51	0,62	0,25	0,13	1,58
MnO	0,01	0,39	0,28	0,21	0,11	1,00
Fe ₂ O ₃ (t)	0,76	30,96	21,95	16,09	8,13	77,89
CaO	0,00	0,06	0,03	0,02	0,02	0,13
P ₂ O ₅	0,00	0,18	0,12	0,09	0,05	0,44
Cr ₂ O ₃	0,09	0,54	0,21	0,06	0,02	0,92
CoO	0,00	0,05	0,04	0,03	0,01	0,13
ZnO	0,00	0,03	0,02	0,01	0,01	0,07
NiO	0,01	0,68	0,47	0,37	0,19	1,72
Ni (%)	0,58	39,53	27,33	21,51	11,05	--
Massa (%)	1,06	39,54	28,09	20,75	10,56	

4.1.3 MINERALOGIA DA AMOSTRA SAP-Fe:

A principal fase mineralógica dessa amostra é a goethita, que somada a quartzo, magnesiocromita e cromita, identificadas através da interpretação dos espectros de raios-X, formam a assembléia mineralógica da amostra em questão, como pode ser observado na Figura 4 e Quadro 2.

Os espectros de difração de raios X de todos os produtos da separação magnética são muito similares, refletindo apenas uma pequena variação na proporção mineral entre os produtos magnéticos. O único produto contendo mineralogia ligeiramente diferente (assim como composição química) é o produto magnético retido no Tubo Davis. Como se observa na

síntese do Quadro 2, este produto não apresenta quartzo, mas nele se identificou cromita (e magnesiocromita), ambos pertencente ao grupo dos espinélio.

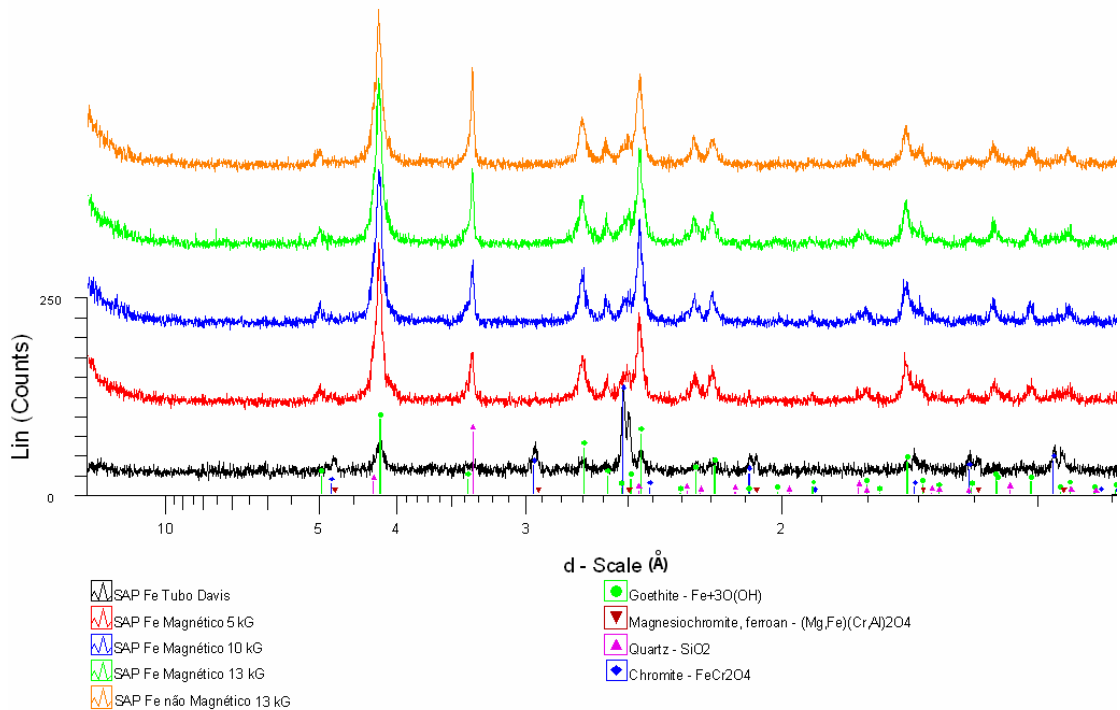


Figura 4: Espectros de difração de raios X dos produtos da separação magnética da amostra SAP-Fe.

Quadro 2: Mineralogia das cinco frações da amostra SAP-Fe, por DRX:

	goethita	quartzo	magnesiochromita	cromita
- 1 mm	X	X	X	X
Tubo Davis	X	--	X	X
HGMS 5kG	X	X	--	--
HGMS 10kG	X	X	--	--
HGMS 13kG	X	X	--	--
Não magnético	X	X	--	--

(--) não identificado

Com os resultados de DRX mostrando que a goethita está presente em todas as frações, a sua quantificação é de extrema importância, funcionando como base para os cálculos estequiométricos.

4.1.4 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS:

É possível quantificar a goethita a partir da interpretação de termogramas (Figura 5) fazendo a estequiometria com a sua perda de massa, pico endotérmico entre 150 e 360°C, que representa a perda de H₂O estrutural da goethita. A interpretação dos termogramas permitiu, ainda, a identificação da perda de massa referente à limonita, entre 350 e 550°C. Apesar de não existir como mineral, considera-se que limonita são óxidos e/ou hidróxidos hidratados de ferro, impuros e em geral amorfos ou mal cristalizados, portanto não detectáveis à difração de raios-X.

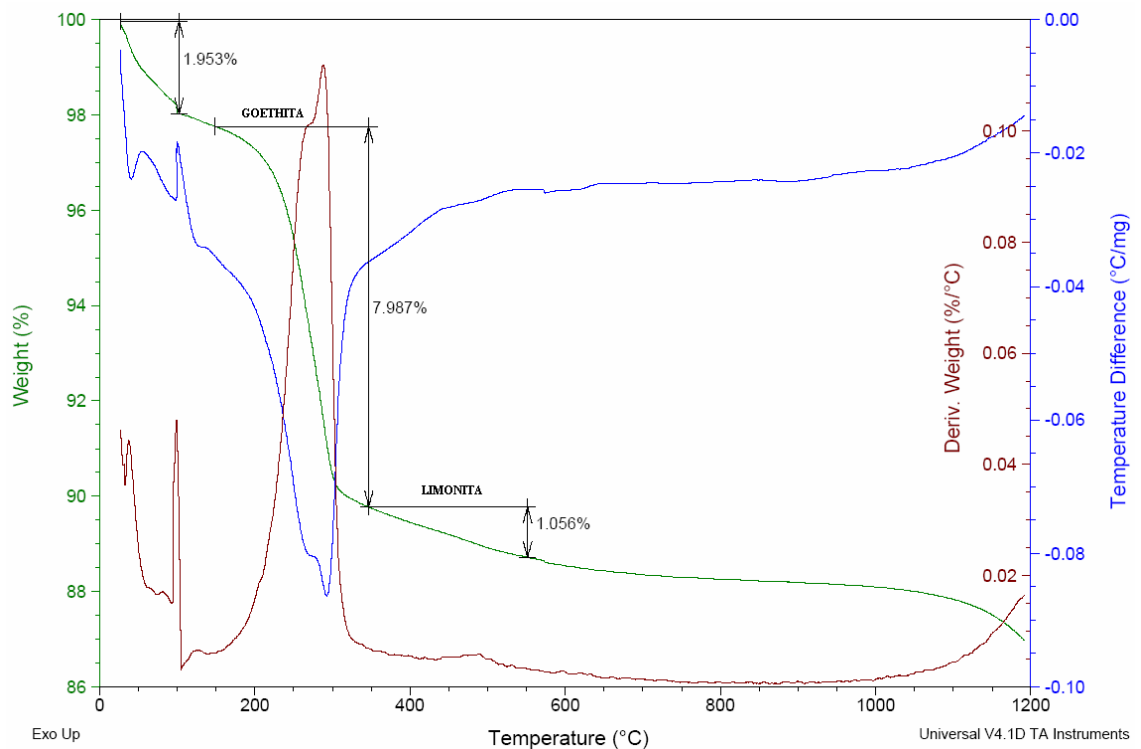


Figura 5: Termograma TGA-DTA e DTG do produto magnético a 5 kG da amostra

SAP-Fe.

4.1.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA:

A microscopia eletrônica de varredura realizada em grãos mostrou principalmente a morfologia e os hábitos das fases cristalinas da amostra na Figura 6. As análises revelaram a presença de minerais do grupo do espinélio nos produtos magnéticos HGMS em teores insuficientes para serem detectados nas análises de raios-X.

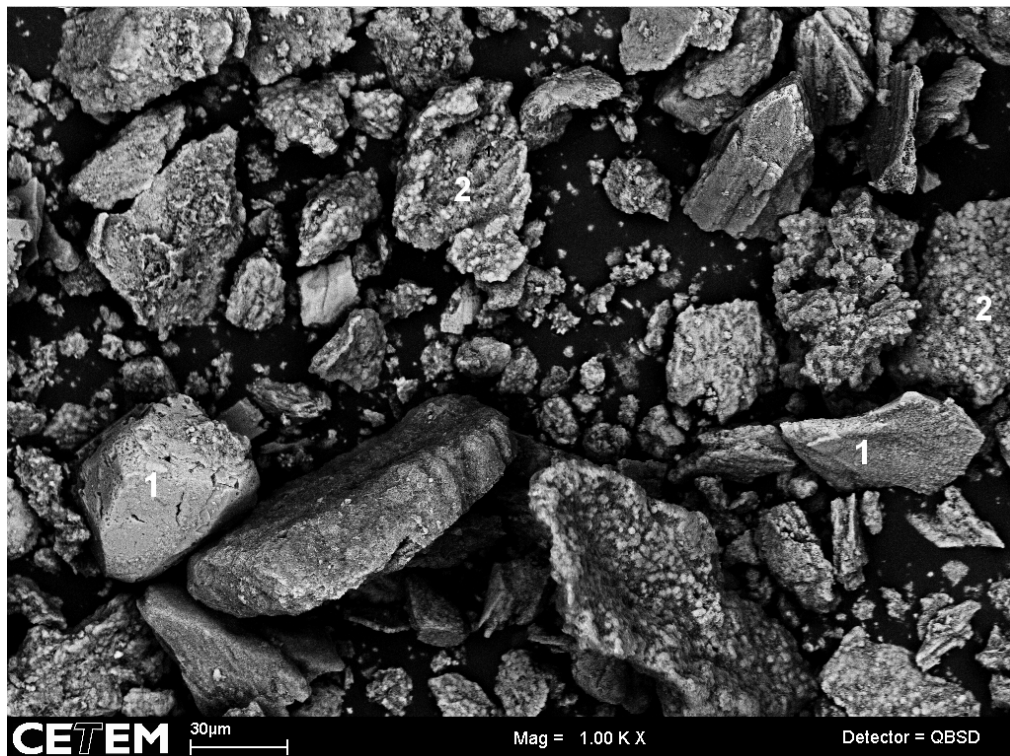


Figura 6: análise em grãos da fração Tubo Davis contendo mineral do grupo espinélio (1) e goethita (2).

