ELIANA SATIKO MANO

Influência dos argilominerais dos minérios de níquel lateríticos na recuperação deste metal

São Paulo

2013

ELIANA SATIKO MANO

Influência dos argilominerais dos minérios de níquel lateríticos na recuperação deste metal

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Orientador: Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves.

São Paulo

2013

ELIANA SATIKO MANO

Influência dos argilominerais dos minérios de níquel lateríticos na recuperação deste metal

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração: Engenharia de Minas e de Petróleo

Orientador: Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves.
Co-orientador: Prof. Dr. André S. Mexias

São Paulo

2013

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de novembro de 2013.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Mano, Eliana Satiko
Influênica dos argilominerais dos minérios de níquel lateríticos na recuperação deste metal / E.S. Mano. -- versão corr. -- São Paulo, 2013.
p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo.

1.Processamento de minerais metálicos 2.Níquel - Niquelândia (GO) 3.Caracterização tecnológica de minérios I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo II.t.

MANO, E.S.. **Influência dos argilominerais dos minérios de níquel lateríticos na recuperação deste metal**. São Paulo. 2013. 144 p. (Doutorado) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

ERRATA

FOLHA/ PÁGINA	LINHA	ONDE SE LÊ	LEIA-SE

Aos meus pais e familiares, que sempre estiveram ao meu lado incentivando-me.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos ao meu orientador, prof. Dr. Arthur Pinto Chaves, pelos valiosos ensinamentos, paciência e dedicação; ao meu co-orientador: Prof. André Sampaio Mexias da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo estímulo e apoio. Ainda, agradeço imensamente ao Prof. Laurent Caner da Université de Poitiers, que além de partilhar seus conhecimentos com tanta generosidade, se mostrou um grande amigo e mentor.

Este trabalho não seria possível sem o apoio da Votorantim Metais. Meus agradecimentos aos eng. Marco Antonio Angora e Héctor Nelson E. Troncoso.

Também agradeço à FAPESP pelo suporte ao projeto 10/50849-4 e à CAPES através do projeto CAPES/COFECUB, que propiciou a troca de conhecimento entre as Universidades de São Paulo, Federal do Rio Grande do Sul e de Poitiers.

Meus sinceros agradecimentos:

- à Maristela Martins e à Rosemary Baldi pelo suporte administrativo, ainda aos amigos Fernando, Jefferson e Newton pelo suporte técnico e paciência;
- ao Prof. Geraldo Magela e Profª Kátia Novack do laboratório de análises térmicas da Universidade Federal de Ouro Preto;
- à Paula Loureiro e Edgar Bercht da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela imensa ajuda;
- aos amigos Flávio M. Carvalho, Reiner Newmann, Prof. Rômulo Simões Angélica e Fabiano Faulstich pelas horas de discussões e ainda às amigas Bianca Foggiatto e Marisa Martins, pelo apoio e por sempre terem acreditado neste projeto;
- à Profª Sabine Petit, Prof. Claude Fontaine, Prof. Daniel Beaufort, Profª Patricia Patrier, Denis Paquet, Natalie Dauger e Pierre Chansigaud, da Université de Poitiers pela ajuda e suporte técnico ;
- aos amigos que calorosamente me acolheram na Université de Poitiers: Edson Bortoluzzi, J. Christophe Viennet, Thomas Riegler, Lei Lei Aung, Sophie Billon, Nathaelle Onanga Mavotchy, Olabode Bankole, Laila Tajee e Fabien Baron.

Em especial gostaria de agradecer ao Prof. Alain Meunier pelos ensinamentos; à Marie F. Hubert, pelo carinhoso acolhimento e ao Valentin Robin pelo auxílio nas interpretações de espectroscopia de infravermelho.

Agradeço também a todos que de alguma forma colaboraram com este trabalho.

“Sonhe com aquilo que você quer ser,
porque você possui apenas uma vida
e nela só se tem uma chance
de fazer aquilo que quer.

Tenha felicidade bastante para fazê-la doce.
Dificuldades para fazê-la forte.
Tristeza para fazê-la humana.
E esperança suficiente para fazê-la feliz.

As pessoas mais felizes não tem as melhores coisas.
Elas sabem fazer o melhor das oportunidades
que aparecem em seus caminhos.

A felicidade aparece para aqueles que choram.
Para aqueles que se machucam
Para aqueles que buscam e tentam sempre.
E para aqueles que reconhecem
a importância das pessoas que passaram por suas vidas.”
Clarice Lispector.

RESUMO

O depósito de níquel laterítico de Niquelândia, GO, Brasil, é considerado um dos mais importantes depósitos desta natureza no país, em razão de sua dimensão, seus teores ligeiramente mais elevados e associação com argilominerais. Desde a década de 70, autores como Trescases e Santos já estudavam seus argilominerais detentores de níquel. Este depósito difere dos cubanos e australianos, pois os primeiros têm o níquel associado aos minérios oxidados e os segundos à serpentina. Em Niquelândia, o níquel está associado principalmente às esmectitas e vermiculitas. A existência destes argilominerais ricos em níquel torna o processo hidrometalúrgico aplicado em Niquelândia o menos recomendado, o que pode ser verificado através de perdas significativas de níquel no rejeito, principalmente no que se refere ao minério silicatado. Estas perdas estão relacionadas com a formação de silicatos de magnésio, como piroxênios, anfibólios e olivinas ainda durante o processo de moagem do minério, isto ocorre devido à técnica aplicada para a redução da umidade. A formação destes minerais retém o níquel em suas estruturas, não permitindo que este seja solubilizado na etapa de lixiviação amoniacal. Em Niquelândia, o principal portador de níquel é a esmectita, no entanto, são identificadas esmectitas di e trioctaédricas, quase sempre associadas. Estas variam desde um extremo trioctaédrico rico em níquel, praticamente refratário ao processo Caron, à esmectitas dioctaédricas de ferro, de baixos teores de níquel, mas com boa recuperação junto ao processo. Contudo, predominam no depósito esmectitas di e trioctaédricas de composições variadas de Fe-Mg-Ni, classificadas como montmorillonitas/stevensitas. Uma maneira de minimizar as perdas de recuperação de níquel seria exercer maior controle sobre a alimentação da usina, de forma a reduzir a proporção de minério silicatado do tipo esmectita trioctaédrica, aumentando a proporção de minério oxidado+minério silicatado de esmectitas dioctaédricas.

Palavras-Chave: Níquel laterítico. Processo Caron. Argilominerais. Esmectitas e Caracterização mineral.

ABSTRACT

The nickel lateritic ore from Niquelândia – Goiás - is one of the most important and well known Ni lateritic deposits in Brazil. High nickel contents, the deposit dimension and also, their associations with clay minerals are the main reasons for researchers, such as Trescases and Santos, to have studied it in the 1970s. The Cuban and Australian deposits have nickel associated to oxidized ores and serpentine, respectively, but at Niquelandia, nickel is specially associated to smectites and vermiculites. The Caron Process is not the most suitable for treating Ni-bearing clay minerals, as those present in Niquelândia. Consequently, there are many losses related to silicated ore. The reduction temperature used in the Caron process in the reduction step can form minerals, such as pyroxene, amphibole and olivine. These minerals trap Ni inside their structure; hence, the ammoniacal solution can not access this element and solubilize it. The main Ni-bearing clay mineral observed in Niquelândia is smectite. Actually, the silicated ore is composed by a mixture of smectites. One of them is a Ni-trioctahedral one, which is not affected by ammoniacal leaching; however, it has a significant amount of nickel. On the other hand, a dioctahedral Fe-rich smectite, has high Ni recoveries, but its nickel content is lower. Samples composed by a mixture of di and trioctahedrals smectites - Fe-Mg-Ni montmorillonite/stevensite are the most common. Considering all these factors, the losses related to Ni-recoveries can be avoided by a better feed control. The ideal feed should be an oxidized ore + silicate ore composed by dioctahedrals smectites. The Ni trioctahedral smectite should be avoided.

Keywords: Nickel lateritic. Caron Process. Clay minerals. Smectite and mineral characterization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Localização e acesso da área estudada. 20
Figura 2 - Perfil de um horizonte laterítico. 21
Figura 3 - Relevo característico dos maciços ultramáficos. 24
Figura 4 - Geologia regional da área de estudo.. 26
Figura 5 - Complexo máfico/ultramáfico de Niquelândia. 27
Figura 6 - Perfis de alteração de Niquelândia. 34
Figura 7 - Fluxograma simplificado do processo adotado em Niquelândia. 39
Figura 8 - Localização das cavas amostradas. 45
Figura 9 - Cava amostrada da Área Norte. 46
Figura 10 - Ponto de coleta das amostras AKl5 e AG-ANi1. 47
Figura 11 - Amostra AS-NiN1 47
Figura 12 - Amostra AS-ANi3 47
Figura 13 - Amostra AO-ANi2. 48
Figura 14 - AKl5 Amostra de caulim de coloração branca-rosada 48
Figura 15 - AG-ANi1 Gabro associado à caulinita. 48
Figura 16 - Amostras AG-BNi2.. 48
Figura 17 - Amostra AG-Kl3.. 48
Figura 18 - Amostra ANSLV9.. 49
Figura 19 - Local de coleta das amostras ANSLV9 e ANSLR10. 49
Figura 20 - Coleta da amostra ANSLA11 49
Figura 21 - Imagem da área amostrada - sul da Área Norte. 50
Figura 22 - Amostra AS-BNi2. Sul da Área Norte. 50
Figura 23 - Local de coleta da amostra anterior, calcedônia 50
Figura 24 - Amostra AVerm4 51
Figura 25 - Amostra AO-ANi1. 51
Figura 26 - Amostra AO-BNi3. 51
Figura 27 - Local de coleta da amostra ASAP6. 52
Figura 28 - Amostra ASAP6, composta por serpentina. 52
Figura 29 - Amostra VSL-1A, silicatado de alto Ni. 52
Figura 30 - Amostra VSLR-2. Silicatado rochoso teor intermediário de Ni. 52
Figura 31 - Ponto de coleta das amostras VSL-1A e VSLR-2. 53
Figura 32 - Ponto de coleta das amostras ASLAN-3 e ASLBN-4. 53

Figura 33 - Amostra ASLAN-3. Minério de Ni silicatado de alto teor. 53
Figura 34 - Amostra ASLI-5. Minério silicatado intercalado com gabro 54
Figura 35 - Veios centimétricos de minério silicatado inserido no gabro. 54
Figura 36 - Amostra CSLR-6. Minério de Ni silicatado coeso de baixo Ni. 54
Figura 37 - Local de coleta das amostras CSLR-6 e CSLR-7. 54
Figura 38 - Amostra CSLG-8. Minério de Ni de teor intermediário 55
Figura 39 - Ponto de coleta da amostra CSLG-8. 55
Figura 40 - Fluxograma das atividades envolvidas na preparação das amostras. 56
Figura 41 - Cluster analysis. 57
Figura 42 - Diagrama de análise dos principais componentes 57
Figura 43 - Tetraedros de Si e O em arranjo hexagonal. 60
Figura 44 - Octaedros de Al, O e OH. 60
Figura 45 - Estrutura típica de um argilomineral do tipo 1:1 61
Figura 46 - Cristais com orientação preferencial e orientação aleatória. 62
Figura 47 - Fluxograma da saturação em NaCl e $CaCl_2$ 64
Figura 48 - Fluxograma da etapa de saturação em KCl. 65
Figura 49 - Fluxograma da saturação em $CaCl_2$/KCl/$CaCl_2$ 66
Figura 50 - Fluxograma da etapa de saturação em LiC 67
Figura 51 - Fluxograma das atividades de redução/lixiviação. 73
Figura 52 - Razão Si/Fe, Mg/Fe, Al/Fe e Ni/Fe das amostras estudadas 78
Figura 53 - Termograma da amostra AVerm 4 79
Figura 54 - Termograma da amostra AGarn 8 80
Figura 55 - Termograma da amostra ASL-I5. 81
Figura 56 - Termograma da amostra ASL-ANi3. 82
Figura 57 - Termograma da amostra VSL-R2 82
Figura 58 - Difratogramas das amostras saturadas em $CaCl_2$. 84
Figura 59 - Difratogramas das amostras saturadas em KCl. 85
Figura 60 - Difratogramas das amostras saturadas em Ca/K/Ca.. 86
Figura 61 - Difratogramas das amostras saturadas em LiCl.. 87
Figura 62 - Difratogramas das reflexões d_{060} para as amostras silicatadas. 88
Figura 63 - Amostra AVerm4 - saturação em $CaCl_2$ 89
Figura 64 - Amostra LV9 – saturação em $CaCl_2$ 90
Figura 65 - Diagrama ternário Ni-Mg-Fe 91
Figura 66 - Difratograma das amostras do processamento mineral. 99

Figura 67 - Recuperação dos produtos Tal Qual, 340-550ºC, 770ºC e 900ºC - Ni. 101
Figura 68 - Recuperação dos produtos Tal Qual, 340-550ºC, 770ºC e 900ºC - Cu 102
Figura 69 - Recuperação dos produtos Tal Qual, 340-550ºC, 770ºC e 900ºC - Co 103
Figura 70 - DRXs da amostra ANSL A11 104
Figura 71 - DRXs da amostra ASLA I5. 104
Figura 72 - DRXs da amostra CSL-R6. 105
Figura 73 - DRXs da amostra VSL R2. 106
Figura 74 - DRXs da amostra VSL 1A. 107
Figura 75 - DRXs da amostra ASL-AN3 107
Figura 76 - MIR.. 110
Figura 77 - NIR.. 110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela de correlação das amostras identificadas em campo.....44
Tabela 2 - Condições de varredura para cada tipo de análise de DRX.....59
Tabela 3 - Tabela diagnóstica para identificação dos argilominerais 61
Tabela 4 - Tabela guia para a identificação de argilominerais 68
Tabela 5 - Resultados das análises por absorção atômica (% em massa). Lote1. ...77
Tabela 6 - Posicionamento das amostras no perfil de alteração.....77
Tabela 7 - Resultados das análises por absorção atômica Lote 2 78
Tabela 8 - Resultados obtidos para as amostras silicatas saturações em cátions. ...88
Tabela 9 - Microanálises por EDS (% massa).....91
Tabela 10 - Microanálises por EDS da amostra AVerm4 94
Tabela 11 - Microanálises por EDS (% massa).....98
Tabela 12 - Resultados de AQ dos ensaios de lixiviação ácida com HCl 6 molar.....99
Tabela 13 - Resultados dos produtos dos ensaios de redução/lixiviação 100
Tabela 14 - Resumo da mineralogia dos ensaios de redução/lixiviação 108
Tabela 15 - Resumo da a caracterização das amostras. 111

LISTA DE FOTOMICROGRAFIA

Fotomicrografia 1 – MEV/BSE - amostra AS ANi3. Visão geral da amostra. 92
Fotomicrografia 2 - MEV/BSE - amostra AS ANi3. Piroxênio alterado. 92
Fotomicrografia 3 - MEV/BSE - amostra AS ANi3. Olivina alterada. 92
Fotomicrografia 4 - MEV/SE - amostra AS ANi3. Esmectitas.....93
Fotomicrografia 5 - MEV/SE - amostra Garn9. Detalhe dos argilominerais.....93
Fotomicrografia 6 - MEV/BSE - amostra AVerm4. Visão geral.....94
Fotomicrografia 7 - MEV/BSE - amostra AVerm4. 94
Fotomicrografia 8 - MEV/BSE. Alimentação do britador e Entrada do moinho.....96
Fotomicrografia 9 - MEV/BSE. Amostra da saída do moinho.....96
Fotomicrografia 10 - MEV/BSE. A - Amostra produto da redução.....97
Fotomicrografia 11 - MEV/BSE. A- Amostra da redução e da lixiviação 97

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

AD	Air dried - seco em temperatura ambiente.
AQ ou **H**	Aquecida.
ATD/ATG	Análise termo-diferencial e termo-gravimétrica.
CBNi	Carbonato básico de níquel.
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais.
DL	Dump leaching - lixiviação in situ.
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral.
DRX	Difratometria de raios X.
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia.
EG ou **GL**	Ethylene glycol.
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.
HL	Heap Leaching - lixiviação em pilha.
HPA	High pressure acid leaching - lixiviação ácida sob alta pressão.
ICP-AES	Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
MIR	Medium infrared - infravermelho médio.
NIR	Near infrared - infravermelho próximo.
PAL	Pressure acid leaching - lixiviação ácida sob pressão.
ppm	Partes por milhão.
RKEF	Rotary Kiln Electric Furnace - calcinador rotativo+forno elétrico.
ZAS	Zona anfibolítica superior.
ZBG	Zona basal de gabro
ZBP	Zona basal peridotítica.
ZGI	Zona de gabro intercalado.
ZGS	Zona gabróide superior.
ZUA	Zona ultramáfica acamadada.

LISTA DE SÍMBOLOS

kt/ano	Quilo-tonelada/ano.
θ	Ângulo teta.
CuKα	Tubo de Cobre - radiação K alfa.
kV	QuiloVolt.
mA	Miliampere.
μm	Micrômetros.
Å	Ângstrons.
d	Distância interplanar.
d_{001}	Distância interplanar do plano basal.
d_{060}	Distância interplanar do plano paralelo ao eixo *b* da cela unitária.
L	Litros.
L/m	Litros por minuto.
mL	Mililitros.
ν_{OH}	O-H stretching - vibrações de estiramento.
δ_{OH}	O-H bending - vibrações de deformação.
$(\nu + \delta)_{OH}$	Stretching+Bending O-H.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 18
2 LOCALIZAÇÃO 20
3 REVISÃO DA LITERATURA 21
3.1 OS DEPÓSITOS LATERÍTICOS DE NÍQUEL.....21
3.2 CLIMA E VEGETAÇÃO.....22
3.3 GEOMORFOLOGIA E GEOLOGIA DA REGIÃO 23
3.3.1 A geologia de Niquelândia.....25
3.3.2 Mineralogia e geoquímica do depósito 31
3.4 ROTA DE PROCESSAMENTO MINERAL DOS MINÉRIOS DE NÍQUEL ...36
3.4.1 Processamento mineral em Niquelândia 39
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....43
4.1 AMOSTRAGEM 43
4.1.1 Área Norte 46
4.1.2 Porção sul da Área Norte.....50
4.1.3 Cava Frente 26.....51
4.1.4 Cava Jacuba.....51
4.1.5 Cava Frente 21.....52
4.1.6 Cava Vendinha 52
4.1.7 Cava Angiquinho 53
4.1.8 Cava Catarina.....54
4.2 MÉTODOS 55
4.2.1 Difratometria de raios X 58
4.2.1.1 A identificação dos argilominerais.....59
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura.....68
4.2.3 Análise termo-gravimétrica e termo-diferencial (ATG e ATD).....69
4.2.4 Espectroscopia de infravermelho por fransformada de Fourier (FTIR) ..70
4.2.5 Ensaios para a extração de Ni, Cu e Co.....71

5 RESULTADOS 76
5.1 ANÁLISES QUÍMICAS 76
5.2 ANÁLISE TERMO-DIFERENCIAL E TERMO-GRAVIMÉTRICA (ATD/ATG) 79
5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X 82
5.3.1 Estudo da fração argila 83
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA 90
5.5 PRODUTOS DO PROCESSO CARON 95
5.6 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA E TROCAS CATIÔNICAS 99
5.7 ENSAIOS DE REDUÇÃO E LIXIVIAÇÃO AMONIACAL 100
5.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) 108
6 DISCUSSÕES E CONCLUSÕES 111
7 PERSPECTIVAS FUTURAS 115
REFERÊNCIAS 116
Referências complementares: 121
ANEXO A 123
ANEXO B 144

1 INTRODUÇÃO

Os depósitos de níquel laterítico representam cerca de 70% dos recursos mundiais de níquel (GOMES, 2010) e respondem hoje por 40% da produção mundial deste metal.

A demanda por níquel vem aumentando desde 1950 (DALVI; BACON; OSBORNE, 2004) assim como sua produção que aumentou de 140 kt/ano em 1950 para 1.200 kt/ano em 2003. Com a recente crise econômica de 2009, seu preço apresentou uma queda, apresentando uma estabilidade desde o final de 2009 até o momento (InfoMine, julho, 2013)[1].

O níquel é largamente utilizado na produção de aços inoxidáveis, sendo também incorporado na produção de ligas especiais (ABREU, 1973). Além disso, é também empregado nas indústrias químicas, como revestimento não corrosivo e principalmente na fabricação de equipamentos usados nas indústrias de alimentos, devido à sua baixa reatividade química. Nos países industrializados, cerca de 70% de seu uso é na siderurgia e o restante, divididos entre ligas não-ferrosas e galvanoplastia.

O Brasil tem importantes depósitos de níquel, sendo a grande maioria do tipo laterítico (Niquelândia, Onça-Puma, São João do Piauí, Morro do Níquel, entre outros). Somente os depósitos de Fortaleza de Minas (MG) e Americano do Brasil (GO) são tidos como depósitos de níquel sulfetado (SCHOBBENHAUS, 1986).

No entanto, Andrade et al. (2000) destacam alguns pontos que devem ser considerados com relação ao minério laterítico.

- a escassez do minério sulfetado em nosso país;
- o elevado custo de extração do minério sulfetado, pois ocorre geralmente a grandes profundidades, exigindo lavra subterrânea e transporte até a superfície;
- os minérios lateríticos não são passíveis de concentração, ao passo que os sulfetados são facilmente concentrados, principalmente por flotação. Isto faz com que uma grande quantidade de material necessite ser processado.

[1] http://www.infomine.com/ChartsAndData/ChartBuilder.aspx?z=f&gf=110564.USD.lb&dr=5y&cd=1 - Acessado em 27/07/2013

Os depósitos de níquel laterítico são geralmente explotados por lavra a céu aberto e podem ser processados via diversas rotas, pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas, como “HPAL” (high-pressure acid leaching - lixiviação ácida sob alta pressão) e “PAL” (pressure acid leaching), “HL” (heap leaching - lixiviação em pilha), “DL” (dump leaching - lixiviação in situ), todos seguidos por uma extração por solventes e eletro refino - electrowinning (SX-EW). O processo Caron, empregado no depósito de Niquelândia, consiste de calcinação redutora seguida por lixiviação com amônia e precipitação de carbonato de níquel. Em outra instalação (São Miguel Paulista) é feita a redução do carbonato e o refino (RICHTER, 2009; GOMES, 2010).

Os depósitos de níquel lateríticos cubanos foram os primeiros a implantarem e utilizarem em escala industrial o Processo Caron (GOMES, 2010), no entanto, sabe-se que o tipo de minério laterítico existente em Cuba não é similar ao minério existente em Niquelândia, sendo composto principalmente pelo tipo oxidado limonítico. Destaca-se o fato de que o Processo Caron é considerado um processo caro, pois utiliza-se da queima de combustíveis fósseis e com baixo rendimento, segundo Gomes (2010), com rendimento próximo de 70% da extração de níquel. Ainda, os trabalhos de Gomes e Ciminelli (2010), Gomes (2010), Miranda, Chaviano e Miranda (2002), Rhamdhani et al. (2009) e De Moraes e Radino (1971), descrevem que durante a etapa de redução e lixiviação do Processo Caron, a partir do minério silicatado, seriam formadas fases minerais que reteriam o níquel em sua estrutura, diminuindo com isto a recuperação deste metal.

Todos estes fatores indicam a necessidade de uma investigação detalhada a respeito do comportamento do minério de níquel laterítico de Niquelândia frente ao processo hidrometalúrgico lá empregado. Uma vez, verificadas as causas da perda de recuperação, algumas alternativas podem ser sugeridas a fim de melhorar a extração de níquel.

2 LOCALIZAÇÃO

A cidade de Niquelândia está localizada na região norte do Estado de Goiás, Brasil, a cerca de 330 km da capital Goiânia e 300 km de Brasília. Seus principais acessos são as BR-414, GO-237 e GO-532 (Figura 1).

Figura 1 - Localização e acesso da área estudada. Adaptado de Lima (1997) e Google maps[2]

Os depósitos de níquel laterítico afloram cerca de 23 km a norte de Niquelândia e situam-se na zona ultrabásica do Complexo Básico-Ultrabásico de Niquelândia também conhecido como Complexo ou Província Tocantins (PEDROSO; SCHMALTZ, 1986). Predominantemente, existem dois tipos de minério, o garnierítico, resultante da decomposição do piroxenito e o minério oxidado, resultante da decomposição de peridotitos e dunitos.

Ainda, segundo Pedroso e Schmaltz (1986), a reserva é calculada em cerca de 60 Mt com teor médio de 1,45% de níquel, com cobalto e cobre subordinados. A Votorantim Metais Níquel, antiga Companhia Níquel Tocantins é a responsável pela exploração do minério.

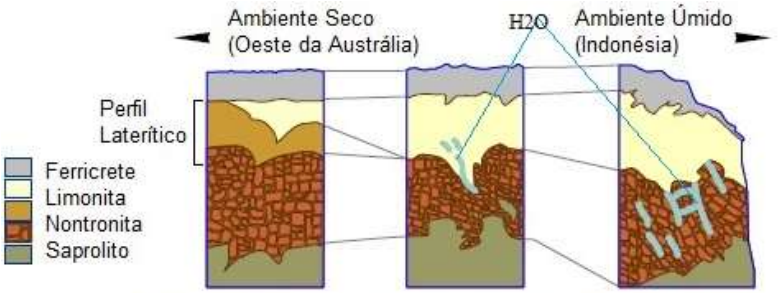
[2] http://maps.google.com.br/ Acessado em 25/10/2011.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 OS DEPÓSITOS LATERÍTICOS DE NÍQUEL

Laterização é o termo utilizado para os processos de intemperismo químico que envolvem a dissolução dos minerais primários, com a lixiviação e a movimentação dos elementos em solução e sua precipitação na forma de outros minerais. Esses processos produzem perfis alterados, variáveis tanto em espessura como em composição química e mineralógica. Os perfis lateríticos (Figura 2) são estruturados em horizontes típicos (crosta, horizonte mosqueado/argiloso, saprólito e rocha-mãe) que resultam da diferenciação textural, estrutural, mineralógica, química e isotópica durante a formação do perfil ao longo do tempo geológico, em vários eventos distintos (COSTA, 1991). Como são resultados de processos de remobilizações e concentrações, são importantes formadores de depósitos minerais de grande extensão. Os grandes depósitos de bauxita, caulim e níquel da Amazônia são resultantes destes processos.

Na figura 2 observa-se que os elementos insolúveis como ferro e alumínio concentram-se na superfície do terreno, formando uma capa ou crosta ferruginosa sobre a rocha alterada.



	%Ni	%Co	%Mg	%Fe	%Ni	%Co	%Mg	%Fe	%Ni	%Co	%Mg	%Fe
Ferricrete	.2 -.5	.02	.6	35+	.2 -.5	.02	.6	35+	.2 -.5	.02	.6	35+
Limonita	.6-1.4	.1-.2	1-2	45	1.2-1.7	.1-.2	1-2	45	1.2-17	.1-.2	1 -4	45
Nontronita	1.2	.08	3.5	18								
Saprolito	.4	.02	12.0	9	1.5 -3	.05-.1	10-20	10-25	1.5-3	.05-.1	10-30	10-20

Figura 2 - Perfil de um horizonte laterítico.Adaptado de: Dalvi; Bacon; Osborne, 2004.

Os depósitos de níquel lateríticos usualmente são divididos em duas zonas (OLIVEIRA, 1990):

- zona limonítica ou oxidada: porção superior do perfil, é uma zona essencialmente rica em óxidos/hidróxidos de ferro, de onde o magnésio e a sílica foram lixiviados. Pode conter de 1 a 2% de níquel, incorporado

principalmente à goethita e à cromita. Caracteristicamente, esta zona apresenta coloração avermelhada, sendo constituída predominantemente por caulinita, goethita, hematita e gibbsita (óxidos e hidróxidos de ferro, óxidos de alumínio e aluminossilicatos).

- zona silicatada ou saprolítica: porção inferior do perfil, próxima à rocha considerada mais íntegra. Costuma conter de 1,5 a 2,5% de níquel. Consiste de uma zona essencialmente composta por silício e magnésio, onde o níquel está presente em minerais como serpentina, clorita e esmectitas (argilominerais).

Os depósitos lateríticos são valorizados por seu tamanho e proximidade da superfície.

No Brasil, as condições climáticas tropicais, oscilando a semiáridas (a partir do final do Cretáceo) e relativa estabilidade tectônica, conjugadas com a complexidade dos seus terrenos geológicos do Arqueano ao Mesozóico, resultaram na formação de diversos depósitos lateríticos, muitos dos quais ainda pouco estudados. Portanto o país se apresenta como importante fronteira para a descoberta de novos depósitos minerais em pleno início do século XXI, principalmente nas regiões nordeste, centro-oeste e amazônica (COSTA, 1991).

Depósitos lateríticos de níquel necessitam de clima, topografia e mineralogia apropriados para a sua formação (MELFI et al., 1988).

3.2 CLIMA E VEGETAÇÃO

Segundo Oliveira (1990), em geral, os depósitos lateríticos necessitam de clima tropical com estações bem definidas, favorável à formação de um perfil de alteração com um horizonte saprolítico silicatado e um horizonte de saprolito oxidado subordinado.

Na região central do país, predomina a vegetação de savana ou cerrado com algumas árvores (NASCIMENTO, 1992). O clima é tropical úmido, a temperatura média é de 22 a 25°C e há duas estações bem marcadas, uma seca que se estende de abril a setembro e outra chuvosa, de outubro a março, com precipitação entre 1.200 a 1.800 mm (TRESCASES; MELFI; OLIVEIRA, 1981), o que satisfaz as condições necessárias à formação de depósitos de níquel laterítico, como é o caso de Niquelândia.

Condições climáticas agressivas, como as observadas na região Amazônica, favorecem o desenvolvimento de grandes horizontes oxidados. Na Bacia Amazônica predomina o clima equatorial, quente e muito úmido, com temperatura média acima de 26°C e precipitações acima de 1.800-2.000 mm.

O nordeste e o sul do Brasil não apresentam condições climáticas favoráveis à formação de depósitos lateríticos. No nordeste o clima predominante é quente e semi-árido, a vegetação é seca, prevalecendo a caatinga. Segundo Trescases, Melfi e Oliveira (1981), nestas regiões prevalecem os processos mecânicos de erosão sobre o intemperismo químico, o que leva à formação de espessas camadas de silcrete em lugar dos horizontes oxidados e entre os argilominerais, predominam as esmectitas.

O sul do país apresenta um clima transicional a temperado. Trescases, Melfi e Oliveira (1981) relatam que o intemperismo recente não produziu perfis lateríticos nesta região do país, que provavelmente, também não apresentou eventos de laterização durante o Terciário.

Na costa Atlântica, o clima é tropical, quente e semi-úmido, com temperaturas médias de 20°C e precipitação de 1.500-1.900 mm. A vegetação é tropical. Nestas áreas, os perfis lateríticos não são totalmente desenvolvidos, pois não existe total lixiviação da sílica. O topo do perfil é representado por uma laterita vermelha pouco espessa, com alguns blocos de silcrete.

3.3 GEOMORFOLOGIA E GEOLOGIA DA REGIÃO

A formação de grandes depósitos de níquel laterítico também está relacionada à morfologia do relevo nos depósitos. Trescases, Melfi e Oliveira (1981) citam que os grandes depósitos se localizam em locais de colinas tabulares e montanhas, onde, frequentemente os topos de colinas e platôs são compostos por uma camada de silcrete que tende a resistir às ações intempéricas. A Figura 3 apresenta um esquema que mostra a relação do relevo com a formação e preservação dos depósitos de níquel laterítico de Niquelândia.

Estes perfis de relevo são característicos desses depósitos, com grandes montanhas, platôs e colinas, sustentados por rochas de dureza elevada (silcretes) que protegem os dunitos do intemperismo e planícies, vales ou encostas formadas por piroxenito. Nas planícies deposita-se material detrítico ferruginoso.

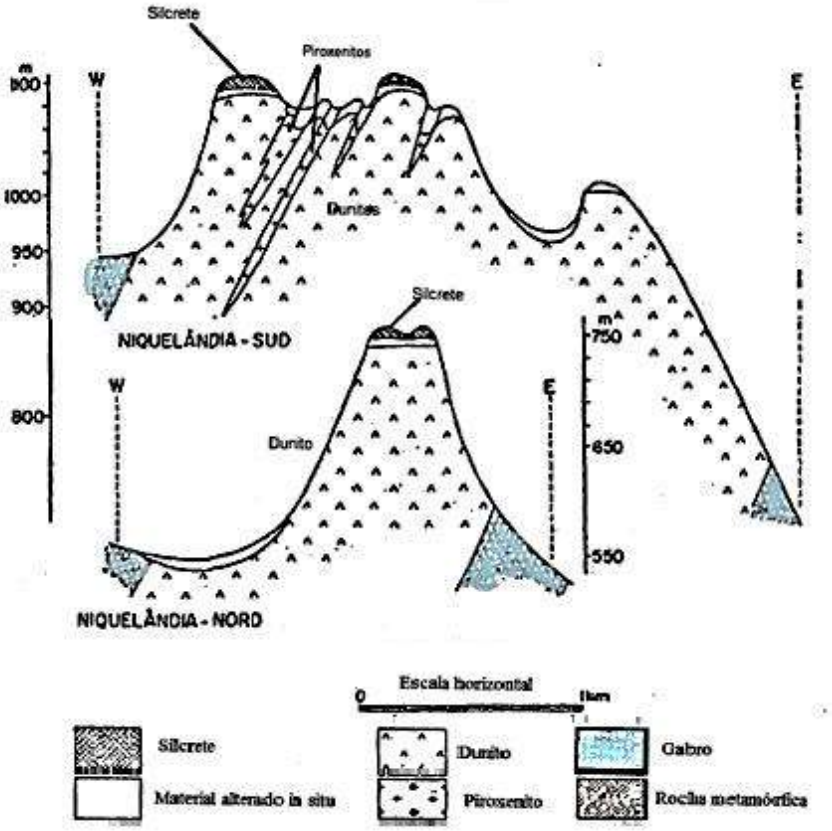


Figura 3 - Relevo característico dos maciços ultramáficos. Modificado de Trescases, Melfi e Oliveira (1981).

Este padrão topográfico resultou de uma evolução que se iniciou durante o período Cretáceo Superior com o soerguimento do Continente Sul-Americano, seguido por um período de erosão (BRAUN, 1971, *apud* MELFI et al., 1988). Durante o Terciário Inferior, houve uma fase de nivelamento da superfície sul-americana, onde processos intempéricos originaram a formação de importantes coberturas de alteração. Durante o Terciário Superior, um novo episódio de soerguimento do continente ocorreu, desenvolvendo um novo ciclo erosional, conhecido como “Ciclo Velhas”. A superfície sul-americana foi aos poucos desmantelada, no entanto, algumas áreas no interior do continente permaneceram preservadas, devido à presença de rochas que resistiram ao intemperismo, como o silcrete em Niquelândia, formando o platô central-brasiliano, com altitudes ao redor de 1.000 m. Restos desta superfície também são encontrados no nordeste e na região amazônica.

O que restou da superfície sul-americana juntamente com a superfície Velhas foi submetido a uma nova atividade intempérica que originou uma cobertura

laterítica. A cobertura referente à superfície sul-americana é extensa e rica em óxido de ferro e alumínio, localizando-se no interior do Brasil.

Niquelândia está inserida na Província Tocantins ou Planalto Central Goiano, com relevo acentuado. As cotas variam de 900 a 1.100 m, que contrasta com uma topografia mais arrasada de até 600 m, representando as rochas do Complexo Basal e do Grupo Araxá (PEDROSO; SCHMALTZ, 1986).

As intrusões máficas/ultramáficas encontram-se alojadas nas rochas do Grupo Araxá, em contato, a oeste com rochas do embasamento pré-cambriano (Complexo Basal ou Goiano) e a leste com o Grupo Bambuí e o Cráton do São Francisco.

Segundo Nascimento (1992), o Planalto Central Goiano associa-se às áreas de dobramento e rejuvenescimento Brasiliano. É caracterizado por relevo variado, com uma grande diversidade de rochas metamorfizadas e estrutura de falhamentos e intrusões. Nesta unidade se reconhece uma importante falha de empurrão que acavala o Grupo Araxá sobre o Grupo Bambuí.

Os complexos máficas/ultramáficas apresentam-se alinhados aproximadamente de SSO para NNE, desde o centro do planalto até a Depressão do Tocantins, onde a Serra Cana Brava se comporta como um relevo residual.

3.3.1 A geologia de Niquelândia

Pedroso e Schmaltz (1986) relatam que o DNPM e a CPRM, entre os anos de 1968 a 1973, durante o Projeto Niquelândia, fizeram um estudo detalhado da estratigrafia e reconheceram o complexo máfico/ultramáfico de Niquelândia como sendo composto por três principais unidades:

- O complexo basal, conhecido como Complexo Goiano, segundo Santos e Casseti (1984), são as rochas mais antigas da região, datando do pré-cambriano. É dividido em rochas do conjunto cataclástico, sequência granulítica e conjunto anfibolito gnáissico. O conjunto cataclástico aparece nas bordas sul e leste do complexo, já em contato com os grupos Bambuí e Araxá. É composto por gnaisses com feições de intensa pressão e deformação. O conjunto anfibolito gnáissico está presente na borda oeste do complexo e é formado por rochas gnáissicas intercaladas com anfibolitos. A sequência granulítica aparece em lascas dentro do complexo e é composta por piroxênio e hornblenda-granulitos, essencialmente.

- Grupo Araxá: compreende rochas sedimentares marinhas metamorfizadas, sendo predominantes mica-xistos, quartzitos, calco-xistos e calcários a oeste e norte do Complexo Tocantins. Constitui-se nas rochas encaixantes dos complexos máficos/ultramáficos.
- Complexo Tocantins ou complexo estratiforme máfico-ultramáfico: Barbosa et al. (1969) apud Pedroso e Schmaltz (1986) descrevem o complexo, como de forma oval, com a parte de maior largura voltada para sul. Os contatos do maciço com as litologias encaixantes são por falhamentos em toda a sua extensão.

As principais feições geológicas podem ser visualizadas no mapa geológico da região, apresentado na Figura 4.

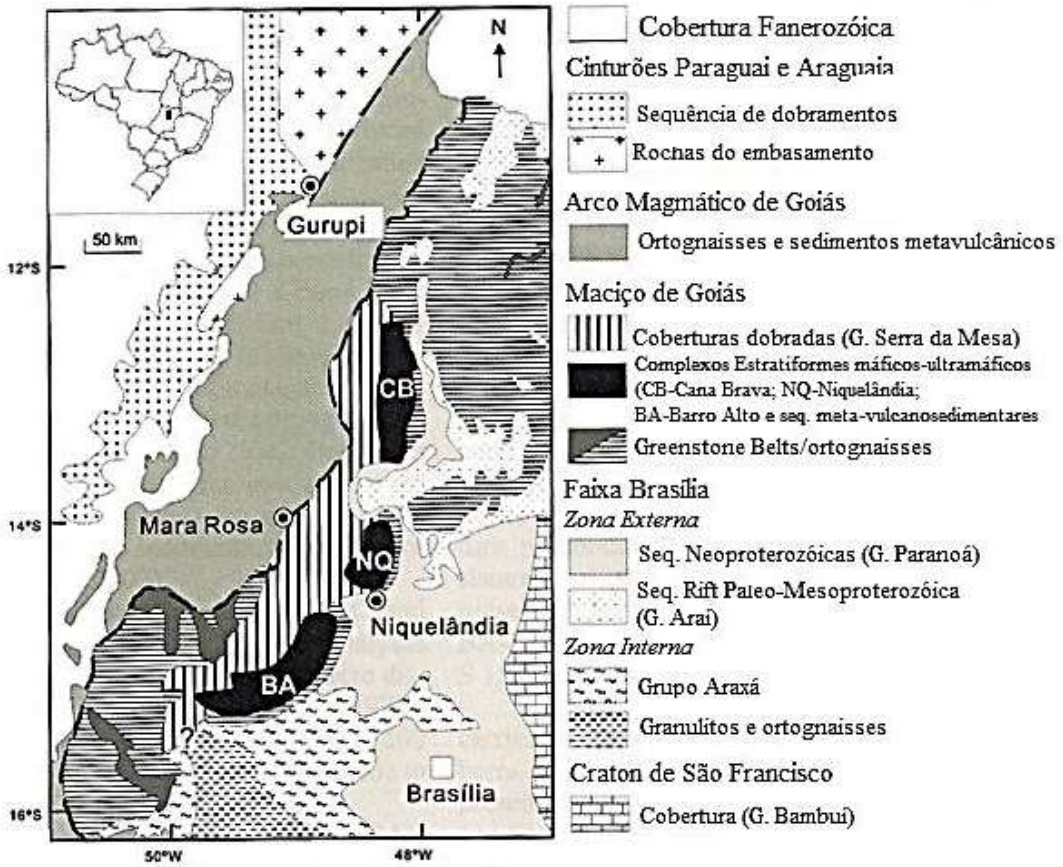


Figura 4 - Geologia regional da área de estudo. Adaptado de Correia et al. (2007).

Alguns autores como Motta et al. (1972) apud Pedroso e Schmaltz (1986) e Lima (1997) dividem o Complexo Tocantins em uma Zona Gabróica de Leste, Zona Ultramáfica, Zona Gabróica Central e Zona Gabro-anortosítica. Danni e Leonardos (1978, 1982) apud Lima (1997) dividem o complexo como um corpo basal máfico-ultramáfico granulitizado e um corpo de natureza gabro-anortosítica de idade mais jovem, metamorfizado no fácies anfibolito, que juntamente com a Seqüência

Vulcano-Sedimentar de Indaianópolis (Coitezeiro) representariam uma secção ofiolítica.