A cromita é quase exclusiva do produto magnético Tubo Davis; também se observam fragmentos que não preservam seu formato idiomórfico, como indicado na Figura 6.

4.1.6 ANÁLISES QUÍMICAS PONTUAIS POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS):

A composição média dos minerais do grupo do espinélio varia bastante, como pode ser observado nas análises da Tabela 4. Vários grãos analisados apresentaram teores elevados de

níquel, que são também os maiores teores individuais encontrados na amostra. No produto magnético retido no Tubo Davis, no entanto, o único com elevado teor destes minerais, contém pouco níquel, 0,31% de NiO.

Tabela 4: Composição química média do grupo espinélio na amostra, por EDS.

óxido/fração	Tubo Davis	Concentração média (%)			HGMS não magnética 13 kG
		HGMS 5 kG	HGMS 10 kG	HGMS 13 kG	
MgO	4,60	0,15	0,08	0,17	4,37
SiO ₂	0,29	1,09	0,82	2,91	0,08
TiO ₂	3,17	0,10	0,10	0,36	4,69
Cr ₂ O ₃	51,41	16,97	14,75	9,91	28,97
MnO	0,92	1,34	1,38	1,25	0,58
Fe ₂ O ₃	39,30	72,77	74,28	79,63	60,77
NiO	0,31	7,63	7,97	5,34	0,42
TOTAL(%)	100	100,04	99,38	99,58	99,87

O recobrimento ferruginoso é uma feição das mais importantes no minério. Observa-se nas imagens das Figuras 7 e 8 que o recobrimento possui hábito fibroso ou acicular e recobre todos os minerais; haver minerais do grupo espinélio em ambas as imagens deve-se ao fato de ser a única fase bem formada que se encontra nas amostras, fornecendo, portanto, o único substrato adequado para a visualização do recobrimento.

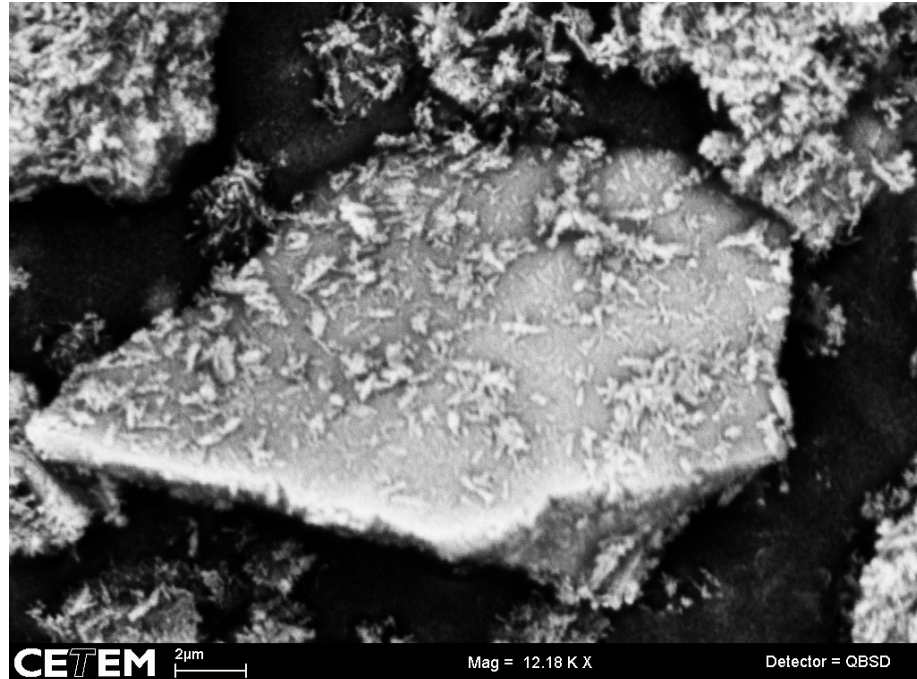


Figura 7: Recobrimento ferruginoso sobre mineral do grupo espinélio, fração HGMS 13 kG.

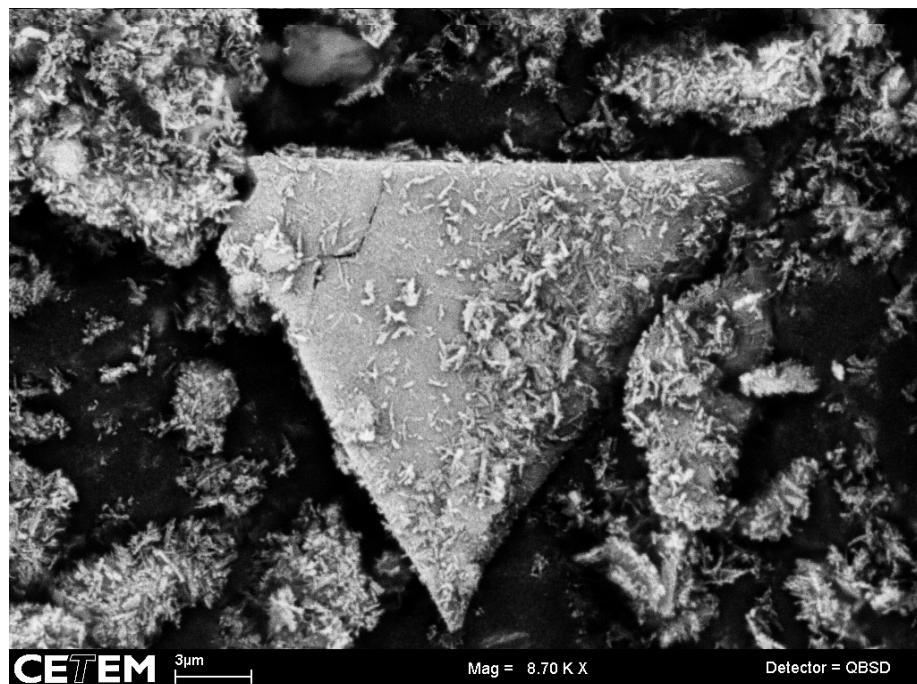


Figura 8: Recobrimento ferruginoso sobre diversas partículas, inclusive de mineral do grupo espinélio, produto não magnético a 13 kG.

O recobrimento ferruginoso está espalhado por toda a amostra, causa um pico de ferro em todos os espectros obtidos por EDS, independente do campo magnético aplicado na

separação. Atribui-se a este recobrimento composição de limonita, e à sua presença a ineficiência da separação eletromagnética, funcionando como um cimento que elimina liberação de fases de susceptibilidade magnética distinta, e contendo também níquel.

4.1.7 QUANTIFICAÇÃO DE ALUMÍNIO EM GOETHITAS

A relação das distâncias interplanares $d(111)$ e $d(110)$ da goethita, a dimensão do eixo c calculado pela Equação 2 e o teor de alumínio substituindo ferro no seu retículo pela Equação 1, na amostra SAP-Fe, estão reproduzidos na Tabela 5.

Tabela 5: Cálculo do eixo c , e porcentagem de alumínio estimado para a amostra SAP-Fe.

FRAÇÃO	d(111)	d(110)	Eixo C calculado	Alumínio na goethita (%)
SAPFe-TD	4,17755	2,4493	3,02348	0,6
SAPFe-5 kG	4,18951	2,4495	3,01935	2,9
SAPFe-10 kG	4,1855	2,4505	3,02273	1,0
SAPFe-13 kG	4,18048	2,44785	3,01965	2,8
SAPFe-n 13 kG	4,18525	2,45125	3,02423	0,1

É difícil avaliar se este resultado é confiável. Em princípio, não há uma razão relevante que explique a variação calculada, entre 0,1 e quase 3% de substituição. Também não há qualquer correlação entre a substituição e a susceptibilidade magnética do produto no qual ela foi calculada, ou ainda com os teores de alumínio encontrados em cada um dos produtos. Por outro lado, a cimentação limonítica, à qual também se atribui o péssimo desempenho da separação magnética em termos químicos e mineralógicos, certamente inibiria a separação de goethitas por alumínio na estrutura. Neste caso, no entanto, os valores deveriam ser mais uniformes.

4.1.8 QUANTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS

A quantificação das fases mineralógicas presentes nas frações da amostra SAP-Fe pôde ser obtida por cálculos estequiométricos, tendo como base a perda de massa devida à desidroxilação da goethita (e da limonita), medida nos termogramas, e a composição química por fluorescência de raios-X. Apresenta-se esta composição quantitativa da mineralogia na Tabela 6.

Tabela 6: Composição mineralógica quantitativa da amostra SAP-Fe, por cálculos estequiométricos

Fração/mineral (%)	Minerais grupo				TOTAL (%)
	espinélio	Limonita	Quartzo	Goethita	
Tubo Davis	55,7	2,0	5,4	37,0	100,1
Mag 5 kG	3,0	4,2	11,2	81,0	99,4
Mag10 kG	1,7	4,5	12,2	77,0	95,4
Mag 13 kG	0,7	5,5	13,3	83,0	102,5
Não mag 13 kG	0,5	5,0	14,9	80,3	100,7

Apesar de qualitativamente não haver variações mineralógicas nos produtos magnéticos, nota-se um decréscimo acentuado no teor do grupo do espinélio (cromita, nicromita e magnesiocromita). Em campos magnético com intensidade de 5 kG ou superior.

4.1.9 ÍNDICE DE ENRIQUECIMENTO:

A Tabela 3 aparentemente afirma que o níquel está concentrado no produto magnético 5 kG, que contém praticamente 90% do elemento. Observando-se a distribuição da massa pelos produtos magnéticos, no entanto, fica claro que o efeito se deve muito mais a este fator do que aos teores dos elementos. O índice de enriquecimento obtido pela razão da distribuição dos elementos pela distribuição da massa de um produto magnético é uma maneira interessante de se aferir se há realmente concentração dos elementos nos produtos da separação magnética.