Trabalhos mais atuais como os de Girardi, Rivalenti e Sinigoi (1986), Correia et al. (2007) e Pimentel, Ferreira Filho e Armstrong (2004), dividem o complexo em duas sequências, a primeira a leste - Sequência Inferior e outra a oeste - Sequência Superior (Figura 5), esta divisão é a mais aceita atualmente.

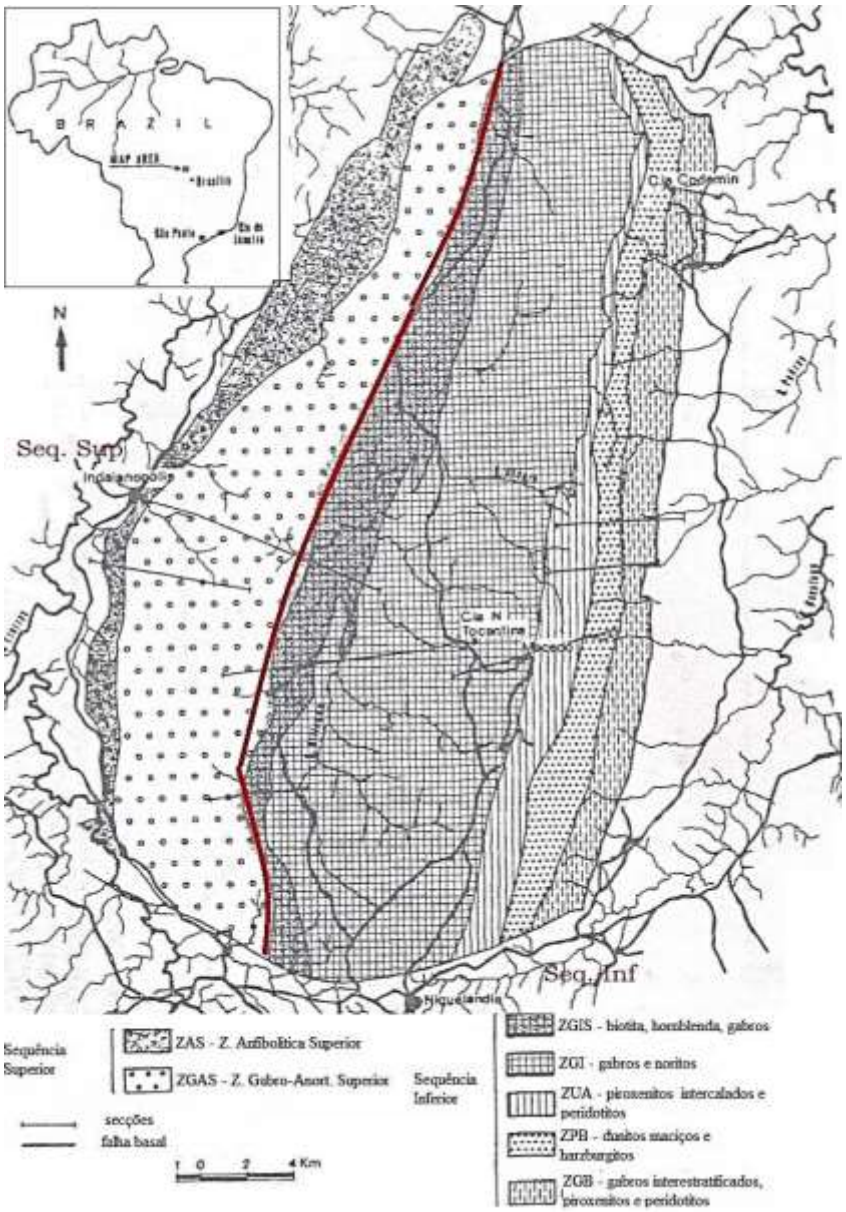


Figura 5 - Complexo máfico/ultramáfico de Niquelândia. Adaptado de Girardi, Rivalenti e Sinigoi. (1986).

A sequência inferior, a leste, consiste de uma zona basal de gabro (ZGB), composta por gabros/piroxenitos e peridotitos intercalados; também existe uma zona basal peridotítica (ZBP) e uma zona ultramáfica acamadada (ZUA), formada por

piroxenitos, com menor proporção de gabro e peridotito interestratificado; por fim, existe a zona de gabro intercalado (ZGI), de gabros leucocráticos a melanocráticos (CORREIA et al., 2007). Dois horizontes cromitíticos estão presentes na ZUA. Texturas de cumulatus ígneos são localmente preservados. Texturas miloníticas são comuns, associadas a zonas de cisalhamento, que correspondentem às zonas: basal, ultrabásica e central de Motta et al. (1972) apud Pedroso e Schmaltz (1986).

A sequência superior ou zona gabro-anortosítica é localizada a oeste. Girardi, Rivalenti e Sinigoi (1986) dividem-na em duas zonas: a zona gabróide superior (ZGAS) é formada por gabros, anortositos e alguns clinopiroxenitos, texturas cumuláticas e ofíticas são comuns; e a zona anfibolítica superior (ZAS), formada por anfibolitos (hornblenda, plagioclásio, clinopiroxênio, minerais opacos e granadas), alguns anortositos aparecem em sua base. Esta zona está em contato com a sequência metavulcano-sedimentar mesoproterozóica Indaianópolis, enquanto que a sequência inferior apresenta contato tectônico com os granitos-gnaisses paleoproterozóicos.

Tanto os peridotitos quanto os dunitos, apresentam coloração que varia de verde-escura a negra, quando frescos, e amarelada, quando alterados. A granulação dos peridotitos varia de média a fina, já os piroxenitos variam de média a grossa (PEDROSO; SCHMALTZ, 1986).

A evolução geológica dos terrenos que fazem parte os depósitos máficos/ultramáficos de Niquelândia, Barro Alto e Cana Brava é motivo de controvérsia.

A fim de melhor entender a evolução geológica da região, optou-se primeiramente por discutir a evolução regional e posteriormente as teorias para a formação dos complexos.

Marini et al. (1984), afirmam que os Crátons do São Francisco e o Amazônico, durante o Ciclo Brasiliano (900-550 Ma), tiveram suas bordas afetadas por dobramentos. Esses dobramentos, que caracterizam as Faixas Brasília e Paraguai-Araguaia, são separados pelo Maciço Mediano de Goiás. Os grandes complexos básicos-ultrabásicos são considerados pré-uruaçuanos e o Maciço Central de Goiás, composto pelo Complexo Basal Goiano, é considerado como parte do embasamento durante o Ciclo Uruaçuano, transformando-se em zona axial das polaridades divergentes dos Cinturões Paraguai-Araguaia e Brasília. Pena (1974) apud Marini et al. (1984) explica que os geossiclíneos formados por choques de placas, originariam

as faixas de dobramentos, no entanto, Pena sugere que as linhas de sutura seriam antigas zonas de fossas tectônicas pelas quais, poderia ter ascendido material da astenosfera, responsável pelos corpos de serpentinitos talcificados de 900 Ma.

Marini et al., (1984) sugerem abandonar o termo Complexo Basal Goiano, substituindo-o por sua compartimentação tectônica e estratigráfica: terrenos graníticos-gnáisses; faixas vulcano-sedimentares tipo *greenstone belt* e o cinturão móvel granulítico.

Danni e Leonardos (1981), Danni et al. (1982) e Marini et al. (1984) apud Lima (1997) descrevem a Província Tocantins ou Complexo Tocantins como sendo composta por três unidades representadas pelo Maciço Mediano de Goiás, que corresponderia a um alto do embasamento arqueano; uma faixa de dobramentos mesoproterozóica (Faixa Uruaçu) e faixas de dobramentos neoproterozóicas (Faixa Brasília e Faixa Paraguai-Araguaia). A Faixa Uruaçu seria representada pelos grupos Araxá, Serra da Mesa, Araí, Natividade e Formação Canastra, enquanto que a Faixa Brasília seria composta pelos grupos Paranoá e Bambuí.

A origem dos complexos máficos/ultramáficos de Niquelândia, Barro Alto e Cana Brava tem suscitado uma série de discussões e teorias. O que parece ser incontestável é que estes complexos um dia, já formaram uma única faixa, que, submetida a processos tectônicos, provavelmente um rifteamento, durante o Proterozóico Médio (MARINI et al., 1984), originou três corpos máficos/ultramáficos. Esta teoria é suportada pela presença das mesmas associações minerais nos três corpos, além de dados geocronológicos e a existência de texturas ígneas reliquiares similares nos complexos.

Segundo Marini et al. (1984), os complexos maciços máficos/ultramáficos de Cana Brava, Niquelândia e Barro Alto seriam de idade anterior aos geossinclinais laterais e representariam uma zona de fossa tectônica, por onde teria havido obdução de fragmentos do piso oceânico. Esta teoria é corroborada por dados geocronológicos Rb/Sr, que sugerem que os complexos máficos e ultramáficos além dos granulitos onde estão inseridos, são de idade arqueana.

Trabalhos mais recentes que se utilizam de técnicas de datações geocronológicas como Rb-Sr (PIMENTEL; FUCK, 1994), *SHRIMP* (Espectrômetro de Massa por Ionização Secundária) U-Pb (CORREIA et al., 2007; PIMENTEL; FERREIRA FILHO; ARMSTRONG, 2004) tentam determinar com maior exatidão a idade e o contexto de formação dos complexos. No entanto, os poucos dados

levantados até aqui, mostram idades variando de 1.250 a 700 Ma, o que nos leva a crer na heterogeneidade das rochas que formam esses complexos e contaminações crustais que podem ter ocorridos durante os eventos de colisões e rifteamentos durante o Uruaçuano e Brasiliano.

Existem pelo menos três teorias que sugerem a formação dos complexos (WINGE; DANNI, 1994). A primeira, adotada por Girardi, Rivalenti e Sinigoi (1986), sugere uma origem a partir de uma câmara magmática basáltica, situada em ambiente cratônico. A segunda hipótese fala em modelo ofiolítico em que todas as rochas plutogênicas integrariam um sistema de câmara-manto sob crosta oceânica obductada durante a orogênese Uruaçuana. Finalmente, a terceira e última teoria descreve um modelo policíclico com dois estágios, formação de complexo acamadado infracrustal submetido a evento metamórfico granulítico e geração de rifts com formação de crosta oceânica. Esta última teoria ainda fala em uma divisão interna de duas suítes de rochas plutogênicas, geneticamente independentes e dois eventos metamórficos distintos (granulito e anfibolito).

Com base na terceira teoria, Pimentel, Ferreira Filho e Armstrong (2004) sugerem que os complexos sejam formados por dois eventos distintos, onde a sequência inferior é considerada mais antiga (Arqueano, talvez) que a sequência superior (Proterozóico). Esta hipótese é suportada por dados geocronológicos que apresentam pelo menos duas idades para a formação dos complexos (1,9 Ga e 1,3 Ga), além disso, a petrografia distinta das duas sequências é citada como tendo sido formadas por pelo menos dois tipos diferentes de magmas.

Girardi, Rivalenti e Sinigoi (1986), no entanto, consideram o complexo como uma única intrusão estratiforme sem deformação e metamorfismo, alojada em uma área cratogênica. Em seu estudo de 1986, eles analisaram cerca de 100 amostras coletadas em todo o complexo, nas duas sequências. Como conclusão, eles relatam que o magma primordial poderia ter originado as rochas de ambas as sequências, apresentando apenas diferenças na cristalização fracionada das rochas, sendo que na sequência superior, a adição de água ao sistema e diferenças de pressão e temperatura seriam responsáveis pela formação de um gabro de composição mais anortosítica. Eles ainda acreditam que a transição de uma sequência à outra é gradual e não abrupta como sugerem Pimentel, Ferreira Filho e Armstrong (2004). Girardi, Rivalenti e Sinigoi (1986) ainda definem que o magma que originou o complexo de Niquelândia apresenta a composição de um magma basáltico, rico em

magnésio, moderadamente aluminoso, pobre em elementos incompatíveis e também rico em Cr e Ni, com uma composição semelhante à um picrito de baixo Ti. Com base na composição do magma e na presença de xenólitos metamórficos da rocha hospedeira na porção superior dos gabros, Girardi, Rivalenti e Sinigoi (1986) sugerem que a intrusão ocorreu na crosta continental durante um episódio de rifteamento e aponta o período Proterozóico como o mais propício para ter ocorrido esse evento.

3.3.2 Mineralogia e geoquímica do depósito

Estudos mineralógicos realizados por Souza, Santos e Santos (1978), Colin et al. (1985, 1990), Oliveira (1990), e Coelho, Poncelet e Ladrière (2000) nos depósitos de Niquelândia (GO) não encontraram a presença de nenhum mineral de níquel. Verificou-se apenas que este elemento está associado aos argilominerais e óxidos/hidróxidos.

Relevo e clima, como descritos anteriormente, são condições necessárias para a formação das lateritas, pois atuam diretamente na:

- silicificação intensa na base dos perfis de alteração sobre dunitos, durante episódios de clima mais árido;
- laterização dos perfis, com concentração de níquel, sob condições mais úmidas, semelhantes às atuais.

No entanto, somados a estes dois fatores, a mineralogia atua como condição essencial para a formação dos depósitos, pois é ela que acrescenta os elementos químicos necessários à geoquímica dos processos.

A silicificação da base dos perfis sobre dunitos inicia-se ao longo de descontinuidades da rocha, sua textura original é pseudomorfisada por boxworks de sílica. Fragmentos rochosos menos silicificados ocupam os núcleos desse reticulado silicoso. Com a laterização, os núcleos não resistem, transformando-se em saprolito.

No caso da alteração dos piroxenitos, não existe concentração de sílica na base do perfil, pois na presença de alumínio a sílica tende a formar caulinita.

Segundo Oliveira (1990), com o levantamento generalizado do continente Sul-americano, no Terciário Superior, houve a retomada da erosão (ciclo Velhas). Os perfis relacionados à Superfície Sul-americana foram sendo erodidos até as zonas silicificadas dos maciços ultramáficos. Assim, esses maciços foram protegidos do

nivelamento geral de modo que atualmente os relevos duníticos ainda são sustentados por silcrete. Parte desses antigos perfis foi erodida e transferida para níveis topográficos inferiores sendo encontrada juntamente com laterita vermelha que cobre os perfis das baixadas. Isso explicaria o maior conteúdo de níquel que a laterita brasileira apresenta (em torno de 1%), em comparação com materiais semelhantes de outros depósitos no mundo, onde esse teor fica abaixo de 1%. Esse material, derivado parcialmente de um ciclo prévio, foi também fonte para as acumulações absolutas de níquel encontradas nos níveis de saprolito silicatado.

A laterização ocorre juntamente com o aporte lateral do níquel, das zonas altas para as baixas. Essa migração é mais eficiente onde a Superfície Sul-americana está mais erodida, como acontece em Santa Fé (Goiás), sendo praticamente ausente onde a Superfície Sul-americana é mais preservada (Morro do Níquel). O níquel é redistribuído pelos perfis mais jovens, tanto por migração vertical através do silcrete, quanto por migração lateral em direção aos sopés e às baixadas. Se não fosse essa concentração prévia do Terciário Inferior, a evolução atual, sob clima semi-árido não teria formado um depósito de níquel, pois a conservação da sílica que se observa hoje teria impedido que a concentração relativa do níquel atingisse níveis mais elevados.

Em Niquelândia, dunitos e peridotitos serpentinizados, intercalados com piroxenitos predominam na porção central e sul da faixa ultramáfica. As regiões duníticas, capeadas por silcrete, correspondem aos topos e as intercalações piroxeníticas referem-se aos vales (COLIN et al., 1990). Na porção norte da faixa ultramáfica predominam dunitos serpentinizados, onde ocorrem morrotes alinhados segundo N-S (restos da Superfície Sul-americana).

Os depósitos de níquel relacionados aos dunitos e peridotitos apresentam um perfil de alteração pouco espesso e o minério oxidado (contendo goethita) se assenta diretamente sobre a rocha pouco alterada. A exceção é o depósito de Angiquinho, onde predomina o minério tipo silicatado (esmectita) sobre rochas duníticas, intercalados por veios de piroxenitos. Esse depósito é recoberto por uma crosta ferruginosa de aproximadamente 12 m de espessura. Neste caso, o minério silicatado ocorre em bolsões envolvidos por material ferruginoso e é composto principalmente por garnierita (serpentina com até 14,2% NiO e pimelita com até 17,2% de NiO) e por esmectita (saponita), com até 12,1% NiO, derivada da alteração dos piroxênios (COLIN et al., 1985).

O níquel presente na esmectita originada da alteração de piroxenito é proveniente de dunitos que estão em posição topográfica mais alta. O horizonte esmectítico desenvolvido sobre piroxenito apresenta altos teores em níquel, até 3% ou mais de Ni, segundo Pedroso e Schmaltz (1986) em razão justamente da presença desses argilominerais que atuam como uma armadilha para o níquel que provém por migração lateral dos dunitos a montante. Isto é comprovado pela presença de camadas espessas de piroxenito com mineralizações ao longo do contato peridotito-dunito vizinho. Estas coexistem a poucos metros, com outras camadas de piroxenito de baixo teor de níquel, que, no entanto, não apresentam contato com peridotitos-dunitos.

Uma parte do minério de Niquelândia é do tipo oxidado, relacionado aos níveis ferruginosos. O minério oxidado resulta da alteração de peridotitos-dunitos, com teor original de até 0,3% de Ni.

Entretando, em Niquelândia, o minério silicatado é o principal portador de níquel. Ele está associado aos níveis de saprolito grosseiro e argiloso.

Segundo Oliveira (1990) e Trescases, Melfi e Oliveira (1981), o perfil de alteração observado em Niquelândia (Figura 6) é composto por:

- base composta por rocha ultramáfica alterada que conserva sua estrutura original (saprolito), é subdividida em:
  - ✓ rocha semi-alterada ainda coesa;
  - ✓ material friável, com fragmentos de rocha alterada em matriz argilosa (saprolito grosso). Material de menor densidade, comparado ao da camada anterior, sua espessura varia de 2 a 4 m;
  - ✓ material argiloso, com alguns fragmentos de rocha alterada (saprolito argiloso). A espessura da camada varia de 2 a 6 m. A densidade deste material é inferior ao da camada anterior;
- topo, constituído por material ferruginoso (laterita). A base desta camada é amarelada com vestígio da estrutura original da rocha. Em direção ao topo do perfil, a coloração torna-se avermelhada e as partículas que inicialmente apresentavam granulometria de 1 µm, formam concreções pisolíticas milimétricas. Goethita predomina nestas camadas, acompanhada da hematita, o teor médio de níquel na camada é baixo, em torno de 1% de NiO.

Os perfis desenvolvidos sobre piroxenitos apresentam espessuras de até 50 m. A camada da base é composta de saprolito grosso, com piroxênio e esmectita,

cortado por veios de garnierita. Com a substituição do piroxênio pela esmectita, o saprolito grosso dá lugar ao saprolito argiloso, que é considerado o principal horizonte mineralizado, com teores de até 5% de NiO. Fraturas preenchidas por asbolana estão presentes nos horizontes saprolíticos. Sobre o saprolito argiloso está assentado um horizonte laterítico composto por goethita e caulinita, com até 1,5% de NiO. Sobre essa camada, tem-se uma laterita vermelha que pode conter concreções soltas de asbolana.

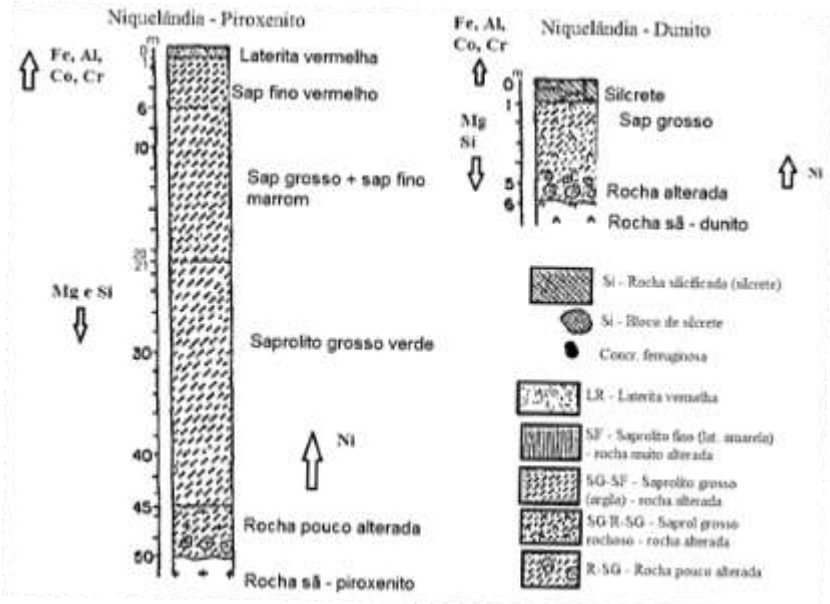


Figura 6 - Perfis de alteração de Niquelândia, tanto para alteração a partir de dunitos quanto para piroxenitos, também está esquematizada a remobilização dos elementos. Adaptado de Trescases, Melfi e Oliveira (1981).

A mineralogia da rocha mãe é considerada essencial para a formação dos depósitos lateríticos. As rochas ultramáficas são formadas principalmente por olivinas, serpentinas, orto e clinopiroxênios.

De acordo com Oliveira (1990), o conteúdo em níquel varia de 3.000-4.000 ppm para olivinas, 500-1.000 ppm para ortopiroxênios, 150-600 ppm para clinopiroxênios e 2.500-3.500 ppm para serpentinas.

Deste modo, dunitos e peridotitos, serpentinizados ou não, são as rochas mais favoráveis à geração de depósitos de níquel, ao contrário dos piroxenitos que apresentam menor teor de níquel. Contudo, em Niquelândia, os argilominerais formados da alteração dos piroxenitos apresentam altos teores em níquel, decorrente de aporte lateral de Ni dos dunitos localizados a montante.

A olivina, mais instável, é segundo Golightly (1979) e Oliveira (1990), gradualmente hidrolisada, tendo o magnésio quase que totalmente lixiviado, juntamente com parte da sílica. O Fe e o Ni precipitam juntamente com a sílica, em cavidades de dissolução na própria olivina ou nas descontinuidades existentes entre as fibras da serpentina, conferindo a esta alto teor em Ni. A olivina também pode se alterar de forma incongruente, originando esmectitas trioctaédricas de composições magnesianas e niquelíferas (saponita). Esmectitas magnesianas também são originadas da alteração de piroxênios. Golightly (1979) usa as seguintes equações para demonstrar as substituições minerais:

$$4Mg_2SiO_4\,(\text{forsterita})+10H^+ \rightarrow Mg_3Si_4O_{10}\,(OH)_2\,(\text{saponita})+5Mg^{2+}+4H_2O$$
$$4O_2+4Fe_2SiO_4(\text{fayalita})+8H^+ \rightarrow Fe_2\,Si_4O_{10}(OH)_2(\text{nontronita})+6FeO(OH)\,(\text{goethita})$$
$$4Ni_2SiO_4(\text{Ni olivina})+10H^+ \rightarrow Ni_3Si_4O_{10}(OH)_2(\text{pimelita})+5Ni^{2+}+4H_2O$$

ou

$$Mg_2SiO_4\,(\text{forsterita})+2H^+ \rightarrow SiO_2\,(\text{qtz})+2Mg^{2+}+H_2O$$
$$O_2+Fe_2SiO_4(\text{fayalita})+2H^+ \rightarrow SiO_2\,(\text{qtz})+2FeO(OH)\,(\text{goethita})$$
$$Ni_2SiO_4(\text{Ni olivina})+2H^+ \rightarrow SiO_2\,(\text{qtz})+2Ni^{2+}+H_2O$$

Decarreau et al. (1987) constataram em Niquelândia a presença de esmectitas interestratificadas, compostas por camadas trioctaédricas com magnésio, intercaladas com camadas dioctaédricas com ferro e alumínio. Durante o processo, a serpentina segue estável, podendo ter apenas parte de seu conteúdo em magnésio (dos sítios octaédricos) substituído por níquel, o que provocaria um desarranjo em sua estrutura.

Colin et al. (1985) em seu estudo dedicado à alteração de piroxenitos de Jacuba, verificaram a existência de dois tipos de piroxênios (orto e clinopiroxênio), enstatita e diopsídio, como sendo os minerais que originariam os argilominerais deste depósito. Eles observaram, a partir de microanálises em enstatita, que os teores de silício e alumínio não se alteram, no entanto, existe uma perda de magnésio, compensada por um enriquecimento em Fe_2O_3 e NiO. Com relação ao diopsídio, os teores de SiO_2, MgO e CaO apresentam uma diminuição, ao passo que existe um enriquecimento em Fe_2O_3, Al_2O_3 e NiO. Segundo Colin et al. (1985), a formação dos argilominerais pode ocorrer a partir das seguintes reações:

enstatita + diopsídio → talco niquelífero + saponita Ni → saponita Fe-Ni

ou

enstatita + diopsídio → pimelita + saponita Ni + quartzo

Soluções ricas em Si, Mg e Ni, oriundas da alteração de olivinas e piroxênios precipitam e formam garnieritas, além de quartzo e calcedônia. Estas garnieritas são instáveis e se alteram para óxidos e hidróxidos de manganês, níquel, cobalto e ferro (litioforita, criptomelano e todorokita).

Nos níveis superiores do perfil, sobre os dunitos, as esmectitas e serpentinas se alteram para hidróxidos de ferro amorfo e goethita, além de caulinita. A alteração de piroxenitos forma um horizonte composto por goethita e caulinita. O níquel presente neste horizonte é mais solúvel, o que acarreta a migração de parte deste elemento para os horizontes inferiores. O restante do níquel que permanece, normalmente se associa à goethita.

Os perfis de alteração dos depósitos de níquel lateríticos brasileiros são similares aos descritos em outras partes do mundo, no que diz respeito à sucessão dos horizontes. Entretanto, nos depósitos brasileiros, a lixiviação do silício é continua, devido à existência da camada de silcrete no topo do perfil, que funciona como uma fonte contínua de sílica para os níveis inferiores do perfil, além disso, os horizontes silicatados brasileiros são sempre mais espessos que os horizontes oxidados, como consequência de um grau de laterização menos intenso.

3.4 ROTA DE PROCESSAMENTO MINERAL DOS MINÉRIOS DE NÍQUEL

O níquel usualmente é processado via rotas pirometalúrgicas ou hidrometalúrgicas, a depender do tipo de minério. Rotas hidrometalúrgicas como o processo Caron ou as lixiviações ácidas (em pilha, sob pressão, etc) são empregadas no aproveitamento de minérios lateríticos e têm como produto o níquel metálico. Os minérios sulfetados são destinados aos processos pirometalúrgicos e produzem o matte ou o ferroníquel (RICHTER, 2009).

A escolha sobre qual a rota metalúrgica mais apropriada irá depender da relação SiO_2/MgO do minério (LANGER, 1979). Para minérios com baixos conteúdos em sílica e magnésio, preferencialmente, utilizam-se rotas hidrometalúrgicas, enquanto que se os teores de sílica e magnésio forem altos (acima de 12% de Mg),

a rota mais apropriada é a pirometalúrgica. Richter (2009) explica que minérios com grande conteúdo em sílica (piroxênios, cristobalita e tridimita) necessitam de grandes quantidades de cal e dolomita para escorificá-lo, resultando em grandes quantidades de escória e consumo de energia. Esta, ao invés de ser usada na redução e fusão do ferroliga é consumida na fusão da escória. Este tipo de minério também não é apropriado ao processo Caron, em razão do seu carácter ácido, que consome muita amônia, deste modo, a lixiviação ácida seria a mais indicada (RICHTER, 2009). Minérios com altos teores de magnésio (magnesiowustita - óxido de ferro e magnésio) exigem adição de sílica para serem escorificados, necessitando também de grande consumo energético para a fusão. Este tipo de minério, devido à ganga alcalina, não é indicado para os processos de lixiviação ácida, sendo mais apropriado o uso do processo Caron. Finalmente, os minérios de composição intermediária apresentam conteúdos significativos de ambos os minerais nocivos tanto para o processo Caron quanto para a lixiviação ácida. Richter (2009) comenta que as gangas ácidas e alcalinas se equilibram, tornando este minério apropriado para o processo de redução.

O processo pirometalúrgico RKEF (Rotary Kiln + Electric Furnace = calcinador rotativo+forno elétrico), também conhecido como “smelting”, destina-se à produção de ferro-níquel e envolve, segundo Dalvi, Bacon e Osborne (2004) e Francisco, Lemos e Masson (2006) uma etapa inicial onde o minério é seco, em seguida, calcinado em um forno rotatório e finalmente, reduzido em um forno elétrico a cerca de 1.600°C por material carbonoso adicionado ao leito de fusão.

Usualmente, as rotas hidrometalúrgicas ácidas, extraem o níquel do minério laterítico através de lixiviação ácida sob pressão e alta pressão (PAL e HPAL do inglês, *pressure acid leaching e high-pressure acid leaching,* respectivamente).

Segundo Dalvi, Bacon e Osborne (2004), a rota de lixiviação ácida sob alta pressão (HPAL) pode ser empregada em dois tipos padrão de depósitos:

- essencialmente limoníticos, onde o Ni está associado à goethita e à asbolana, como os depósitos de Moa Bay e do sudoeste de Nova Caledônia;
- essencialmente silicatados, onde o níquel e o cobalto (quando presente) estão associados aos argilominerais, sendo processados em pHs baixos e temperaturas relativamente elevadas, geralmente acima de 250 °C. Um exemplo são os depósitos australianos.

Inicialmente, o minério é colocado em tanques pressurizados e aquecidos (autoclaves) revestidas com titânio. A lixiviação é conduzida a temperaturas entre 245°C e 270°C. A separação sólido-líquido é realizada em circuito de decantação em contracorrente (GOMES, 2010).

O HPAL tem como principal vantagem ser um processo que funciona bem independentemente do tipo de depósito e natureza da mineralização. Suas principais desvantagens são o custo de capital (a autoclave é construída em titânio), de operação (altas temperatura e pressão), de manutenção (corrosão dos equipamentos que ficam em contato com o ácido) e insumos (custo e consumo de ácido). Altos teores de magnésio presentes nos minérios são um fator limitante para esta rota, pois elevam o consumo de ácido (RODRIGUES; SILVA, 2008; GOMES, 2010; DALVI; BACON; OSBORNE, 2004).

A rota *heap leaching* é aplicável em depósitos essencialmente oxidados, com baixo teor de silicatos, principalmente os argilominerais. Usualmente, o minério é moído grosso e homogeneizado, devendo apresentar baixo teor em finos, a fim de permitir a permeabilidade do ácido no material (STEEMSON; SMITH, 2009). O ácido irá percolar a pilha durante 3 a 4 meses, quando cerca de 60% a 70% do Ni e do Co serão solubilizados. É uma rota onde o volume de rejeito gerado é relativamente grande, somente de 20 a 30% do minério é dissolvido (STEEMSON; SMITH, 2009), além disto, o consumo de ácido é considerável, cerca de 500 kg/t de ácido para 65% de recuperação e teor de 1,3% de Ni. Outro grande passivo desta rota é com relação ao meio ambiente, deve-se atentar à disposição do rejeito em bacias hidrográficas e à contaminação do lençol freático e dos solos pelo ácido.

A principal vantagem do *heap leaching* é o custo, cerca de 25% menor que o custo de uma planta HPAL, no entanto, sua utilização é limitada pelo tipo de minério beneficiado.

O processo Caron (utilizado pela Votorantim Metais Níquel em Niquelândia), compreende a calcinação e a redução do minério seco e moído em fornos de patamares do tipo Nichols Herreshoff (multi-patamares), com uso de monóxido de carbono e hidrogênio como gases redutores. O forno é operado de modo a reduzir seletivamente o níquel e o cobalto para o estado metálico e minimizar a redução do ferro (GOMES; CIMINELLI, 2010). Em seguida, o metal reduzido é lixiviado em tanques com solução de carbonato de amônio amoniacal, a fim de solubilizar Ni, Co e Cu metálicos (DALVI; BACON; OSBORNE, 2004). Por fim, a solução é purificada,

extraindo-se o Cu, o Mn e o Mg e finalmente o Ni é precipitado na forma de CBNi (carbonato básico de níquel) e a amônia é reciclada. No entanto, sabe-se que este processo não é o mais eficiente para minérios lateríticos silicatados, apresentando uma perda significativa de Ni associado a este tipo de minério.

3.4.1 Processamento mineral em Niquelândia

Segundo Gomes (2010), visitas à área e relatórios internos da Votorantin Metais Níquel, a rota de processamento mineral aplicado em Niquelândia (Figura 7) inicia-se com um conjunto de operações unitárias que visam à diminuição da granulometria do minério. No britador primário o material retido em malha 200 mm x 300 mm de abertura é descartado como rejeito, pois tem elevado teor de sílica e baixo de níquel. O material passante segue para outros dois britadores primários de rolos dentados (“sizers”). Na entrada da cominuição secundária, o minério com em torno de 31% de umidade, é seco por uma corrente de ar quente (aproximadamente 700^0C) proveniente dos geradores de calor, este ar é responsável pelas primeiras mudanças estruturais dos minerais. O produto da britagem secundária alimenta os ciclones pneumáticos. Nesta etapa, existe um peneiramento a ¼” (6.350 µm) para a eliminação da sílica grossa (rejeito). O *underflow* do ciclone (fração grossa) alimenta o moinho de bolas, enquanto que o *overflow* (passante em 38 µm) passa pelo filtro eletrostático. O produto da moagem retorna para o ciclone, fechando o circuito. O produto final da moagem, com umidade inferior a 4% e granulometria 95% passante em 150 µm é transportado até os silos de estocagem.

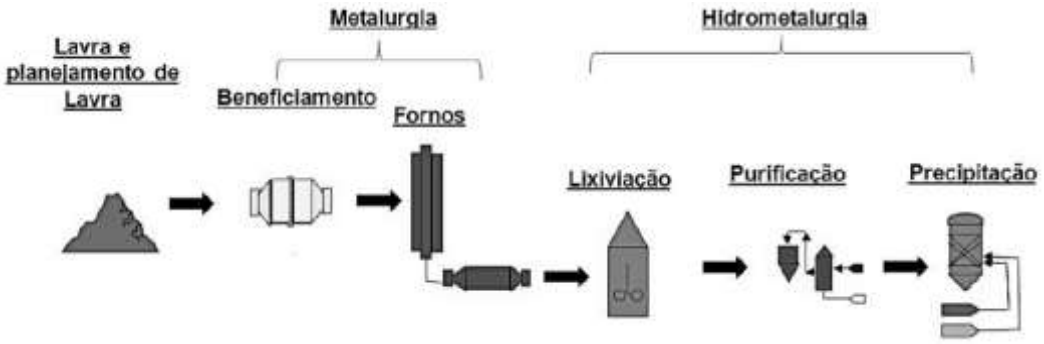


Figura 7 - Fluxograma simplificado do processo adotado em Niquelândia. Fonte: relatório interno da Votorantin, 2011[3].

[3] Relatório interno de procedimento Votorantim Metais Níquel – acesso restrito.

A etapa de redução, segundo Gomes (2010); Gomes e Ciminelli (2010); De Moraes e Radino (1971) e Rhamdhani et al. (2009), é considerada a mais complexa dentro do Processo Caron. O objetivo desta etapa é reduzir o níquel e o cobalto, associados aos minerais, ao estado metálico, evitando em contrapartida, a redução do ferro, que deve ser transformado em magnetita. No entanto, segundo Weir e Sefton (1979) e Gomes (2010), na prática, de 5 a 15% do conteúdo de ferro é reduzido para a forma metálica podendo incorporar o Ni e o Co em sua estrutura. O ambiente redutor é obtido através da utilização de monóxido de carbono e hidrogênio à temperatura de cerca de 720°C (GOMES, 2010). Por outro lado, estima-se que entre 790°C e 850°C, ocorra a recristalização de olivina no minério silicatado, o que conduziria ao encapsulamento do níquel, ainda não reduzido, na estrutura do mineral e consequentemente, à perda de recuperação de Ni (WEIR; SEFTON, 1979; MIRANDA; CHAVIANO; MIRANDA, 2002; DE MORAES; RADINO, 1971). A fim de evitar que ocorra a recristalização da olivina antes que todo o níquel e cobalto possam ser reduzidos, utiliza-se uma taxa de aquecimento do forno em torno de 5°C por minuto, o que requer um tempo de residência do minério no forno de pelo menos 90 minutos.

As reações no forno ocorrem segundo as seguintes equações:

$$NiO + CO \leftrightarrow Ni + CO_2$$

$$NiO + H_2 \leftrightarrow Ni + H_2O$$

$$CoO + CO \leftrightarrow Co + CO_2$$

$$CoO + H_2 \leftrightarrow Co + H_2O$$

$$CuO + CO \leftrightarrow Cu + CO_2$$

$$CuO + H_2 \leftrightarrow Cu + H_2O$$

$$2FeOOH \leftrightarrow Fe_2O_3 + H_2O$$

$$3\ Fe_2O_3 + CO \leftrightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$$

$$3\ Fe_2O_3 + H_2 \leftrightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O$$

$$Fe_3O_4 + CO \leftrightarrow 3\ FeO + CO_2$$

$$Fe_3O_4 + H_2 \leftrightarrow 3\ FeO + H_2O$$

$$Fe_3O_4 + 4CO \leftrightarrow 3\ FeO + 4CO_2$$

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \leftrightarrow 3\ FeO + 4H_2O$$

$$FeO + CO \leftrightarrow Fe + CO_2$$

$$FeO + H_2 \leftrightarrow Fe + H_2O$$

$$(SiO\ MgO)H_2O \leftrightarrow SiO_2\ 2\ MgO$$

$$MnO_2\ CoO + 2CO \leftrightarrow Co + MnO + 2\ CO_2$$

$$MnO_2\ CoO + 2\ H_2 \leftrightarrow Co + MnO + 2\ H_2O$$

Após a redução, o minério, a cerca de 750°C, é resfriado até 250°C, através de resfriadores rotativos que trabalham parcialmente submersos em água.

Segundo Gomes (2010), a solução amoniacal, com temperatura variando entre 30-34°C é colocada em contato com o minério reduzido em tanques de temperagem, onde a temperatura do minério varia entre 38-42°C, esta polpa é então conduzida para tanques turbo-aerados (bateria de lixiviação), onde ocorrem as reações de solubilização do Ni, Co e Cu. Em contato com o ar e a amônia, os metais, formam complexos químicos solúveis. A solubilização eleva a concentração de Ni, Co e Cu da solução de temperagem. O ferro, por outro lado, embora em solução, é oxidado para o estado férrico, precipitando como hidróxido férrico. Por fim, a polpa é bombeada para o primeiro decantador, onde ocorre a separação sólido-líquido, no entanto, ela sai com elevado teor de ferro. Com o objetivo de reduzir o ferro, utilizam-se bobinas magnetizadoras que floculam e aglomeram as partículas de ferro, facilitando a sedimentação destas nos decantadores.

As reações da lixiviação (GOMES, 2010):

$$FeNi_{(liga)} + O_{2(g)} + 4NH_4^+{}_{(aq)} + 4NH_{3(g)} + 2\ H_2O + CO_3^{2-}{}_{(aq)} = Ni(NH_3)_6^{2+}{}_{(aq)} + Fe(NH_3)_2^{2+}{}_{(aq)} + H_2O + CO_3^{2-}{}_{(aq)}$$

$$4\ Fe(NH_3)_2^{2+}{}_{(aq)} + O_{2(g)} + 8OH^- + 2\ H_2O = 4Fe(OH)_{3(s)} + 8NH_{3(g)}$$

$$Co_{(s)} + 2NH_4^+{}_{(aq)} + 3NH_{3(g)} + H_2O + ½\ O_{2(g)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} = Co(NH_3)5H_2O^{2+}{}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} + H_2O$$

$$4Co(NH_3)5H_2O^{2+}{}_{(aq)} + 4NH_4^+{}_{(aq)} + O_{2(g)} + 6CO_2^-{}_{(aq)} = 4Co(NH_3)5H_2O^{3+}{}_{(aq)} + 6CO_3^{2-}{}_{(aq)} + 4NH_{3(g)} + 2H_2O$$

$$Cu(s) + NH_4^+{}_{(aq)} + 2NH_3 + ½\ O_{2(g)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} = Cu(NH_3)_4^{2+}{}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} + 2H_2O$$

$$xNiS + y/2\ O_2 + 6NH_3 = x\ Ni\ (NH_3)_6^{2+} + SxO_y^{2-}$$

$$Fe_{(liga)} + 2Co^{3+} = Fe^{2+} + 2Co^{2+}$$

$$MgO + (NH_4)_2\ CO_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2\ CO_3\ MgCO_3\ 4H_2O\ (solúvel)$$

$$= 4MgO\ 3CO_3\ 4H_2O + NH_3\ (insolúvel)$$

$$MnO + (NH_4)_2\ CO_3 = MnCO_3\ (NH_4)_2\ CO_3\ (\text{solúvel})$$
$$= MnO_2\ (NH_4)_2\ CO_3 + H_2$$

$$4Fe + 3O_2 + 6\ H_2O = 4Fe\ (OH)_3$$

À solução produto dos decantadores é incorporado o gás sulfeto de hidrogênio ou sulfeto de amônia para a formação e precipitação de sulfeto de cobalto. Após isto, outras etapas de purificação são realizadas com a inserção de sulfeto de sódio para a redução do teor de cobre e de fosfato de mono-amônio, que reduz a concentração de magnésio na solução, até que a solução atenda às especificações de mercado. A solução mãe, após a purificação é bombeada para as torres de precipitação de carbonato básico de níquel (CbNi), onde ocorre a vaporização da amônia e a precipitação do CbNi, que é espessado, filtrado, seco e enviado para a unidade da Votorantim Metais de São Miguel Paulista, SP.