Como já descrito na metodologia, para razões superiores a 1,0 os elementos estão enriquecidos no produto, em relação à amostra inicial, e valores inferiores a 1,0 indicam que o elemento está empobrecido.

Observa-se na Figura 9 que o níquel está empobrecido no produto do Tubo Davis, e mantém uma concentração próxima à original nos restantes. Para a concentração deste elemento, a separação magnética foi completamente ineficiente. A separação magnética é ainda mais inócua para a concentração de Fe_2O_3 , cujas razões de concentração variam de 0,91 a 1,02. Como goethita é a fase mais abundante neste minério, e a limonita que cimenta os grãos, estão intimamente relacionados, atribui-se aos mesmos a péssima liberação responsável pela ineficiência do processamento. Já a sílica se mostra, fortemente empobrecida no produto magnético do Tubo Davis e progressivamente mais enriquecida nos produtos menos magnéticos. Como sílica neste minério corresponde ao quartzo, que deveria se concentrar exclusivamente no produto não magnético, não restam dúvidas quanto ao papel da cimentação limonítica na textura do minério.

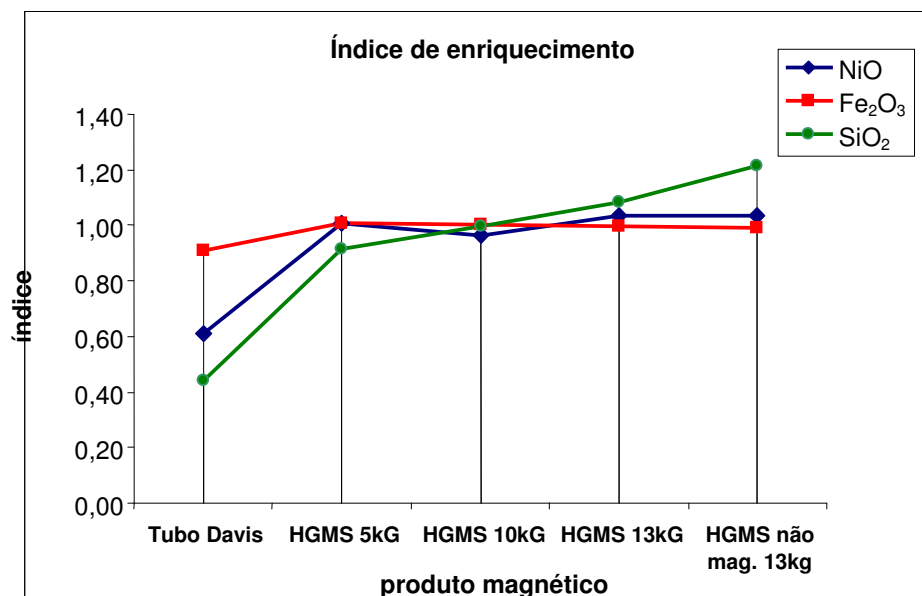


Figura 9: Gráfico de enriquecimento para Fe_2O_3 , NiO, SiO_2 e da SAP-Fe.

Além de níquel e ferro, outros óxidos formadores dos minerais do grupo espinélio, como Cr_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , MnO e TiO_2 , enriqueceram extraordinariamente no produto magnético do Tubo Davis (Figura 10), coerentes com os altos teores de minerais do grupo do espinélio encontrados nessa fração.

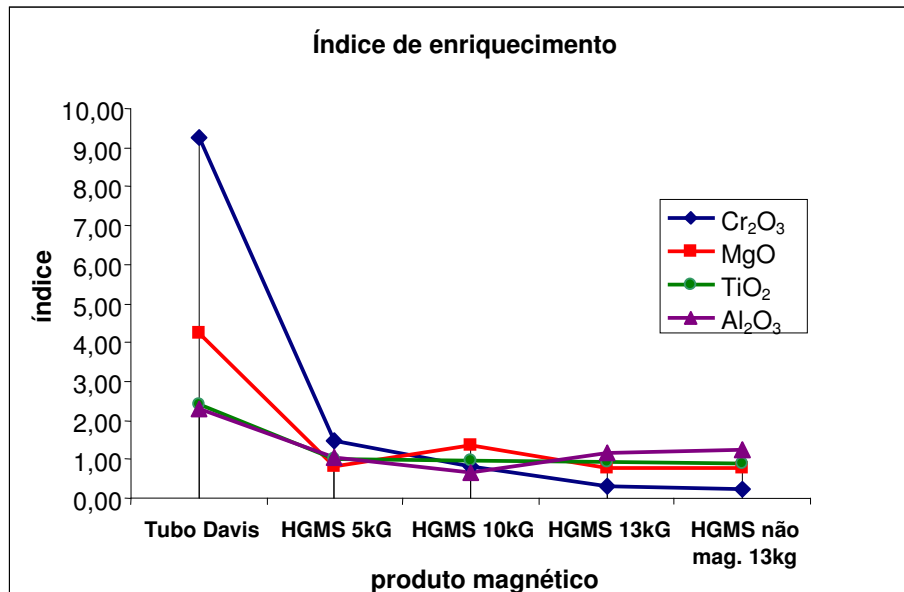


Figura 10: Gráfico de enriquecimento para Cr_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , MnO e TiO_2 , da SAP-

Fe.

O cromo enriqueceu 826% no produto magnético do Tubo Davis, o magnésio 323%, além de 142% de enriquecimento de TiO_2 e 130% de alumina, em função da concentração de minerais do grupo do espinélio. Considerando-se que a fase com os teores mais elevados de níquel é justamente um mineral do grupo do espinélio, e que a tendência do elemento contradiz a tendência dos quatro outros elementos associados exclusivamente ao espinélio, conclui-se que espinélio não é o carreador mais importante de níquel neste minério.

Tanto ferro quanto níquel seguem a distribuição da goethita, apesar das outras fases que também os contém, de importância reduzida em sua expressão em massa. Análises por EDS realizadas em goethita apresentam uma grande variação no teor de NiO , de 0 a 2,6%, mas o valor médio é de 2,15% de NiO . Ser for considerado que a goethita perfaz por volta de 80%

da amostra, o teor médio de 2,15% de NiO significa 1,68% de NiO na amostra, pouco abaixo da amostra cabeça calculada, de 1,72%, sem esquecer que outras fases são carreadoras subordinadas.

Após todos esses estudos aplicados na amostra SAP-Fe, fica claro afirmar que o principal carreador de níquel, independente de separação magnética, é a goethita. Em seguida o mineral de maior interesse econômico seria o espinélio nicromita, que apresenta os maiores teores do metal.

Um ataque com ácidos orgânicos seria uma alternativa para melhorar os resultados da separação magnética, pois complexaria Fe^{+3} da limonita para uma forma solúvel em água. Esse processo também atacaria uma parte das goethitas, particularmente mal cristalizado pelo que se observa no espectro de raios-X na Figura 3, portanto a viabilidade econômica incerta. Pelo lado tecnológico, no entanto, informações relevantes podem ser obtidas.

4.2 SAP-MG:

4.2.1 SEPARAÇÃO MAGNÉTICA:

O minério de níquel laterítico silicatado SAP-Mg também possui uma coloração amarronzada, porém, de tonalidade um pouco mais clara do que a SAP-Fe. Sua densidade é de 2,3039 kg/L.

A distribuição, em massa, por tamanho e susceptibilidade magnética da amostra SAP-Mg, está exposta na Tabela 7. A fração fina, passante em 53 μm , representa 49,53% da massa total da amostra.

Tabela 7: Distribuição (% massa) por tamanho e susceptibilidade magnética, amostra SAP-Mg.

Fração	Na amostra	Na fração fina
> 0,053 mm	50,47	--
Tubo Davis	0,40	0,80
HGMS mag 5 kG	9,44	19,06
HGMS mag 10 kG	7,78	15,71
HGMS mag 13 kG	23,08	46,60
HGMS não mag 13kg	8,83	17,83
Total	100,00	100,00

O produto retido no Tubo Davis, com apenas 0,40% da massa, não permitiu a realização de todas as análises, assim como ocorrido na SAP-Fe. Já pela separação magnética em alto gradiente (HGMS) foi possível gerar produtos em todas as intensidades de campo, e quase a metade dos finos, tamanhos inferiores a 53 micrômetros, ficaram retidos na fração magnética em 13 kG.

4.2.2 ANÁLISES QUÍMICAS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X:

As análises químicas dos produtos (Tabela 8) apontam para uma distribuição bastante equilibrada de Ni pelas frações e produtos gerados. A partir de um teor da amostra de cabeça de 2,84% de NiO, o teor mais elevado foi atingido no produto magnético a 5 kG, limitado a 3,44%. Mesmo assim, a variação nos teores de alguns óxidos é significativa, como os de ferro e silício, atestando uma relativa seletividade da separação magnética. A distribuição elementar, fundamental num estudo visando processamento do minério, será discutida em detalhe adiante.

Tabela 8 Composição química, em óxido, das frações da amostra SAP-Mg, por FRX.

Oxido/Fração	< 53 µm	Tubo Davis	HGMS 5 kG	HGMS 10 kG	HGMS 13 kG	NÃO	
						MAG. 13 kG	Fração argila
CoO	0,12	0,25	0,11	0,09	0,05	0,07	0,02
ZnO	0,08	0,02	0,14	0,09	0,07	0,08	0,08
P ₂ O ₅	0,23	0,25	0,46	0,16	0,10	0,14	0,13
K ₂ O	0,20	0,15	0,22	0,17	0,21	0,21	0,05
MnO	0,50	0,83	0,51	0,43	0,24	0,38	0,16
CaO	0,41	0,35	0,54	0,38	0,27	0,36	0,49
TiO ₂	1,11	2,76	0,80	0,58	0,55	0,61	0,27
Al ₂ O ₃	1,75	2,08	1,07	1,69	1,68	1,74	2,05
Cr ₂ O ₃	3,80	16,90	1,33	0,27	0,12	0,15	0,08
MgO	4,71	4,37	2,79	5,00	4,82	5,14	6,21
NiO	2,84	1,43	3,44	3,14	2,57	2,68	3,09
SiO ₂	44,51	19,88	39,51	44,24	54,22	49,89	42,71
Fe ₂ O ₃ (t)	39,73	50,70	41,88	35,87	28,12	31,00	36,47
P.F	7,99	7,95	7,20	7,90	6,99	7,55	--
TOTAL(%)	100	100	100	100	100	100	91,87

A contribuição de cada um dos produtos da separação magnética para o teor total dos óxidos analisados na Tabela 8 está reproduzida na Tabela 9, assim como a distribuição do Ni pelos referidos produtos.