As vantagens do Processo Caron são com relação ao consumo de reagentes, que é mínimo, já que os reagentes são recirculados e as perdas ocorrem somente com relação ao processo, a taxas de 0,5 kg de amônia por kg de Ni produzido. As reações de lixiviação são de certa forma consideradas seletivas para os metais Ni, Co e Cu, com relação ao Fe. Praticamente não existem problemas relacionados à corrosão com o uso de amônia, o que possibilita a utilização de materiais mais baratos.

No entanto, as desvantagens estão relacionadas ao: consumo de energia nas etapas de secagem e redução do minério, à baixa recuperação global de Ni (65-75%) e por fim, o fato de que este processo é mais recomendado para lateritas limoníticas com alto teor de Fe, pois o minério silicatado conduz à formação de olivina que reduz a recuperação de Ni.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAGEM

O planejamento da amostragem considerou áreas do depósito que pudessem fornecer uma visão geral, tanto do horizonte silicatado quanto do oxidado, além do gabro. A amostragem foi dividida em duas etapas (lotes 1 e 2), sendo que as amostras do lote 1 foram selecionadas com o intuito de determinar a mineralogia do depósito e as amostras do lote 2 de caracterizar as espécies silicatadas. A Figura 8 apresenta as cavas amostradas do complexo.

Foram coletadas ao todo vinte e três amostras:

- Três amostras de minério oxidado;
- Três amostras de gabro;
- Dezessete amostras de minério silicatado.

Além disso, mais quatro amostras punctuais foram selecionadas, por sua potencialidade em argilominerais. Elas foram denominadas: G8, G9 e CCentral.

Algumas amostras mal classificadas ou com poucas informações ao campo, receberam posteriormente uma nova identificação, segundo a Tabela 1. Esta nova identificação considera a tipologia do minério, como por exemplo, AG=Gabro, AO=minério oxidado, AS=minério silicatado, Kl=caulinita. A próxima letra está relacionada ao teor de níquel, como ANi=alto Ni ou BNi=baixo Ni.

Para as amostras do lote 2, as letras iniciais dizem respeito à cava de localização, como: V=Cava Vendinha, A=Angiquinho, etc. Em seguida, SL refere-se ao minério silicatado e por fim, o tipo de minério, sendo R=rochoso, AN=alto Ni e BN=baixo Ni.

Tabela 1 - Tabela de correlação das amostras identificadas em campo com a classificação utilizada nos estudos.

	Identificação Original	Nova identificação	Características
LOTE 1	4 Gb	AG-ANi1	Gabro de alto teor de níquel
	10 Gb	AG-BNi2	Gabro de baixo teor de níquel
	11 GB	AG-Kl3	Gabro com caulinita
	1 ON	AO-ANi1	Min. oxidado de alto teor de Ni
	5 ON	AO-ANi2	Min. oxidado de alto teor de Ni
	9 OE	AO-BNi3	Min min. oxidado de baixo teor de Ni
	01 - SN	AS-NiN1	Min. silicatado de teor normal de Ni
	6 SNB	AS-BNi2	Min. silicatado de baixo teor de Ni
	02 SR	AS-ANi3	Min. silicatado de alto teor de Ni
	Garnieritico 8	AVerm7	Vermiculita
	Garnieritico 9	AGarn9	Min. Garnierítico
	Ccentral	AGarn8	Min. Garnierítico
	F26 Am 7	AVerm4	Vermiculita
	3 Gb KL	AKl5	Caulinita
	12 SPN	ASAP6	Min. Saprolítico
LOTE 2	VSL -1A	-	Min. silicatado de alto teor de Ni
	VSLR -2	-	Min. silicatado rochoso de teor normal de Ni
	ASLAN -3	-	Min. silicatado de alto teor de Ni
	ASBN - 4	-	Min. silicatado de baixo teor de Ni
	ASLI-5	-	Min. silic. intercalado - baixo Ni e alto Fe
	CSLR-6	-	Min. silicatado rochoso de baixo teor de Ni
	CSLR-7	-	Min. silicatado rochoso de baixo teor de Ni
	CSLG-8	-	Min. silicatado garnierítico de teor normal de Ni
	ANSLV -9	-	Min. silicatado de baixo teor de Ni
	ANSLR -10	-	Min. silicatado rochoso de baixo teor de Ni
	ANSLA -11	-	Min. silicatado argiloso de baixo teor de Ni

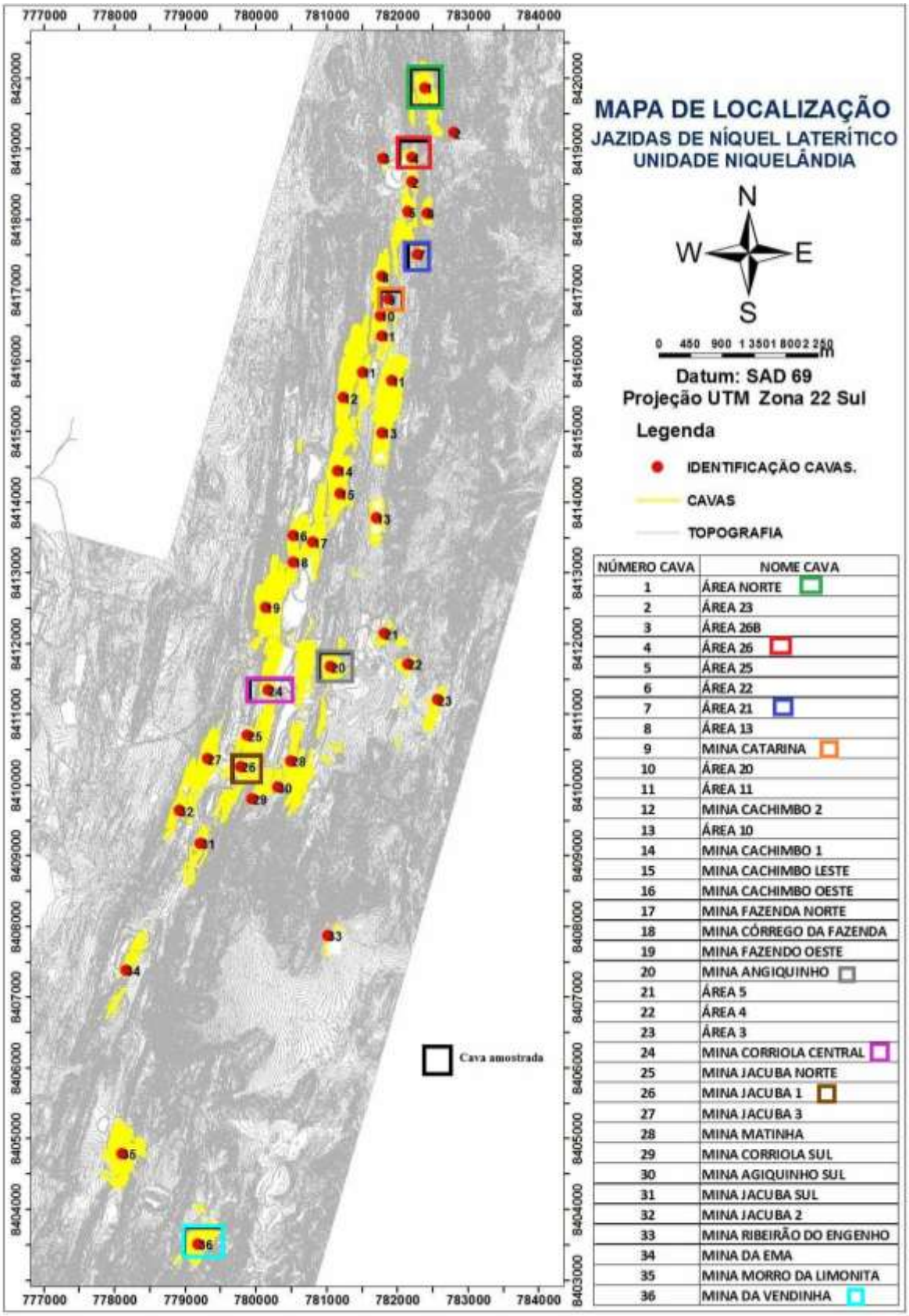


Figura 8 - Localização das cavas amostradas em destaque. Fonte: Votorantim Metais Níquel - Relatório interno (2011)[4].

[4] Relatório Interno Votorantim Metais Níquel 2011 – acesso restrito.

4.1.1 Área Norte

Da Área Norte foram selecionadas cinco amostras ao longo de duas frentes de lavra (Figuras 9 e 10), sendo, duas amostras de minério silicatado (Figuras 11 e 12), uma de minério oxidado (Fig. 13), uma amostra de caulinita e finalmente um gabro (Figuras 14 e 15). Nesta frente foram identificados corpos de piroxenitos em contato com dunitos em estado avançado de alteração. Por toda a parte foram observados veios de calcedônia (comercialmente chamados de crisoprásio), que podem ou não separar os dunitos de piroxenitos. Alguns veios de material escuro e argiloso (asbolana) estão presentes no gabro, nota-se uma fina camada de caulinita no contato da asbolana com a rocha hospedeira (Figura 10).

Figura 9 - Cava amostrada da Área Norte. Minério silicatado esverdeado, intercalado com gabro, de coloração arroxeada/avermelhada e minério oxidado no topo (ocre). Cada bancada tem cerca de 2 m de altura.

Figura 10 - Ponto de coleta das amostras AKI5 e AG-ANi1. Veio de asbolana com caulinita no contato. Caderneta como escala (aproximadamente 15 cm de comprimento), na parte inferior da imagem.

Figura 11 - Amostra AS-NiN1
Minério silicatado da frente de lavra. Material inconsolidado de coloração verde pálido.

Figura 12 - Amostra AS-ANi3
Material menos alterado que ainda mantém estrutura rochosa. Coloração esverdeada.

Figura 13 - Amostra AO-ANi2 Amostra referente ao minério oxidado de alto níquel. Coloração ocre, aspecto terroso/argiloso.

Figura 14 - AKl5 Amostra de material caulinítico de coloração branca-rosada, pulverulento. Aparece no contanto com o gabro.

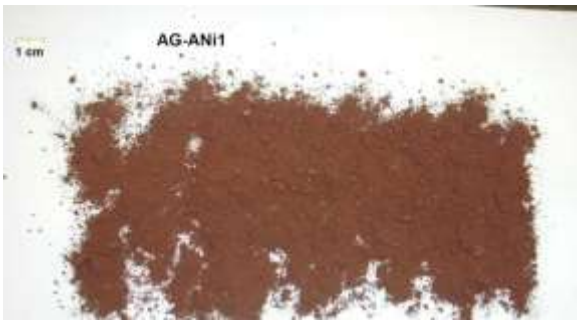


Figura 15 - AG-ANi1 Gabro associado à caulinita. Local: Frente de lavra. Material inconsolidado de coloração avermelhada.

Outras duas amostras de gabro foram coletadas em outra cava da Área Norte (Figuras 16 e 17). Elas representam o topo e a base de um perfil em contato com o minério oxidado, podendo apresentar teores diferentes de níquel em razão de seu posicionamento geológico e aporte lateral das soluções.

Figura 16 - Amostras AG-BNi2. Amostra de perfil (vertical) ao longo da frente de lavra. Fragmentos de gabro roxo, parcialmente alterado.

Figura 17 - Amostra AG-Kl3. Amostra de perfil (vertical) ao longo da frente de lavra. Gabro de coloração arroxeada.

Na segunda etapa de amostragem, mais três amostras de minério silicatado de baixo teor foram coletadas. Uma delas apresentava-se bem preservada e representa um veio de vermiculita (Figura 18) em contato com minério silicatado de baixo teor, que também foi amostrado (Figura 19). A terceira amostra representa um corpo silicatado encaixado entre o minério oxidado e o gabro (Figura 20).

Figura 18 - Amostra ANSLV9. Minério silicatado de teor intermediário de níquel, composto por vermiculita.

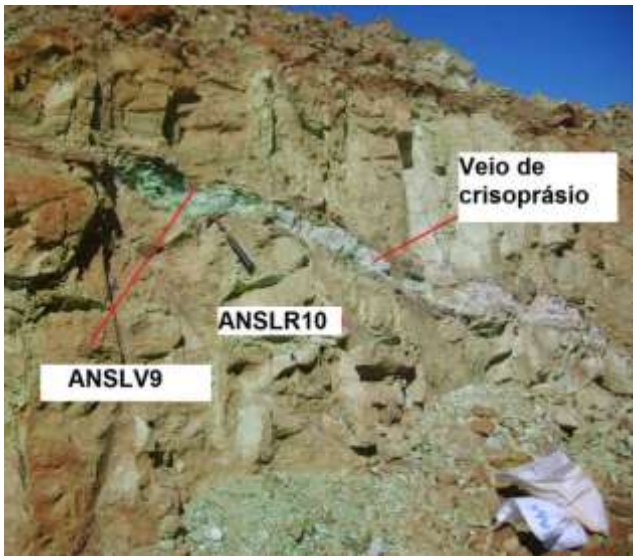


Figura 19 - Local de coleta das amostras ANSLV9 e ANSLR10. Veio de crisoprásio dentro de minério silicatado. No contato do veio com o minério silicatado observa-se vermiculita.

Figura 20 - Coleta da amostra ANSLA11 em um corpo de minério silicatado argiloso inserido no minério oxidado e no gabro.

4.1.2 Porção sul da Área Norte

Uma amostra de minério silicatado foi coletada em uma cava abandonada (Figura 21). É uma amostra de baixo teor de níquel, com veios de calcedônia, também conhecido como crisoprásio (Figuras 22 e 23).

Figura 21 - Imagem da área amostrada - sul da Área Norte. Bancadas com cerca de 2 metros de altura.

Figura 22 - Amostra AS-BNi2. Sul da Área Norte. Material inconsolidado de cor verde. Frente de lavra.

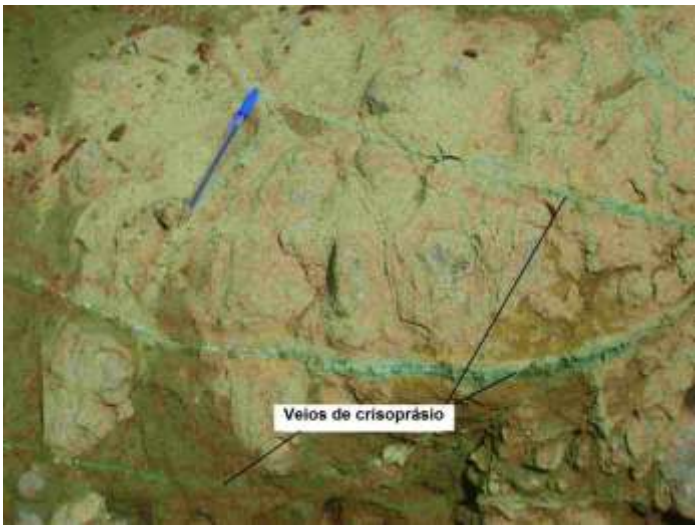


Figura 23 - Local de coleta da amostra anterior, apresenta calcedônia (crisoprásio) preenchendo fraturas.

4.1.3 Cava Frente 26

Nesta área foi coletada uma amostra de vermiculita (Figura 24) na forma de grandes placas, presentes no contato de veios de caulinita e calcedônia remobilizados e de origem hidrotermal.

Figura 24 - Amostra AVerm4, coletada no contato entre a caulinita e um veio de quartzo.

4.1.4 Cava Jacuba

Em Jacuba foram coletadas duas amostras de minério oxidado, uma considerada de maior teor de níquel e outra de menor (Figuras 25 e 26).

Figura 25 - Amostra AO-ANi1.
Material pulverulento de coloração ocre. Minério oxidado de alto Ni.

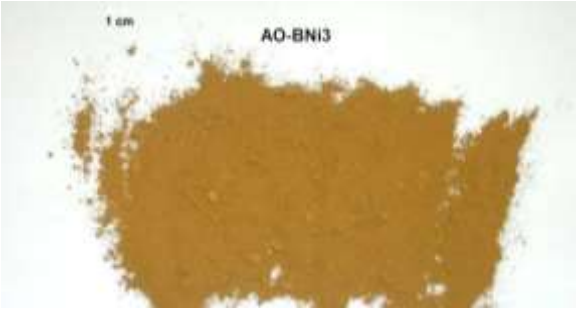


Figura 26 - Amostra AO-BNi3.
Material pulverulento de coloração ocre. Oxidado de baixo Ni.

4.1.5 Cava Frente 21

A Figura 27 mostra a frente de lavra onde foi coletada a amostra de saprolito (Figura 28). Esta cava localiza-se na área 21. Consiste de uma rocha bem preservada de coloração amarelada.

Figura 27 - Local de coleta da amostra ASAP6, referente ao minério saprolítico.

Figura 28 - Amostra ASAP6, composta essencialmente por serpentina.

4.1.6 Cava Vendinha

Nesta cava foram coletadas duas amostras de minério silicatado de alto teor e normal, respectivamente VSL-1A e VSLR-2 (Figuras 29 e 30), sendo que a primeira amostra é friável e bem alterada, de aspecto argiloso e a segunda amostra, de coloração verde mais intenso, foi coletada na mesma frente, um pouco acima da amostra anterior e tem aspecto mais rochoso e menos alterado (Figura 31).

Figura 29 - Amostra VSL-1A, silicatado de alto Ni.

Figura 30 - Amostra VSLR-2. Silicatado rochoso

teor intermediário de Ni.

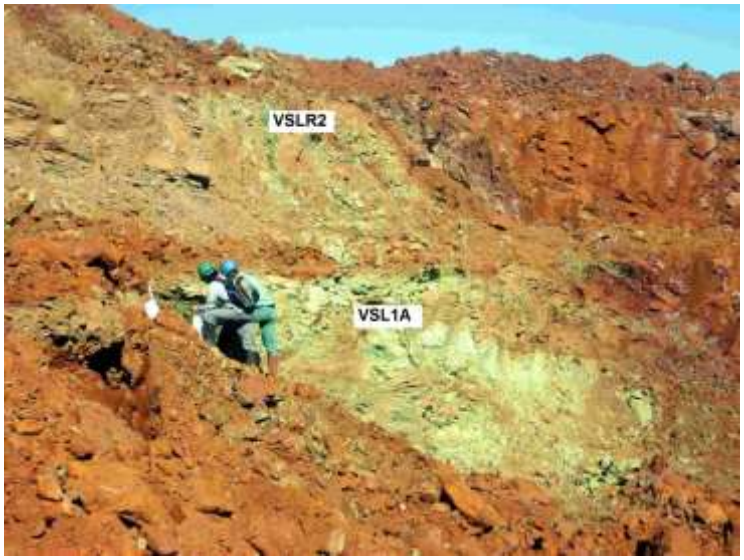


Figura 31 - Ponto de coleta das amostras VSL-1A e VSLR-2.

4.1.7 Cava Angiquinho

Esta cava encontra-se na porção central do depósito e dela foram coletadas três amostras de minério silicatado de alto teor, teor normal e de baixo teor. A Figura 32 indica o local de coleta da amostra ASLAN-3 (Figura 33), trata-se de um minério de alto teor em contato com minério oxidado (peridotito). A amostra ASLBN-4 encontra-se abaixo da ASLAN-3, entre o minério oxidado e o gabro, como pode ser observado na Figura 32.

A amostra ASLI-5 (Figura 34) apresenta-se na forma de veios centimétricos (de até 10 cm de espessura), intercalados no gabro (Figura 35), por esta razão, o teor de ferro é considerado alto.

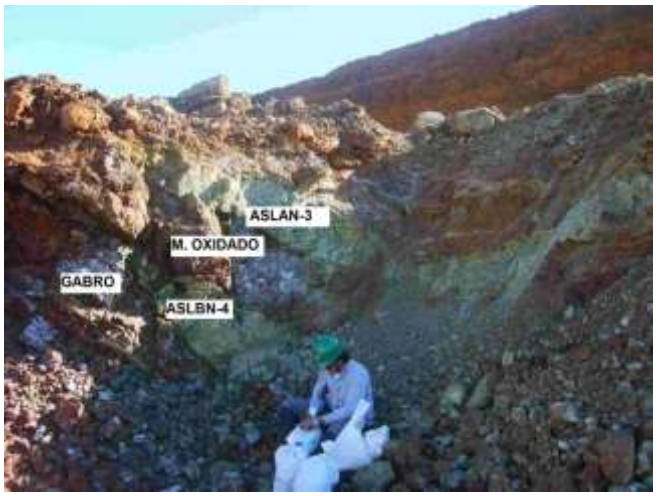


Figura 32 - Ponto de coleta das amostras ASLAN-3 e ASLBN-4.

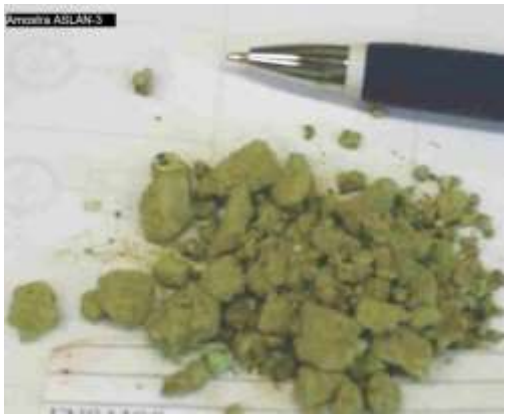


Figura 33 - Amostra ASLAN-3. Minério de Ni silicatado de alto teor.

Figura 34 - Amostra ASLI-5. Minério silicatado intercalado com gabro, de baixo teor de Ni.

Figura 35 - Veios centimétricos de minério silicatado inserido no gabro.

4.1.8 Cava Catarina

Nesta cava, foram coletadas três amostras de minério silicatado de baixo teor de níquel. A amostra CSLR-6 (Figura 36) representa o minério silicatado rochoso, oriundo de corpos arredondados encaixados no minério oxidado. A amostra CSLR-7 apresenta-se mais intemperizada que a R6, elas foram coletadas na frente de lavra da Figura 37. Por fim, a amostra CSLG-8 (Figura 38) refere-se a um minério silicatado garnierítico em contato com o minério oxidado (Figura 39).

Figura 36 - Amostra CSLR-6. Minério de Ni silicatado mais coeso, de baixo teor de Ni.

Figura 37 - Local de coleta das amostras CSLR-6 e CSLR-7.

Figura 38 - Amostra CSLG-8. Minério de Ni de teor intermediário - silicatado garnierítico.

Figura 39 - Ponto de coleta da amostra CSLG-8.

4.2 MÉTODOS

Inicialmente as amostras coletadas foram pesadas e homogeneizadas, sendo em seguida divididas em duas alíquotas, uma delas foi arquivada e a outra, após secagem a 60°C, foi submetida aos ensaios mineralógicos, conforme o fluxograma apresentado abaixo (Figura 40).

Tanto as amostras em pó quanto os fragmentos foram moídos a 150 µm, sendo submetidas à análise química. Das amostras AS-ANi3, ASAP6 e AGarn9 foram confeccionadas seções delgadas e polidas visando sua avaliação por microscopia óptica e eletrônica de varredura. Todas as amostras foram submetidas à análise por difratometria de raios X. Os resultados são apresentados no item 5.3. Os estudos preliminares envolveram a caracterização de todas as amostras, visando determinar a mineralogia presente e associações com níquel. A partir das amostras silicatadas, um estudo posterior foi desenvolvido tendo como foco a caracterização dos argilominerais portadores de níquel.

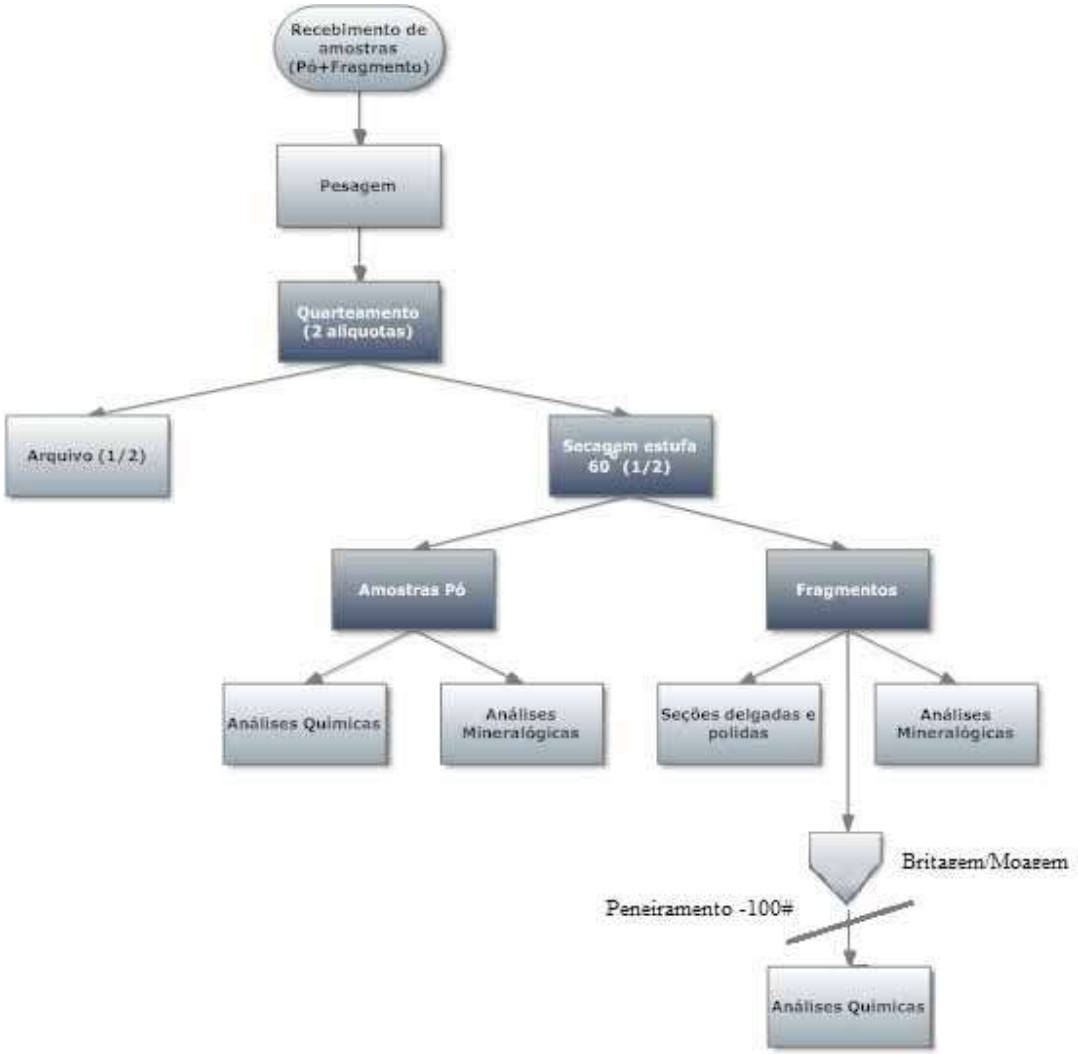


Figura 40 - Fluxograma das atividades envolvidas na preparação das amostras.

Os trabalhos de Pedroso e Schmaltz (1986) e Oliveira (1990) relatam grande variabilidade dos teores de níquel no minério oxidado, mas principalmente no silicatado. Por esta razão, o critério utilizado para a seleção das amostras considerou esta variabilidade, tentando caracterizar diferentes tipos de minério oxidado e silicatado. Adicionalmente, amostras que poderiam conter diversidade em argilominerais ou predominância de um determinado argilomineral foram priorizadas.

Para auxiliar na tipologia do depósito utilizou-se uma ferramenta chamada de análise grupal ou “cluster analysis”. O critério de agrupamento baseia-se na similaridade dos difratogramas de raios X das amostras: as fases presentes, intensidade e forma dos picos. Esta ferramenta sobrepõe todos os padrões difratométricos coletados e os compara um a um, agrupando as amostras de acordo com suas similaridades, como pode ser observado na Figura 41.

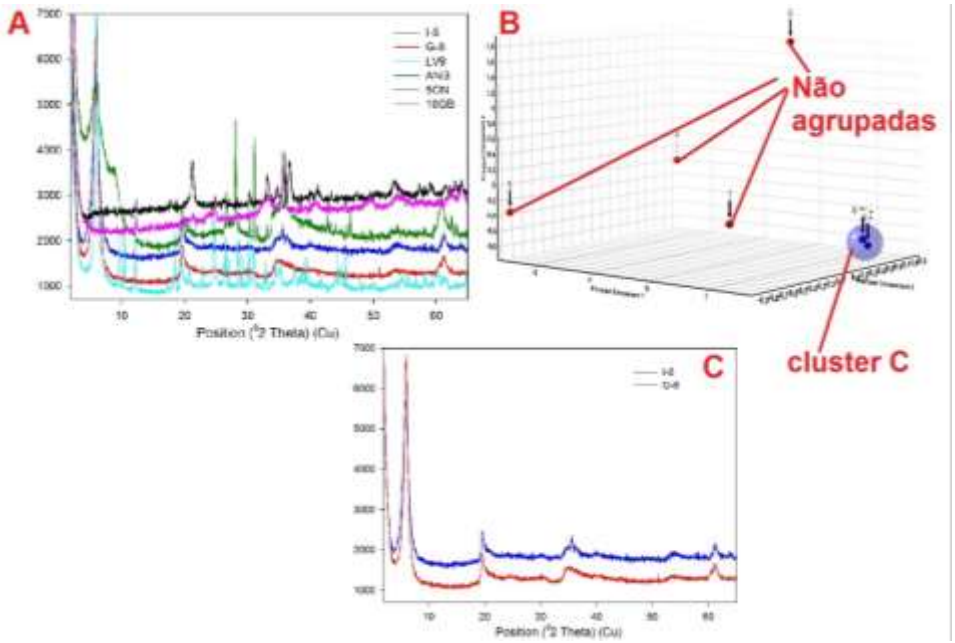


Figura 41 - Cluster analysis. A - Todos os padrões difratométricos são comparados. B - Os padrões similares são agrupados por forma e intensidade dos picos, duas amostras são agrupadas(C).

A partir das informações obtidas por difratometria de raios X, foi realizado um agrupamento de amostras. Tendo como base a mineralogia presente, seis grupos foram identificados: oxidados, gabros, silicatados, vermiculita, piroxênio e não agrupados (Figura 42). Ao grupo dos silicatados foi dada ênfase os estudos de caracterização, visando melhoria na recuperação do Ni associado a estes minerais.

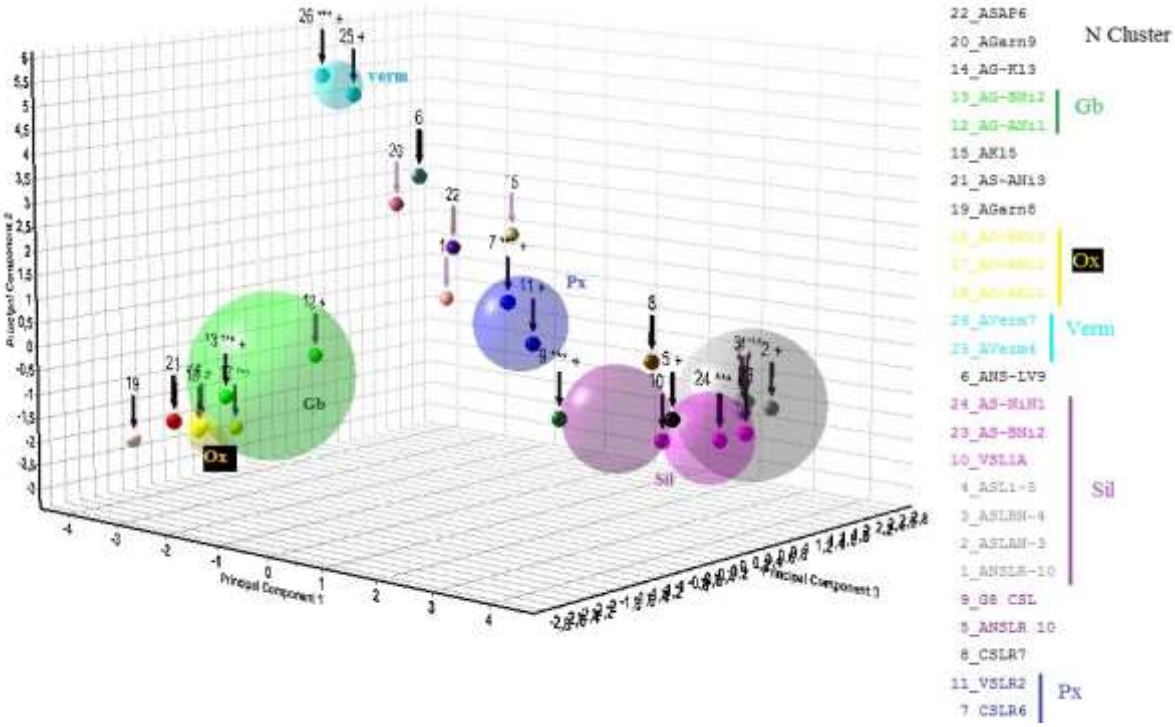


Figura 42 - Diagrama de análise dos principais componentes (forma e intensidade dos picos difratométricos) agrupando as amostras dos lotes 1 e 2 de acordo com suas similaridades.

Os estudos de caracterização mineral dos vários minérios lateríticos envolveram análises químicas por ICP-AES, identificação da mineralogia presente por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Para os estudos detalhados dos argilominerais, ainda foram realizadas análises termo-diferencial e termo-gravimétrica, saturações em cátions e separações dos argilominerais e por fim, análises de espectroscopia de infravermelho.

A fim de avaliar o processamento mineral, ensaios de bancada foram realizados. Os testes de redução e lixiviação amoniacal tiveram por finalidade avaliar a recuperação do níquel a partir do minério silicatado, o comportamento deste minério frente ao processamento mineral e os minerais ao qual o níquel retido está associado. Rotas alternativas foram testadas como a lixiviação ácida e de trocas catiônicas.

4.2.1 Difratometria de raios X

A difratometria de raios X (DRX) foi utilizada neste estudo desde a caracterização mineral preliminar de todas as amostras, sendo uma ferramenta essencial na classificação dos tipos de minério, na seleção das amostras, nos estudos detalhados para a determinação dos argilominerais presentes e finalmente na caracterização das fases minerais após o processo hidrometalúrgico.

Ao longo dos trabalhos dois equipamentos foram utilizados:

- SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000 com goniômetro θ-θ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul do laboratório de difratometria de raios X. A radiação utilizada foi Kα em tubo de Cobre nas condições de 40 kV e 25 mA. As demais condições de varredura são mostradas na tabela 2.
- Bruker D8Advance, com radiação CuKα e tensão de 40 mA-40 kV, equipado com um detector Bruker Lynxeye de alta resolução da Université de Poitiers - laboratórios do HydrASA.

Os difratogramas foram interpretados através do software HighScore Plus da Panalytical.

Tabela 2 - Condições de varredura para cada tipo de análise de DRX.

Equipamento	Preparação	Tempo	Passo	Ângulo inicial	Ângulo final	Fenda mecânica	Fenda divergente	Fenda anti-divergente	Monocromador
BRUKER AXS D5000	Pó Tal Qual	1 s	$0,02^0$	2^0	72^0	0,2 mm	1^0	1^0	grafite
	Orientada natural	2 s	$0,02^0$	2^0	28^0				
	Orientada glicolada	3 s	$0,02^0$	2^0	28^0				
	Orientada calcinada	2 s	$0,02^0$	2^0	28^0				
Bruker D8Advance	Pó Tal Qual	115,2 s	$0,025^0$	2^0	65^0	0,1 mm	1^0	-	-
	Orientada natural	96 s	$0,012^0$	2^0	35^0				
	Orientada glicolada	96 s	$0,012^0$	2^0	35^0				
	Orientada calcinada	96 s	$0,012^0$	2^0	35^0				

4.2.1.1 A identificação dos argilominerais

Segundo Santos (1992) e Guggenheim et al. (2006), argilas são agregados minerais, de granulação extremamente fina, geralmente impuros, compostos essencialmente por minerais específicos chamados argilominerais, de diferentes graus de cristalinidade, tais como serpentinas, cloritas, caulinitas, entre outros. Possuem granulometria muito fina, em geral, abaixo de 2 μm e sua identificação somente é possível através de técnicas analíticas específicas, como difratometria de raios X, métodos de difração de elétrons, espectroscopia Mossbauer, análises termo-gravimétricas e termo-diferenciais, infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, microssonda eletrônica e espectroscopia por dispersão de energia, entre outros.

Argilominerais são formados por tetraedros de silício (SiO^{-4}_4) e/ou alumínio (AlO^{-5}_4), que são ligados entre si por ligações covalentes, embora, as estruturas dos silicatos apresentem mais caráter iônico que covalente. Três dos quatro átomos de oxigênio (da base do tetraedro) apresentam-se ligados a três tetraedros vizinhos, originando desta forma, uma estrutura bidimensional ou lamelar. Este tipo de estrutura é observado nas micas, pirofilitas e argilominerais em geral. Como resultado disso, tem-se uma estrutura fechada de seis tetraedros que formam hexágonos e se prolongam em uma folha tetraédrica infinita (Figura 43).

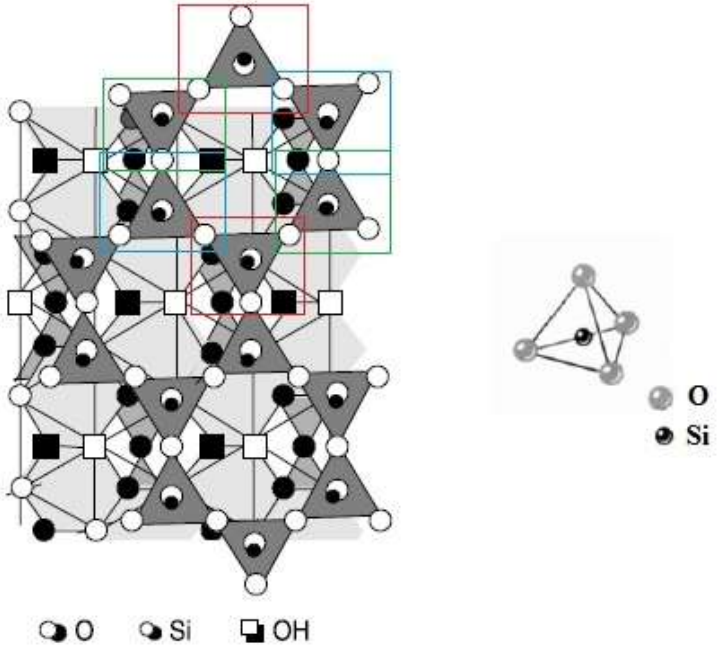


Figura 43 - Tetraedros de Si e O em arranjo hexagonal. Em destaque um tetraedro. Adaptado de Meunier (2005).

Cátions como Al^{+3}, Mg^{+2}, Fe^{+2} ou Fe^{+3} se ligam ao oxigênio (O^{-2}) ou a hidroxilas (OH^{-}), formando octaedros com esses cátions ao centro. Os octaedros ligam-se entre si, formando folhas octaédricas (Figura 44), cujos vértices são ocupados por O^{-2} ou OH^{-}. Isto significa que cada ânion pode ser rodeado por até três cátions (argilomineral trioctaédrico), no entanto, se existem apenas dois cátions e uma posição fica livre, o argilomineral é dioctaédrico (VELDE; MEUNIER, 2008).

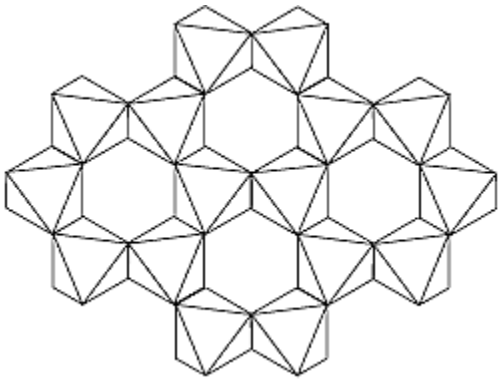


Figura 44 - Octaedros de Al, O e OH, por exemplo, se ligam formando folhas octaédricas. A distorção dos octaedros ocorre em razão do carácter dioctaédrico destas argilas. Fonte: Meunier (2005).

Os vértices apicais das folhas tetraédricas constituídos por oxigênios apresentam valências livres, podendo se ligar a uma segunda folha, geralmente composta por octaédros de hidróxidos metálicos, que apresentam valências apicais também livres apontando para os oxigênios apicais da folha tetraédrica (Figura 45).