Tabela 9: Distribuição química, em óxido, nas frações, e total contido na amostra SAP-Mg.

Oxido/Fração	Tubo Davis	Mag 5 kG	Mag 10 kG	Mag 13 kG	Não mag 13 kG	-53 μ m composta
SiO ₂	0,16	7,53	6,95	25,27	8,88	48,79
TiO ₂	0,02	0,15	0,09	0,26	0,11	0,63
Al ₂ O ₃	0,02	0,20	0,26	0,78	0,31	1,57
MgO	0,04	0,53	0,79	2,25	0,92	4,53
MnO	0,01	0,10	0,07	0,11	0,07	0,37
Fe ₂ O ₃	0,41	7,98	5,64	13,10	5,53	32,66
CaO	0	0,10	0,06	0,13	0,06	0,35
P ₂ O ₅	0	0,09	0,03	0,04	0,02	0,18
Cr ₂ O ₃	0,14	0,25	0,04	0,06	0,03	0,52
CoO	0	0,02	0,01	0,02	0,01	0,07
ZnO	0	0,03	0,01	0,03	0,01	0,09
K ₂ O	0	0,40	0,30	0,10	0,04	0,84
NiO	0,01	0,66	0,49	1,21	0,48	2,85
Ni (%)	0,35	23,16	17,19	42,46	16,84	100,00
Massa (%)	0,8	19,06	15,71	46,60	17,83	

Mais uma vez, pelo efeito da distribuição do níquel pelos produtos magnéticos, a tabela de distribuição química poderia induzir a conclusões erradas, pela concentração de mais de 40% do elemento no produto magnético a 13 kG. Esse produto, no entanto, responde por mais de 46% da massa na separação magnética. Mas faz-se por verificar o índice de enriquecimento dos elementos, representados nas figuras 21 e 22 mais adiante, para eliminar o efeito da distribuição da massa nas análises.

4.2.3 MINERALOGIA DA AMOSTRA SAP-Mg:

A mineralogia detectada por difração de raios X (Figura 11) inclui uma ou mais fases com pico próximo a 15 Å, possivelmente argilomineral, e goethita, magnetita, cromita e provavelmente magnesiocromita, sintetizada no Quadro 3. Assim como ocorrido na SAP-Fe, a

separação magnética no Tubo Davis é eficiente para reter os espinélios, não mais detectados nos produtos subsequentes.

No espectro da fração -1,0 mm (portanto antes do fracionamento) observa-se um pico com distância interplanar de 3,35 Å, interpretado como quartzo; considerando-se a baixa intensidade desta raia nos outros produtos, infere-se que o quartzo na amostra é grosso.

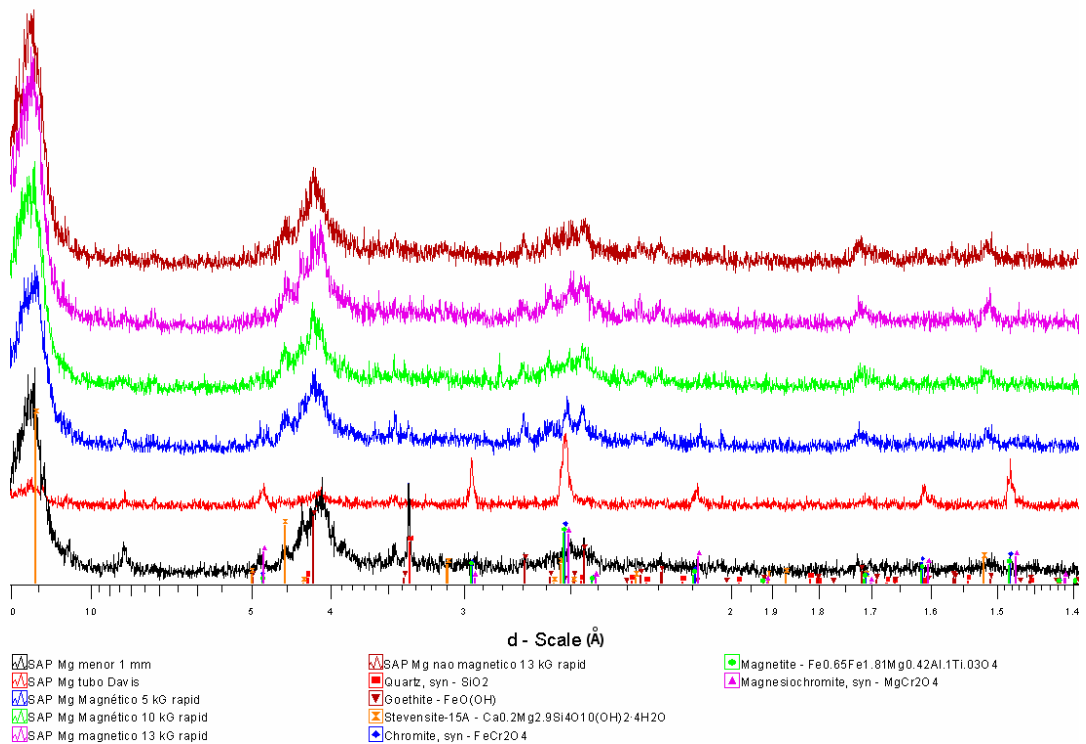


Figura 11: Espectros de difração de raios X da fração menor que 1 mm e dos produtos da separação magnética da amostra SAP-Mg.

Na fração -1,0 mm, e nos produtos de separação magnética no Tubo Davis e HGMS a 5 kG, um pico de distancia interplanar 8,327 Å não pôde ser devidamente interpretado, sendo, no entanto, compatível com anfibólio.

Quadro 3: Mineralogia das cinco frações da amostra SAP-Mg, por DRX.

Produto/mineral	goethita	quartzo	stevensita/ saponita	magnetita	Magnésio cromita	cromita	anfibólio
-1,0 mm	X	X	X	X	X	X	X?
Tubo Davis	--	--	X	X	X	X	X?
HGMS 5kG	X	X	X	--	--	--	X?
HGMS 10kG	X	X	X	--	--	--	--
HGMS 13kG	X	X	X	--	--	--	--
Não magnético	X	X	X	--	--	--	--

(--) Não identificado; (X?) Provável presença.

A goethita foi identificada na fração -1,0 mm, e em todos os produtos magnéticos retidos em campo acima de 5 kG, inclusive; somente o produto retido no Tubo Davis não contém o mineral.

4.2.4 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS:

O termograma da Figura 12 identifica bem a perda de massa associada à decomposição da goethita, com pico da derivada da análise termogravimétrica a aproximadamente 270°C. Esta perda de massa é a base para a quantificação de goethita por cálculos estequiométricos. O evento seguinte, até aproximadamente 600°C, é novamente atribuído à decomposição da limonita, mas não se pode descartar que eventualmente algum filossilicato possa também perder água estrutural nesta faixa. Os termogramas também indicam pequenas perdas de massa graduais em temperaturas acima deste evento, estendendo-se até 850°C, e que, no entanto, não podem ser associadas a algum evento específico. Pelos minerais presentes identificados por DRX, somente a perda gradual de água em sítios diversos de filossilicatos poderia responder por isso.

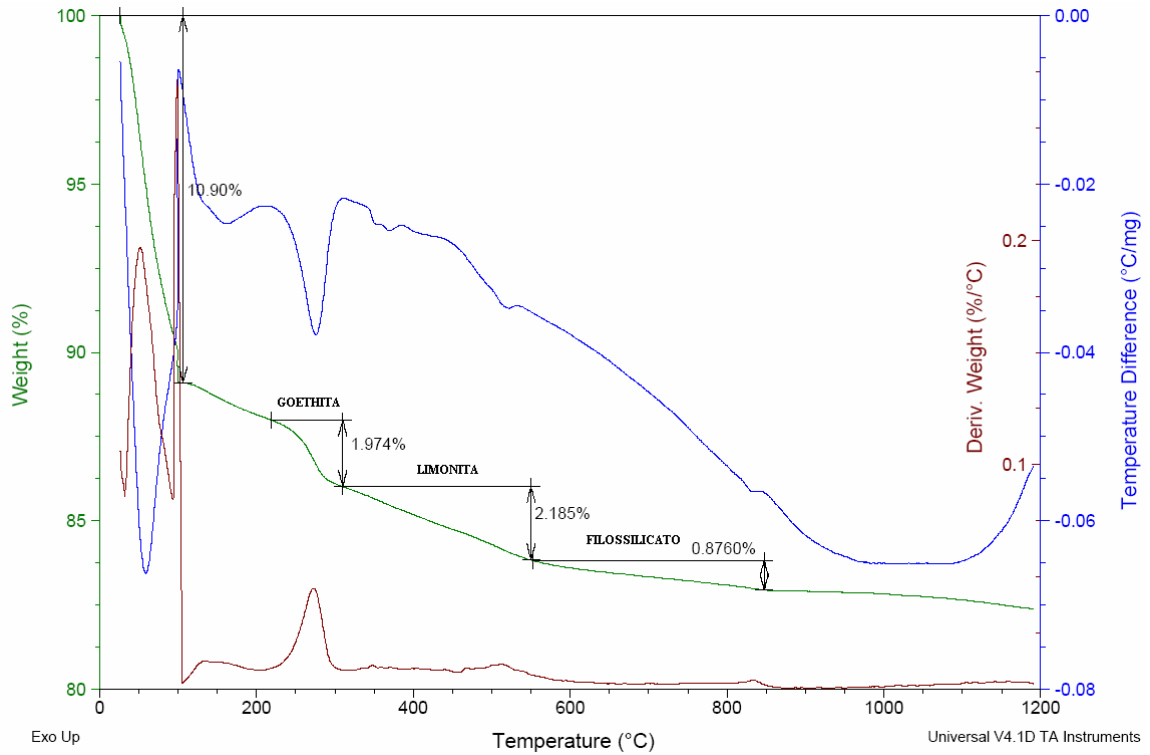


Figura 12: Termograma TGA-DTA e DTG do produto magnético a 13 kG da amostra SAP-Mg.

4.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA:

A mineralogia das amostras SAP-Mg, nas imagens adquiridas por microscopia eletrônica de varredura, mostra-se mais variada do que a SAP-Fe. São identificadas pelo menos cinco fases carreadoras de níquel nesta amostra, algumas delas podem ser observadas na imagem mais abrangente da Figura 13.

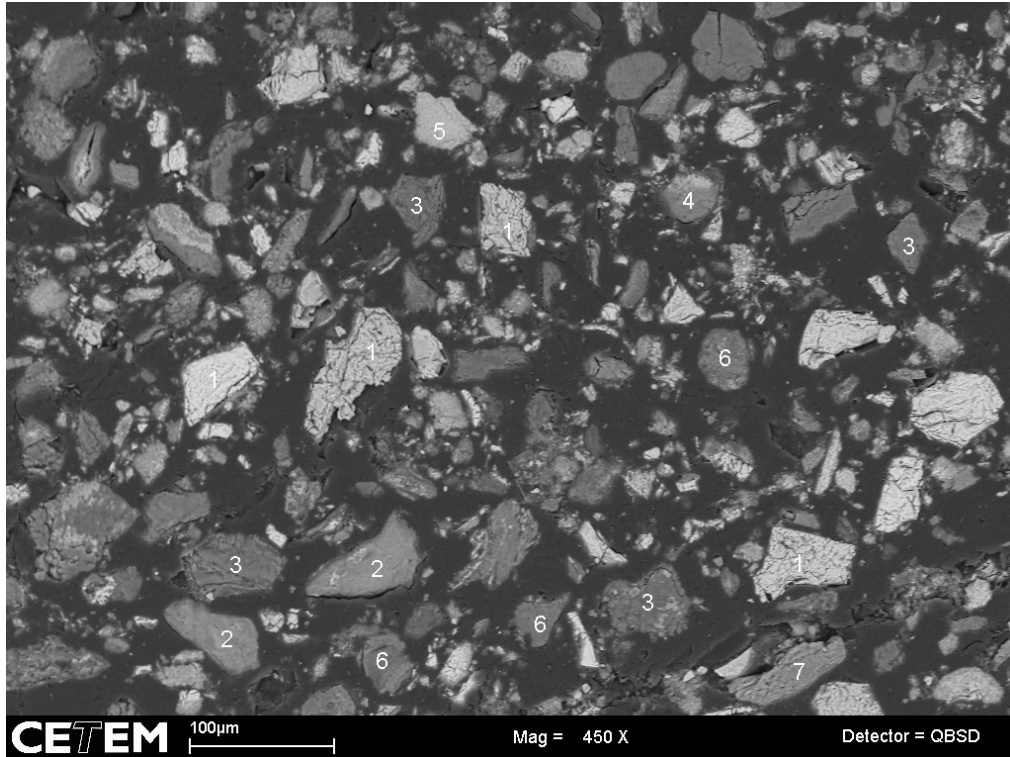


Figura 13: Imagem geral do produto magnético retido no Tubo Davis, contendo minerais do grupo do espinélio com alto teor de cromo (1), anfibólio (2), quartzo capeado por ferro (3), aluminossilicato, provavelmente clorita (4), minerais do grupo do espinélio com alto teor de ferro (5), anfibólios (6) fase não determinada (7).

Os carreadores de níquel identificados por EDS são do grupo do espinélio (composição entre magnetita e cromita), goethita, anfibólio, uma mica do tipo biotita não identificada, óxido de manganês, e possivelmente clorita e um argilomineral do grupo da esmectita.

Dos carreadores de níquel arrolados, os de teor mais elevado são o óxido de manganês, com aproximadamente 22% de NiO e as micas, com teores de níquel variando entre 6 a 12% (Figura 14). Ambos, no entanto, são pouco frequentes no minério, e sua soma certamente não atinge 1% do total da amostra, sendo assim não detectáveis na difração de raios-X.

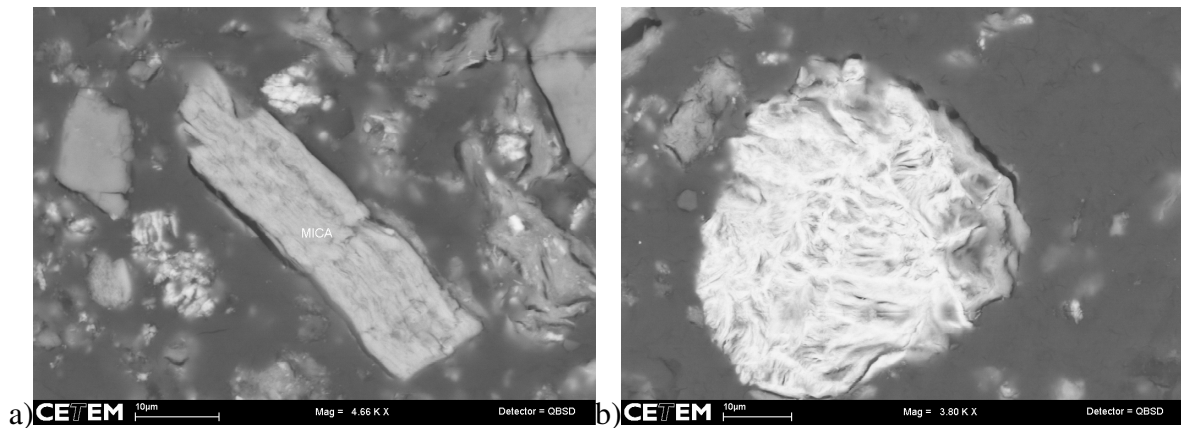


Figura 14: a) mica contendo níquel; b) óxido de manganês carreador de níquel.

O anfibólio (Figura 15), cuja presença foi sugerida pelo pico a $8,327 \text{ \AA}$ em difratogramas de raios X, pôde ser confirmado nas análises de EDS ao microscópio eletrônico de varredura, quando também se determinou que contém de 1,5 a 3,5% de níquel. A sua composição aproximada é de 57% de SiO_2 , 30% de Fe_2O_3 e 4% de MgO , com teor de alumínio reduzido, próximo a 1% de Al_2O_3 . Lítio não é analisado por EDS, mas o anfibólio foi tentativamente classificado como sendo do Grupo I, grupo Mg-Fe-Mn-Li (Leake *et al.*, 2004), tendendo para ferro-antofilita ou grunerita, os termos desprovidos de alumínio e com larga predominância de ferro sobre magnésio (e manganês). O teor excessivo de sílica é indicativo de alteração do mineral. A imagem da Figura 15 mostra a superfície do anfibólio em transformação para uma fase fibrosa ou lamelar, provavelmente clorita ou esmectita.



Figura 15: Anfibólio do Grupo I (Mg-Fe-Mn-Li), contendo níquel, em transformação para mineral fibroso ou lamelar.

4.2.6 ANÁLISES QUÍMICAS PONTUAIS POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS):

A Tabela 10 apresenta algumas análises pontuais de minerais do grupo do espinélio medidas em partículas oriundas da separação magnética nos diferentes campos, e o teor de NiO varia de 0,36 a 0,60. A partir das análises, poder-se-ia inferir uma variação na composição do mineral, basicamente controlada pelo teor de cromo; enquanto no produto retido no Tubo Davis tem-se magnetita, a composição claramente tende à cromita no produto retido com o campo de 10 kG, o que é coerente com a sua susceptibilidade magnética decrescente. Nessa amostra o grupo do espinélio não se faz presente nos produto magnético 13 kG, e no produto não magnético 13 kG.

Tabela 10: Composição química média do grupo do espinélio da amostra SAP-Mg.

óxido/fração	Concentração média(%)		
	Tubo Davis	HGMS 5 kG	HGMS 10 kG
MgO	0,12	5,47	5,74
SiO ₂	1,09	0,34	0,36
TiO ₂	0	3,53	2,39
Cr ₂ O ₃	12,95	37,33	58,08
MnO	0,81	0,51	0,25
Fe ₂ O ₃	84,94	52,54	32,18
ZnO	0	0	0,48
NiO	0,6	0,36	0,49
TOTAL(%)	100,51	100,08	99,97

A imagem da Figura 16 retrata um fragmento de cristal idiomórfico octaédrico de magnetita, ao centro, além de um anfibólio no canto superior esquerdo, e goethita à direita. Nota-se que o recobrimento ferruginoso é muito menos proeminente nesta amostra, em comparação com a amostra oxidada SAP-Fe.

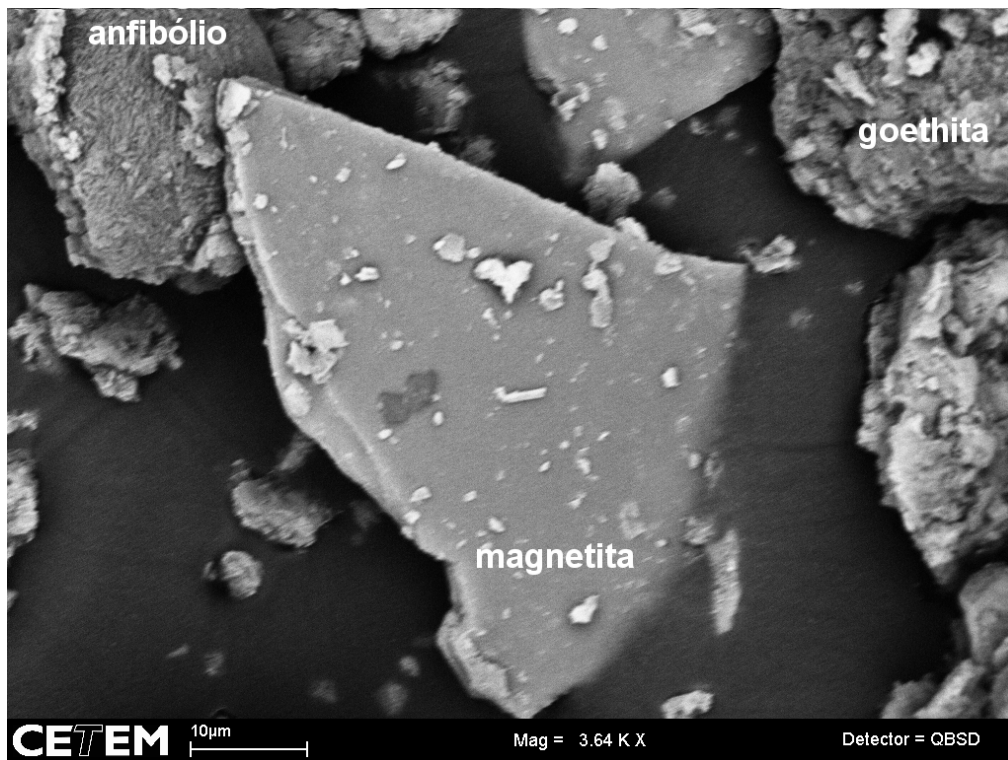


Figura 16: Grão de magnetita do produto magnético Tubo Davis da amostra SAP-Mg, contendo ainda goethita à direita e anfibólio à esquerda.