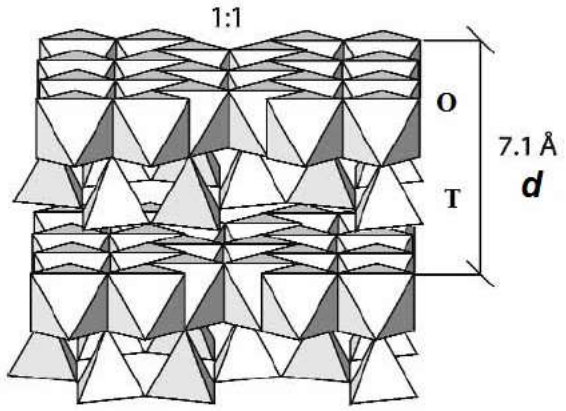


Figura 45 - Estrutura típica de um argilomineral do tipo 1:1, folha Tetraédrica:Octaédrica. Adaptado de Velde e Meunier (2008).

A disposição das folhas tetraédricas e octaédricas (T:O ou T:O:T), que podem ou não estar ligadas a hidroxilas ou a outros íons, irá determinar a distância interplanar (*d*) do argilomineral (Figura 45). Esta distância é característica de cada grupo de argilominerais e é obtida através dos padrões de DRX de argilas orientadas, depositadas em lâminas de vidro e secas em temperatura ambiente (Air Dried - AD). Por exemplo, a caulinita, apresenta d_{001}= 7 Å, para cada conjunto 1:1, as micas apresentam 10 Å (2:1), as esmectitas variam de 12 a 15 Å (2:1) e saturadas em etileno glicol (EG), chegam até 17 Å. Deste modo, preliminarmente, os principais grupos de argilominerais podem ser identificados, conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Tabela diagnóstica para identificação dos argilominerais através do espaçamento em baixo ângulo de reflexão após tratamento, o *d* em Å é aproximado. Adaptado de Brindley e Brown (1980).

Mineral	Ar-Seco 50% R.H.	Etileno -Glicol	350° C	550°C	C5Cl-Hydrazine DMSO	Reflexões Desaparecem	Observações
Caulinita	7	7	7	D	11	500-550°C	reflexão segunda ordem ~3,57Å
Dickita	7	7	7	7 ou D	11	550-650°C	
Nacrita	7	7	7	7 ou D	11	550-650°C	
Halloisita (7Å)	7	7	7	D	11	450-520°C	
Halloisita (10Å)	11	10	7	D	11	450-520°C	
Serpentina	7	7	7	7 ou D	7	575-700°C	
Talco	9,4	9,4	9,4	9,4	9,4	850-1000°C	
Pirofilita	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	600-850°C	
Mica (illita)	10	10	10	10	10	800-1000°C	
Esmectita (Mg, Ca)	15	17	10	10	18	700-1000°C	
Esmectita (K)	12	12-17	10	10	18		
Vermiculita (Mg,Ca)	14	14	10	10	18	700-1000°C	
Vermiculita (K)	10	10-14	10	10	18		
Clorita (Mg)	14	14	14	14	14	800°C	14Å- a int. aumenta à 500-600°C, picos de outras ordens podem diminuir ou desaparecer (004) à 3,52Å, pode coincidir com caulinita (002). Intensidade (001) e (002) > Mg aumento da intensidade em 10,5Å à 150oC
Clorita (Fe)	14	14	14	14	14	650°C	
Clorita 002	7	7		7			
Paligorskita	10,5	10,5	10,5 - 9,2	9,2	10,5	700°C	
Sepiolita	12,2	12,2	12,2 - 10,4	10,4	12,2	700°C	

D= desaparece.

Em princípio, a identificação de argilominerais através de difratometria de raios X poderia ser dificultada pelo fato do material, de modo geral, apresentar baixa cristalinidade e orientação preferencial. A orientação preferencial ocorre quando as partículas, por fatores morfológicos, tendem a se posicionar segundo uma mesma orientação (Figura 46), privilegiando um plano cristalográfico (em geral, o plano basal ou 001, usado em análises de determinação de argilas) em detrimento aos demais. Isto gera picos de maior intensidade, relativos a estes planos, em prejuízo aos demais planos. Quando se deseja quantificar fases cristalinas por DRX, as intensidades ocasionadas por orientação preferencial prejudicam a correta quantificação destas fases.

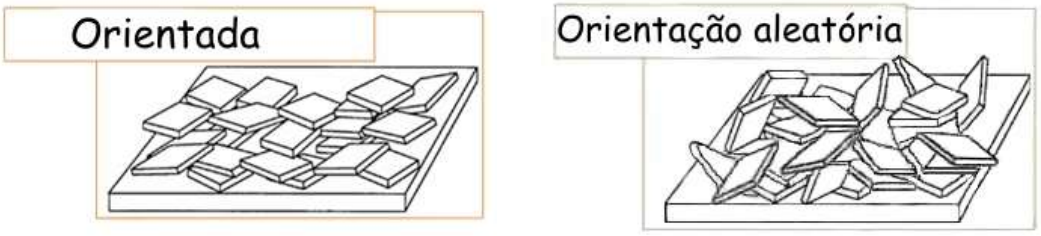


Figura 46 - Cristais com orientação preferencial (plano 001) e orientação aleatória.

No entanto, no caso dos argilominerais, a orientação preferencial é desejável, visto que justamente estes planos (*d001*) são principalmente utilizados na identificação dos grupos de argilominerais (Tabela 3). Picos bem definidos e de grande intensidade auxiliam quando mais de um grupo de argilominerais coexistem em uma mesma amostra.

A seguir, são descritos os procedimentos embasados nos trabalhos de Moore e Reynolds (1989) e Buhrke, Jenkins e Smith (1998) que visam a identificação dos argilominerais através da Tabela 3.

O estudo de argilominerais por DRX se baseia nas reflexões 001 destes minerais. Estas reflexões são obtidas no plano basal, refletindo o empilhamento das camadas tetraédricas e octaédricas (*d*), por isso são confeccionadas lâminas da fração argila com orientação preferencial.

A técnica de separação da fração argila e a preparação das lâminas orientadas varia de acordo com o laboratório. Existem metodologias que concentram a fração argila através de super-centrífugas, outras utilizam a sedimentação em provetas. No entanto, a preocupação com a preparação do material é uma constante, uma vez que os argilominerais podem facilmente alterar suas

características físicas e químicas (tamanho e morfologia; substituições de cátions e mudança de estrutura).

Neste trabalho utilizou-se a técnica francesa de preparação e análise de argilas, considerada a mais tradicional e também a mais empregada nos laboratórios do Brasil e dos grupos de pesquisa especializados em argilominerais no mundo. Ela separa a fração argila através de etapas sucessivas de saturações em diferentes cátions.

Inicialmente a amostra Tal Qual é homogeneizada em água destilada e sua fração grossa (>50 µm) é descartada. A fração fina (<50 µm) é sucessivamente saturada em NaCl, que visa flocular as partículas agregadas. As partículas abaixo de 2 µm são concentradas por operações contínuas de centrifugagem e cifonagem, sendo em seguida saturadas em $CaCl_2$. Por fim, a fração argila é lavada para eliminação do excesso de sal e a suspensão é depositada em lâmina de vidro e seca em temperatura ambiente (AD), todo o processo pode ser acompanhado em detalhe no fluxograma da Figura 47. A partir desta lâmina orientada, são obtidos padrões difratométricos da amostra AD e posteriormente solvatada em etileno glicol (EG). Desta preparação será verificada a existência de esmectita, que em temperatura ambiente tem d_{001}=14Å, mas após solvatação tem seu pico deslocado para d_{001}=17Å (Tabela 3).

As saturações em KCl e LiCl permitem a determinação de carga das folhas tetraédricas e/ou octaédricas. O íon potássio irá entrar na estrutura do argilomineral para tentar neutralizar um déficit de carga em suas camadas octaédricas. Se o déficit for grande, ele será fortemente atraído à estrutura deste argilomineral, ficando retido neste, com aumento de temperatura à 330ºC.

Quanto ao Li^+, este íon se fixa nas vacâncias octaédricas de esmectitas dioctaédricas, tentando também neutralizar um déficit de carga. Deste modo, ele se fixa nestas vacâncias e não permite que a argila se expanda com a solvatação em etileno glicol. A saturação em LiCl, também conhecido como procedimento de Hofmann-Klemen (PETIT et al., 2002 e PETIT; RIGHI; DECARREAU, 2008) é muito utilizado para a distinção de argilas esmectíticas de carga tetraédricas e octaédricas.

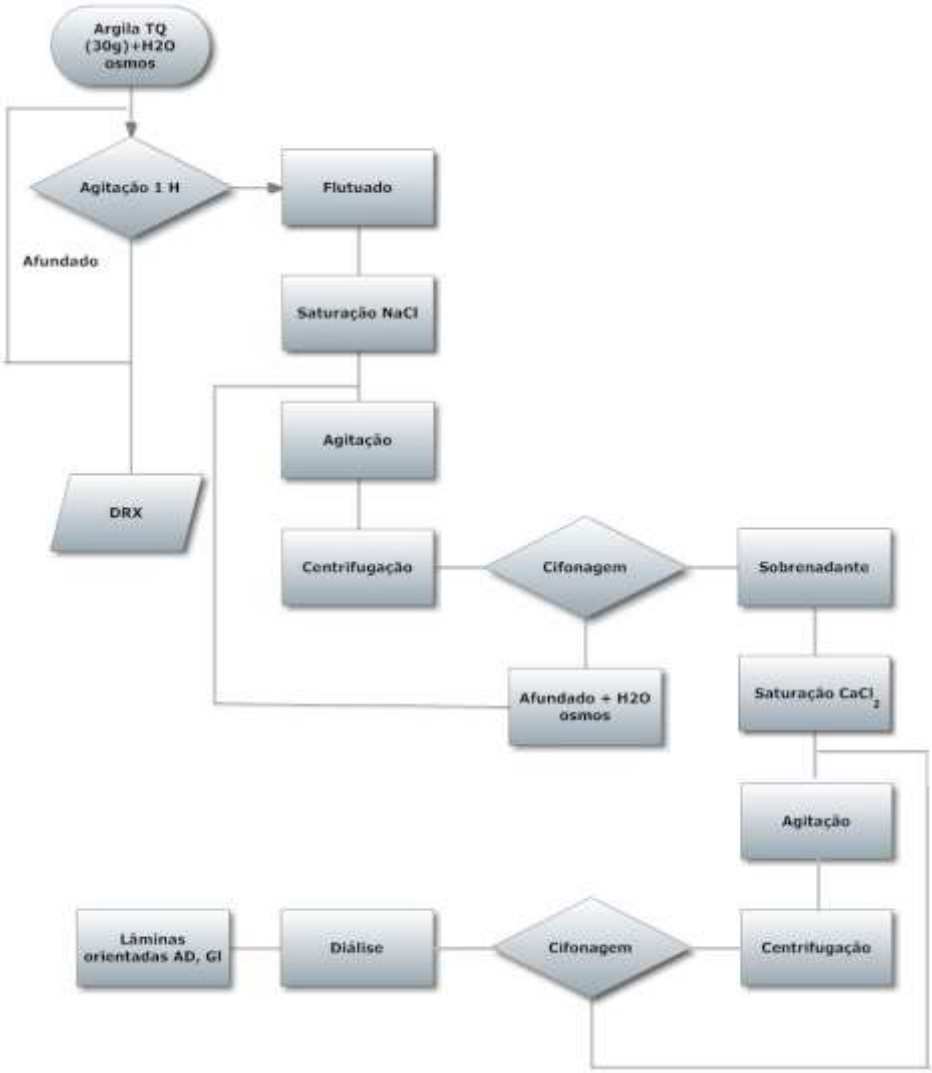


Figura 47 - Fluxograma da etapa de separação de argilas e saturação em NaCl e $CaCl_2$, visando concentrar a fração argila das amostras.

Após a saturação em $CaCl_2$, a argila pode ser saturada em KCl, seguindo o mesmo procedimento já descrito para o íons cálcio. Em seguida, a argila é lavada em água destilada para a eliminação do excesso de sal e lâminas orientadas de vidro serão preparadas a partir da deposição deste material. Esta lâmina é seca em temperatura ambiente e seu padrão difratométrico será obtido. Em seguida esta mesma lâmina é aquecida à 110°C, 330°C e finalmente 550°C, os padrões difratométricos para estas temperaturas também são coletados. Neste processo, o *d* das esmectitas, que normalmente é igual a 14 Å (Ca AD), se desloca para menores distâncias interplanares, podendo chegar a 10 Å com o aquecimento a 330ºC. O fluxograma desta etapa de saturação é apresentado na Figura 48.

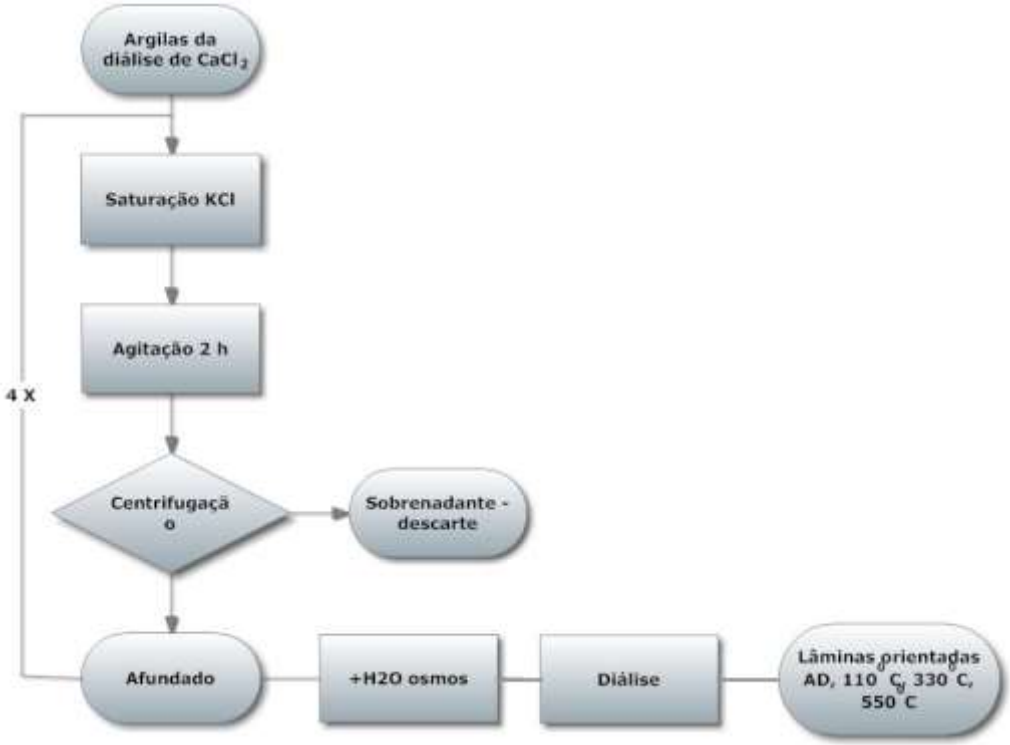


Figura 48 - Fluxograma da etapa de saturação em KCl.

A mesma argila saturada em KCl é novamente saturada em $CaCl_2$. Este procedimento é realizado com o intuito de verificar se o potássio que entra na estrutura da argila pode ser substituído por cálcio. Se isto não ocorrer, a argila é classificada como sendo de alta carga e ela perde a capacidade de expansão.

Da nova saturação em cálcio, é preparada uma lâmina orientada e seca à temperatura ambiente. Seu padrão difratométrico será comparado ao padrão obtido desta mesma lâmina solvatada em etileno glicol. O fluxograma da Figura 49 apresenta as etapas da saturação em Ca-K-Ca.

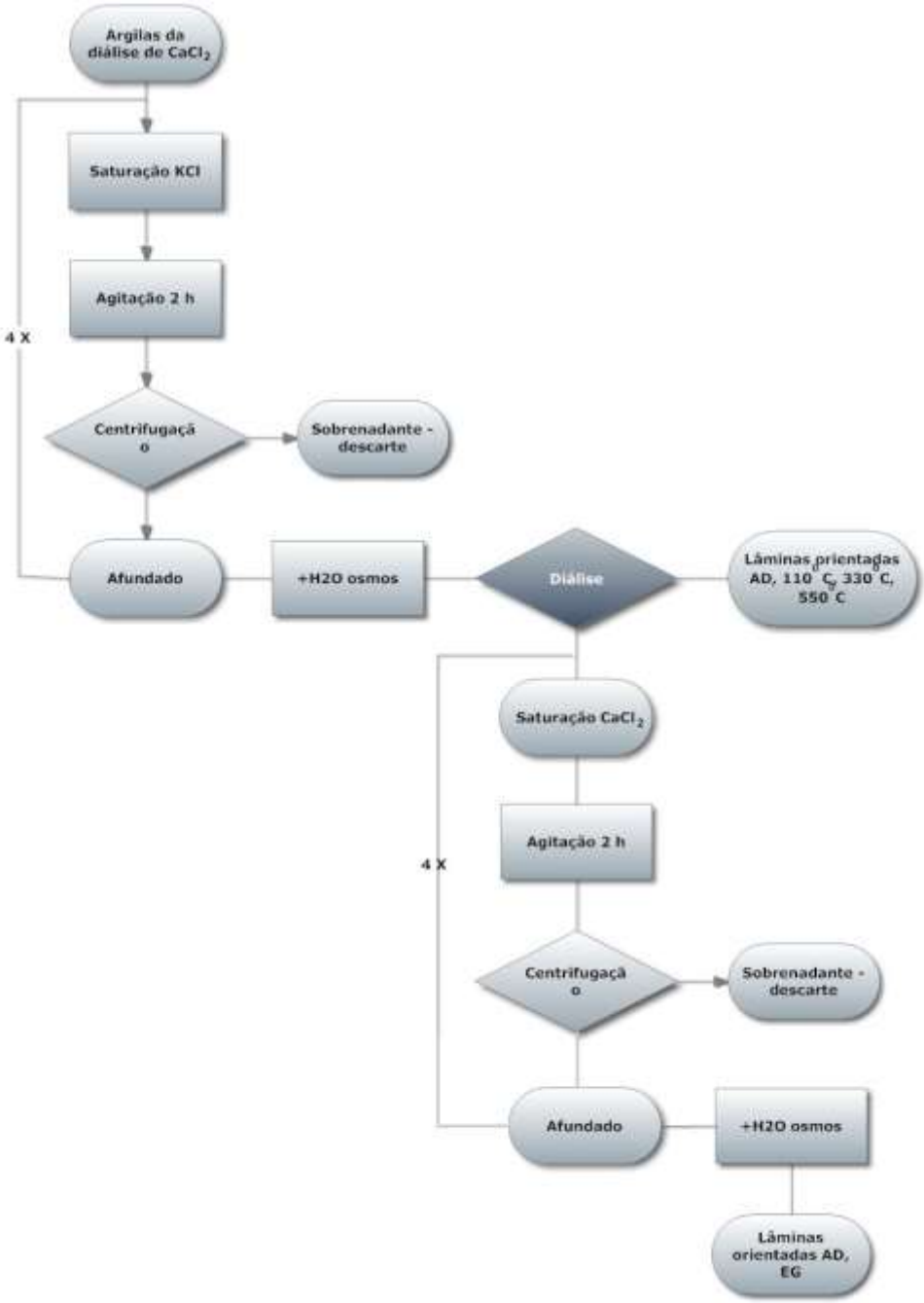


Figura 49 - Fluxograma da saturação em $CaCl_2$/KCl/$CaCl_2$, visando determinar o tipo de carga.

As argilas saturadas em LiCl são lavadas com etanol até que todo o excesso de sal seja eliminado. Lâminas orientadas, secas à temperatura ambiente, são preparadas a partir destas argilas. Padrões difratométricos da argila seca ao ambiente (AD), solvatada em etileno glicol (EG), aquecida a 330°C (330H) e solvatada novamente em etileno glicol (330H EG) são coletados e comparados. Todo o procedimento pode ser acompanhado no fluxograma da Figura 50.

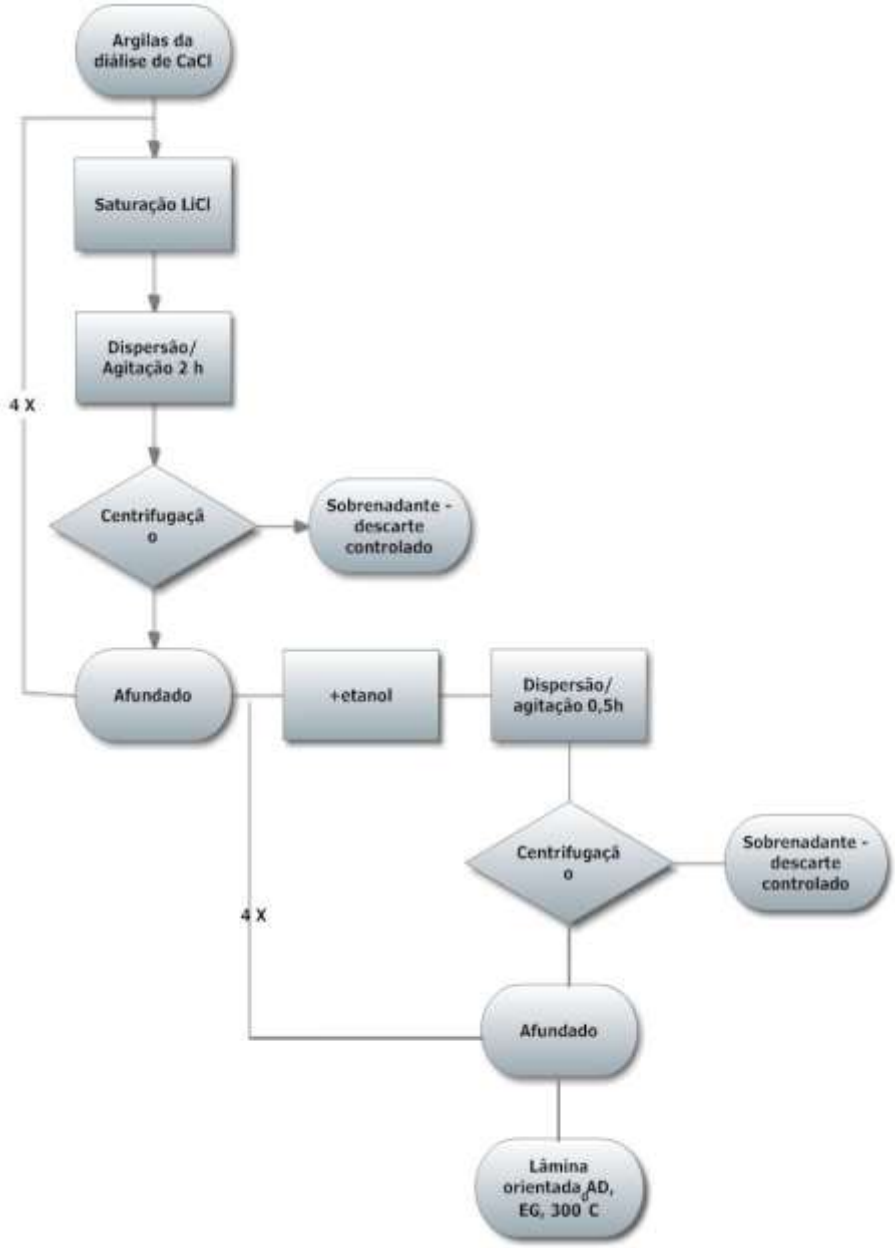


Figura 50 - Fluxograma da etapa de saturação em LiCl, visando determinar vacâncias nos sítios octaédricos de argilas dioctaédricas.

A fim de determinar o parâmetro b (caráter di ou tri-octaédrico) das esmectitas, foram analisadas amostras desorientadas nos ângulos próximos à reflexão 060 (referente ao eixo *b* da cela unitária, 2θ entre 59° e 63°), que reflete os tamanhos dos cátions e fator de ocupação da folha octaédrica. O d_{060} obtido é comparado aos apresentados na Tabela 4.

As amostras desorientadas foram obtidas a partir da preparação de amostras moídas montadas na forma de “back load”, ou seja, quando a amostra é preenchida pela parte posterior do suporte de amostra, desta forma atenua-se o efeito de orientação dos cristais.

Tabela 4 - Tabela guia para a identificação de argilominerais, através das alterações do *d* (Å) em amostras natural, glicolada e calcinada a 550^{0}C, seu caráter di ou tri-octaédrico é determinado através de d_{060}, elaborado a partir de Moore e Reynolds (1989) e Santos (1992).

Tipo de camada	G. Mineral	*d* (Å) natural	*d* (Å) Glicolada	*d* (Å) 550oC	*d060* (Å)	Pop. da camada octaédrica	Argilomineral
1:1	Caulinita	7	7	D	1,49	di-octaédrica	caulinita
	Serpentina	7	7	7 ou D	1,531-1,538	tri-octaédrica	serpentina
2:1	Pirofilita	9,2	9,2	9,2		di-octaédrica	
	Talco	9,4	9,4	9,4		tri-octaédrica	
	Esmectita	12-15	12-17	10	1,49-1,50	di-octaédrica	Montmorillonita
					1,491		Beidelita
					1,522		Nontronita
					1,506		Valconscoíta
					1,52	tri-octaédrica	Saponita
					1,53		Hectorita
					1,547		Sauconita
					1,52		Pimelita
	Cloritas	14	14	14	1,49	di-octaédrica	
					1,565 a 1,568	tri-octaédrica	clinocloro, chamosita
						di-tri-octaédricas	
	Micas	10	10	10	1,499	di-octaédrica	Illita
					1,499		Muscovita
					1,538	tri-octaédrica	Biotita
	Vermiculitas	10 e 14	10-14	10		di-octaédrica	
					1,541	tri-octaédrica	
	Sepiolita	12,2	12,2	10,4	1,54-1,55	tri-octaédrica	Sepiolita
	Paligorsquita	10,5	10,5	9,2	1,56	tri-octaédrica	Paligorsquita

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

Os microscópios eletrônicos de varredura (MEV) permitem a observação de feições morfológicas e químicas ao mesmo tempo em que se podem realizar microanálises multi-elementares, isto, para o caso de microscópios que possuem espectrômetros de dispersão de energia (EDS).

Nas amostras de minérios silicatados o MEV pôde caracterizar em detalhe e especialmente em termos de química pontual os argilominerais previamente identificados na DRX. Foram analisadas somente as amostras com conteúdo expressivo de argilominerais, com as quais foram confeccionadas lâminas delgadas e seções polidas, que foram posteriormente recobertas por uma fina camada de carbono para que se tornassem condutoras e pudessem ser observadas de maneira adequada ao microscópio.

Diferentes esmectitas foram analisadas e suas composições foram plotadas em diagrama ternário Mg-Fe-Ni a fim de melhor classificá-las.

Finalmente, os resíduos dos ensaios de redução e lixiviação foram analisados ao MEV, de modo a verificar a presença de argilominerais e o aparecimento de

novas fases minerais, além disto, determinou-se a presença de níquel e sua forma de ocorrência.

Nas análises de MEV foram usados os equipamentos StereoScan 440 da Leica, com detector de dispersão de energia SDD Inca-Oxford, do Laboratório de Caracterização Mineral – LCT – do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, assim como, o microscópio eletrônico de varredura da Université de Poitiers, Jeol JSM-5600 LV com detector Bruker AXS Quantax. Nas microanálises semi-quantitativas por EDS utilizou-se um padrão interno de cobalto e contagens acima de 10.000 cts.

4.2.3 Análise termo-gravimétrica e termo-diferencial (ATG e ATD)

As análises termo-diferenciais e gravimétricas (ATD/ATG) foram usadas neste estudo com a finalidade de compreender os processos que ocorrem durante a etapa de redução dos argilominerais e ainda determinar as temperaturas de mudanças de fases cristalinas que ocorrem nestes. Estas temperaturas serviram como base na escolha dos parâmetros utilizados nos ensaios de redução/lixiviação amoniacal.

Análises termo-diferenciais e gravimétricas são usualmente empregadas na caracterização de argilominerais. De modo geral, eventos relacionados à perda de água, intersticial ou superficial, desidratação e/ou desidroxilação são observados como reações endotérmicas; os eventos referentes a recristalizações a altas temperaturas são observados como reações exotérmicas e podem ocorrer concomitantemente ou após desidroxilação ou fusão, segundo Guggenheim e Groos (2001). O comportamento de alguns argilominerais é bem conhecido, segundo Torres (1999) e Santos (1992):

- caulinitas: geralmente apresentam uma forte deflexão endotérmica entre 530 e 700°C, referente à desidratação e decomposição de sua estrutura (formação de metacaulinita). Entre 940 e 1.000°C observa-se uma deflexão exotérmica, refletindo a formação de mulita;
- vermiculitas: algumas vermiculitas apresentam uma ou mais deflexões endotérmicas entre 90 e 270°C, correspondentes à desidratação. Próximo de 600°C ocorre outro pico endotérmico de desidroxilação e de decomposição da estrutura. Por fim, entre 800 e 900°C ocorre uma deflexão exotérmica que diz respeito à formação de uma nova fase, provavelmente enstatita;

- esmectitas: As esmectitas apresentam deflexões endotérmicas entre 100 e 200°C, relativas à desidratação. Outro evento endotérmico é registrado próximo a 500°C, para a nontronita ou entre 600 a 800°C, para esmectitas di-octaédricas, relacionado à desidroxilação da esmectita. As reações exotérmicas ocorrem em altas temperaturas, próximas a 900°C, formando mullita;
- cloritas: Entre 100 e 200°C ocorre um pico endotérmico referente à água adsorvida, este pico é observado em cloritas bem cristalizadas. Entre 500 e 600°C existe uma deflexão endotérmica, relativa à perda de hidroxilas. Finalmente, entre 850 e 900°C existe um pico duplo endo-exotérmico, o primeiro, referente à destruição da estrutura e o segundo, à formação de forsterita.

Santos (1992) ressalta que o uso de análises termo-diferenciais e gravimétricas é limitado quando utilizado para avaliar misturas de argilominerais, pois a intensidade e posição dos picos de transformação são alterados pelas misturas.

O equipamento utilizado nas análises foi um ATD/ATG da marca Du Pont, modelo SDT2960 instalado na Universidade Federal de Ouro Preto – Laboratório de Análises Térmicas. A temperatura variou entre 25°C e 1.000°C com taxa de aquecimento de 10ºC/min em atmosfera de ar sintético (100 ml/min).

4.2.4 Espectroscopia de infravermelho por fransformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho tem sido intensamente utilizada na caracterização de argilominerais como técnica auxiliar à difratometria de raios X. Sua importância reside no fato de que ela fornece informações a respeito da estrutura do argilomineral (MADEJOVÁ; KOMADEL, 2011), determinando substituições químicas nas camadas octaédricas, tetraédricas e interlamelares.

No espectro obtido através de uma análise de infravermelho existem regiões correspondentes aos grupos hidroxilas, aos ânions silicatados, aos cátions octaédricos e aos cátions interlamelares. As vibrações de estiramento (OH *stretchings*) se localizam na região de 3.400 a 3.750 cm^{-1} e as vibrações de deformação (OH *bending*) aparecem a partir de 600 a 950 cm^{-1}. Na região de 700 a 1.200 cm^{-1} observam-se os Si-O “stretching” e de 150 a 600 cm^{-1}, localiza-se a região do Si-O “bending”. Os cátions interlamelares são observados de 70 a 150 cm^{-1} (FARMER, 1974).

As amostras para as análises de infravermelho próximo (4.000-10.000 cm^{-1}) somente foram moídas (<2 µm) e analisadas diretamente no espectrômetro Nicolet 6700 da Thermo Scientific.

Para as análises de infravermelho médio (4000-400 cm^{-1}) foi usado um espectrômetro Nicolet Magna-IR 760 da Université de Poitiers. As amostras foram previamente moídas (<2 µm) e 1 mg foi adicionado e misturado à 200 mg de KBr, sendo posteriormente prensado na forma de pequenos discos de 13 mm. Estes discos são aquecidos durante uma noite à temperatura de 150^0C para a eliminação de água superficial, conforme procedimento descrito em Madejová, Balan e Petit (2011). Todos os espectros foram interpretados no software OMNIC.

4.2.5 Ensaios para a extração de Ni, Cu e Co

Foram utilizadas três diferentes metodologias visando a extração dos metais Ni, Cu e Co.

Trocas catiônicas com acetato de amônia baseiam-se na substituição de metais interlamelares por amônia.

Lixiviações ácidas em concentrações elevadas são capazes de extrair metais de posições octaédricas através do processo conhecido como ativação ácida. Segundo Ferreira e Figueredo (2012) as esmectitas apresentam uma tendência natural a realizar trocas catiônicas, estas trocas seriam intensificadas a partir de um tratamento ácido, onde este dissolveria alguma impureza orgânica da estrutura destes minerais, assim como também substituiria cátions intercalados por cátions hidroxônio (H_3O^+), além de dissolver cátions como Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+} ou Fe^{2+} e possivelmente Ni^{2+} das camadas octaédricas.

Por fim, **ensaios de redução/lixiviação amoniacal** foram realizados com a finalidade de testar parâmetros, como temperaturas de redução e tipo de alimentação, determinando deste modo as melhores condições de ensaio para melhorar a recuperação de Ni, Cu e Co. Adicionalmente, os resíduos originados do processo Caron, para os vários tipos de minérios silicatados foram estudados, com a finalidade de compreender o comportamento do minério durante o processo hidrometalúrgico.

Os ensaios de redução e lixiviação foram realizados nos laboratórios da Votorantim Metais Níquel, em Niquelândia. Estes ensaios simularam em escala de

bancada o Processo Caron empregado na usina. O procedimento (Votorantim, 2011[5]) é o mesmo adotado para os ensaios usuais de simulação do processo Caron, sendo descrito de forma resumida:

- Redução:

Reagentes: mistura gasosa (CO + CO_2 + H_2 + N_2 balanço + gás nitrogênio + minério crú + óleo BPF 2A industrial + coque).

Equipamentos: balança analítica e forno piloto.

Para cada 100 g de minério, acrescenta-se 2,1% da massa de coque+óleo BPF 2A. Este material é homogeneizado e colocado em uma cápsula que será levada ao forno piloto em ambiente redutor, criado através da injeção da mistura gasosa citada acima. O forno então é ligado e a sua temperatura é ajustada à temperatura desejada (340°C, 400°C, 550°C, 770°C e 900°C), o incremento da temperatura com relação ao tempo é dado através de um programa previamente criado. Após atingir a temperatura de redução desejada, aguarda-se cerca de 40 minutos, somente a partir deste período desliga-se o gás e o forno. O resfriamento é natural até a temperatura de 60°C, após isto, a cápsula é colocada em um recipiente com água a fim de evitar a oxidação dos metais.

- Lixiviação amoniacal:

Reagentes: NH_4OH 20%.

Equipamentos: reator de lixiviação, mufla.

A amostra da redução é misturada a cerca de 3L da solução de amônia no reator. Alimenta-se o reator com ar comprimido a uma vazão de 120 L/min e liga-se o reator à rotação de 280 rpm. A solução ficará em agitação por cerca de 2 horas. Após este período, a solução fica em repouso por 1 hora, a partir disto ela é transferida para um galão de 5 L, onde será agitada a cada hora, por cerca de 4 horas. Após a última hora, a solução é filtrada, o resíduo é lavado com uma solução de hidróxido de amônio 20% e água desmineralizada, esta solução é descartada, o resíduo vai para estufa a 160°C, por 2 horas. Após seco, ele é moído e segue para análise química.

O licor da lixiviação é recuperado e também segue para a análise química.

O fluxograma mostrado na Figura 51 apresenta a sequência dos ensaios de redução e lixiviação das amostras selecionadas.

---

[5] Relatório de procedimento interno Votorantim – acesso restrito.

As temperaturas escolhidas para a redução foram definidas pelas análises de ATD/ATG. As temperaturas de 340°C e 550°C foram escolhidas por serem próximas às temperaturas de desidroxilação das argilas (ao redor de 500-550°C). A outra temperatura escolhida foi de 770°C, tida como temperatura padrão na usina e 900°C, onde supostamente haveria mudança de fases minerais. Os produtos gerados nos testes de redução e lixiviação amoniacal, assim como os produtos do processamento mineral da usina de Niquelândia, originados a partir do minério Tal Qual, foram analisados por DRX e MEV.

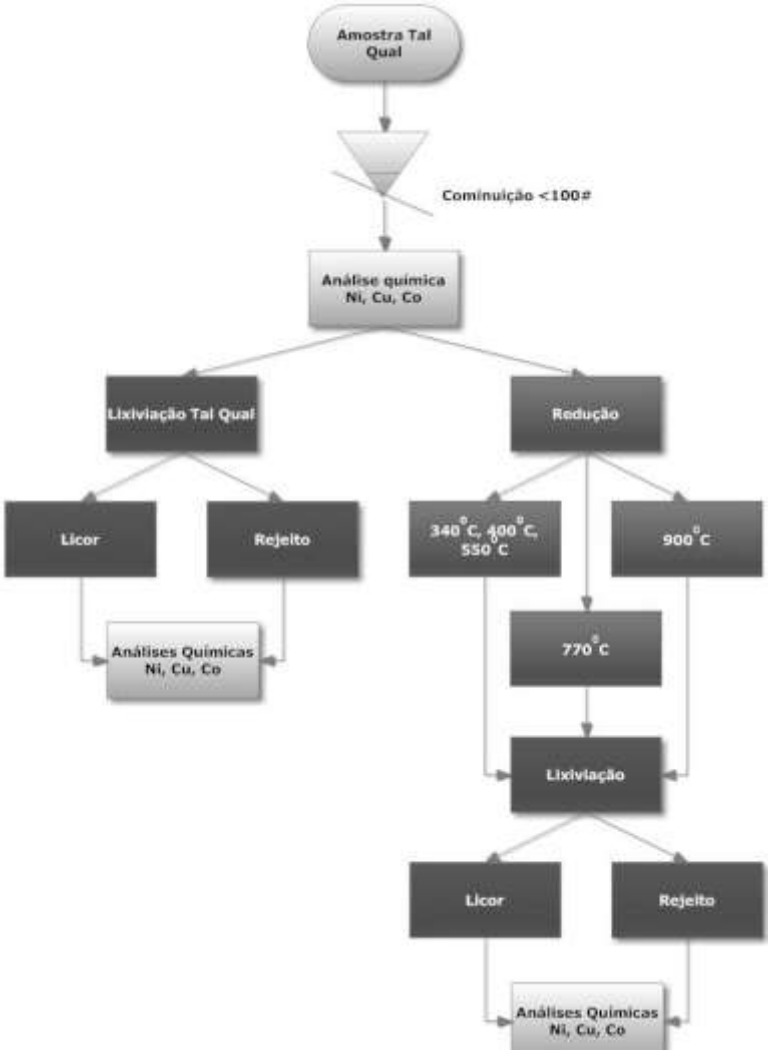


Figura 51 - Fluxograma das atividades de redução/lixiviação.

Adicionalmente, ensaios de trocas catiônicas também avaliaram a possibilidade de extração de níquel em posição interlamelar a partir de uma solução de acetato de amônia.

Algumas argilas possuem como propriedade a capacidade de “trocar” certos cátions, como amônia, cálcio, potássio, como ocorre nos solos. Isto pode ocorrer naturalmente nos casos de soluções sólidas, onde cátions de igual valência são facilmente substituídos, como no caso de Fe^{2+} por Mg^{2+} (SANTOS, 1992). No caso de substituições de diferentes valências, íons adicionais são necessários para satisfazer os balanços de cargas. Como no caso de cloritas tri-octédricas, que apresentam vacâncias em seus sítios octaédricos. Além disto, existem as substituições do hidrogênio das hidroxilas. Segundo Velde e Meunier (2008) as substituições podem ocorrer:

- Nos sítios tetraédricos, quando ocorrem, são mais frequentes em filossilicatos do tipo 2:1, onde o $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$, isto gera uma carga negativa e muda a simetria da folha tetraédrica. Este déficit de carga nunca ultrapassa o valor de 1.
- Nas camadas octaédricas, especialmente dos argilominerais do tipo 2:1, tal fato justifica a existência de grande variabilidade de argilominerais de um mesmo grupo, como as esmectitas. No entanto, tais substituições são raras em argilominerais do tipo 1:1. A razão de ocupação nos sítios octaédricos varia de 2 a 3, dependendo da distribuição dos cátions.
- Nos interstícios intercamadas dos argilominerais do tipo 2:1, que podem acomodar íons que variam de 1,75 a 2,02 Å (Sr, Ba, K, etc), permitindo maior mobilidade dos cátions, por esta razão as substituições são mais frequentes nestes sítios.

A capacidade de troca de cátios, pode revelar se o níquel apresenta-se sob a forma de um cátion trocável em camadas interlamelares e se este elemento pode ser “extraído” a partir de uma solução de acetato de amônio. Neste caso, qual seria o teor de níquel extraído. Inicialmente foram escolhidas duas amostras: VSL-1A e ANSLV-9, com teores iniciais de NiO de 9,6% e 1,81%, respectivamente.

Para isto, foi separada 100 mg da fração argila (<4 µm), obtida nos ensaios anteriores. Este material foi seco em estufa a cerca de 60°C e desagregado. Em um tubo de centrífuga, adicionou-se a 100 mg de argila, 5 mL de uma solução de acetato de amônio de 1 mol/L. Esta solução ficou em contato com a argila por cerca de 1 hora. Após isto, a solução foi centrifugada a 3.000 rpm de 5 a 10 minutos. A solução translúcida foi acondicionada em outro recipiente limpo, tomando-se o cuidado de não verter a argila juntamente com a solução. À argila sedimentada adicionou-se novamente 5 mL de uma nova solução de acetato de amônio. Este

procedimento foi repetido mais duas vezes, sendo que na última vez, a solução com o material argiloso permaneceu em descanso por cerca de 10 horas. Ao final, foi dosado o teor total de níquel em solução.