A goethita (Figura 17) também é um carreador relevante de níquel nessa amostra, contendo em média 2,4% de NiO. A goethita deste minério invariavelmente se apresenta de forma terrosa, muito porosa, o que dificulta a confecção de secções polidas de boa qualidade, e, conseqüentemente, imagens boas ou análises químicas pontuais por EDS melhores. A sua diferenciação de óxidos/hidróxidos de ferro amorfos ou mal cristalizados, limonita, também é incerta por MEV/EDS.

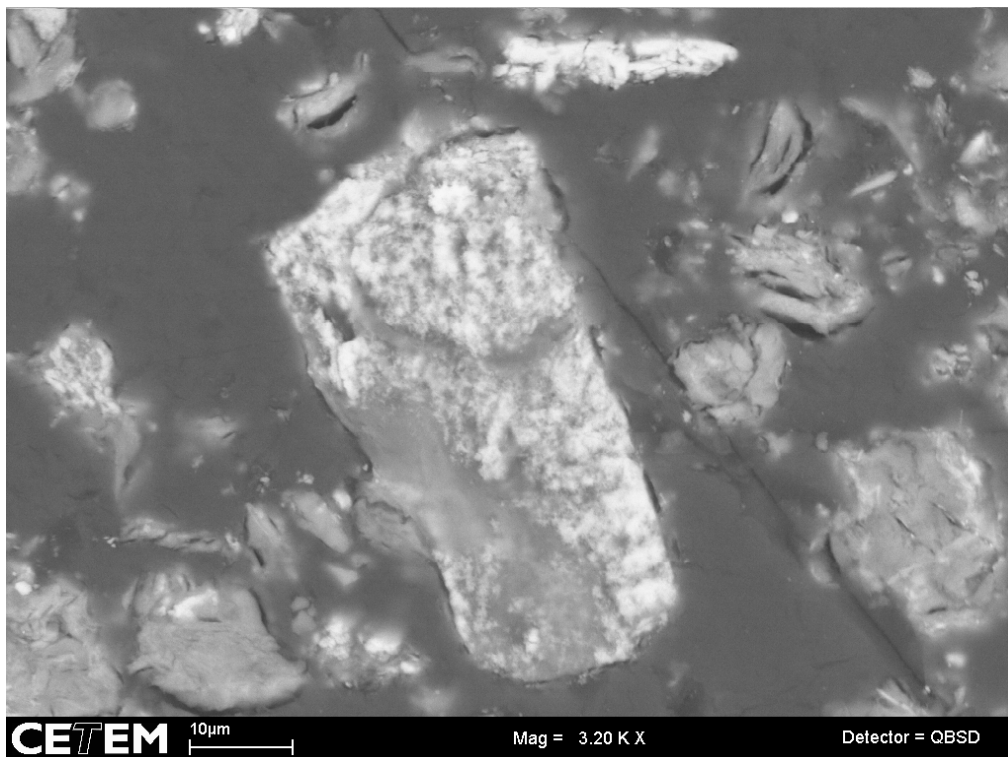


Figura 17: Goethita carreadora de níquel, com 2,63% de NiO

4.2.7 QUANTIFICAÇÃO DE ALUMÍNIO EM GOETHITAS:

A formula postulada por Schulze, (1984), que estima a presença de alumínio substituindo o ferro na estrutura do goethita a partir das dimensões da célula unitária foi aplicada nos espectros de raios-X da amostra SAP-Mg utilizando as mesmas metodologias da SAP-Fe, como exemplificado no espectro da Figura 18.

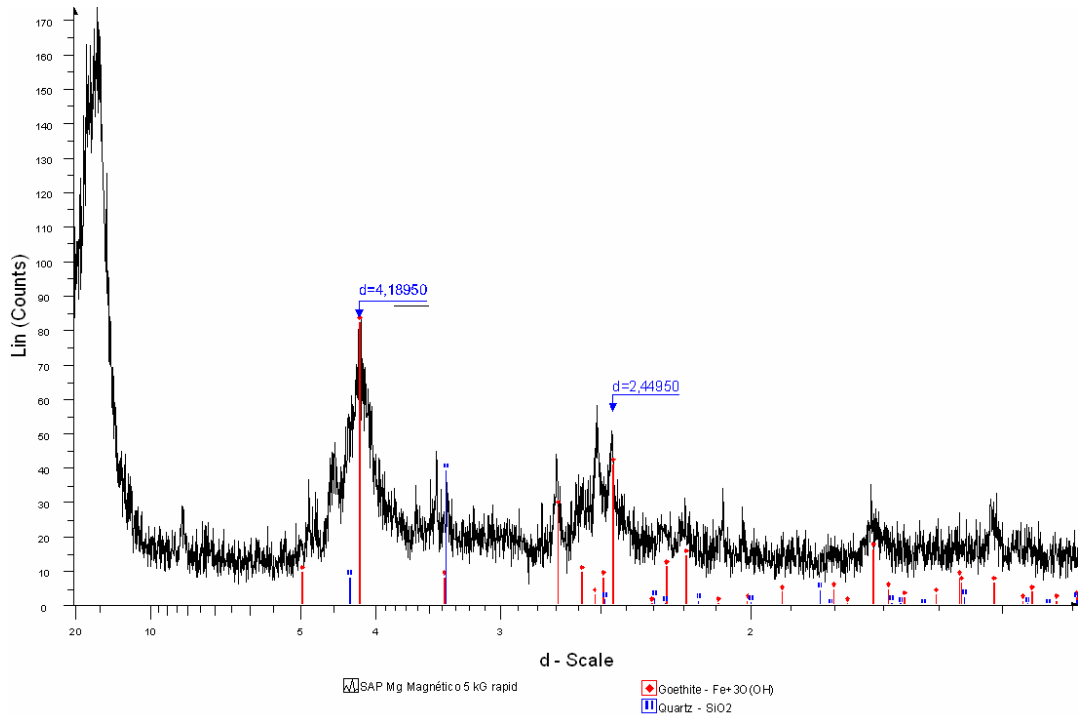


Figura 18: Espectro de difração de raios-X do produto magnético a 13 kG da amostra SAP-Mg, com picos correspondentes aos planos d(111) e d(110) da goethita identificados, e respectivas distâncias.

A relação das distâncias interplanares d(111) e d(110) da goethita, a dimensão do eixo c calculado pela Equação 2 e o teor de alumínio substituindo ferro no seu retículo pela Equação 1, na amostra SAP-Mg, estão reproduzidos na Tabela 11.

Tabela 11: Cálculo do eixo c , e porcentagem de alumínio estimado para a amostra SAP-Mg.

FRAÇÃO	d(111)	d(110)	Eixo C calculado	Alumínio na goethita (%)
SAPMg-TD	N/D	N/D		
SAPMg-5kG	4,1782	2,45	3,02455	0,0
SAPMg-10kG	4,1775	2,4456	3,01655	4,5
SAPMg-13kG	4,1895	2,4495	3,01861	3,4
SAPMg-n13kG	4,181	2,4505	3,02443	0,0

As baixas contagens e relações sinal/ruído, e o alargamento dos picos referentes às distâncias interplanares (111) e (110), devidas à baixa cristalinidade do mineral, reduzem

substancialmente a confiabilidade dos resultados, e justificam a dispersão dos teores de alumínio encontrado na goethita dos diversos produtos magnéticos.

4.2.8 QUANTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS:

Devido à complexidade mineralógica e à similaridade de composição química de alguns minerais, a quantificação das fases da amostra SAP-Mg pelos cálculos estequiométricos só foi possível agrupando-os. Desta forma, goethita e limonita, os minerais do grupo do espinélio e os silicatos, compreendendo anfibólios, quartzo, clorita e argilominerais puderam ser quantificados, como se confere na Tabela 12.

Tabela 12: Composição mineralógica quantitativa da amostra SAP-Mg, por cálculos estequiométricos.

Fração/mineral (%)	goethita + limonita (%)	Espinélios (%)	Silicatos (%)	Total (%)
Tubo Davis	10,26	45,50	44,23	100
Mag 5 kG	24,79	3,56	71,64	100
Mag 10 kG	25,54	0,69	73,76	100
Mag 13 kG	19,74	0,32	79,93	100
Não mag 13 kG	24,09	0,40	75,50	100

4.2.9 RECUPERAÇÃO E TRATAMENTO DA FRAÇÃO ARGILA:

A última classe de carreadores de níquel na amostra SAP-Mg são os filossilicatos. Com o propósito de identificar melhor a sua composição mineralógica, foi separada a fração argila (-2 µm) de uma alíquota da amostra, que rendeu apenas 9%. O espectro de raios-X (Figura 19) revela que goethita fina acompanhou o filossilicato.

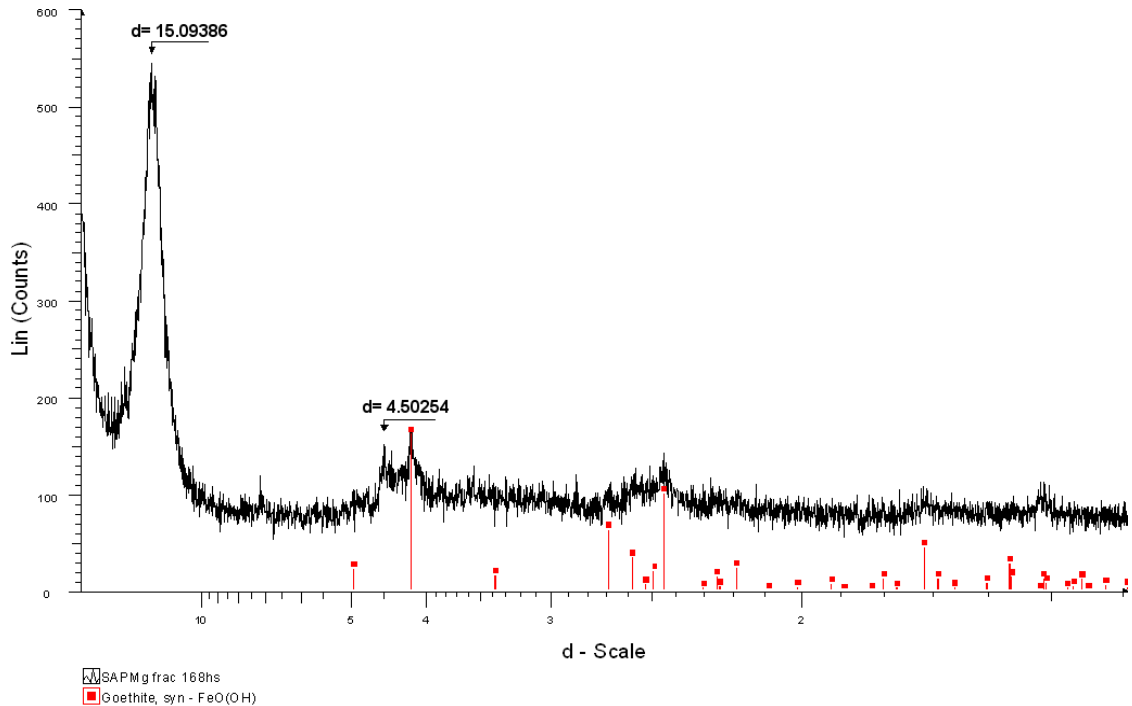


Figura 19: Espectro da fração argila.

A análise termogravimétrica/termodiferencial da Figura 20 mostra a perda de massa correspondente à desidroxilação da goethita entre 230 e 300°C, com pico em 270°C, seguida da decomposição da limonita e uma perda de massa entre 550 e 850°C mais uma vez foi atribuída a desidroxilação de um filossilicato.

Assumindo-se uma média de 18,9% de goethita na fração argila, calculada pela análise térmica, com teor médio de 2,4% de NiO medido por EDS, somente 0,5% de NiO da fração argila é devido à goethita. Se a limonita (12,2%) for somada à goethita, com o mesmo teor de NiO, os óxidos/hidróxidos contém 0,7% do NiO da fração. Como a fração argila contém 3,1% de NiO, isso implica que o argilomineral responde por 2,4% de NiO, e que o teor de NiO no mineral é de 3,4%. Este valor é apenas uma especulação aproximada, já que a qualidade das análises não comporta conclusões mais precisas.

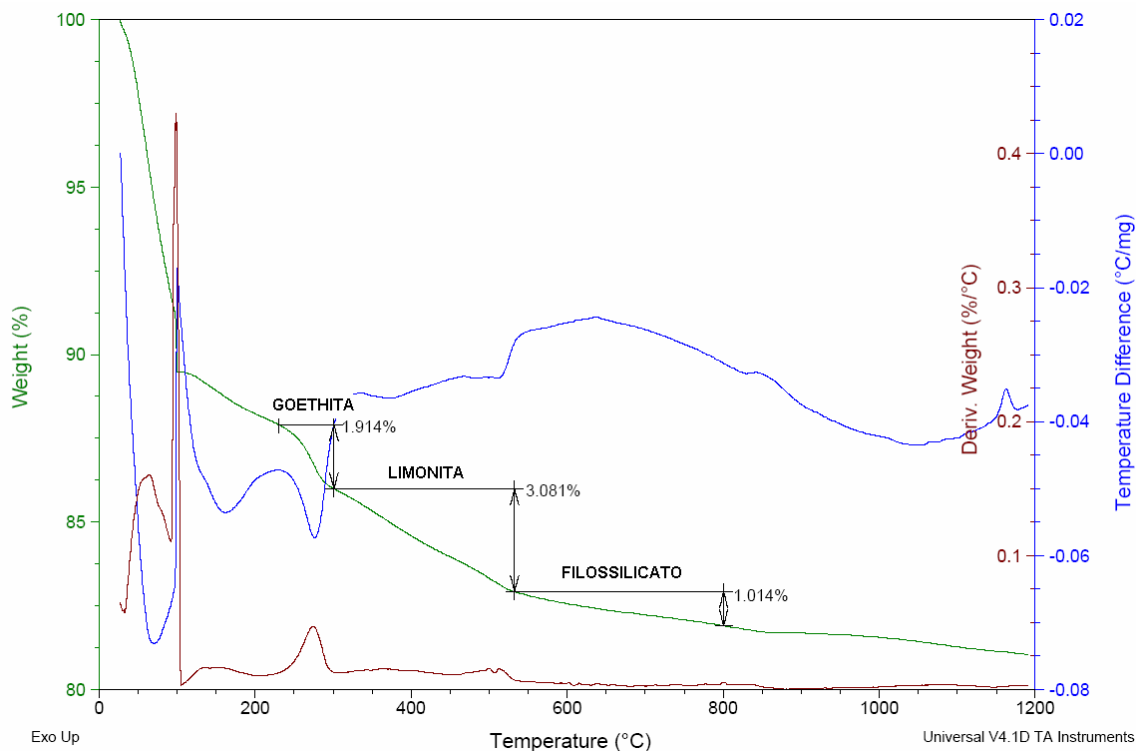


Figura 20: Termograma TGA-DTA e DTG do produto do fracionamento da amostra SAP-Mg.

Para a determinação mais precisa do argilomineral com distância interplanar basal de 15 Å, alíquotas da amostra previamente analisada por DRX foram expandidas com etilenoglicol e aquecidas a 500°C, após se tornarem homoiônicas por troca com MgCl₂ e KCl, respectivamente. O deslocamento da distância interplanar para 18 Å e 10 Å (Figura 19), respectivamente, confirma que o filossilicato pertence ao grupo das esmectita (Thorez, 1976).

Por sua vez, a visualização de um pico com distância interplanar 12 Å comprovou que o aluminossilicato (4), da Figura 11, é uma interstratificação do tipo clorita/esmectita (Moore, 1989). A corrensita (Ca,Na)(Mg,Al,Fe²⁺)₄(Si,Al)₄O₁₀(OH)₈ é uma interstratificação de clorita trioctaédrica com vermiculita ou esmectita trioctaédrica (Mandarino, 2008), que quando aquecida a 375°C apresenta um pico de distância interplanar a 12,1 Å (Moore, 1989).

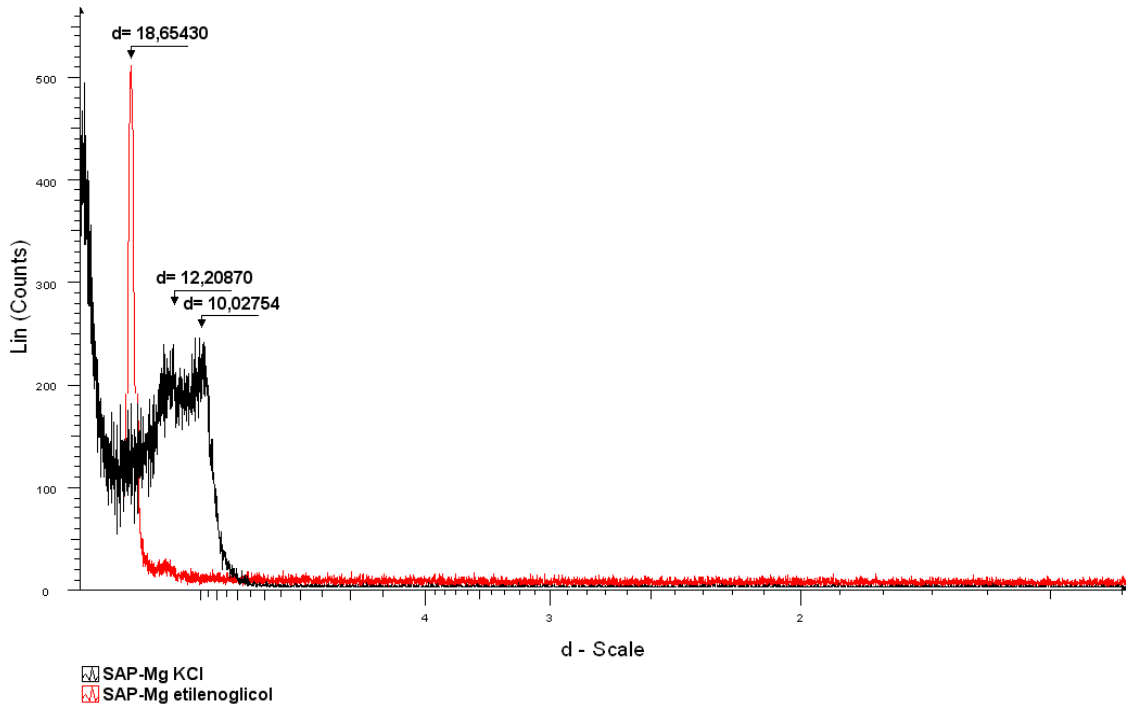


Figura 21: Argilomineral homoiônico expandido com etilenoglicol (MgCl_2), e aquecido a 500°C (KCl).

4.2.10 ÍNDICE DE ENRIQUECIMENTO:

Nota-se na Figura 22 que o níquel está empobrecido na fração Tubo Davis, e que a maior razão de concentração, 1,21, está na fração magnética 5 kG, e nas demais frações a concentração mantém-se próxima da original. Mesmo com essa pequena concentração na fração magnética 5 kG, ainda podemos considerar que a separação magnética foi ineficiente para este elemento.

A separação magnética mostrou-se um pouco mais eficiente para Fe_2O_3 , cujas razões adimensionais atingem 1,57 e 1,30 nas frações tubo Davis e magnética 5 kG, respectivamente. Já nas outras frações as concentrações também ficam próximas ao original. Talvez essa melhora na eficácia da separação magnética esteja relacionada com teores de ferro mais elevados nos minerais do grupo do espinélio, em campo mais baixo, ou seja, com maior

contribuição de magnetita. Ou ainda devido ao menor volume de cimentação limonítica, também verificado pelas imagens adquiridas no microscópio. A sílica ficou fortemente empobrecida na fração Tubo Davis, porém se manteve bem próximo dos valores de concentração original nas outras frações.