Por fim, ensaios de lixiviação ácida também foram testados como rota alternativa para a melhoria da recuperação de níquel. Artigos que tratam de ativação ácida em argilas falam de trocas de cátions em camadas interlamelares e dissolução das camadas octaédricas e dissolução dos íons alumínio das camadas tetraédricas de esmectitas (PÁLKOVÁ; MADEJOVÁ; RIGHI, 2003; SCARLETT; RAVEN; MADSEN, 2011).

Nestes ensaios, as amostras VSL-1A, ASL-I5 e AS-ANi3 foram lixiviadas em uma solução de 6 molar de ácido clorídrico, na proporção de 1 g de amostra para 100 mL de ácido. A solução com a amostra foi agitada em temperatura ambiente em uma mesa vibratória por cerca de 16 horas. Em seguida, a solução foi analisada por ICP-AES.

5 RESULTADOS

A seguir são apresentados os resultados da caracterização mineral das amostras, principalmente para as amostras de minério silicatado. Foram determinados os minerais presentes e suas associações texturais, quais os portadores de níquel, o teor deste elemento e sua posição dentro das estruturas dos argilominerais (cristaloquímica). Adicionalmente, foram realizados ensaios de redução e lixiviação amoniacal, simulando o processo Caron. Com isto pretendeu-se verificar o comportamento dos argilominerais frente ao processo e analisar os produtos (rejeitos) resultantes deste. Outros ensaios foram feitos com a finalidade de comparar os resultados de recuperação de Ni, Cu e Co.

5.1 ANÁLISES QUÍMICAS

As análises químicas foram obtidas por ICP-AES, os resultados das análises são sumarizados na Tabela 5.

Os valores dosados através das análises químicas estão em concordância com a mineralogia determinada através da difratometria de raios X. Em amostras onde os teores de Fe_2O_3 são da ordem de 60-70%, predominam minerais como goethita, cromita/magnetita e hematita. Os baixos teores de silício e alumínio relacionam-se com a presença minoritária de caulinita. A exceção é a amostra AG-Kl3, onde os teores de alumínio e silício são significativos, o que se justifica pela predominância de caulinita na amostra.

As amostras relacionadas ao minério silicatado, por sua vez, apresentam maiores teores de silício, magnésio e eventualmente níquel. Por outro lado, a somatória da porcentagem dos óxidos em conjunto com a perda ao fogo, não totaliza 100%, isto se deve ao fato de que alguns elementos, como o cálcio e cromo não foram dosados e provavelmente estas amostras contém piroxênios cálcicos, por esta razão as perdas são significativas. Com relação à perda ao fogo, as amostras relativas aos óxidos e aquelas com teor mais elevado em argilominerais, apresentam valores mais significativos, sugerindo maior presença de água ou hidroxila, tanto nos argilominerais quanto na goethita.

Tabela 5 - Resultados das análises por ICP-AES (% em massa). Lote1.

Amostra	Análise Química (massa %)									
	NiO	Fe_2O_3	CoO	CuO	MnO	Al_2O_3	MgO	SiO_2	P. Fogo	Total
AG-ANi1	0,11	61,6	0,01	0,07	0,75	9,05	0,42	18,2	7,34	97,6
AG-BNi2	0,08	65,2	0,01	0,04	0,62	7,09	0,17	12,5	7,66	93,4
AG-Kl3	0,72	32,3	0,51	0,20	2,23	20,5	0,62	28,4	10,0	95,5
AO-ANi1	1,17	67,9	0,07	0,08	0,63	4,73	1,95	9,51	11,3	97,4
AO-ANi2	0,86	67,5	0,02	0,09	0,38	6,13	1,10	5,78	10,8	92,6
AO-BNi3	0,53	71,0	0,02	0,12	0,57	7,38	0,66	9,42	10,4	100
AS-NiN1	12,1	12,7	0,17	0,51	0,32	4,65	5,05	48,0	8,04	91,6
AS-BNi2	2,11	17,7	0,08	0,24	0,52	3,95	4,87	51,0	8,45	88,9
AS-ANi3	23,4	5,23	0,45	0,80	0,12	2,45	7,44	39,9	6,82	86,6
AVerm4	8,85	6,38	0,08	0,25	0,05	13,1	22,7	34,5	13,2	99,1
AKl5	0,24	0,62	0,01	0,07	0,01	27,8	0,35	54,3	11,5	94,9
ASAP6	0,61	7,17	0,02	0,02	0,16	0,59	36,5	37,9	13,7	96,8
Talco	1,30	6,53			0,09	1,67	27,50	52,7	9,20	99,0
Mica	12,90	6,47	0,03	0,46	0,10	13,90	20,80	31,9	12,7	99,2
Ccentral	0,73	13,8		0,20	0,73	0,76	10,20	64,7	8,52	99,6

A Tabela 6 mostra a variação da razão dos elementos em função de sua posição no perfil laterítico. Adotou-se o ferro como elemento de referência pela sua abundância e por ser o menos móvel (OLIVEIRA; TRESCASES, 1985). Foram calculadas as razões Si/Fe, Al/Fe, Mg/Fe e Ni/Fe. Os valores foram plotados no gráfico da Figura 52, onde verificou-se que as maiores razões de Si/Fe se concentram nas amostras silicatadas (base do perfil laterítico), isto também se manifesta nas razões Mg/Fe e reflete a perda gradual de Si e Mg do topo para a base do perfil. Em contrapartida, as razões Al/Fe se mantêm relativamente constantes em todo o perfil, até o horizonte alterado, apresentando acréscimo junto à base do perfil. Com relação à razão Ni/Fe, nota-se um aumento significativo em direção à base do perfil laterítico, no entanto, nas rochas referentes aos gabros estas razões decrescem, provavelmente em razão da mineralogia, que não é propícia à retenção de níquel. O comportamento dos elementos é condizente com a formação dos perfis lateríticos.

Tabela 6 - Posicionamento das amostras no perfil de alteração, de acordo com sua composição química (%) massa.

Amostra	Análise Química (%)								Topo					
	Ni	Fe	Co	Cu	Mn	Al	Mg	Si		Si/Fe	Al/Fe	Mg/Fe	Ni/Fe	Ni/Mg
AO-BNi3	0,42	49,7	0,02	0,10	0,44	3,91	0,40	4,4		0,09	0,08	0,01	0,01	1,05
AO-ANi2	0,68	47,2	0,02	0,07	0,29	3,25	0,66	2,7		0,06	0,07	0,01	0,01	1,03
AO-ANi1	0,93	47,6	0,05	0,06	0,48	2,50	1,17	4,5		0,09	0,05	0,02	0,02	0,79
AG-ANi1	0,09	43,1	0,01	0,05	0,58	4,80	0,25	8,6		0,20	0,11	0,01	0,00	0,35
AG-BNi2	0,06	45,7	0,01	0,03	0,48	3,76	0,10	5,9		0,13	0,08	0,00	0,00	0,62
AG-Kl3	0,57	22,6	0,39	0,16	1,72	10,9	0,37	13,3		0,59	0,48	0,02	0,03	1,54
AS-BNi2	1,67	12,4	0,06	0,19	0,40	2,10	2,92	24,0		1,93	0,17	0,24	0,13	0,57
AS-NiN1	9,58	8,9	0,13	0,41	0,25	2,47	3,03	22,6		2,53	0,28	0,34	1,07	3,16
AS-ANi3	18,5	3,7	0,35	0,64	0,09	1,30	4,47	18,8	Base	5,12	0,35	1,22	5,05	4,14

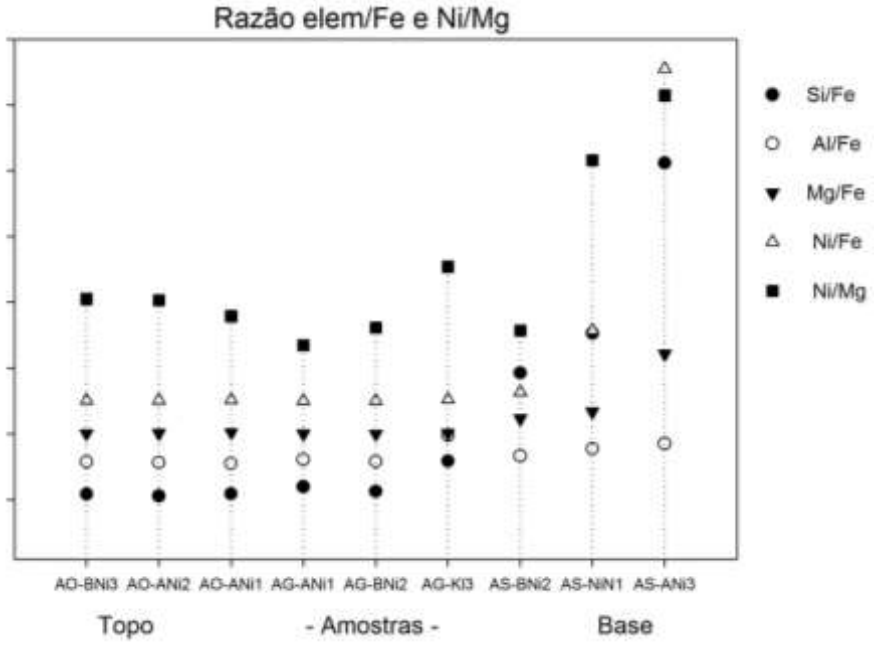


Figura 52 - Razão Si/Fe, Mg/Fe, Al/Fe e Ni/Fe das amostras estudadas, com base em suas posições no perfil laterítico.

A Tabela 7 apresenta os resultados de análises químicas para as amostras do lote 2. Como as amostras são essencialmente de minério silicatado, os teores de sílica e magnésio são acima de 30% e 4%, respectivamente, podendo atingir valores de 50% e 20%. Os teores de níquel variam de 1% a 9%, dependendo do tipo de minério silicatado (alto, normal ou baixo teor), os valores para Fe_2O_3 também são significativos, variando de 10 a 15%, podendo atingir valores da ordem de 30% em amostras isoladas (coletadas próximo ao minério oxidado). A perda ao fogo é menor em amostras mais rochosas (3%) e maior em amostras com maiores quantidades de argilominerais (6%).

Tabela 7 - Resultados das análises por ICP-AES (% em massa, amostra total). Lote 2.

Amostra	Análise Química (%)										
	NiO	Fe_2O_3	CoO	CuO	MnO	Al_2O_3	MgO	SiO_2	Cr_2O_3	P. Fogo	Total
CSR -R6	1,86	10,8	0,01	0,03	0,22	3,93	17,0	43,3	0,51	6,28	83,9
ASLI -5	1,16	32,4	0,05	0,19	0,56	4,76	5,07	44,6	1,96	6,68	97,4
CSL -R7	1,17	10,5	0,01	0,05	0,17	4,33	16,6	41,1	0,72	ND	74,6
ANS LA -11	1,85	13,2	0,02	0,57	0,19	6,73	15,3	44,1	0,85	8,94	91,8
ANS LR -10	1,38	18,2	0,04	0,10	0,25	7,01	4,62	49,7	1,72	ND	83,0
VSL -1A	9,43	14,3	0,05	0,21	0,30	8,52	7,55	44,1	2,39	7,91	94,7
ASBL -4	2,09	15,6	0,07	0,21	0,35	7,79	6,33	49,7	1,59	ND	83,8
VSLR -2	4,74	10,1	0,02	0,04	0,22	3,93	19,1	35,1	1,08	3,71	78,1
ASL AN -3	7,75	13,4	0,02	0,23	0,30	5,07	12,4	40,1	1,33	5,53	86,1
CSL -G8	2,08	15,3	0,03	0,13	0,23	5,07	10,5	50,7	1,39	ND	85,4
ANS LV -9	1,81	9,10	0,01	0,03	0,17	6,20	18,1	42,3	0,37	ND	78,2

ND= Não Dosado.

5.2 ANÁLISE TERMO-DIFERENCIAL E TERMO-GRAVIMÉTRICA (ATD/ATG)

Foram escolhidas 6 amostras com teores significativos em argilominerais para serem analisadas por ATD. Os termogramas são apresentados nas Figuras 53 a 57.

A amostra AVerm 4 (Figura 53) apresenta um termograma com características de uma vermiculita associada à clorita, com um pico endotérmico entre 50 e 100°C, relacionado à perda de umidade (cerca de 2,4%). Em torno de 500 e 600°C, observa-se um pico endotérmico pronunciado, acompanhado de grande perda de massa (7,5%) onde, na DRX verifica-se uma alteração na estrutura da mica (14Å→10Å), possivelmente relacionada à perda de hidroxila. Finalmente, em torno de 850°C, existe um pico exotérmico, provavelmente relacionado à formação de espinélio e/ou forsterita.

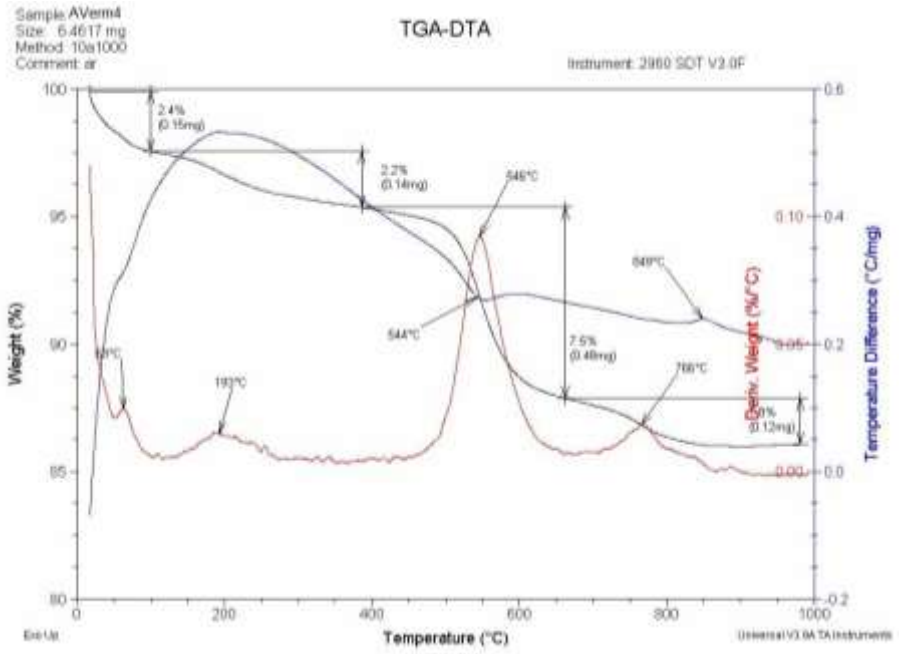


Figura 53 - Termograma da amostra AVerm 4 – vermiculita e clorita interestratificada. Os dois primeiros picos (68°C e 193°C) estão relacionados à perda de água superficiais. Existe um pico endotérmico em 546°C, provavelmente relacionado à perda de hidroxila ou mudança estrutural da vermiculita/clorita, finalmente em 849°C existe um pico exotérmico relacionado à formação de espinélio e/ou forsterita.

A amostra AGarn 8 (Figura 54) apresenta, logo no início do termograma, próximo a 50°C, um pico endotérmico que provavelmente descreve um evento de perda de umidade. Este evento está associado a uma grande perda de massa, cerca de 20% da amostra. Perto de 300°C, existe um pico exotérmico muito discreto, quase imperceptível. Próximo a esta temperatura existe uma pequena perda de massa, da ordem de 3%, possivelmente relacionada à perda de hidroxilas. A partir

de 700°C, observa-se novamente uma perda de massa (0,5%). Finalmente, em torno de 800°C existe um pico exotérmico mais significativo, provavelmente relacionado à destruição da estrutura do talco e/ou da esmectita.

Segundo os difratogramas obtidos para esta amostra, existe uma mistura de talco e esmectita, no entanto, o termograma da amostra não apresenta o comportamento esperado para esmectita, somente para o talco. Gerard e Herbillon (1983), em seus estudos em minerais da série kerolita-pimelita, registraram para argilominerais tri-octaédricos desta série um pequeno pico entre 250 e 300°C, como observado no termograma da Figura 53 (aproximadamente 265°C), referente à perda de hidroxila.

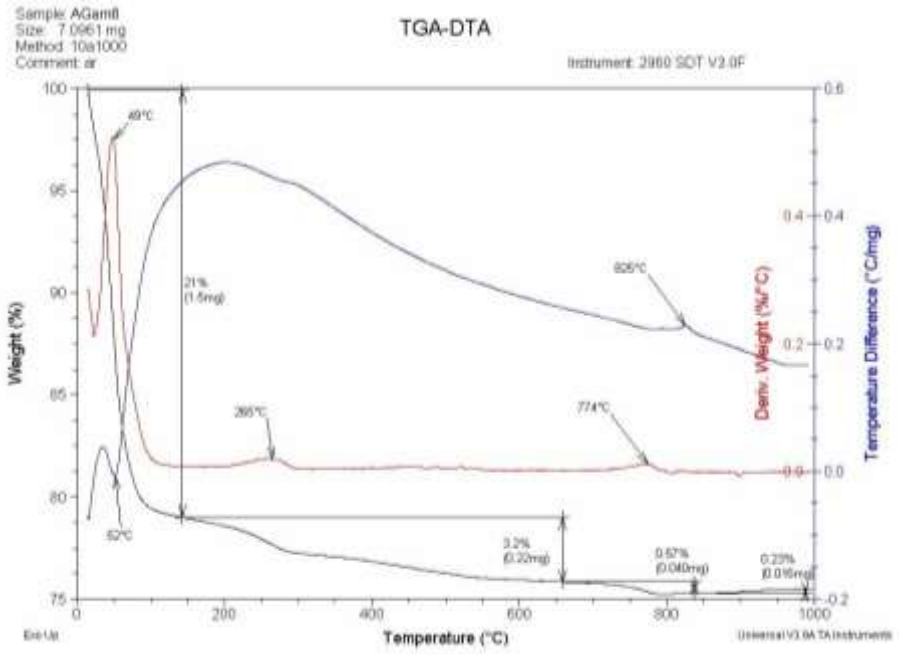


Figura 54 - Termograma da amostra AGarn 8 - amostra contendo talco e esmectita. Em temperaturas inferiores à 100°C existe a perda de água superficial. À temperatura de 265°C existe um pico endotérmico provavelmente relacionado à perda de hidroxila e finalmente em 825°C ocorre possivelmente a formação de forsterita.

As Figuras de 55 a 57 apresentam os termogramas para as amostras ASL-ANi3, VSLR-2 e ASLi-5, todas compostas por esmectitas tri e dioctaédricas. Em temperaturas que variam de 50 à 81°C são observadas perdas de massa que variam de cerca de 3 à 17%, relacionadas à perda de água superficial. Santos (1992) descreve a perda de hidroxilas estruturais entre 400 à 700°C, sendo que esmectitas férricas apresentam esta perda em temperaturas mais baixas, próximas de 500°C, enquanto que esmectitas sem ferro, possuem perda de hidroxilas à temperaturas

próximas de 700°C. A amostra ASL-I5 é a mais rica em ferro, tendo apresentado uma perda de massa de cerca de 3% na temperatura de 273°C (Figura 55).

A amostra, ASL-ANi3 (Figura 56) é composta predominantemente por esmectitas niquelíferas trioctaédricas, possuindo um pico exotérmico à temperatura de 648°C (provavelmente ligado à perda de hidroxila). Finalmente, a amostra VSL-R2 (Figura 57) apresentou um pico exotérmico à temperatura de 519°C, relacionada possivelmente à perda de hidroxila. Ainda, segundo Santos (1992), esmectitas dioctaédricas tem suas estruturas preservadas após a perda de hidroxilas, até temperaturas de 800°C, o que não ocorre com as esmectitas trioctaédricas, que apresentam suas estruturas destruídas. Isto pode ser observado na amostra ASL-ANi3, que apresenta um acentuado e extenso pico exotérmico após a temperatura de 648°C, tendo uma mudança de estrutura a 882°C. As amostras ASL-I5 e VSL-R2, após a desidroxilação não apresentam grandes mudanças estruturais, sendo que a primeira, mostra mudança de fase em 442°C e mantém esta estrutura até altas temperaturas (acima de 1.000°C) e a segunda, em cerca de 834°C exibe um suave pico, determinando sua mudança de estrutura.

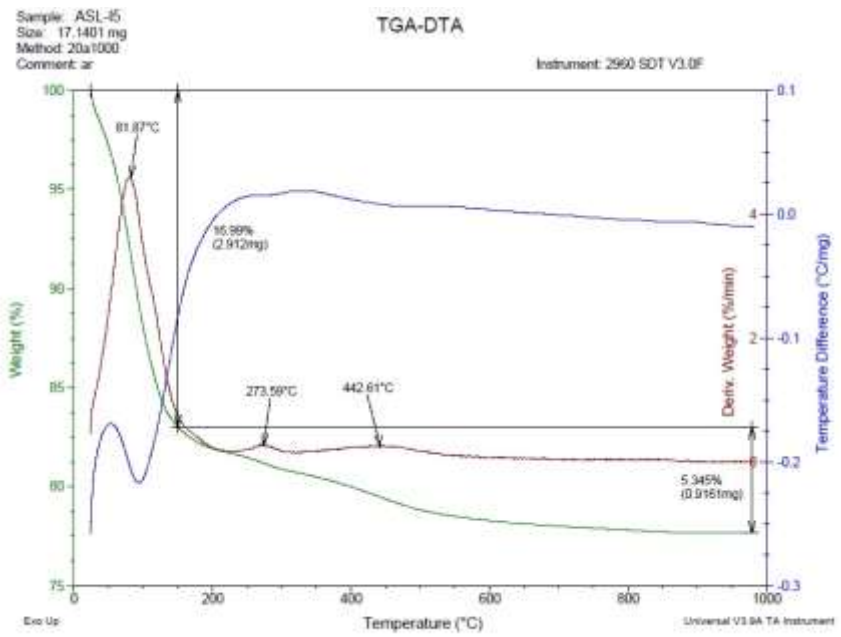


Figura 55 - Termograma da amostra ASL-I5, esmectita dioctaédrica férrica. A perda de água superficial é registrada na temperatura de 81,87°C. Por ser uma esmectita dioctaédrica rica em ferro, acredita-se que a perda de hidroxila ocorra em temperaturas mais baixas, como a registrada em 273,59°C, assim como a mudança de fase, que provavelmente está associada à temperatura de 442,61°C.

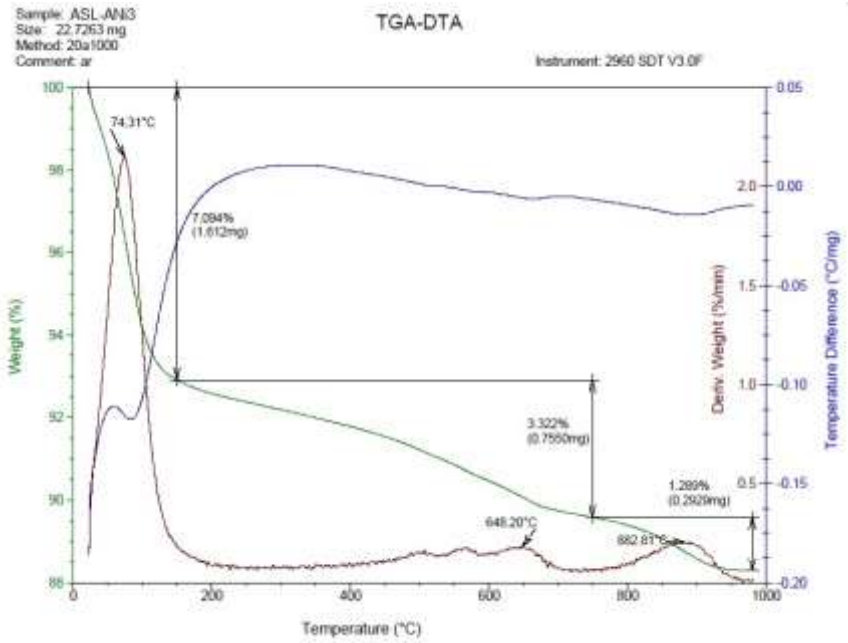


Figura 56 - Termograma da amostra ASL-ANi3 – esmectita trioctaédrica. Observa-se em 74,3°C a perda de água superficial. A partir de 648°C nota-se um pico exotérmico, seguido de mudanças estruturais em 882°C.

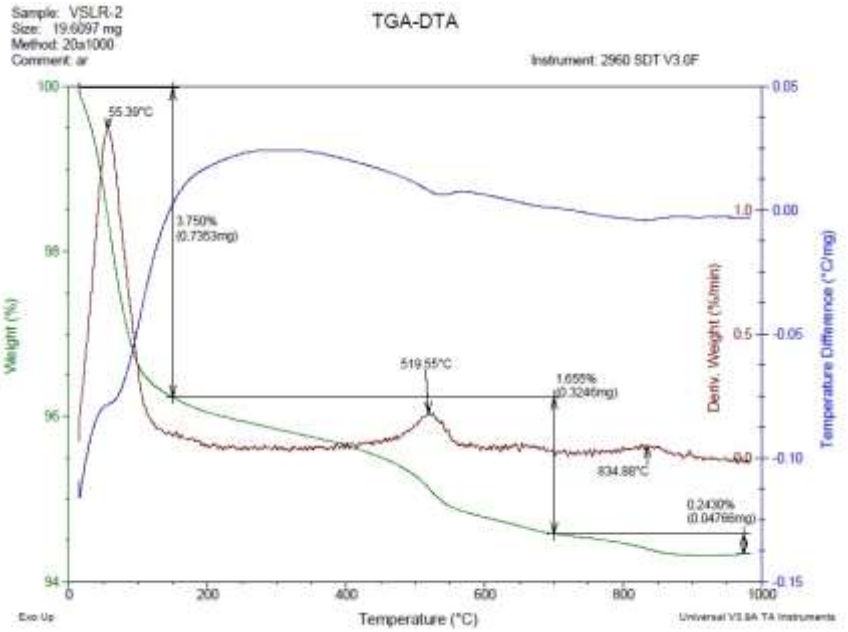


Figura 57 - Termograma da amostra VSL-R2, esmectita típica. Existe uma perda de água associada à temperatura de 55,39°C. Em 519°C observa-se um evento, provavelmente associado à perda de hidroxila e por fim, em 834°C existe a formação de forsterita.

5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A difratometria de raios X foi utilizada na determinação da mineralogia básica de todas as amostras coletadas, os difratogramas podem ser observados no Anexo A (difratogramas de 1 a 43), ela também foi essencial nos estudos de caracterização dos argilominerais dos minérios silicatados, sendo também uma importante

ferramenta na caracterização dos resíduos dos testes de redução e lixiviação amoniacal.

Amostras de gabro: são amostras de material inconsolidado e alterado, compostas por goethita e proporções variáveis de caulinita e hematita, além de possível presença de espinélio (cromita), nicromita e magnetita.

No difratograma 1 do Anexo A, picos de baixa intensidade indicam a presença de espinélio (cromita) e aparentemente de nicromita ou magnetita, no entanto, como estes dois últimos minerais apresentam padrões difratométricos semelhantes, a correta distinção entre Ni-cromita e magnetita somente é possível com o prévio conhecimento da mineralogia da amostra ou com o auxílio de outras técnicas de identificação mineral.

Os difratogramas da fração argila (<5μm) das amostras de gabro (difratogramas 2, 3, 5 e 6 do Anexo A) apresentaram como argilomineral presente a caulinita cuja principal reflexão d_{001}= 7,15 Å não se altera em contato com o etileno-glicol. No entanto, quando aquecida a 550°C, a estrutura deste argilomineral desaparece (Difratograma 3 do Anexo A).

As amostras de minério oxidado: apresentam predominantemente goethita. Como minerais secundários, tem-se caulinita, cromita/magnetita, além de quartzo subordinado e piroxênio parcialmente alterado (Difratogramas de 9 a 11 do Anexo A). Na fração argila, somente a caulinita foi identificada (Difratogramas 12 e 13 do Anexo A). As amostras AO-ANi1 e AO-ANi2 não apresentaram argilominerais.

Com relação às amostras de **minério silicatado**: as amostras de um modo geral são compostas essencialmente por esmectitas, com teores minoritários de talco, clorita, eventualmente serpentina e caulinita. Os difratogramas das amostras silitadas podem ser observados no Anexo A (Difratogramas de 14 a 43). As fichas de identificação dos minerais constam do Anexo B.

Estudos da fração argila, com saturações sucessivas em cátions foram realizadas nas amostras silicatadas a fim de melhor caracterizar os argilominerais que compõem estas amostras.

5.3.1 Estudo da fração argila

Saturações com $CaCl_2$ indicaram que as amostras são compostas essencialmente por esmectitas - o que é confirmado por estudos anteriores de

Bosio, Hurst e Smith (1975) - que ao serem secas ao ar, apresentam d_{001}=15 Å, no entanto, ao serem solvatadas em etileno glicol, tem seus picos deslocados à 16,5 Å, conforme é apresentado na Figura 58.

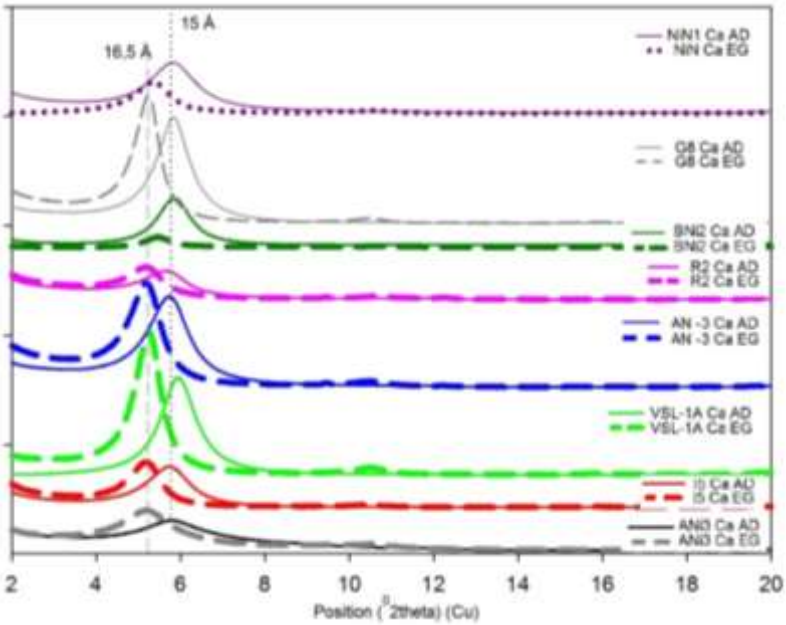


Figura 58 - Difratogramas das amostras saturadas em $CaCl_2$. Todas apresentam o mesmo comportamento, as lâminas secas ao ambiente, apresentam d_{001} em 15 Å, que expandem à 16,5 Å após solvatação em etilenoglicol, indicando que se tratam de esmectitas.

Foram confeccionadas lâminas orientadas a partir das saturações com KCl. Estas foram secas à temperatura ambiente, aquecidas a 110°C, 330°C e finalmente a 550°C e confirmaram a presença de esmectitas em todas as amostras. O aquecimento à temperatura de 330°C produz o colapso do pico das esmectitas a 10 Å, conforme observado por Moore e Reynolds (1989) e apresentado na Figura 59.

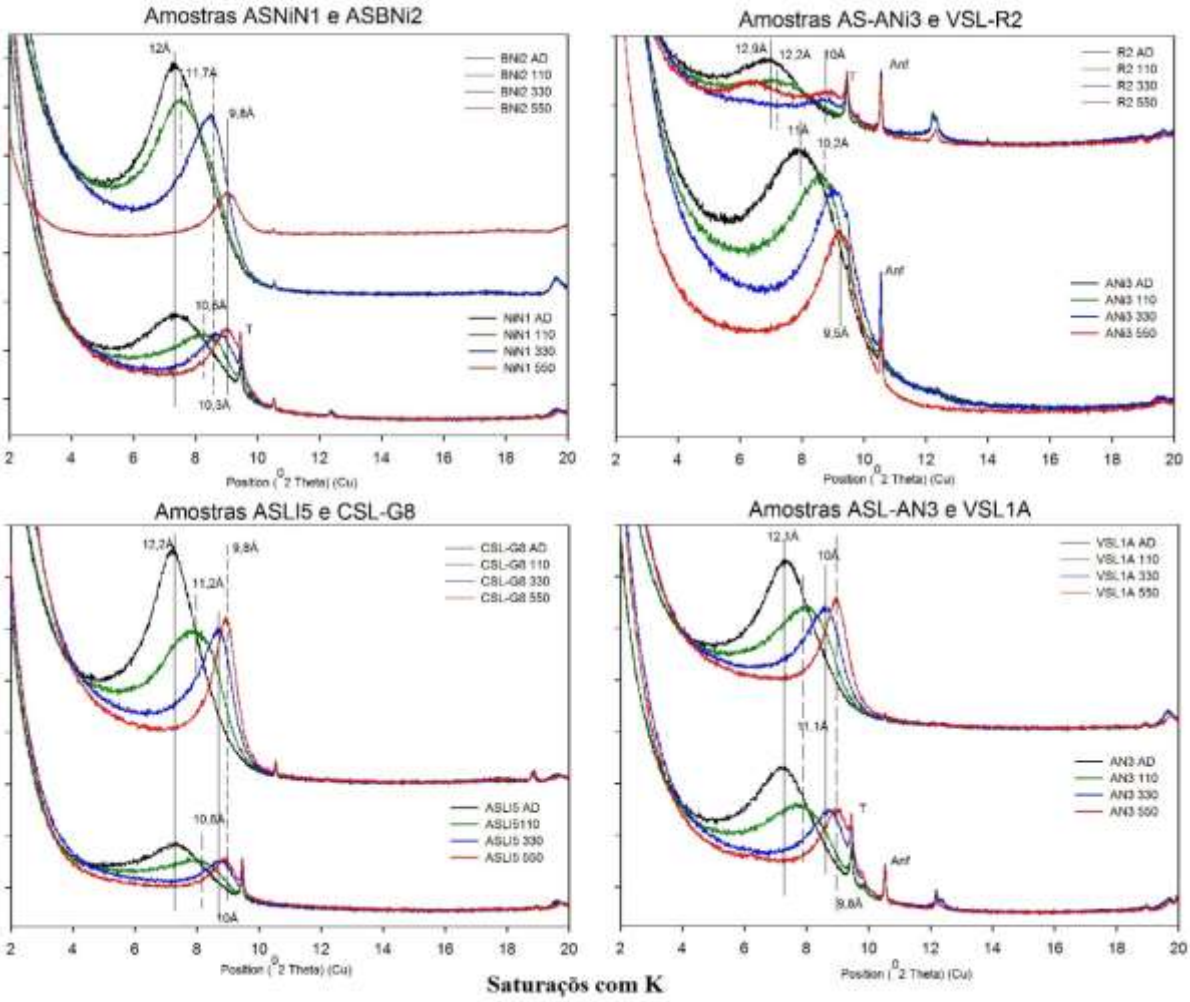


Figura 59 - Difratogramas das amostras saturadas em KCl. As argilas apresentam d_{001}= 11-12Å quando secas à temperatura ambiente, no entanto, o d_{001} colapsa progressivamente até cerca de 10 Å, quando a lâmina orientada é aquecida à 300ºC, comportamento típico de esmectitas.

Saturações com $CaCl_2$/KCl/$CaCl_2$ indicaram que as esmectitas são de baixa carga, pois o íon potássio não se fixa na estrutura do argilomineral, ocasionando a expansão do d_{001} de aproximadamente 10 Å a 15 Å após a nova saturação com $CaCl_2$ (Figura 60).

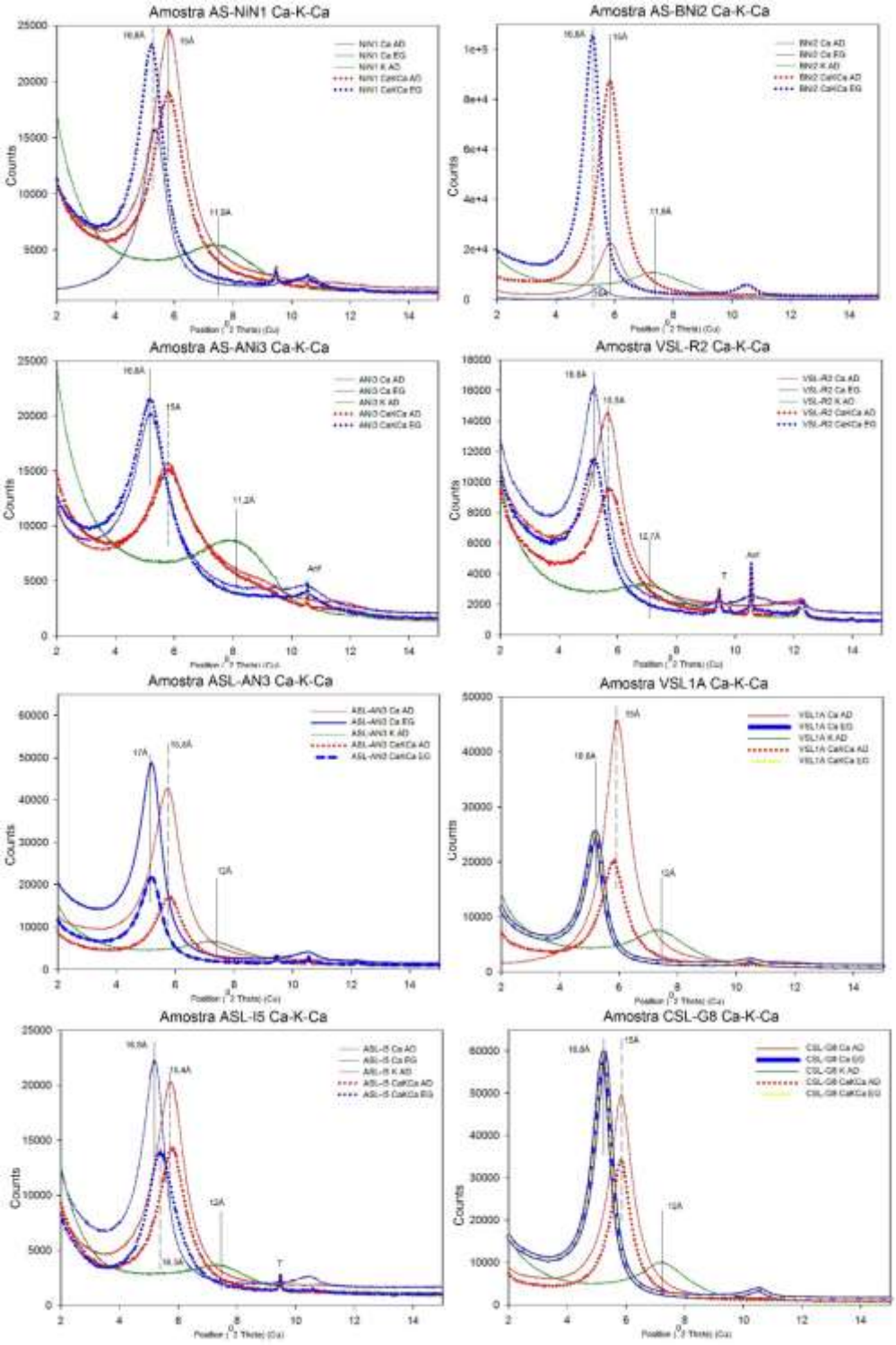


Figura 60 - Difratogramas das amostras saturadas em Ca/K/Ca. As esmectitas são de baixa carga, que não é compensada com a entrada do potássio, fazendo com que a esmectita se expanda novamente a 15Å com a saturação em cálcio.

Quando existe um déficit de carga nas camadas octaédricas de esmectitas dioctaédricas, o Li^+ pode se fixar nestas camadas, quando aquecido a 330°C, neutralizando este déficit, neste caso, a esmectita apresenta carga octaédrica. As saturações com LiCl, mostraram que todas as amostras apresentam cargas

tetraédricas e octaédricas (Figura 61). Isto é verificado, pois, após a saturação com Li^+ e aquecimento a 330°C, parte do pico d_{001}=9 Å se desloca para 17 Å após solvatação em etileno glicol. Algumas amostras (R2, AN3 e ANi1) apresentam dificuldades na observação do pico de 9 Å, porém através das análises de infravermelho, observam-se substituições nas camadas octaédricas destas esmectitas.

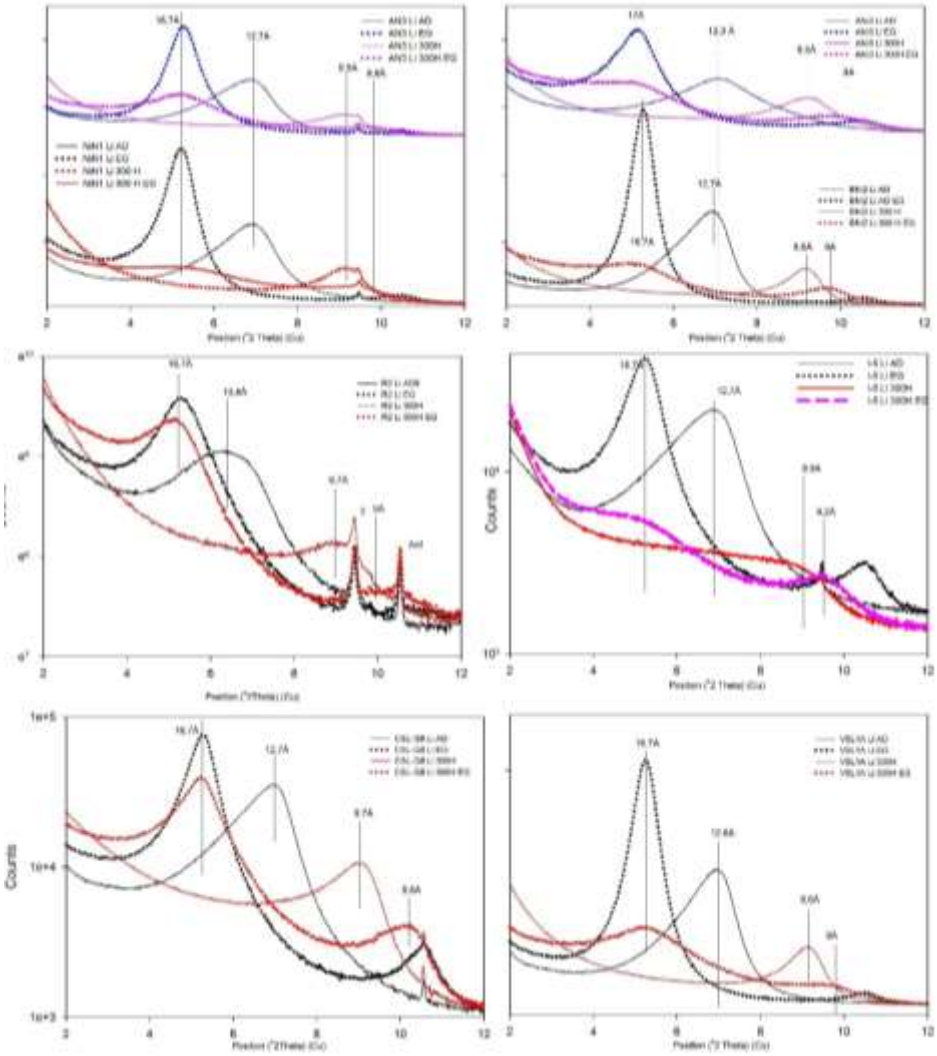


Figura 61 - Difratogramas das amostras saturadas em LiCl. Em esmectitas dioctaédricas, quando existe um desequilíbrio de carga nas camadas octaédricas, o lítio se fixa nestas camadas a 330ºC, neutralizando as cargas, então, a esmectita não se expande com o etileno glicol, deste modo, diz-se que a esmectita tem carga octaédrica. Existem amostras compostas por esmectitas trioctaédricas (VSL-R2 e AS-NiN1), onde o Li não é fixado e por esmectitas dioctaédricas, que perdem sua expansibilidade (AS-ANi3, AS-BNi2, CSL-G8, ASL-I5, VSL-1A e ASL AN3).

Análises da reflexão 060 indicam que as amostras contêm tanto esmectitas do tipo di quanto trioctaédricas (Figura 62), com d_{060} que variam de 1,50 a 1,52 Å.

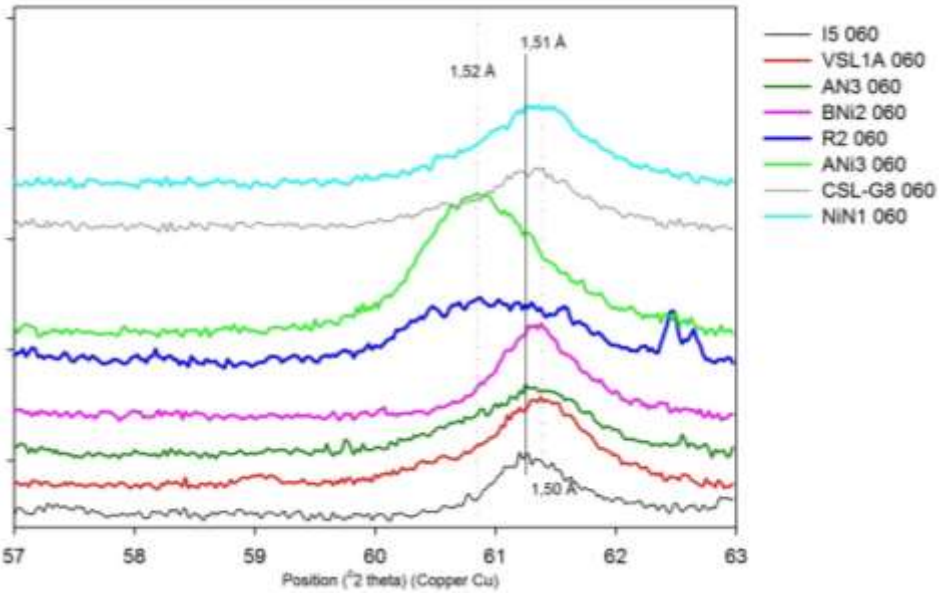


Figura 62 - Difratogramas das reflexões d_{060} para as amostras silicatadas. As amostras: AS-NiN1, AS-BNi2, VSL-1A, CSL-G8, ASL-I5 e ASL-AN3 são consideradas esmectitas dioctaédricas, enquanto que as amostras AS-ANi3 e VSL-R2 são compostas por misturas de esmectitas di e trioctaédricas

As amostras AS-NiN1, AS-BNi2, VSL-1A, CSL-G8, ASL-I5 e ASL-AN3 apresentam d_{060}=1,50 a 1,51 Å, sendo consideradas esmectitas di-octaédricas. As amostras AS-ANi3 e VSL-R2 apresentam d_{060}=1,50 a 1,52 Å, sendo compostas por esmectitas tanto di quanto trioctaédricas. Através dos resultados de análises químicas, observam-se teores significativos de níquel e ferro (Tabela 5), com isto suspeita-se que possam existir tanto esmectitas niquelíferas quanto férricas.

A Tabela 8 apresenta um resumo dos resultados obtidos para as amostras silicatadas estudadas.

Tabela 8 - Resultados obtidos para as amostras silicatas – fração argila, a partir de saturações em cátions.

Amostras	Sat. com Ca	Sat. com K	Sat com Ca/K/Ca	Sat. Li		Razão cation/anion (d_{060})
	Minerais		Tipo de carga	C. Octaédrica	C. Tetraédrica	
AS-NiN1	Esmectita, talco		Baixa	?	x	Dioctaédrica
AS-BNi2	Esmectita, anfibólio		Baixa	x	x	Dioctaédrica
AS-ANi3	Esmectita, anfibólio		Baixa	x	x	Trioctaédrica
ASLI -5	Esmectita, talco		Baixa	x	x	Dioctaédrica
VSL -1A	Esmectita		Baixa	x	x	Dioctaédrica
VSLR -2	Esmectita, talco, anfibólio		Baixa	-	x	Tri e dioctaédrica
ASL AN -3	Esmectita, talco, anfibólio		Baixa	-	x	Dioctaédrica
CSL -G8	Esmectita, anfibólio		Baixa	x	x	Dioctaédrica

Adicionalmente foram estudadas três amostras compostas essencialmente de vermiculitas (AVerm4, AVerm7 e ANSLV9). Seus difratogramas são apresentados no Anexo A (Difratogramas de 26 a 32).

A amostra AVerm 4 é composta por grandes cristais esverdeados de vermiculitas. Os estudos da fração argila indicam que se trata de uma vermiculita interestratificada com clorita. A Figura 63 apresenta os padrões difratométricos obtidos para a amostra após saturações com $CaCl_2$ e KCl. A saturação com íons cálcio mostram um pico característico de vermiculita à aproximadamente 14 Å, que mesmo com a solvatação em etilenoglicol não apresenta deslocamento; no entanto, a partir da saturação com íons potássio e aquecimento a 220°C, a vermiculita tem sua estrutura colapsada a 13,44 Å, enquanto que a clorita mantém sua estrutura intacta (MOORE; REYNOLDS, 1989).

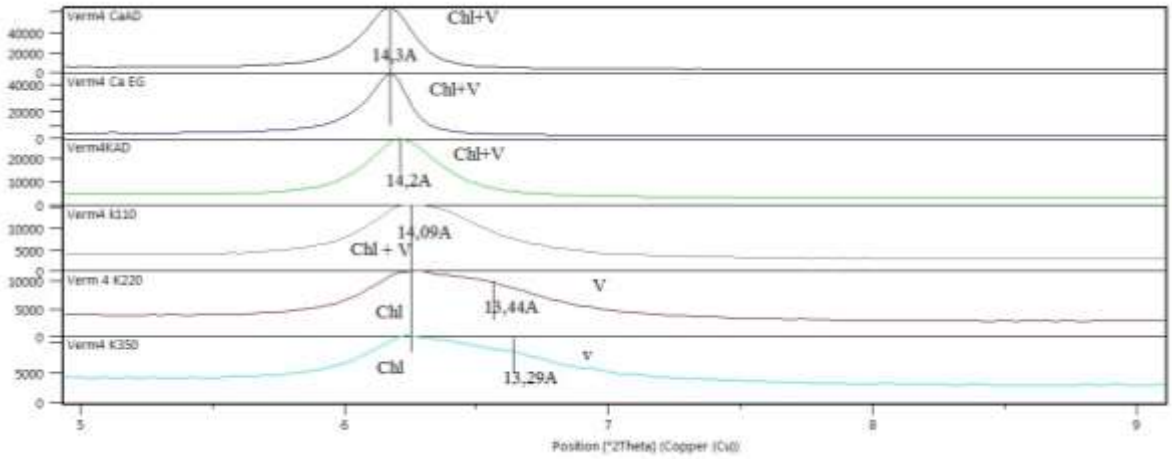


Figura 63 - Amostra AVerm4 - a saturação em $CaCl_2$ apresenta um d_{001}=14,3 Å, que permanece inalterada mesmo com a solvatação em etilenoglicol. Com a saturação em KCl, seguido de aquecimento a 220ºC, a estrutura da vermiculita colapsa a 13,44 Å, enquanto que a clorita permanece em 14 Å.

A amostra LV9 apresenta uma associação de vermiculita, clorita, com alguma esmectita. A Figura 64 apresenta os padrões difratométricos da amostra saturada com $CaCl_2$ e KCl. Primeiramente a saturação com íons cálcio apresenta pico característico para a vermiculita em 14,9 Å, no entanto, a solvatação com etileno glicol mostra o aparecimento de um pico a 16,2 Å, referente a esmectita, além do pico da vermiculita. A saturação com KCl faz com que o pico da vermiculita colapse a 10 Å, assim como a esmectita que se desloca para 12,5 Å, no entanto, a clorita permanece em 14 Å.

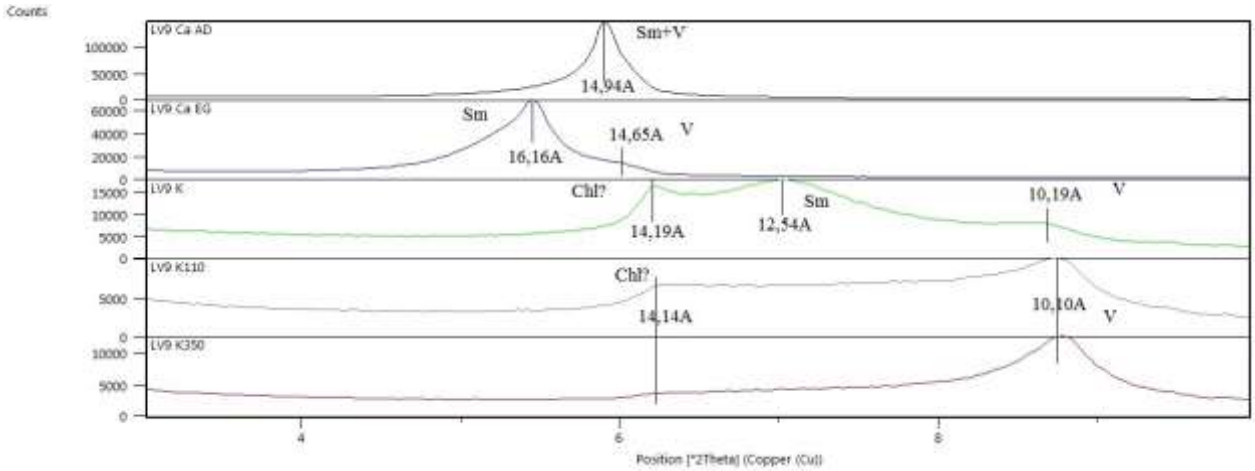


Figura 64 - Amostra LV9 – a saturação em $CaCl_2$ apresenta um d_{001}=14,9Å, que com a solvatação em etilenoglicol apresenta dois picos, um em 16,2 Å, referente a esmectita e outro a 14,65 Å (clorita+vermiculita). Com a saturação em KCl, a estrutura da vermiculita colapsa a 10 Å, enquanto que a esmectita se desloca a 12,5 Å e a clorita permanece em 14 Å.

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Foram realizados estudos ao microscópio eletrônico de varredura, visando validar a mineralogia obtida pela difratometria de raios X, assim como verificar a relação dos minerais presentes, o teor de níquel nos argilominerais e avaliar as texturas e as interrelações entre as espécies.

As amostras referentes aos minérios oxidados e gabros não foram estudadas, pois não apresentam conteúdos consideráveis de argilominerais.

Foram realizadas microanálises por EDS (Tabela 9) das amostras AS-ANi3, VSL-R2, ASL-AN3, VSL-1A e ASL-I5 a fim de verificar a composição média das esmectitas, os resultados obtidos foram plotados em um diagrama ternário Ni-Mg-Fe com o objetivo de classificar as esmectitas das amostras (Figura 65). Verificou-se a predominância em algumas amostras de uma esmectita trioctaédrica com alto teor de níquel (Mg-Ni stevensita). Esmectitas dioctaédricas ricas em ferro também foram determinadas, representando o outro extremo de nontronita, no entanto, a grande maioria das amostras e das microanálises definiram uma esmectita de composição entre uma Mg-Fe-Ni montmorillonita.

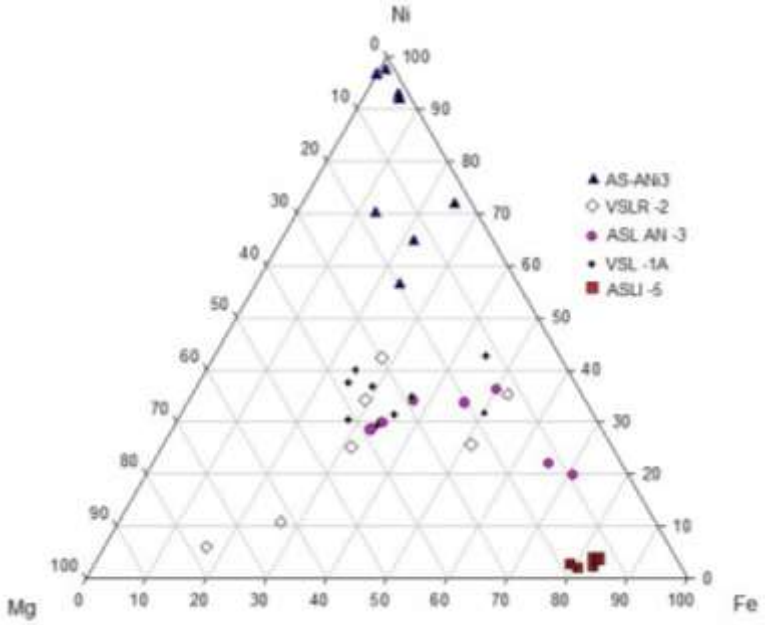
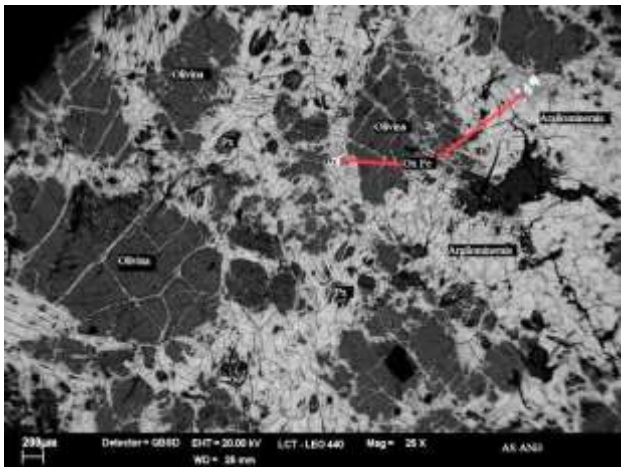


Figura 65 - Diagrama ternário Ni-Mg-Fe, baseado em microanálises por EDS. As esmectitas são misturas principalmente de um extremo férrico dioctaédrico e outro extremo niquelífero trioctaédrico, no entanto a grande maioria das análises apresentam composição dioctaédrica magnesiana-férrica com substituições de Fe, Mg e Ni (montmorillonita férrica).

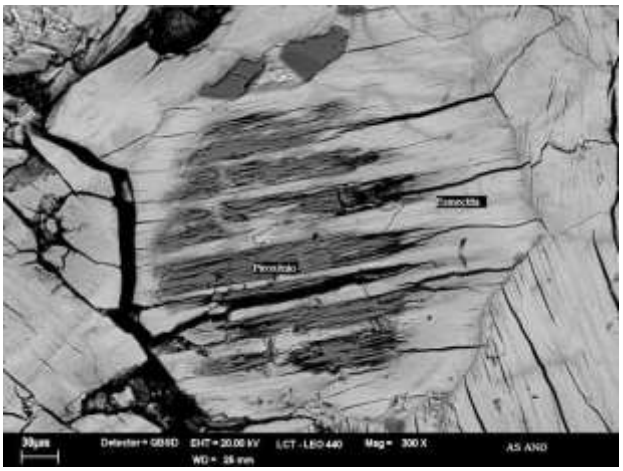
Tabela 9 - Microanálises por EDS (% massa) dos argilominerais presentes nas amostras silicatadas.

Espectro	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	Cr_2O_3	Fe_2O_3	CoO	NiO	CuO	Total
ANi3 _1	0,91	0,35	44,3				0,51	0,64	43,3	1,31	92
ANi3 _2	9,95	3,71	45,2			1,32	10,4		21,8	1,25	94
ANi3 _3	7,59	2,18	47,0		0,25	0,36	5,05		24,2	1,87	89
ANi3 _4	1,91		45,7					0,96	41,5	1,20	92
AN-3_1	12,0	6,48	47,8		0,33	1,01	13,6		11,0		93
AN-3_2	13,1	3,99	46,3		0,67	1,22	9,66		7,44		83
AN-3_3	5,29	4,14	33,8		0,40	0,76	35,4		8,84	0,68	90
AN-3_4	4,30	6,60	53,5		0,23	1,83	13,5		8,70		89
AN-3_5	12,1	4,77	48,4		0,37	1,28	9,94		7,68	0,43	85
AN-3_6	3,62	4,86	50,1		1,16	2,40	16,9		5,01		84
AN-3_7	9,18	6,03	37,8		0,36	1,33	18,0		11,7	0,52	86
I-5_1	6,10	2,57	53,1	0,18	0,17	0,31	22,9		0,72		86
I-5_2	3,95	5,34	51,5	0,19	0,16	1,02	20,3		0,90		83
I-5_3	4,15	4,76	52,3	0,13	0,15		23,5		1,04		86
I-5_4	6,48	2,30	52,9	0,18	0,13	0,29	25,9		0,59		89
I-5_5	4,82	3,10	53,3		0,14	1,14	23,7		0,63		87
I-5_6	4,97	5,66	48,8	0,21		0,37	27,3		1,02		88
VSLR2_1	8,05	4,15	47,6		0,91	2,35	15,3		6,88		85
VSLR2_2	4,63	7,99	52,0		0,57	2,76	16,9		10,2		95
VSLR2_3	26,6	2,68	46,5			0,55	5,03		1,61		83
VSLR2_4	17,3	6,50	37,0		0,21	1,27	11,9		12,4		87
VSLR2_5	27,8	3,86	41,0		0,17	0,94	10,3		3,74		88
VSLR2_6	14,4	7,14	37,8		0,20	1,98	11,7		15,7		89
VSLR2_7	18,5	4,37	38,6		0,32	1,15	11,5		8,26		83
VSL1A_1	17,3	6,50	39,6		0,38	1,04	9,68		13,2		89
VSL1A_2	14,9	5,78	46,5		0,48	1,61	11,7		9,10		91
VSL1A_3	16,0	6,64	38,8		0,26	1,43	9,59		13,9		87
VSL1A_4	11,8	5,60	49,0		0,23	1,55	10,8		8,58		88
VSL1A_5	18,1	5,84	42,6		0,20	1,77	10,6		10,2		90
VSL1A_6	16,9	7,66	38,4		0,26	1,40	12,4		14,0		92
VSL1A_7	2,87	11,0	51,9		0,50	2,87	9,01		7,61		86
VSL1A_8	4,10	9,46	52,2		0,55	2,87	9,82		5,55		85
VSL1A_9	10,3	6,29	43,7		0,33	2,31	11,4		9,66		84

A amostra AS ANi3 apresentou teores significativos de níquel, até 43% de NiO nos argilominerais. Ela é predominantemente constituída por argilominerais originados da alteração de olivinas e piroxênios. A Fotomicrografia 1 apresenta uma visão geral da amostra, com restos de piroxênios (Fotomicrografia 2) e olivinas (Fotomicrografia 3) parcialmente alterados para esmectitas com conteúdos variáveis de níquel.



Fotomicrografia 1 – MEV/BSE - amostra AS ANi3. Visão geral da amostra, composta por olivina, piroxênio e argilominerais, com alguns grãos de magnetita (mais clara).

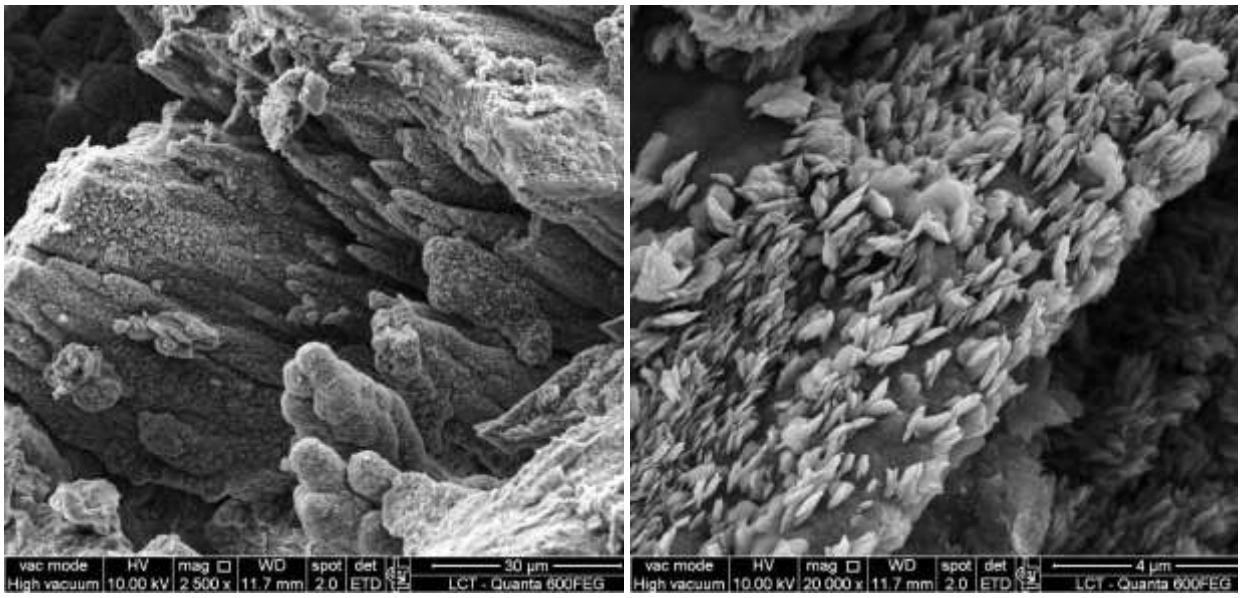


Fotomicrografia 2 - MEV/BSE - amostra AS ANi3. Piroxênio parcialmente alterado.

Fotomicrografia 3 - MEV/BSE - amostra AS ANi3. Olivina parcialmente alterada.

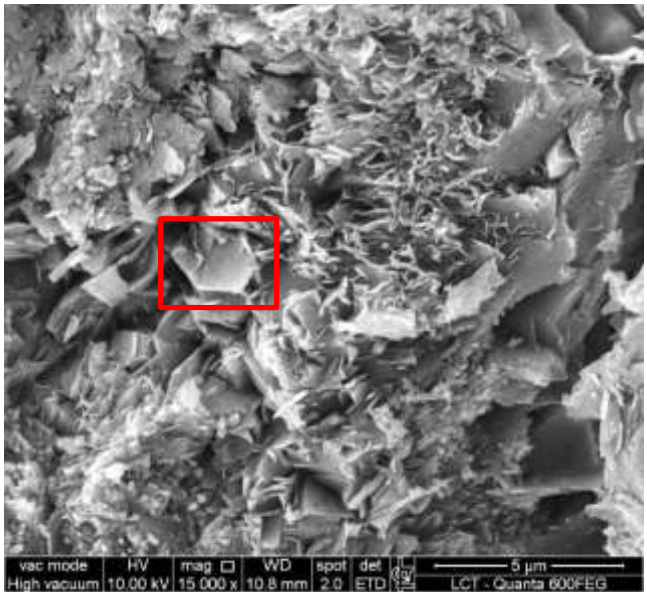
As microanálises dos minerais argilosos mostram pelo menos dois tipos de esmectitas, a primeira, com altos teores de NiO e a segunda, com um teor um pouco menor de Ni e até 27% de Fe_2O_3. Nota-se que a somatória dos argilominerais não totaliza 100%, isto se deve a existência de água na estrutura destes minerais, que não são detectados por EDS.

A Fotomicrografia 4 apresenta detalhes morfológicos do argilomineral 1 (Ni-esmectita). As esmectitas são observadas na superfície dos piroxênios e possuem granulometria da ordem de 1 µm.



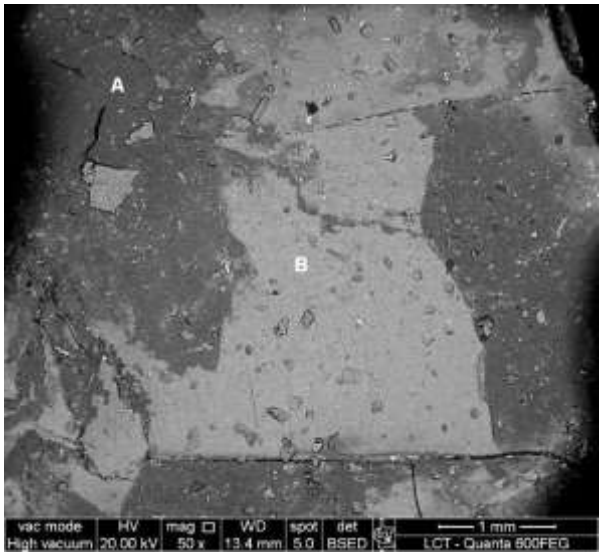
Fotomicrografia 4 - MEV/SE - amostra AS ANi3. Esquerda - Esmectitas resultantes da alteração dos piroxênios, à direita tem-se o detalhe dos argilominerais.

A Fotomicrografia 5 mostra minerais lamelares, os mais finos (1 µm), apresentam morfologia típica de esmectitas, as lamelas maiores e pseudohexagonais referem-se provavelmente às cloritas (~3 µm).

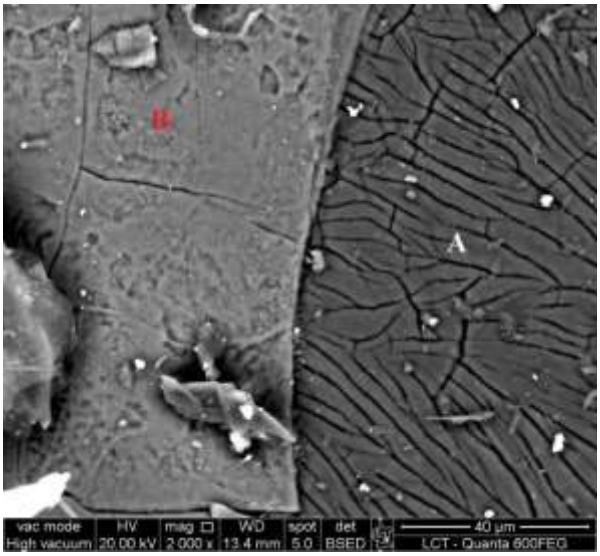


Fotomicrografia 5 - MEV/SE - amostra Garn9. Detalhe dos argilominerais presentes na amostra. As esmectitas são mais frequentes na porção superior da imagem, de forma lamelar e granulometria de aproximadamente 1µm, as lamelas maiores de formas pseudohexagonal referem-se à cloritas (em destaque na imagem).

A Fotomicrografia 6 apresenta a morfologia da superfície de uma partícula de vermiculita/clorita milimétrica. Observa-se na imagem de elétrons retro-espalhados uma diferença de contraste, decorrente da interestratificação das folhas de vermiculita e clorita.



Fotomicrografia 6 - MEV/BSE - amostra AVerm4. Visão geral da amostra de vermiculita (B) interestratificada com clorita (A).



Fotomicrografia 7 - MEV/BSE - amostra AVerm4. Argilomineral interestratificado. B - vermiculita, A- clorita.

As microanálises (Tabela 10) juntamente com os resultados da difratometria de raios X sugerem a existência de vermiculita e clorita interestratificadas, conforme já verificado por Brindley e Souza (1975). A clorita apresenta maiores teores de magnésio, chegando até 30%, e a vermiculita contém cerca de 10% de NiO e 23% de MgO. A porcentagem total das análises não soma 100% em razão da presença de água na estrutura da vermiculita, que não é dosada por esta técnica analítica.

Tabela 10 - Microanálises por EDS da amostra AVerm4 - % massa

Análises	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	NiO	CuO	Total
verm 2 - A	**28,9**	18,4	35,0	nd	nd	**3,90**	**1,40**	nd	87,7
verm 3 - A	**28,7**	18,6	35,4	0,15	0,23	**4,06**	**1,46**	nd	88,5
verm 4 - A	**29,7**	15,8	33,5	nd	nd	**3,99**	**1,94**	nd	85,0
verm 5 - A	**30,2**	15,5	32,4	nd	0,30	**3,95**	**1,03**	nd	83,4
verm 1 - B	19,8	15,6	29,9	nd	nd	4,62	10,1	nd	80,0
verm 6 - B	20,7	15,6	32,2	nd	0,28	3,78	12,3	1,30	86,3
verm 7 - B	22,6	18,4	33,0	nd	nd	5,88	9,13	0,51	89,5
verm 8 - B	22,7	15,2	32,2	nd	nd	5,78	7,91	nd	83,8
verm 9 - B	21,4	17,1	31,5	nd	nd	5,79	9,68	nd	85,5

nd= não detectado

5.5 PRODUTOS DO PROCESSO CARON

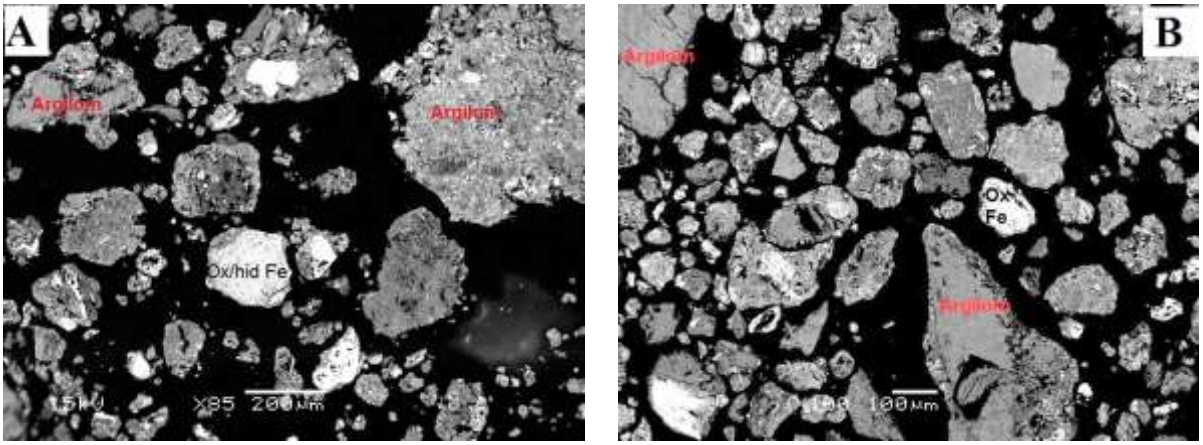
Ainda foram analisados ao MEV e à DRX produtos relativos ao processo hidrometalúrgico aplicado pela Votorantim em Niquelândia. Estes produtos dizem respeito à alimentação do britador, entrada do moinho, saída do moinho, entrada do ciclone, produto da redução e da lixiviação. A finalidade destas análises é compreender o comportamento do minério, sobretudo do minério silicatado frente aos processos hidrometalúrgicos.

De modo geral, observam-se diferenças em termos de forma e tamanho dos grãos, estrutura e composição química dos minerais, conforme as imagens das Fotomicrografias de 8 a 11.

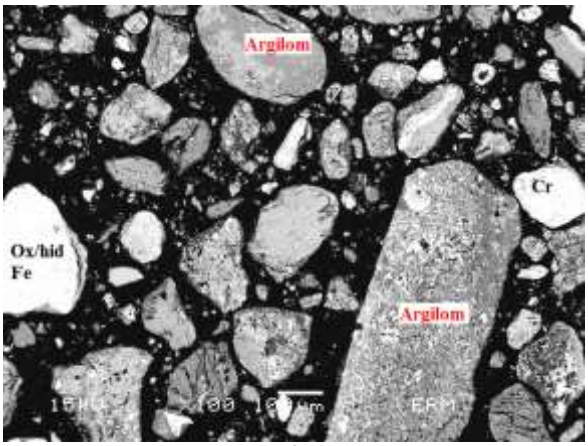
A amostra referente à alimentação do britador (Fotomicrografia 8A) apresenta agregados argilosos, bastante heterogêneos, com granulometria que varia de 500 µm até 5 cm. São observados frequentemente partículas de óxidos/hidróxidos de ferro recobertos por uma camada de argilominerais. Também são observadas asbolana e cromita.

A amostra coletada na entrada do moinho (Fotomicrografia 8B) apresenta pouca diferença em termos de composição mineral em relação à amostra anterior (cromita, óxidos/hidróxidos de ferro, argilominerais, asbolana, além de piroxênios/anfibólios). No entanto, como esperado, a granulometria torna-se mais homogênea, com partículas de tamanho médio de 300 µm. A quantidade de agregados também diminui sensivelmente.

A amostra da saída do moinho (Fotomicrografia 9) compreende partículas arredondadas, tanto de agregados de argilominerais quanto de asbolana, cromita e óxidos/hidróxidos de ferro, por vezes, recobertas por uma película de argilominerais. A granulometria das partículas varia de 50 a 200 µm, em média. Também se observam partículas de argilominerais que ainda mantêm sua estrutura original.



Fotomicrografia 8 - MEV/BSE. A- Amostra alimentação do britador. B- Amostra entrada do moinho. Ambas as amostras são compostas por óxidos/hidróxidos de ferro, cromita e asbolana (partículas mais claras), além de agregados de argilominerais (cinza médio). A diferença entre ambas as amostras é somente com relação à granulometria do material.

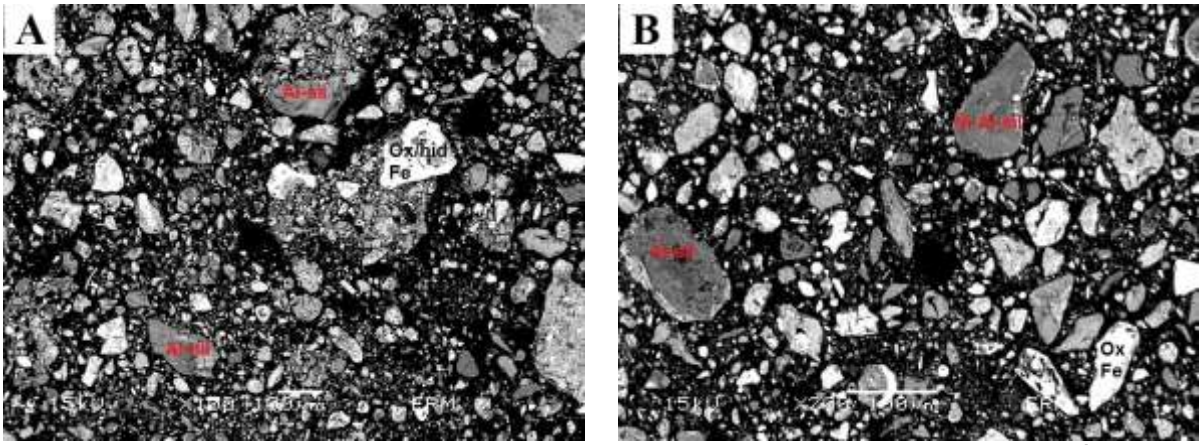


Fotomicrografia 9 - MEV/BSE. Amostra da saída do moinho. Grande agregado alongado de argilominerais, com óxido/hidróxido de ferro.

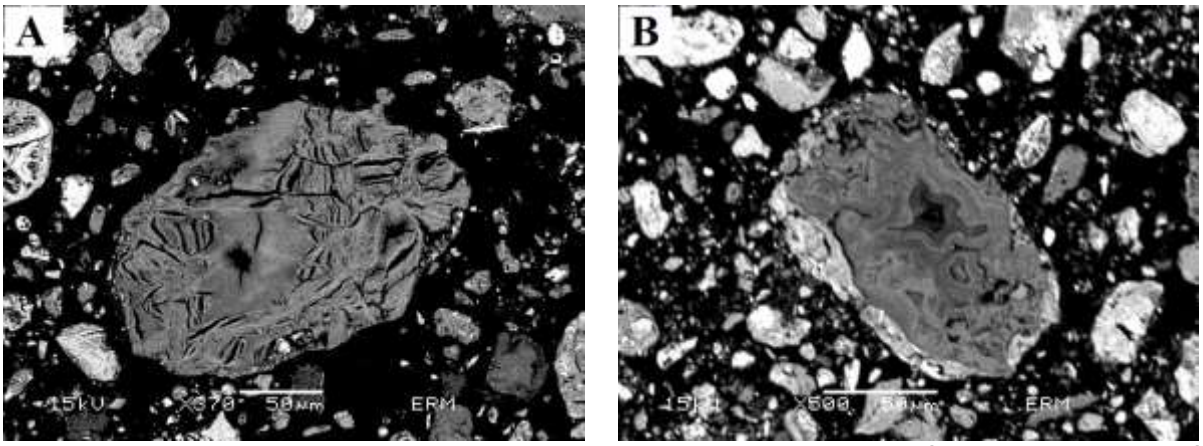
As amostras referentes aos processos de redução (770°C) e de lixiviação apresentam granulometria variando desde 10 a 150 µm (Fotomicrografia 10). A mineralogia também muda, em geral, observam-se fases de aluminossilicatos que podem ou não conter níquel associado, piroxênios e anfibólios são mais frequentes. Para a amostra reduzida, estruturas de argilominerais ainda são observadas, conforme a Figura 11A, porém eles não estão mais presentes nos padrões de DRX (Figura 66). Notam-se agregados argilosos e partículas com feições que lembram estruturas de exsolução, como se as fases metálicas ou ricas em ferro sofressem fusão ou fusão parcial e migrassem por meio de fraturas para determinadas regiões da partícula. O níquel sempre está associado aos silicatos de alumínio.

A amostra coletada após a lixiviação amoniacal apresenta uma feição curiosa, a fase metálica fundida, migra para a superfície das partículas formando uma cobertura metálica ao redor da fase silicatada, enclausurando deste modo, algum

níquel que permaneceu associado ao silicato (Fotomicrografia 11B). Análises de EDS na fase argilosa indicaram teores médios de níquel da ordem de 3% de NiO, associado aos silicatos, que compõem cerca de 40% da amostra lixiviada. A Tabela 11 apresenta os resultados de EDS para as partículas de silicatos.



Fotomicrografia 10 - MEV/BSE. A - Amostra produto da redução. A granulometria é mais fina, partículas metálicas se destacam e o níquel apresenta-se associado aos aluminossilicatos, mas ainda são frequentes argilominerais agregados. B- Amostra produto da lixiviação amoniacal, granulometria heterogênea e os agregados argilosos desaparecem.



Fotomicrografia 11 - MEV/BSE. A- Amostra da redução. A estrutura típica de argilomineral é mantida. B- Amostra da lixiviação. Aparentemente existem fusão e segregação do material metálico que acaba recobrindo a partícula.

Os difratogramas dos produtos coletados na usina mostram que as amostras das etapas de redução/lixiviação apresentam mudanças de fases onde os argilominerais desaparecem, assim como a goethita, no entanto, o pico relativo ao piroxênio/magnetita torna-se mais intenso, conforme pode ser observado na Figura 66.

A Tabela 11 apresenta os resultados de microanálises por EDS das fases presentes nos produtos do processo Caron. Algumas partículas de asbolana contém até 7% de NiO. Em geral, nos produtos da alimentação do britador, entrada do

moinho e saída do moinho, as fases que apresentam conteúdos de NiO são as que contém altos teores de SiO_2, com algum Mg e por vezes Fe, ou seja, basicamente argilominerais de Mg e Fe, com conteúdos variáveis de Ni (3-12% NiO).