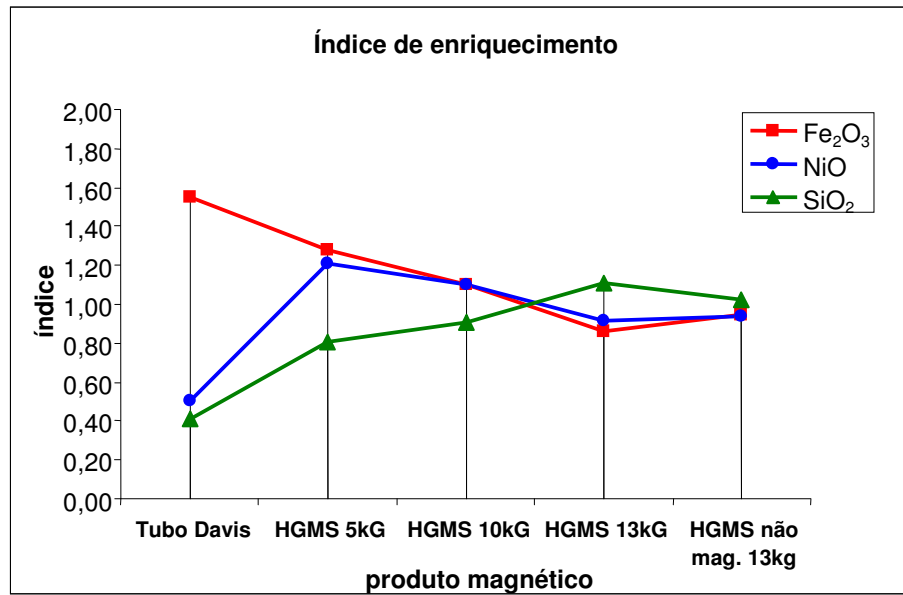


Figura 22: Gráfico de enriquecimento para Fe₂O₃, NiO, SiO₂ da SAP-Mg.

Por contribuírem com quase 50% da composição mineralógica da fração Tubo Davis, era de se esperar que os óxidos relacionados com os minerais do grupo do espinelio enriquecessem nessa fração. A Figura 23 mostra que o resultado obtido é coerente com as expectativas.

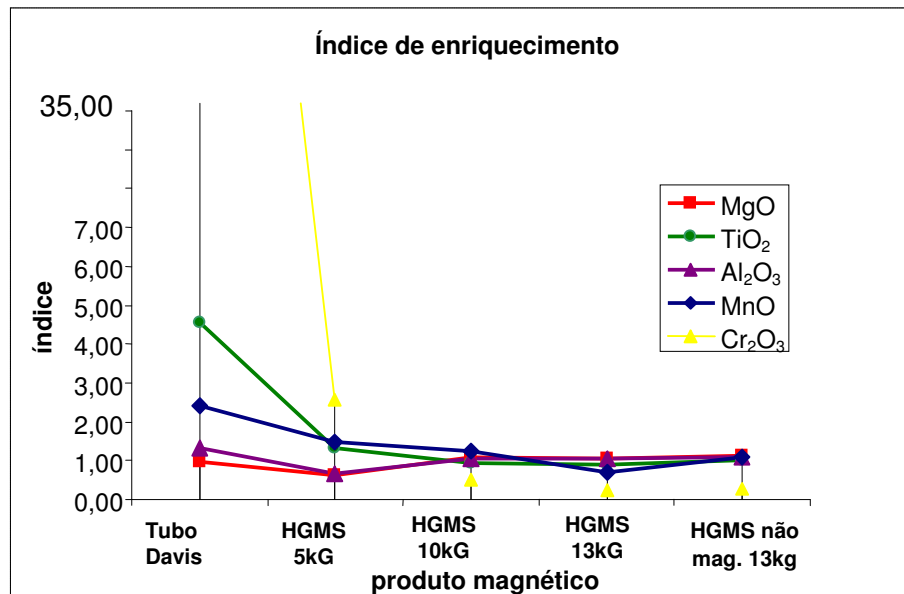


Figura 23: Gráfico de enriquecimento para MgO, Al₂O₃, TiO₂ e MnO da SAP-Mg.

A maior concentração é a do cromo, 33,65 vezes a concentração da amostra fina original na fração magnética retida no Tubo Davis, e conseqüentemente bastante empobrecida nos produtos magnéticos em campos mais intensos. Manganês e titânio também estão bastante concentrados na fração magnética retida no Tubo Davis. Os outros produtos magnéticos e o não magnético mantêm uma composição bem similar à amostra original.

Na amostra silicatada ficou comprovado que o níquel está disseminando nas fases mineralógicas, não seguindo apenas a goethita, ele também este incorporado em minerais que possuem expressões em massa, tais como os anfibólios e os argilominerais, em teores bem similares.

5. CONCLUSÕES:

Com a integração dos resultados das análises realizadas, como DRX, MEV, TGA-DTA, DTG, e química e mineral, conclui-se que a amostra SAP-Fe é composta por goethita, quartzo e minerais do grupo do espinélio. Já a amostra SAP-Mg possui goethita, quartzo, argilominerais, clorita, anfibólios e minerais do grupo do espinélio como fases constituintes de sua paragénese.

A separação magnética, com intensidade de campo de 3, 5, 10 e 13 kilogauss, não foi eficiente para a concentração de níquel nos dois minérios analisados. A maioria dos elementos relevantes para este estudo teve uma distribuição bastante uniforme nos produtos magnéticos e no produto não-magnético, com exceção do cromo, enriquecido na fração retida no Tubo Davis em ambas as amostras.

Há razões mineralógicas e texturais para a falta de seletividade da separação magnética. O resultado relativamente positivo para cromo, na separação magnética de campo menos intenso em ambos os minérios, se deve ao elevado teor de cromo nos minerais magnéticos do grupo do espinélio, magnetita com elevado cromo e cromita. No minério oxidado, ocorre também nicromita, mas em quantidade insuficiente para permitir alguma concentração. No minério silicatado, os minerais do grupo do espinélio contém teor muito baixo de níquel.

No minério oxidado (SAP-Fe), os carreadores de níquel mais importante são goethita e limonita, muitas vezes indistinguíveis, contendo em média 2,15% de NiO. Estas fases deveriam ser concentradas pelo separador magnético até 10 kG, mas um cimento limonítico recobrando os minerais acabou tendo um efeito de absoluta não-liberação, inibindo a concentração.

No minério silicatado (SAP-Mg), diversos carreadores de níquel inibem a seletividade da separação magnética, apesar da cimentação limonítica ser menos pronunciada. Goethita/limonita constituem por volta de 20%, possuindo teores médios de 2,4% de NiO e aportando 0,5% ao teor de NiO da amostra SAP-Mg. Não foi possível quantificar separadamente anfibólios, clorita e esmectita no minério, mas a sua somatória representa 69% do total. Os teores de níquel incorporados nos anfibólios variam entre 1,5 a 3,5% de NiO, e 3,09% de NiO na fração argila (portanto clorita e esmectita). Estas três fases aportam, conjuntamente, mais 1,92% de NiO da amostra total da amostra SAP-Mg. Como a amostra de cabeça contém 2,85% de NiO, os elevados teores de níquel encontrados numa pequena quantidade de micas e óxidos de manganês complementam a diferença.

Em termos de processamento, nenhuma das duas amostras mostra seletividade para concentração de níquel por separação magnética, e provavelmente para outras rotas de processamento, como separação gravítica ou por propriedades de superfície (aglutinação ou flotação), pelas razões acima expostas. Ambas as amostras, portanto, deverão ser integralmente processadas por metalurgia extrativa ou pirometalurgia. A amostra SAP-Fe, por possuir apenas goethita/limonita como carreador importante (quase 98% do níquel presente na amostra), é a que aparentemente possui maior viabilidade técnica, desde que os elevados teores de ferro que provavelmente acompanharão o níquel não inviabilizem a sua exploração por razões econômicas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- Andrade, M. L. A., Cunha, L. M. S., Granda, G. T., Ribeiro, C. C., 2000. *NÍQUEL - Novos parâmetros e desenvolvimento*. Disponível em <http://www.bndes.gov.br/conhecimento/relato/niquel.pdf>. Acessado em 05 de setembro de 2007.
- Aranha, I. B., 2007. Brasil: Rio de Janeiro, Preparação, caracterização e propriedades de argilas organofílicas. Programa de pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Tese de Doutorado, 157p.
- Boldt, J. R. Jr., 1967. The winning of nickel , Longmans Canadá Ltd, Toronto. 487 p.
- Fazey, P.G, O'Connor, B.H, and Hammond, L.C (1991) X-ray powder diffraction Rietveld characterization of synthetic aluminum-substituted goethite. *Clays & Clay minerals* 39, 248-253.
- Leake, B.E., Woolley, A.R., Birch, W.D., Burke, E.A.J., Ferraris, G., Grice, J.D., Hawthorne, F.C., Kisch, H.J., Krivovichev, V.G., Schumacher, J.C., Stephenson, N.C.N., and Whittaker, E.J.W. (2004) Nomenclature of amphiboles: additions and revisions to the International Mineralogical Association's amphibole nomenclature. *European Journal of Mineralogy*, 16(1), 190-195.
- Lombard, J., 1956. Sur La géochimie et les gisements du nickel. *Chronique des Mines d'Outre-Mer-Paris* n° 244, 20 p.
- Sampaio, J. A. & Luz, A. B, 2004. Separação magnética e eletrostática. In: LUZ, A. B *et al.* (ed.) *Tratamento de minérios*. CETEM, p. 305-335.
- Mandarino, J.A. & Back, M.E. 2008. *Fleischer's Glossary of Mineral Species 2008*. Tucson: Mineralogical Record, 345 p.
- Melfi, A. G., 1974. *Características geoquímicas e mineralógicas dos estados iniciais de alteração superficial das rochas ultrabásicas de barro Alto (GO)*, Bol. Inst. Geociências USP, Vol 5, 117-128.
- Moore, D. M. and Reynolds, Jr., R. C., 1989, *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press, Second Edition, 332 p.

- Radaelli, Vergílio A. *Níquel de Santa Fé* - Estado de Goiás. - Goiânia: CPRM, 2000. 1v. ; il; 10p. Disponível em www.cprm.gov.br/opor/pdf/santafe.pdf. Acessado em 20 de setembro de 2007
- Schulze, D.G (1984) The influence of aluminum on iron oxides, VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them: *Clays & Clay minerals* 32, 36-44.
- Thorez, J. , 1976, *Practical Identification of Clay Minerals*. A Handbook for Teachers and Students, in G. Lelotte ed, Clay Mineralogy, 70 p.
- Topor D. N. 1964. *Differential thermal and thermogravimetric analysis of Minerals*. Nedra Publ. House, Moskow. 256 p.
- Trescases, J. J., 1975. L' evolution geochimique supergène des roches ultrabásiques en zone tropicale, formation des gisements nickélicos de Nouvelle-Calédonie, Mémoire ORSTOM, n° 78, Paris, 259 p.
- Trescases, J. J. and Oliveira, S. M. B. De, 1978. *Alteração de serpentinitos do Morro do Níquel* (MG), XXX C°n-gr. Brasília, Geol., Recife, Vol 4, 1665-1670.
- U.S. Geological Survey. Disponível em <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/>. Acessado em 19 de agosto de 2007.