As microanálises do produto reduzido mostram aumento no teor do Ni e Fe nas fases silicatadas - cerca de 9% e 14%, respectivamente - a sílica também, apresenta aumento de cerca de 37-38 para 41-42% de SiO_2, mostrando que o níquel está principalmente associado às fases argilosas, mesmo nos produtos de redução.

Nos produtos de lixiviação amoniacal, os teores de SiO_2 continuam a aumentar, passando de 41 a 45% em média, no entanto, os teores de NiO associados aos argilominerais diminui, o que significa que em média, 35% do níquel foi extraído deste produto, ao contrário do ferro, que continua associado aos argilominerais ou na forma de óxidos de Fe.

Tabela 11 - Microanálises por EDS (% massa) dos silicatos aluminosos das amostras da alimentação, entrada e saída do moinho e produtos da redução e lixiviação amoniacal.

Amostra	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	MnO	Fe_2O_3	CoO	NiO	Total
Al Britador	3,47	4,02	41,04	0,59	0,09	0,66	0,00	10,24	-	0,00	60,11
	5,75	3,93	39,96	0,49	0,00	1,32	0,01	13,82	-	7,49	72,76
	1,79	2,74	24,60	0,19	0,25	0,00	0,10	37,30	-	0,00	66,98
	5,59	21,31	0,27	0,05	0,27	35,88	0,00	23,23	-	0,00	86,60
Entrada moinho	5,01	4,12	41,55	0,55	0,00	3,28	0,00	10,30	-	0,57	65,38
	5,58	2,84	7,78	0,24	0,08	0,00	24,77	7,74	-	12,04	61,08
	5,13	2,31	39,62	0,24	0,00	0,00	0,00	13,69	-	6,79	67,77
	2,10	6,37	36,32	0,27	0,00	2,34	0,03	6,94	-	14,98	69,35
	10,28	4,40	37,76	0,42	0,00	1,41	0,00	5,71	-	5,20	65,17
	5,18	4,43	36,15	0,28	0,00	1,14	0,05	8,44	-	12,33	67,99
Saída moinho	2,79	5,71	32,71	0,67	0,00	1,78		40,95	-	2,85	87,44
	9,99	3,38	32,13	0,00	0,81	0,00		38,67	-	6,25	91,22
	13,70	3,97	47,12	0,00	0,00	0,00		12,46	-	7,80	85,05
Redução	3,10	5,04	48,23	0,60	0,00	2,40	0,21	21,13	0,00	5,74	86,46
	0,54	7,77	1,69	0,16	0,08	0,00	29,63	4,90	16,86	14,05	75,68
	0,46	16,87	11,71	0,11	0,15	0,00	21,21	5,18	10,77	6,94	73,41
	2,82	6,92	30,51	0,17	0,04	0,00	6,67	16,02	3,53	14,24	80,90
	5,98	4,19	42,79	0,26	0,09	1,10	0,33	18,24	0,09	8,27	81,34
	3,94	6,15	43,72	0,48	0,00	1,29	0,00	15,12	0,00	12,35	83,06
	12,38	6,06	43,67	0,56	0,00	1,01	0,28	12,05	0,00	11,04	87,07
	4,80	3,91	42,40	0,50	0,00	2,69	0,26	17,52	0,00	10,90	82,98
	2,46	10,33	42,97	0,53	0,00	4,17	0,48	18,55	0,00	3,07	82,56
	6,63	10,81	50,79	0,72	0,00	2,09	0,36	11,65	0,00	5,30	88,36
Lixiviação	5,99	6,05	45,61	0,19	0,00	0,00	0,00	14,03	-	3,51	75,38
	4,43	4,42	46,08	0,39	0,00	2,92	0,00	16,64	-	4,00	78,88
	4,10	7,06	43,20	0,47	0,00	1,95	0,00	16,36	-	1,59	74,74
	0,34	2,93	2,66	0,00	0,25	0,91	0,27	57,58	-	1,71	66,66
	5,64	6,59	47,54	0,44	0,00	1,40	0,00	15,72	-	2,23	79,56
	3,40	2,44	41,22	0,58	0,00	0,00	0,19	20,91	-	6,78	75,52

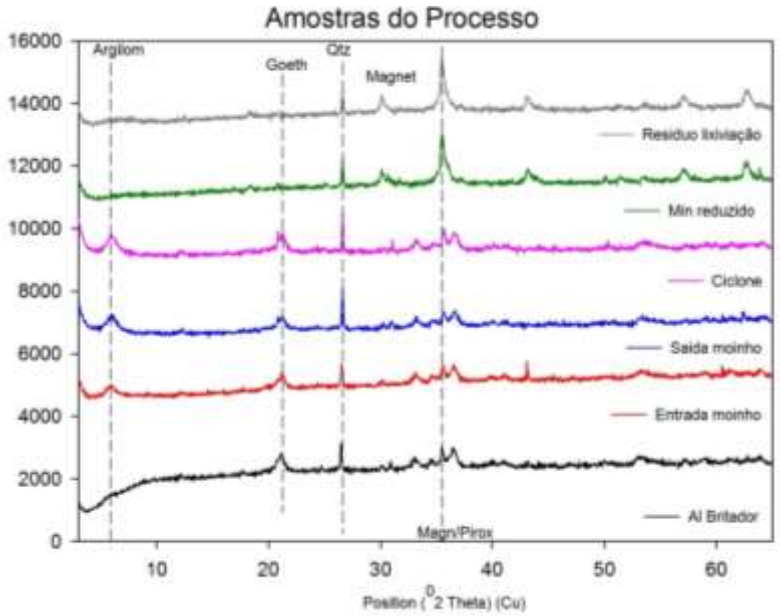


Figura 66 - Difratograma das amostras do processamento mineral. As amostras relativas às operações unitárias compreendem óx. e hidróx. de Fe e Ni, além de quartzo e argilominerais. As amostras referentes às reduções/lixiviações apresentam piroxênios/magnetita.

5.6 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA E TROCAS CATIÔNICAS

Os resultados obtidos nos ensaios de trocas catiônicas não se mostraram animadores, os teores de Ni extraídos foram considerados baixos (ppm), a partir disto, concluiu-se que o Ni não se encontrava nas camadas interlamelares, o que foi posteriormente confirmado pelas análises de infravermelho que determinaram a presença de níquel nas folhas octaédricas. Deste modo, os ensaios de trocas catiônicas foram abandonados e uma nova abordagem foi desenvolvida, a lixiviação ácida. A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação ácida.

Tabela 12 - Resultados de análises químicas (% massa) obtidos a partir de amostras submetidas aos ensaios de lixiviação ácida com HCl 6 molar.

Amostra	Teor inicial NiO (% massa)	% massa			% Extração		
		NiO	CuO	CoO	Ni	Cu	Co
AS-ANi3	19,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04
ASL-I5	0,95	0,45	0,07	0,02	49,2	49,3	41,3
VSL1A	7,04	0,82	0,06	0,01	11,6	38,9	31,1

Foram escolhidas três amostras para os ensaios de lixiviação ácida, cada qual com um tipo característico de esmectita. A amostra AS-ANi3, composta essencialmente por esmectitas trioctaédricas ricas em níquel, a amostra ASL-I5, formada principalmente por nontronita e finalmente a amostra VSL-1A, composta por uma mistura de esmectitas di e trioctaédricas (nontronita+stevensita). Como esperado, a amostra ASANi3 obteve baixa extração de Ni, isto devido à localização

deste elemento na estrutura dos argilominerais. A amostra ASL-I5, em razão da presença de nontronita, obteve melhores resultados na extração de Ni, da ordem de 50% de extração. A amostra VSL-1A apresentou extração de Ni da ordem de 11%.

5.7 ENSAIOS DE REDUÇÃO E LIXIVIAÇÃO AMONIACAL

A Tabela 13 apresenta os resultados dos ensaios de redução e lixiviação das amostras silicatadas. Os teores de Ni, Cu e Co foram dosados a partir da solução amoniacal por ICP-AES.

Tabela 13 - Resultados calculados a partir dos produtos gerados nos ensaios de redução/lixiviação (Tal Qual, redução a 340ºC, 400ºC, 550ºC, 770ºC e 900ºC). Em destaque os melhores resultados para Ni, Cu e Co.

Amostra	Teores iniciais (%)		AMOSTRA TAL QUAL			340°C			770°C			900°C		
			licor		Extração	licor		Extração	licor		Extração	licor		Extração
VSL -1A			% massa	1,22		% massa	1,11		% massa	1,29		% massa	1,30	
	Ni	7,422	Ni	0,29	3,91	Ni	0,25	3,36	Ni	0,83	11,14	Ni	0,88	**11,81**
	Cu	0,167	Cu	0,02	10,60	Cu	0,05	**30,65**	Cu	0,01	6,81	Cu	0,01	4,77
	Co	0,038	Co	0,01	27,94	Co	0,02	44,90	Co	0,01	29,95	Co	0,01	31,44
ASL AN -3	Teores iniciais (%)		AMOSTRA TAL QUAL			400°C			770°C			900°C		
			licor		Extração	licor		Extração	licor		Extração	licor		Extração
			% massa	1,20		% massa	1,11		% massa	1,25		% massa	1,34	
	Ni	6,100	Ni	0,28	4,57	Ni	0,20	3,31	Ni	1,55	**25,36**	Ni	1,52	24,86
	Cu	0,180	Cu	0,09	48,31	Cu	0,10	**56,96**	Cu	0,03	15,08	Cu	0,02	11,77
	Co	0,017	Co	0,01	63,94	Co	0,01	80,41	Co	0,01	68,43	Co	0,01	74,76
ANS LA -11	Teores iniciais (%)		AMOSTRA TAL QUAL			550°C			770°C			900°C		
			licor		Extração	licor		Extração	licor		Extração	licor		Extração
			% massa	1,27		% massa	0,83		% massa	1,09		% massa	0,89	
	Ni	1,458	Ni	0,76	51,89	Ni	0,90	61,57	Ni	1,32	**90,80**	Ni	1,10	75,40
	Cu	0,454	Cu	0,00	0,00	Cu	0,37	**81,37**	Cu	0,20	44,50	Cu	0,10	21,57
	Co	0,014	Co	0,00	0,00	Co	0,06	429,54	Co	0,06	429,82	Co	0,06	445,07
ASLI -5	Teores iniciais (%)		AMOSTRA TAL QUAL			550°C			770°C			900°C		
			licor		Extração	licor		Extração	licor		Extração	licor		Extração
			% massa	0,94		% massa	0,52		% massa	1,85		% massa	0,83	
	Ni	0,911	Ni	0,43	46,71	Ni	0,56	61,08	Ni	0,90	**98,69**	Ni	0,80	87,69
	Cu	0,148	Cu	0,00	0,00	Cu	0,10	**70,01**	Cu	0,06	39,62	Cu	0,05	34,40
	Co	0,04	Co	0,00	0,00	Co	0,05	124,71	Co	0,05	136,81	Co	0,05	127,27
CSR -R6	Teores iniciais (%)		AMOSTRA TAL QUAL			550°C			770°C			900°C		
			licor		Extração	licor		Extração	licor		Extração	licor		Extração
			% massa	1,23		% massa	0,84		% massa	0,80		% massa	0,98	
	Ni	1,464	Ni	0,45	30,68	Ni	0,66	45,15	Ni	0,88	**60,42**	Ni	0,61	42,00
	Cu	0,023	Cu	0,00	0,00	Cu	0,02	**95,80**	Cu	0,01	65,19	Cu	0,01	38,74
	Co	0,008	Co	0,00	0,00	Co	0,04	440,70	Co	0,04	499,78	Co	0,04	445,54
VSLR -2	Teores iniciais (%)		AMOSTRA TAL QUAL			550°C			770°C			900°C		
			licor		Extração	licor		Extração	licor		Extração	licor		Extração
			% massa	1,20		% massa	1,11		% massa	1,33		% massa	0,81	
	Ni	3,735	Ni	0,77	20,66	Ni	1,02	27,35	Ni	2,03	**54,33**	Ni	1,20	32,05
	Cu	0,033	Cu	0,00	0,00	Cu	0,03	**76,30**	Cu	0,01	44,24	Cu	0,01	23,95
	Co	0,016	Co	0,00	0,00	Co	0,05	292,26	Co	0,05	296,56	Co	0,05	321,03
AS-BNi2	Teores iniciais (%)		AMOSTRA TAL QUAL			550°C			770°C			900°C		
			licor		Extração	licor		Extração	licor		Extração	licor		Extração
			% massa	0,49		% massa	0,47		% massa	3,68		% massa	0,93	
	Ni	1,414	Ni	0,34	23,82	Ni	0,23	16,61	Ni	0,40	28,19	Ni	0,45	**31,91**
	Cu	0,196	Cu	0,00	0,00	Cu	0,10	**53,26**	Cu	0,03	15,07	Cu	0,01	6,64
	Co	0,04	Co	0,00	0,00	Co	0,03	65,24	Co	0,02	55,37	Co	0,03	65,08
F26 7 mica	Teores iniciais (%)		AMOSTRA TAL QUAL			550°C			770°C			900°C		
			licor		Extração	licor		Extração	licor		Extração	licor		Extração
			% massa	0,45		% massa	0,63		% massa	0,39		% massa	0,46	
	Ni	6,544	Ni	0,32	4,89	Ni	1,99	**30,40**	Ni	0,12	1,91	Ni	0,27	4,12
	Cu	0,204	Cu	0,00	0,00	Cu	0,10	**49,45**	Cu	0,01	5,56	Cu	0,02	9,00
	Co	0,058	Co	0,00	0,00	Co	0,03	48,31	Co	0,02	39,11	Co	0,02	42,23
AS-ANi3	Teores iniciais (%)		AMOSTRA TAL QUAL			550°C			770°C			900°C		
			licor		Extração	licor		Extração	licor		Extração	licor		Extração
			% massa	1,60		% massa	1,43		% massa	1,15		% massa	1,04	
	Ni	19,81	Ni	0,57	2,86	Ni	1,23	6,21	Ni	1,85	9,35	Ni	2,03	**10,23**
	Cu	0,737	Cu	0,00	0,00	Cu	0,34	**46,22**	Cu	0,06	8,05	Cu	0,07	8,96
	Co	0,267	Co	0,00	0,00	Co	0,03	11,34	Co	0,04	14,81	Co	0,05	18,55

Extrações de níquel: novamente, as maiores extrações foram verificadas para as amostras compostas por esmectitas dioctaédricas, especialmente as ricas em Fe (nontronitas), como as amostras ASL-I5 e ANSLA-11. Ambas apresentaram extrações de Ni acima de 90%, para os ensaios de redução a 770°C. No entanto, as amostras compostas por esmectitas trioctaédricas (ASANi3 e VSL-1A), apesar de possuírem os maiores teores em Ni, foram as que apresentaram piores desempenhos nos ensaios de redução/lixiviação amoniacal, com extrações da ordem de 9-12%, para reduções a 900ºC (ASANi3). A amostra composta por vermiculita (F26-7mica) mostrou extração de 30%, nos ensaios de redução a 550°C, coincidentemente, na temperatura onde se observam mudanças estruturais, ou seja, perda de hidroxila, após esta temperatura, a extração cai drasticamente (2-4%). Amostras compostas por misturas de esmectitas di e trioctaédricas apresentam extrações que variaram de 25 a 60%, a depender da proporção de esmectitas presentes (di ou trioctaédricas), sendo que as amostras VSL-R2 e CSR-R6 obtiveram extrações de 54 e 60% de níquel, respectivamente para a redução a 770°C, as análises químicas destas amostras sugerem um baixo conteúdo de Ni-esmectita triocatédrica, predominado as esmectitas ferríferas e magnesianas, o que justifica as altas extrações de níquel. Finalmente as amostras ASBNi2 e ASLAN-3 obtiveram cerca de 30% de extração de níquel, sendo que a primeira à temperatura de redução de 900°C e a segunda a 770°C. A Figura 67 mostra o desempenho dos ensaios de redução/lixiviação amoniacal para a extração de Ni.

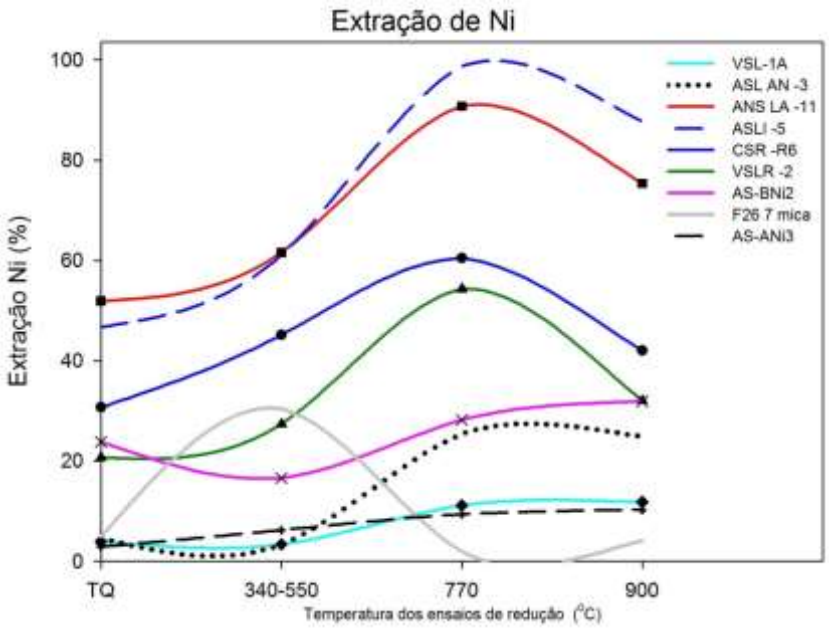


Figura 67 - Recuperação dos produtos Tal Qual, 340-550ºC, 770ºC e 900ºC para o níquel.

Extrações de cobre: as melhores recuperações para este elemento ocorrem nos ensaios de redução a temperaturas entre 340 e 550°C para todas as amostras estudadas, conforme Figura 68. Excepcionalmente a amostra CSR-R6 apresenta 96% de extração de cobre. As demais amostras apresentam recuperações da ordem de 30 a 80%. Seguindo o mesmo padrão observado para o níquel, onde os piores resultados foram obtidos para as amostras VSL1A e AS-ANi3, seguido pelas amostras AS-BNi2 e ASLAN -3, com cerca de 50% de extração de cobre. A amostra composta por vermiculita (F26-7mica), apesar de apresentar teores baixos de cobre, mostrou uma extração de cerca de 50%. As melhores recuperações foram novamente observadas para as amostras ANSLA-11 e ASLI-5, com extrações de 81 e 70%, respectivamente. Finalmente, a amostra VSLR-2 apresentou extração de 76% de cobre, sendo considerada uma boa recuperação, apesar do baixo teor deste metal na amostra.

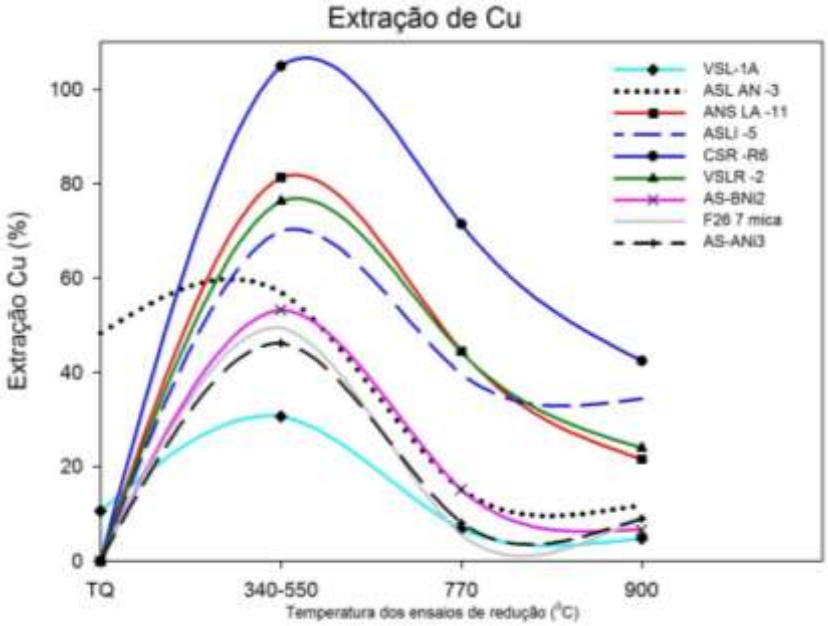


Figura 68 - Recuperação dos produtos Tal Qual, 340-550ºC, 770ºC e 900ºC para o cobre.

Extração de cobalto: alguns dos valores dosados por ICP a partir do licor mostraram para este elemento valores acima dos dosados na amostra Tal Qual, desta forma, as recuperações obtidas alcançam valores acima de 100% de extração, o que é irreal. Coincidentemente, tal fato é observado em amostras que já apresentaram boa extração para os elementos Ni e Cu, isto sugere que as extrações para Co sejam realmente próximas de 100%, no entanto, deve-se destacar que o ICP provou não ser a melhor técnica analítica para dosar valores tão baixos de

cobalto. No entanto, para as amostras AS-ANi3, F26-7mica, AS-BNi2, ASLAN-3 e VSL-1A observam-se extrações que variam de 18 a 80%, sendo que a pior extração foi obtida a partir da amostra AS-ANi3 e a melhor (80%) para a amostra ASLAN-3, sempre nos ensaios de redução à temperatura de 340 a 550°C (Figura 69). Observa-se que as recuperações são ligeiramente maiores na temperatura de redução de 340 a 550°C, então, elas sofrem uma leve redução em 770°C e voltam a aumentar em 900°C. Este comportamento é observado para todas as amostras com exceção da amostra CSR-R6.

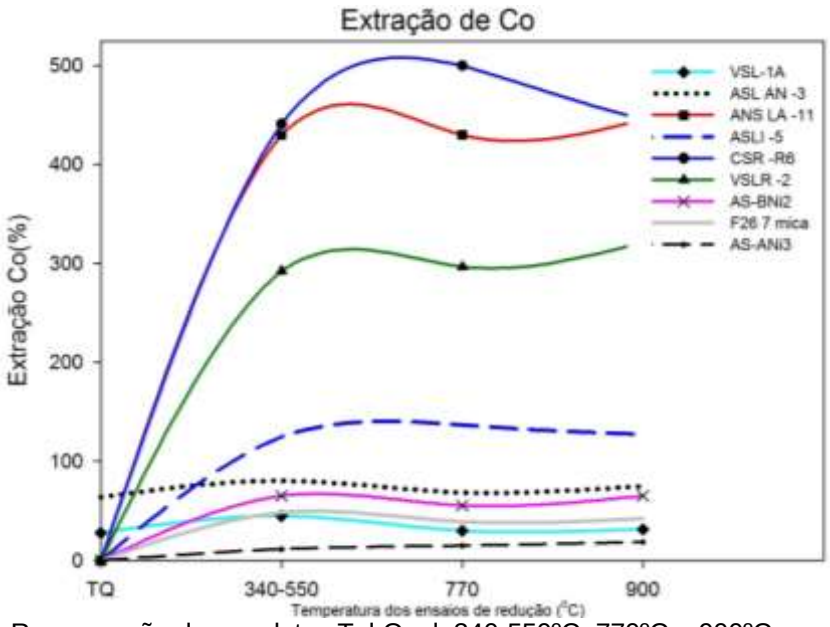


Figura 69 - Recuperação dos produtos Tal Qual, 340-550ºC, 770ºC e 900ºC para o cobalto.

A amostra VSL-1A apresentou nos ensaios de lixiviação ácida, valores de extração de Ni, Cu e Co próximos aos valores obtidos nos ensaios de redução/lixiviação amoniacal, em sua condição mais eficiente.

Os resíduos oriundos dos testes de redução e lixiviação amoniacal foram analisados por DRX, os principais resultados para cada amostra são apresentados a seguir:

A amostra **ANSL-A11** é composta inicialmente por anfibólios e argilominerais (Figura 70). Estes últimos, ainda são observados na forma de traços, até a temperatura de 770°C, a partir desta temperatura, passam a predominar na amostra anfibólios e piroxênios, pelo menos até a temperatura de 900°C. À temperatura de 900°C, os picos referentes aos anfibólios perdem intensidade, enquanto que os picos referentes aos piroxênios tornam-se mais intensos, não existe diferença entre o produto reduzido e o lixiviado.

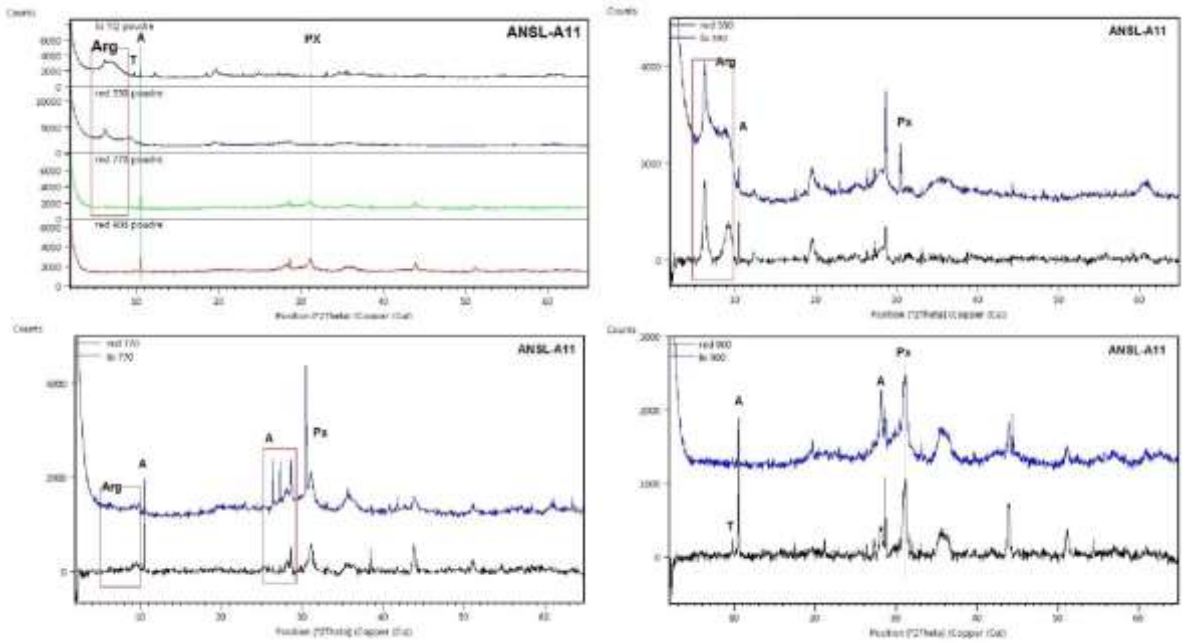


Figura 70 - DRXs da amostra ANSL A11 para os produtos Tal qual e reduzidos/lixiviados nas temperaturas de 550ºC, 700ºC e 900ºC. T=talco; A=anfibólio; Px=piroxênio.

A amostra **ASL-I5**, apresentada na Figura 71, inicialmente é composta por esmectitas, talco, piroxênio e óxidos/hidróxidos de Fe e Cr. Com o incremento da temperatura (a partir de 550°C) a argila muda sua estrutura, perdendo hidroxilas e colapsando para d_{001}=9 Å, desaparecendo completamente até a temperatura de 770°C. O piroxênio, a esta mesma temperatura diminui significativamente, dando lugar à olivina, que passa a predominar até a temperatura de 900°C.

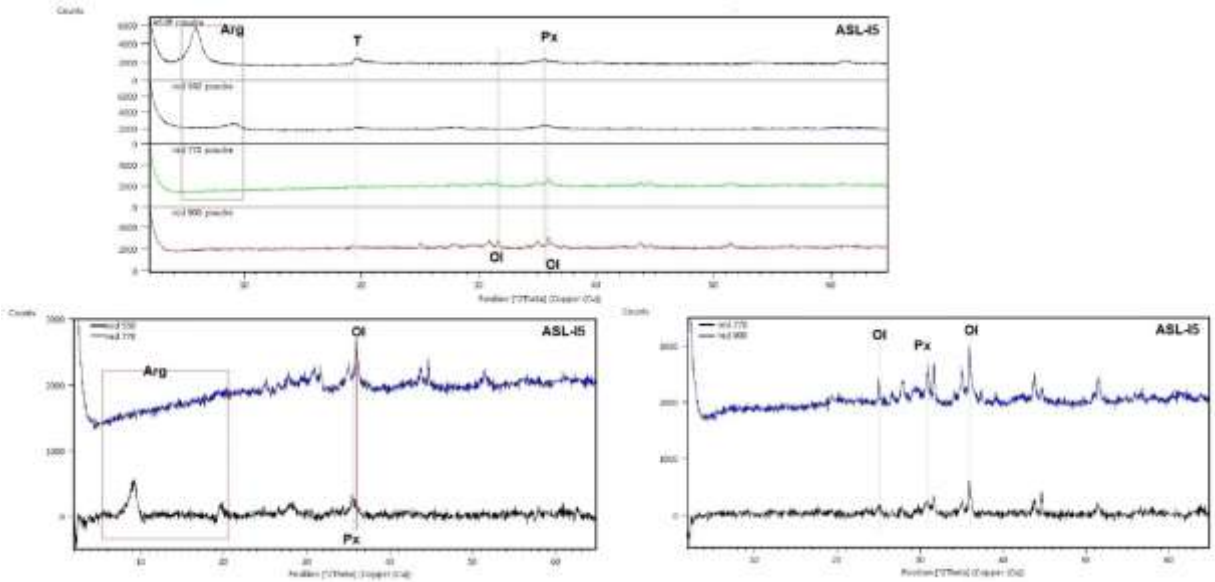


Figura 71 - DRXs da amostra ASLA I5 para os produtos TQ e de redução nas temperaturas de 550ºC e 770ºC. Os argilominerais desaparecem entre estas duas temperaturas. Arg=argilominerais; T=talco; Px=piroxênio; Ol=olivina.

A amostra **CSL-R6** (Figura 72) é inicialmente composta por piroxênios (diopsídio e enstatita), além de argilominerais (esmectitas), anfibólio e um pouco de quartzo. A partir de 550°C, as argilas começam a colapsar e parte de seu pico se desloca para d_{001}=9-10 Å. Em 770°C os argilominerais desaparecem, o quartzo assim como anfibólios passam a predominar na amostra permanecendo assim até a temperatura de 900°C.

Em termos de mineralogia não existe diferença entre os produtos reduzidos e lixiviados nas temperaturas de 550°C, 770°C e 900°C, no entanto, verifica-se que os picos relativos ao quartzo e anfibólios tornam-se mais intensos após o processo de lixiviação.

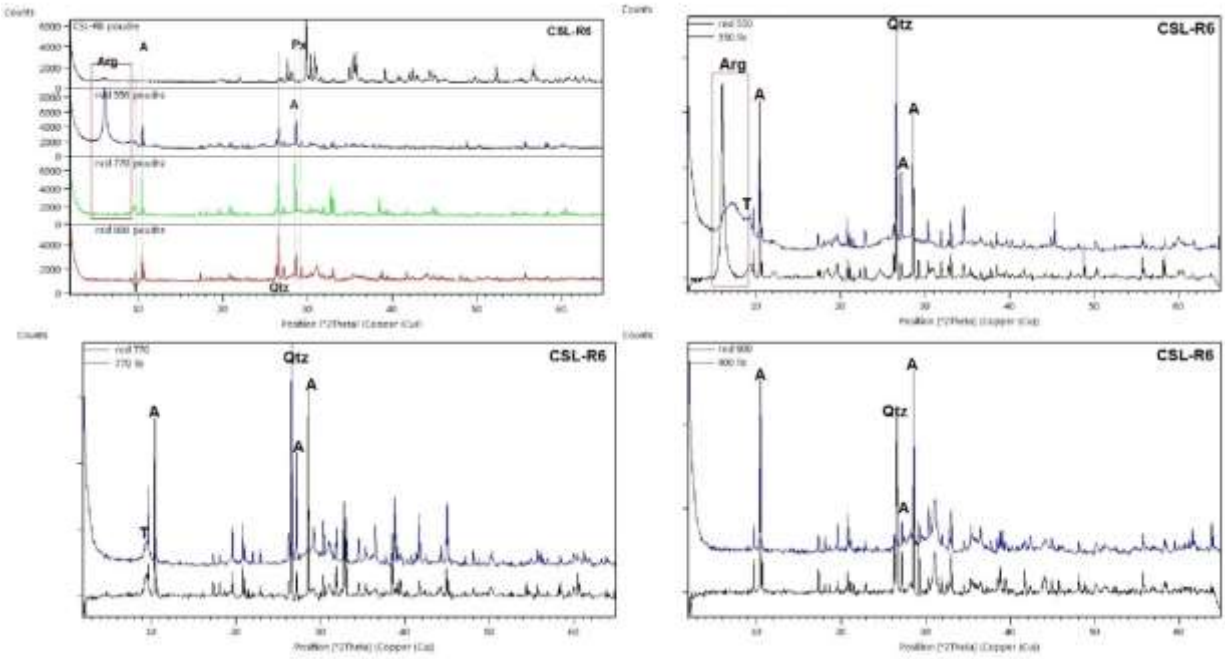


Figura 72 - DRXs da amostra CSL-R6 para os produtos Tal qual e reduzidos/lixiviados nas temperaturas de 550ºC, 770ºC e 900ºC. Arg=argilominerais; T=talco; A=anfibólio; Qtz=quartzo.

As análises de DRX para a amostra **VSL-R2**, indicam que ela inicialmente é composta predominantemente por argilominerais, piroxênios e traços de anfibólio (Figura 73). Após redução em 550°C, o pico do argilomineral desloca-se para d_{001}=9-10 Å, provavelmente em razão da perda de hidroxila. A partir de 550°C os picos relativos ao piroxênio tornam-se mais intensos. Após redução em 770°C, o pico do argilomineral desaparece totalmente.

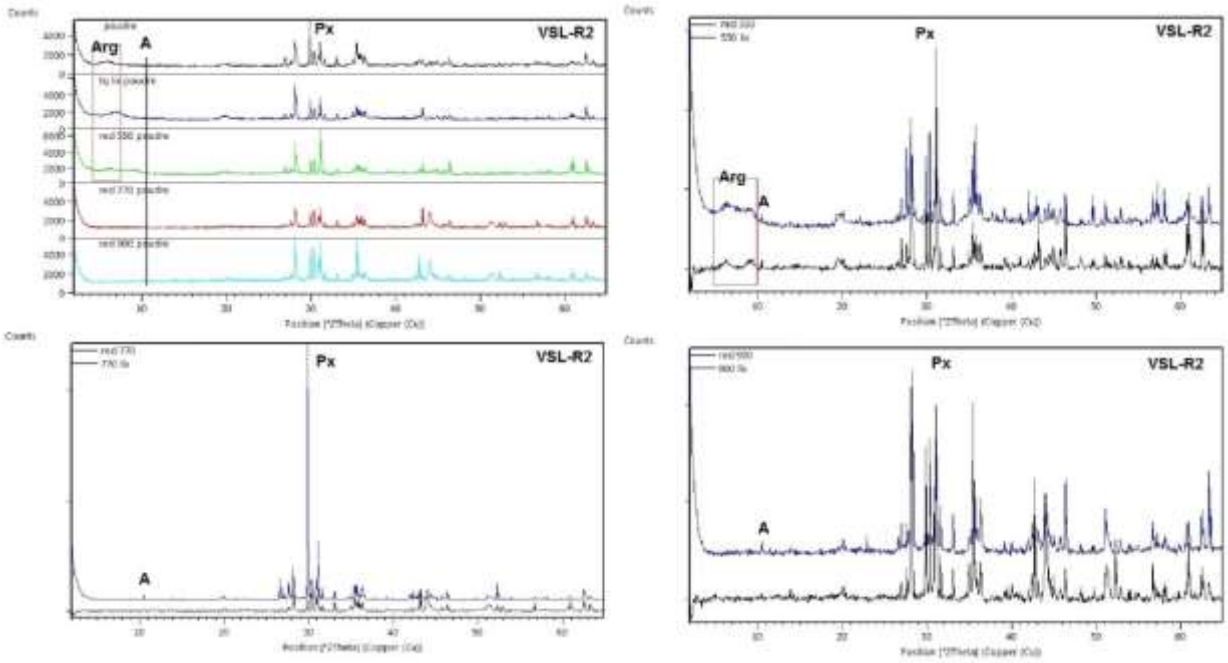


Figura 73 - DRXs da amostra VSL R2 para os produtos Tal qual e reduzidos/lixiviados nas temperaturas de 550ºC, 770ºC e 900°C. Arg=argilominerais; A=anfibólio; Px=piroxênio.

A amostra **VSL-1A** é composta predominantemente por argilominerais (esmectitas, talco e um pouco de clorita). Com o aumento da temperatura, os argilominerais apresentam mudanças estruturais, como a perda de hidroxila, o que ocasiona o colapso do d_{001}=10-9 Å (Figura 74). A partir de 340°C, começam a aparecer os primeiros picos de piroxênio que se intensificam até 900°C. A partir de 700°C, observa-se outro pico intenso cujo *d*=2 Å, no entanto ele coincide com um dos picos do piroxênio.

Para os produtos lixiviados, comparados aos produtos reduzidos, não foram observadas mudanças significativas nos difratogramas

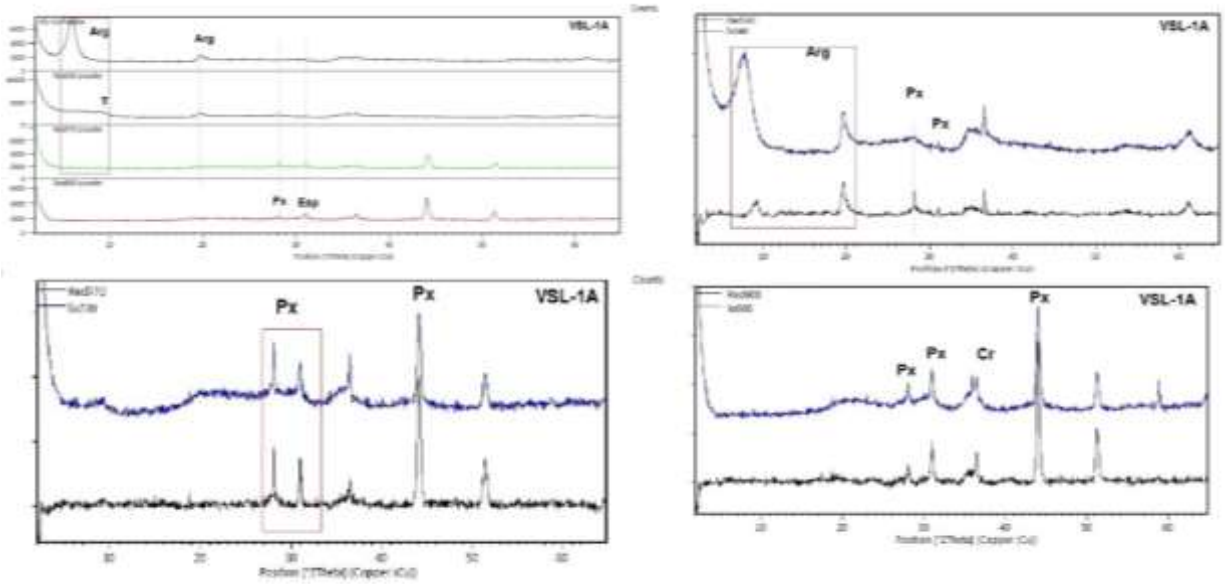


Figura 74 - DRXs da amostra VSL 1A para os produtos Tal qual e reduzidos/lixiviados nas temperaturas de 550°C, 770°C e 900°C. Arg=argilominerais; T=talco; Cr=cromita; Px=piroxênio.

A amostra **ASLAN3** é composta essencialmente por argilominerais (esmectita e talco), que com incremento da temperatura a 400°C têm seus picos deslocados. Também estão presentes na amostra TQ algum anfibólio e piroxênio (Figura 75). Na temperatura de 770°C, os argilominerais desaparecem e os piroxênios predominam até altas temperaturas. Os anfibólios diminuem gradativamente, assim como o talco, que some antes da temperatura de 900°C.

Os produtos reduzidos e lixiviados não apresentam diferenças mineralógicas, apenas na intensidade dos picos.

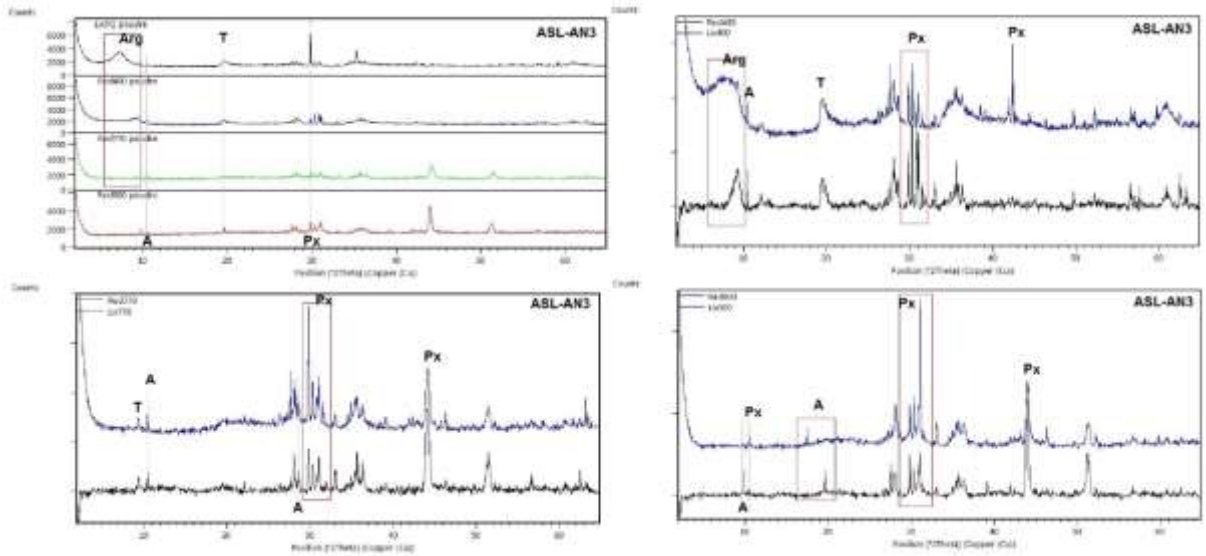


Figura 75 - DRXs da amostra ASL-AN3 para os produtos Tal qual e reduzidos/lixiviados nas temperaturas de 550°C, 770°C e 900°C. Arg=argilominerais; T=talco; A=anfibólio; Px=piroxênio.

A Tabela 14 apresenta um resumo da mineralogia observada para as amostras silicatadas dos ensaios de redução/lixiviação amoniacal, com base nos resultados de DRX.

Tabela 14 - Resumo da mineralogia observada para as amostras silicatadas dos ensaios de redução/lixiviação amoniacal - baseado nos resultados da DRX.

Amostra		Temperaturas					
	Minerais	TQ	340^{0}C	400^{0}C	550^{0}C	770^{0}C	900^{0}C
ANSL-A11	Esmectitas						
	Talco						
	Anfibólio						
	Piroxênio						
ASL-I5	Esmectitas						
	Talco						
	Piroxênio						
	Olivina						
CSL-R6	Esmectitas						
	Talco						
	Quartzo						
	Piroxênio						
	Anfibólio						
VSL-R2	Esmectitas						
	Piroxênio						
	Anfibólio						
VSL-1A	Esmectitas						
	Talco						
	Clorita						
	Piroxênio						
	Cromita						
ASL-AN3	Esmectitas						
	Talco						
	Piroxênio						
	Anfibólio						
	Predominante		Presença		Traço		

5.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Foram realizadas análises de infravermelho médio (MIR) e próximo (NIR) para as amostras de minérios silicatados. Os espectros obtidos são típicos para amostras compostas por argilominerais, com bandas na região dos estiramentos O-H (ν_{OH}), das deformações O-H (δ_{OH}), estiramentos Si-O (Si-O stretching) e deformações Si-O (Si-O bending). Todas as amostras apresentam bandas de absorção no MIR próximas de 3420 cm^{-1}, típicas de água adsorvida na estrutura das esmectitas (MADEJOVÁ; BALAN; PETIT, 2011).

O MIR permite diferenciar esmectitas dioctaédricas de trioctaédricas. Bandas de absorção na região de 3680 cm^{-1} (O-H stretching) e 660 cm^{-1} (O-H bending) são

frequentes em esmectitas trioctaédricas. No NIR, segundo Madejová, Balan e Petit (2011), o carácter trioctaédrico das esmectitas pode ser verificado através da presença de bandas de absorção próximas de 7190 cm^{-1} ($2\nu_{OH}$). No caso de esmectitas dioctaédricas, são observadas bandas de absorção relativas às δ_{OH} no intervalo de 800-940 cm^{-1} (FARMER, 1974; BISHOP; MURAD; DYAR, 2002).

As amostras AS-ANi3, VSLR-2, ASLAN-3 e AS-NiN1 apresentam bandas de absorção características de esmectitas trioctaédricas (Figuras 76 e 77). Sendo que para a amostra AS-ANi3 não são observadas bandas de absorção na região O-H bending, desta maneira, não foi possível determinar a composição de suas camadas octaédricas. No entanto, é observado um “ombro” na região de 710 cm^{-1}, que segundo Gaudin et al. (2004); Christidis e Mitsis (2006), corresponderia à presença de Ni em domínios trioctaédricos (δNiNiNi-OH). Substituições de alumínio por ferro nas camadas octaédricas são marcadas por uma banda de absorção (δ_{AlFeOH}) em 870 cm^{-1} (WILSON, 1994; MADEJOVÁ; BALAN; PETIT, 2011). Na região de 820-818 cm^{-1}, observa-se uma banda de absorção, $Fe_2^{3+}OH$, típicas de nontronitas (FARMER, 1974; WILSON, 1994; BISHOP; MURAD; DYAR, 2002). Gates apud Madejová, Balan e Petit (2011) explica que esta banda está relacionada a substituições de Fe^{III} nas camadas tetraédricas das nontronitas (amostras ASL-I5, CSL-G8 e AS-BNi2). Ferro na região O-H stretching é constatada pela presença de uma banda de absorção em 3556 cm^{-1} (WILSON, 1994). Madejová, Balan e Petit (2011) afirmam que bandas de absorções em 3623 cm^{-1} são típicas de montmorillonitas (amostras VSL1A, VSL-R2, ASL-AN3, AS-NiN1 e AS-ANi3) e que quando existem substituições de Al por Fe, estas bandas costumam se deslocar para regiões de menor frequência (próximas de 3570 cm^{-1}). Christidis e Mitsis (2006) atribui a banda de 3626 cm^{-1} à stevensita.

Substituições de Si por Fe nas camadas tetraédricas (Si-O-Fe^{VI}) ocorrem próximas a 490 cm^{-1} (amostras ASL-I5, CSL-G8, AS-BNi2, VSL-R2, ASL-AN3, AS-NiN1). Bandas em 765 cm^{-1}, representadas por Fe-Mg-OH bending, indicam a presença de Mg nas camadas octaédricas (ASL-I5, CSL-G8, VSL-R2 e AS-BNi2).

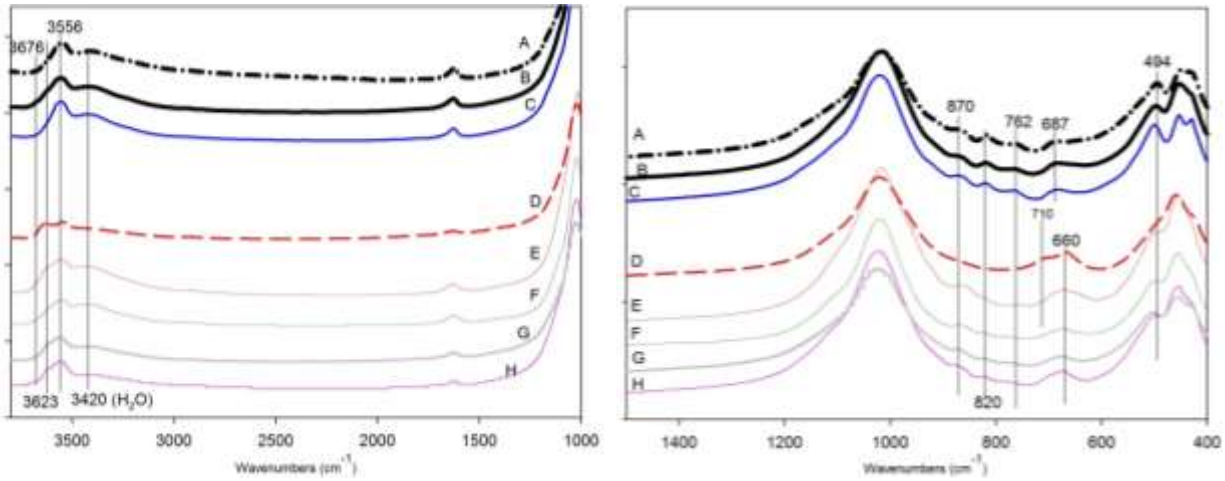


Figura 76 - MIR. A- ASL-I5, B- CSL-G8, C- ASBNi2, D- ASANi3, E- VSL-R2, F- ASL-AN3, G- VSL1A, H- ASNiN1. Em 660 cm^{-1} observa-se o carácter trioctaédrico das amostras. Em 3556 cm^{-1} têm-se Fe na região νO-H. Em 820 cm^{-1} existe uma banda de absorção típica de nontronita. Finalmente, em 765 cm^{-1}, o Mg ocupa a região do δOH.

Bandas de absorção próximas de 4350 cm^{-1} indicam substituições de Mg por Fe nas camadas octaédricas (MADEJOVÁ; BALAN; PETIT, 2011).

A banda em 3676 cm^{-1} representa talco (AS-ANi3, VSLR-2, ASLAN-3, AS-NiN1 e ASLI-5), de acordo com Farmer (1974). No entanto, para Petit et al. (2004) e Famer (1974) é impossível distinguir entre Fe e Ni na estrutura do talco por FTIR.

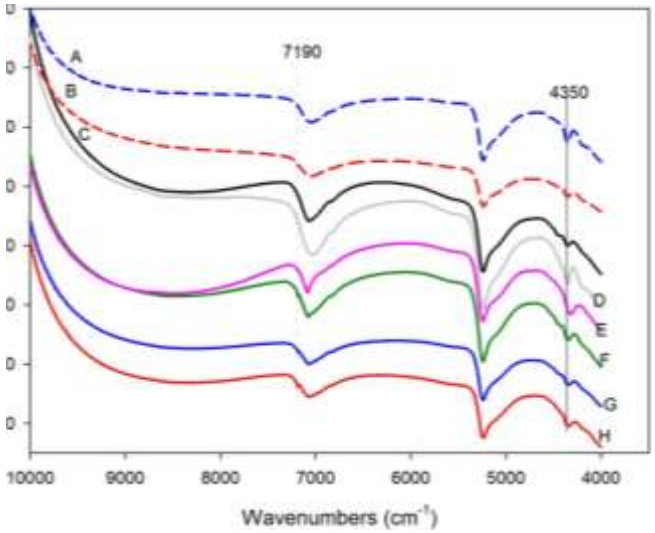


Figura 77 - NIR. A- ASL-I5, B- CSL-G8, C- VSL1A, D- AS-BNi2, E- ASANi3, F- ASNiN1, G- ASL-AN3, H- VSL-R2. A banda em 7190 cm^{-1} indica o carácter trioctaédrico das amostras. Em 4350 cm^{-1} verifica-se a presença de Mg nas camadas octaédricas.

6 DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

A Tabela 15 apresenta as principais informações obtidas durante este estudo.

Nas amostras de gabro, a mineralogia é essencialmente composta por goethita (70-80%), cromita/magnetita (<5%) e proporções variáveis de caulinita (podendo chegar até 50% nas amostras próximas aos veios de caulinita).

O minério oxidado é composto principalmente por goethita (80-85%), piroxênio parcialmente alterado (<10%), magnetita/cromita (3%) e quartzo (<1%), localmente caulinita (amostra AOBNi3, com até 18%).

As amostras de minério silicatado são compostas essencialmente por argilominerais (70-80%), anfibólios e piroxênios parcialmente alterados, quartzo (<30%) e traços de goethita e feldspato (< 5%);

Os dados obtidos por DRX das frações argilas, juntamente com a análise dos espectros de infravermelho revelam que os principais argilominerais detentores de níquel nas amostras de minério silicatado são as esmectitas, seguidas por talco e vermiculitas interestratificadas com cloritas (Tabela 15).

Tabela 15 - Resumo das principais informações obtidas na caracterização das amostras.

Amostra	Análise Química (%)						Mineralogia essencial	Red/Lix Amoniacal			Lixiviação ácida		
	NiO	Fe_2O_3	CoO	CuO	MgO	SiO_2		%Ni	%Cu	%Co	%Ni	%Cu	%Co
AG-ANi1	0,11	61,6	0,01	0,07	0,42	18,2	Goeth, crom e caul						
AG-BNi2	0,08	65,2	0,01	0,04	0,17	12,5							
AG-Kl3	0,72	32,3	0,51	0,20	0,62	28,4							
AO-ANi1	1,17	67,9	0,07	0,08	1,95	9,51	Goeth, crom, magn e caul						
AO-ANi2	0,86	67,5	0,02	0,09	1,10	5,78							
AO-BNi3	0,53	71,0	0,02	0,12	0,66	9,42							
AS-NiN1	12,1	12,7	0,17	0,51	5,05	48,0	Ni Esm trioctaédrica, talco, px						
AS-BNi2	2,11	17,7	0,08	0,24	4,87	51,0	Esm tri↓ e dioctaédrica ↑	31,9	53,3	65,2			
AS-ANi3	23,4	5,23	0,45	0,80	7,44	39,9	Esm trioctaédrica rica em Ni ↑ + dioctaédrica (Fe+Mg) ↓+talco	10,2	46,2	18,5	0,00	0,01	0,04
AVerm4	8,85	6,38	0,08	0,25	22,7	34,5	Vermiculita						
ASAP6	0,61	7,17	0,02	0,02	36,5	37,9	Serp e goeth						
Lote 2													
CSR-R6	1,86	10,8	0,01	0,03	17,0	43,3		60,4	95,8	100			
ASLI-5	1,16	32,4	0,05	0,19	5,07	44,6	Esm dioctaédrica rica em Fe↑ + Tri ↓	98,7	70,0	100	49,2	49,3	41,3
ANSLA-11	1,85	13,2	0,02	0,57	15,3	44,1		90,8	81,4	100			
VSL-1A	9,43	14,3	0,05	0,21	7,55	44,1	Esm tri ↑ e dioctaédrica ↓	11,8	30,7	44,9	11,6	38,9	31,1
VSLR-2	4,74	10,1	0,02	0,04	19,1	35,1	Esm Di+Trioctaédrica (Ni)↓ (Fe+Mg) ↑	54,3	76,3	100			
ASL AN-3	7,75	13,4	0,02	0,23	12,4	40,1	Esm trioctaédrica (Ni+Mg) + Fe Dioct	25,4	57,0	80,4			
CSL-G8	2,08	15,3	0,03	0,13	10,5	50,7	Esm tri (Mg)↑ e dioctaédrica (Fe) ↓						
ANS LV-9	1,81	9,10	0,01	0,03	18,1	42,3	Verm + cl+ esm						

Conforme constatado por Colin et al. (1990) e Bosio, Hurst e Smith (1975), as esmectitas identificadas variam desde um extremo trioctaédrico rico em níquel (amostra ASANi3) a outro extremo dioctaédrico rico em ferro (ASLI-5). No entanto, para a maior parte das amostras estudadas, predomina uma mistura de esmectitas di e trioctaédricas, com substituições de Fe-Mg-Ni e Al e composição que varia de uma dioctaédrica (montmorillonita) a uma trioctaédrica (stevensita), conforme diagrama ternário da Figura 64. No entanto, Petit et al. (2002), explicam que uma esmectita dioctaédrica rica em ferro com carga tetraédrica é considerada uma nontronita, enquanto que esmectitas com cargas tetraédricas e octaédricas (a grande maioria das amostras) são consideradas de composição entre uma nontronita e uma Fe^{3+} montmorillonita.

Gaudin et al. (2004) explica que o níquel em excesso nas camadas octaédricas tende a desenvolver domínios trioctaédricos e Christidis e Mitsis (2006) completam, explicando que esmectitas ricas em níquel, seriam em realidade stevensitas com substituições de Mg por Ni e que estas esmectitas são extremamente instáveis, se convertendo facilmente à talco, de estrutura mais ordenada. Esta mudança pode ocorrer à temperatura de 350°C. Sendo assim, esmectitas niquelíferas são extremamente raras na natureza, isto explica a confusão existente com relação ao termo pimelita, conforme explicado por Souza, Santos e Santos (1978) que anteriormente era atribuído por alguns autores para minerais do tipo-talco e por outros para esmectitas niquelíferas, devido ao seu comportamento característico de talco e de esmectita. Por fim, conclui-se que o melhor seria adotar a classificação de Brindley e Hang (1973) que determinaram a existência de minerais da série pimelita-kerolita.

Algumas fórmulas estruturais são sugeridas para as esmectitas estudadas (Tabela 16). Elas foram calculadas com base em suas microanálises por EDS e dados obtidos por análises de infravermelho e difratometria de raios X (Tabela 9) seguindo procedimento descrito por Bouchet, Meunier e Sardini (2000), além de Santos (1992). Para algumas amostras, consideradas misturas de esmectitas di e trioctaédricas, são obtidas ao menos duas fórmulas estruturais, sendo a composição média das microanálises de EDS.

Tabela 16 – Fórmulas estruturais estimadas para as amostras estudadas, com base nas microanálises por EDS, FTIR e DRX.

Amostras	Fórmulas estruturais estimadas
ANi3	$(Si_{3.70}Al_{0.19}Fe_{0.11})\ (Fe_{0.22}Cr_{0.03}Mg_{0.47}\ Ni_{2.28})O_{10}\ (OH)_2$
	$(Si_{3.78}Al_{0.15}Fe_{0.07})\ (Fe_{0.17}Cr_{0.03}Mg_{0.59}\ Ni_{2.22})O_{10}\ (OH)_2\ Mg_{0.02}$
R2	$(Si_{3.31}Al_{0.48}\ Fe_{0.21})\ (Fe_{0.48}Cr_{0.10}Mg_{1.90}\ Ni_{0.53})O_{10}\ (OH)_2\ Mg_{0.04}$
An3	$(Si_{3.53}Al_{0.47})\ (Al_{0.01}FeCr_{0.09}Mg_{0.99}\ Ni_{0.54})O_{10}\ (OH)_2$
	$(Si_{3.53}Al_{0.47})\ (Al_{0.01}FeCr_{0.09}Mg_{0.36}\ Ni_{0.54})O_{10}\ (OH)_2\ Mg_{0.63}$
I-5	$(Si_{3.89}Al_{0.11})\ (Al_{0.24}Fe_{1.34}Cr_{0.03}Mg_{0.33}\ Ni_{0.05})O_{10}\ (OH)_2\ Mg_{0.23}$
VSL1A	$(Si_{3.38}Al_{0.62})\ (Al_{0.02}Fe_{0.60}Cr_{0.11}Mg_{1.42}\ Ni_{0.63})O_{10}\ (OH)_2$
	$(Si_{3.38}Al_{0.62})\ (Al_{0.02}Fe_{0.60}Cr_{0.11}Mg_{0.64}\ Ni_{0.63})O_{10}\ (OH)_2\ Mg_{0.78}$

As análises de infravermelho revelaram que o Ni está localizado nas camadas octaédricas, preferencialmente em domínios trioctaédricos, substituindo o Al, o Fe e o Mg (WILSON, 1994; MADEJOVÁ; BALAN; PETIT, 2011). O fato do Ni não estar presente nas camadas interlamelares justifica os baixos conteúdos deste elemento nos ensaios de trocas catiônicas e sua dificuldade na extração através do processo Caron.

Também foram verificadas, através de FTIR, substituições de Si por Fe nas folhas tetraédricas, confirmando a presença de nontronita.

Os ensaios de redução/lixiviação indicaram que as melhores recuperações de Ni são atingidas na redução a 770°C. Os melhores resultados foram obtidos para as esmectitas dioctaédricas ricas em ferro (nontronita+Fe-motmorillonita), em contrapartida, as esmectitas trioctaédricas ricas em níquel (Ni-stevensita) não obtiveram resposta positiva nos ensaios de extração de níquel, tanto de redução/lixiviação amoniacal quanto na lixiviação ácida com HCl. Isto pode ser explicado pela instabilidade da estrutura destas esmectitas, que podem se transformar em talco, como já explicado por Christidis e Mitsis (2006).

Destaca-se que a amostra ANi3, embora apresente altos teores de Ni, é predominantemente formada por Ni-Mg stevensita, que como já explicado antes, se altera para talco niquelífero. A amostra VSL-R2, com altos teores de Mg, mas nem tanto de Ni, sugere maior conteúdo de stevensita e menor de talco, o que justifica sua melhor recuperação de níquel, em comparação com a amostra anterior.

O elemento Cu apresenta o mesmo comportamento que o Ni, no entanto, sua melhor recuperação ocorre na temperatura entre 340 e 550°C.

A partir de estudos de ativações ácidas (FERREIRA; FIGUEREDO, 2012; PÁLKOVÁ; MADEJOVÁ; RIGHI, 2003), conclui-se que esmectitas dioctaédricas de

cargas octaédricas são mais propícias ao ataque ácido, pois como existe um déficit de carga em suas camadas octaédricas, ela permite a entrada de prótons e com isto ocorre a dissolução dos cátions octaédricos. Aparentemente, isto se aplica para os ensaios de redução/lixiviação amoniacal, conforme os resultados obtidos (Tabela 13).

Por fim, a caracterização dos resíduos silicatados, gerados nos ensaios de redução/lixiviação amoniacal, revelou que piroxênios e localmente anfibólios estão presentes no minério Tal Qual, na forma de minerais herdados da rocha mãe. No entanto, durante as etapas de redução, tais fases minerais se intensificam e outras são originadas a partir dos argilominerais.

Com relação aos produtos do processo Caron, estes também têm os conteúdos de piroxênios e anfibólios intensificados a partir da entrada do britador secundário, onde a amostra é seca em contato com ar quente a 700°C. Em seguida, durante a etapa de redução a temperatura atinge 770°C, superior à temperatura de desidroxilação das esmectitas (550°C em média). Isto implica na formação de piroxênios, anfibólios e em último caso de olivinas, cujas estruturas são mais estáveis à lixiviação amoniacal, não por acaso, são observadas fases compostas por aluminossilicatos contendo Ni no resíduo final do Caron.

Constatou-se que a amostra ASL-I5 no ensaio de redução a 770°C, apesar de ser composta principalmente por piroxênios e olivinas, apresentou 98% de extração de níquel.

Com isto, entende-se que a ineficiência na extração de níquel está ligada à sua associação com minerais como piroxênios, anfibólios e olivina (WEIR; SEFTON, 1979; MIRANDA; CHAVIANO; MIRANDA, 2002; DE MORAES; RADINO, 1971).

Com base nos estudos realizados, recomenda-se maior controle na alimentação do processo, onde proporções maiores de minério oxidado e silicatado, composto principalmente por esmectitas dioctaédricas, devem ser usadas, evitando os minérios silicatados trioctaédricos ricos em níquel. Sugere-se que este controle seja feito não só com base em análises químicas, mas também mineralógicas, como difratometria de raios X e espectroscopia de infravermelho.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Apenas três ensaios de lixiviação ácida foram realizados. São sugeridos novos ensaios com outras amostras compostas por esmectitas di e trioctaédricas e misturas de ambas, a fim de verificar se os resultados de extrações se confirmam. Também são sugeridas variações nas concentrações de ácido, temperatura e tempo de lixiviação. O ácido sulfúrico também poderia ser testado nestes ensaios, pois Ferreira e Figueredo (2012) observam que este seria mais eficaz na remoção de cátions octaédricos.

Trabalhos anteriores realizados por Petit et al. (2002); Pálková, Madejová e Righi (2003) e até experimentos conduzidos durante este trabalho confirmam que através da entrada de íons lítio formam-se domínios trioctaédricos na estrutura de esmectitas dioctaédricas. Ainda, segundo Pálková, Madejová e Righi (2003), substituições nas camadas octaédricas e tetraédricas teriam como efeito a redução da estabilidade da estrutura das esmectitas e com isto, a susceptibilidade a ataques ácidos e provavelmente à lixiviações amoniacais. Outro ponto a ser investigado é se durante a lixiviação amoniacal, algum elemento químico em solução poderia realizar trocas catiônicas e alterar a estrutura e propriedades das esmectitas.

Por fim, poderia ser investigada a possibilidade da alteração da estrutura do talco rico em níquel em uma esmectita mais susceptível ao Processo Caron.

REFERÊNCIAS

ABREU, S.F. **Recursos minerais do Brasil**. Edgard Blücher. Rio de Janeiro. V.2. 1973.

ANDRADE, M. L. A. de et al. **Níquel - Novos parâmetros de desenvolvimento**: área de operações industriais 2 – AO2. Em publicações, consulta expressa, mineração e metalurgia. Maio 2000. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br> Acessado em: 02/09/2013.

BISHOP, J.; MURAD, E.; DYAR, M.D. The influence of ooctahedral and tetrahedral cation substitution on the structure of smectite and serpentines as observed through infrared spectroscopy. **Clay Minerals,** vol. 37, p. 617-628, 2002.

BOSIO, N.J.; HURST, V.J.; SMITH, R.L. Nickeliferous nontronite, A 15Å garnierite, at Niquelandia, Goiás, Brazil. **Clays and Clay Minerals,** v. 23, p. 400-403, 1975.

BOUCHET, A.; MEUNIER, A.; SARDINI, P. Minéraux argileux: structure cristalline, identification par diffraction de rayon X. **Bulletin des Centres de Recherches Exploration-Production Elf-Aquitaine**. **Mémoire**, v. 23, 2000. 136 p.

BRINDLEY, G.W.; HANG, P.T. The nature of garnierites – I structures, chemical compositions and color characteristics. **Clays and Clay Minerals,** v. 21, p. 27-40, 1973.

BRINDLEY, G.W.; DE SOUZA, J.V. Nickel-containing montmorillonites and chlorites from Brazil, with remarks on schuchardtite. **Mineralogical Magazine,** v.40, p. 141-152, June 1975.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. (Ed.). **Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification.** London: Mineralogical Society, 1980. 495 p. (Mineralogical Society Monograph, n. 5)

BUHRKE, V. E.; JENKINS, R.; SMITH, D. K. **A practical guide for the preparations of specimens for X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis**. New York: Wiley, 1998.

CHRISTIDIS, G.E.; MITSIS, I. A new Ni-rich stevensite from the ophiolite complex of Othrys, Central Greece. **Clays and Clay Minerals,** v. 54(6), 653-666, 2006.

COELHO, A.C.V.; PONCELET, G.; LADRIÈRE J. Nickel, iron-containing clay minerals from Niquelânida deposit, Brazil – 1 Characterization. **Applied Clay Science,** v.17, p. 163-181, 2000.

COLIN, F. et al. L'alteration lateritique debutante des pyroxenites de Jacuba, Niquelândia, Bresil. **Clay Minerals,** v. 20, p. 93-113, 1985.

COLIN, F. et al. Lateritic weathering of pyroxenites at Niquelandia, Goias, Brazil: The supergene behavior of nickel. **Economic Geology,** v. 85, p. 1010-1023, 1990.

CORREIA, C.T. et al. Cryogenian U-Pb (SHRIMP I) Zircon ages of anorthosites from the upper sequences of Niquelândia and Barro Alto Complexes, Central Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 37, n. 4, p. 70-75, dezembro 2007. Suplemento.

COSTA, L. M. Aspectos Geológicos dos lateritos da Amazônia. **Revista Brasileira de Geociências,** v. 21, n. 2, 146-160, 1991.

DALVI, A., BACON, G., OSBORNE, R.. The past and the future of nickel laterites. In: PDAC 2004 International convention, Toronto, Canada. **Trade show and investors exchange.** Toronto: Prospectors and Developers Association of Canada, 7-10 March 2004. Disponível em: <http://www.pdac.ca/pdac/publications/papers/2004/techprgm-dalvi-bacon.pdf> Acessado em: 02/09/2013.

DE MORAES, M. R.; RADINO, H. L. Ammoniacal leaching of oxidized nickel ores. **Metalurgia**, São Paulo, v. 27, n. 161, p. 259-269, 1971.

DECARREAU, A.. et al. Domain segregation in Ni-Fe-Mg smectites. **Clays and Clay Minerals**, v. 35, n. 1, p. 1-10, 1987.

FARMER, V.C. (Ed.). **Infrared spectra of minerals**. London: Mineralogical Society, 1974. Mineralogical Society Monograph, n. 4.

FERREIRA, M.B.P.; FIGUEREDO, G.P. A influência da ativação ácida nas propriedades físico-químicas de argilas esmectitas maranhenses. In: CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO, 7, Palmas, Tocantins, 2012. **VII CONNEPI**. [S.I.: s.n.], 2012. Disponível em: http://propi.ifto.edu.br/ocs/index.php/connepi/vii/paper/viewFile/5099/1400 - Acessado em 02/09/2013.

FRANCISCO, B. B. A.; LEMOS, F. A.; MASSON, I. O. C. Fontes alternativas para a obtenção de níquel, cobalto e cobre. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 14., 2006, Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2006. 7 p. (CETEM. Série Anais). Disponível em: http://www.cetem.gov.br/serie_anais_XIV_jic.php. 2006. Acesso em: 02/09/2013.

GAUDIN, A. et al. The accurate crystal chemistry of ferric smectites from the lateritic nickel ore of Murrin Murrin (Western Australia). II. Spectroscopic (IR and EXAFS) approaches. **Clay Minerals,** v. 39, 453-467, 2004.

GERARD, P.; HERBILLON, A.J. Infrared studies of Ni-bearing clay minerals of the kerolite-pimelite series. **Clay and Clays Minerals,** v. 31, n. 2, p. 143-151, 1983.

GIRARDI, V.A.V.; RIVALENTI, G.; SINIGOI, S. The Petrogenesis of the Niquelandia Layered Basic-Ultrabasic Complex, Central Goiás, Brazil. **Journal of Petrology,** v. 27, n. 3, p. 715-744, 1986.

GOMES, R. A. M.; CIMINELLI, V. S.T. A flexibilização para o melhor aproveitamento de minérios lateríticos de Níquel. **Brasil Mineral**, n. 302, p. 32-38, dez. 2010.

GOMES, R. A. M.. **Aumento da recuperação de Níquel, Cobalto e Cobre nas etapas de pirometalurgia e hidrometalurgia da Votorantim Metais Níquel – Niquelândia**. 2010. 73 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2010.

GOLIGHTLY, J.P. Nickeliferous Laterites: A general description. *In:* International Laterite Symposium, 1979, New Orleans, Louisiana. [**Proceedings**]; ed. by D.J.I. EVANS; R.S. SHOEMAKER and H. VELTMAN, New York: SME of AIME, 1979. p. 3-23.

GUGGENHEIM S. et al. Summary of recommendations of nomenclature committees. Relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'etude des Argiles (AIPEA) nomenclature Committee for 2006. **Clays and Clay Minerals**, v. 54, n. 6, p. 761-772, dec. 2006.

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

INFOMINE. Charts & Data – **Commodities**. Disponível em: http://www.infomine.com/ChartsAndData/ChartBuilder.aspx?z=f&gf=110564.USD.lb&dr=5y&cd=1dr=5y&cd=1 - Acesso: 27/07/2013.

LANGER, E. Ferronickel production at Morro do Nickel, Minas Gerais, Brazil. In: INTERNATIONAL LATERITE SYMPOSIUM, 1979, New Orleans, Louisiana. [**Proceedings**]; ed. by D.J.I. EVANS; R.S. SHOEMAKER and H. VELTMAN. New York: SME of AIME, 1979. p. 397-411.

LIMA, T.M. **Geologia, estratigrafia e petrologia da porção sul do Complexo máfico-ultramáfico de Cana Brava, Goiás**. 1997. 118 p. Dissertação (Mestrado). Universidade de Brasília, Brasília, 1997.

MADEJOVÁ, J.; KOMADEL, P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, n. 5, p. 410-431, 2011.

MADEJOVÁ, J.; BALAN, E.; PETIT, S. Application of vibrational spectroscopy to the characterization of phyllosilicates and other industrial minerals. In: CHRISTIDIS, G. E. (Ed.). **Advances in the characterization of industrial minerals**. Middlesex: European Mineralogical Union/Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2011. Chap. 6, p. 171-226. (EMU Notes in Mineralogy, v. 9).

MARINI, O.J. et al. Província Tocantins – Setores Central e Sudeste. In*:* ALMEIDA, F.F.M. de; HASUI, Y. (Org.) **O pré-cambriano do Brasil**. São Paulo: Edgard Blucher, 1984. p. 205-264.

MELFI, A. J. et al. The lateritic ore deposits of Brasil. **Science Geologique Bulletin**, v. 41, n. 1, p. 5-36, 1988.

MEUNIER, A. **Clays**. Alemanha: Ed. Springer. 2005.

MIRANDA, L.J.; CHAVIANO, R.L.; MIRANDA, G.J.R. Nuevas interpretaciones químico-mineralógicas de las menos lateríticas y serpentinícas através del processo pirometalúrgico em la tecnologia carbonato-amoniacal. **Revista cubana de química**, v. 14, n .2, p. 42-50, 2002.

MOORE, D.M.; REYNOLDS, R.C. Jr. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals.** Oxford: University Press, 1989.

NASCIMENTO, M.A.S. do. Geomorfologia do Estado de Goiás. **Boletim Goiano de Geografia**, v. 12, n. 1, p. 1-22, jan./dez. 1992.

OLIVEIRA, S.M.B. de; TRESCASES, J.J. O depósito de níquel de Jacupiranga (SP): evolução mineralógica e geoquímica. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 15, n. 3, p. 249-254, set. 1985.

OLIVEIRA, S. M. B. de. **Os depósitos de Níquel Lateríticos do Brasil**. 1990. Tese (Livre docência) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1990.

PÁLKOVÁ, H.; MADEJOVÁ, J.; RIGHI, D. Acid dissolution of reduced-charge Li and Ni-montmorillonites. **Clays and Clay Minerals**, v. 51, n. 2, p. 133-142, 2003.

PEDROSO, A.C.; SCHMALTZ, W.H. Jazimentos de Níquel Laterítico de Niquelândia, Goiás. In: SCHOBBENHAUS, C. (Org.). **Principais Depósitos Minerais do Brasil.** Brasília: DNPM/CVRD, 1986. v. 2, cap. 23, p. 307-314.

PETIT, S.; RIGHI, D.; DECARREAU, A. Transformation of synthetic Zn-stevensite to Zn-talc induced by the Hofmann-Klemen effect. **Clays and Clay Minerals**, v. 56, n. 6, p. 645-654, 2008.

PETIT, S. et al. Crystal-chemistry of talc: A near infrared (NIR) spectroscopy study. **American Mineralogist**, v. 89, p. 319-326, 2004.

PETIT, S. et al. Characterization and Crystal chemistry of na Fe-rich montmorillonite from Ölberg, Germany. **Clay Minerals**, v. 37, p. 283-297, 2002.

PIMENTEL, M.M.; FUCK, R.A. Geocronologia Rb-Sr da porção sudoeste do Maciço de Goiás. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 24, n. 2, p. 104-111, 1994.

PIMENTEL, M. M.; FERREIRA FILHO, C. F.; ARMSTRONG, R. A. Shrimp U-Pb and Sm-Nd ages of the Niquelândia layered complex: Meso-(1,25 Ga) and Neoproterozóic (0,79 Ga) extensional events in central Brazil. In: SOUTH AMERICAN SYMPOSIUM ON ISOTOPE GEOLOGY, 4th., 2004. [**Proceedings**]. [S.I.: s.n.], 2004. p. 132-135. (Precambrian Res.).

RHAMDHANI, M. A. et al. Advances in research on nickel production through the Caron process. In: EUROPEAN METALLURGICAL CONFERENCE, 5th., 2009, Innsbruck, Austria. **Proceedings of EMC**. Clausthal-Zellerfeld: GDMB-Informationsgesellschaft, 2009. p. 889-913.

RICHTER, D. **Uma rota de recuperação de metal a partir de escória secundária da produção de ferroníquel**. 2009. 122 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

RODRIGUES, R.L. SILVA, V. C. Definição e plano de produção de um depósito típico de níquel laterítico aproveitado através de rota de lixiviação ácida sob-pressão. **REM:** Revista Escola de Minas, Ouro Preto, v. 61, n. 3, p. 303-308, 2008.

SANTOS, C.M.H.M.; CASSETI, V. Avaliação de impactos ambientais e valoração da qualidade do meio (Setor setentrional de Goianésia-Go). **Boletim Goiano de Geografia,** v. 4/6, n. 1/2, 93-126, jan./dez. 1984/86.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1992. v. 1.

SCARLETT, N.V.Y.; RAVEN, M.; MADSEN, I. Powder X-ray diffraction study of the hydrationand leaching behavior of nontronite. **Clays and Clay Minerals**, v. 59, n. 6, p. 560-567, 2011.

SCHOBBENHAUS, C. Geologia do níquel. In: _____; COELHO, C.E.S. (Coord.). **Principais depósitos minerais do Brasil**. Brasília: MME/DNPM, 1986, v. 2, cap. 20, p. 251-255.

SOUZA, J. V. DE; SANTOS, P.S.; SANTOS, H.S. Caracterização mineralógica de algumas argilas niquelíferas brasileiras. **Revista Cerâmica**, v. 24, n. 108, p. 434-446, dez. 1978.

STEEMSON, M. L.; SMITH, M. E. The development of nickel laterite heap leach projects. In: ALTA 2009 NICKEL/COBALT CONFERENCE, 2009, Perth, Australia. **Proceedings**. Castlemaine, Vic.: ALTA Metallurgical Services, 2009.. Disponível em: http://www.ausenco.com/uploads/papers/64024_The_Development_of_Nickel_Laterite_Heap_Leach_Projects.pdf - Acessado em: 02/09/2013.

TRESCASES, J. J.; MELFI, A. J.; OLIVEIRA, S. M. B. de. Nickeliferous laterites of Brazil. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON LATERITISATION PROCESSES, 1981, India. **Lateritisation Processes**: proceedings. India: [s.n.], 1981. p. 170-183.

TORRES, M. G. Introdução às técnicas termoanalíticas e aplicações em estudos do solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 27, 1999, Brasília. [S.I.: s.n.], 1999. p. 27-38. (Mini-Curso 3: Técnicas instrumentais aplicadas à mineralogia do solo).

VELDE, B.; MEUNIER, A. **The origin of clay minerals in soils and weathered rocks.** Berlin: Ed. Springer, 2008.

VOTORANTIM METAIS. Padrão operacional. ***Operação do forno piloto de redução 01 e 02.*** Niquelândia. Procedimentos internos. Área LAB. PO-VM-Níquel-NIQ-LAB-063. 4p. 2011.

VOTORANTIM METAIS. Padrão operacional. ***Preparação e análise do minério reduzido 6T (tanque ou decantador).*** Niquelândia. Procedimentos internos. Área LAB. PO-VM-Níquel-NIQ-LAB-031. 9p. 2011.

WEIR, R.; SEFTON, V. B. Development of Sherritt's commercial nickel refining process for low and high iron laterites. In: INTERNATIONAL LATERITE SYMPOSIUM, 1979, New Orleans, Louisiana. **International laterite symposium**; ed. by D.J.I. Evans; R.S. Shoemaker and H. Veltman. New York: SME of AIME, 1979. p.325-345.

WINGE, M.; DANNI, J. C. M. A transição entre a sequência gabro-anortosítica Serra da Malacacheta (SSM) e os metabasaltos da base da Sequência Juscelândia (SJ): implicações na gênese dos Complexos Barro Alto (CBA), Niquelândia (CN) e Canabrava (CC), Goiás. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO CENTRO-OESTE, 4, 1994, Brasília. **Resumos expandidos**. Brasília: SBG- Núcleos Brasília e Centro-Oeste, 1994. p. 131-134.

WILSON, M. (Ed.). **Clay mineralogy**: spectroscopic and chemical determinative methods. London: Chapman and Hall, 1994. 367 p.

Referências complementares:

BRINDLEY, G.W.; BISH, D.L.; WAN, H.M. Compositions, structures and properties of nickel-containing minerals in the kerolite-pimelite series. **American Mineralogist**, v. 64, p. 615-625, 1979.

CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. 2nd. ed. Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1978. 555 p.

FERREIRA FILHO, C.F.; NALDRETT, A.J.; ASIF, M. Distribution of Platinum-Group Elements in the Niquelândia layered mafic-ultramafic intrusion, Brazil: Implications with respect to exploration. **The Canadian Mineralogist**, v. 33, p. 165-184, 1995.

FERREIRA FILHO, C. F. Geological and petrological constraints on the origin of brasilian Ni-Cu sulfide and PGE deposits. In: INTERNATIONAL PLATINUM SYMPOSIUM, 11., 2010. [Proceedings]. Ontario: Geological Survey, 2010. Disponível em: http://www.readbag.com/11ips-laurentian-ca-nr-rdonlyres-11e2e983-4b08-4e41-b08c-fbd44a130d9c-0-ferreirafilho - Acessado em: 02/09/2013.

GARNIER, J. et al. Solid speciation and availability of chromium in ultramafic soils from Niquelândia, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 88, p. 206-209, 2006.

GAUDIN, A. et al. Accurate crystal chemistry of ferric smectites from the lateritic nickel ore of Murrin Murrin (Western Australia). I. XRD and multi-scale chemical approaches. **Clay Minerals**, v. 39, p 301-315, 2004.

GOLDSTEIN, J.I.et al. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. 3. ed. New York: Springer, 2003, 673 p.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. **Introduction to X-Ray Powder Diffractometry**. New York: John Wiley, 1996. 403 p. (Chemical Analysis: A series of monographs on analytical chemistry and its applications, v. 138).

LIV, V.W.; OROSZ, J.M. Microscópio eletrônico de varredura – sua aplicação em matérias-primas e produtos cerâmicos. **Cerâmica**, São Paulo, v. 21, n. 84, p. 220-223, out/dez 1975.

MARSH, E.; ANDERSON, E. **Ni-Co Laterites**: a deposit model. Reston, Virginia: US Geological Survey, 2011. 9 p. (Open-File Report 2011-1259). Disponível em: < http://pubs.usgs.gov/of/2011/1259/> Acesso em: 02/09/2013.

MEDEIROS, E.S.; FILHO FERREIRA C.F. Caracterização geológica e estratigráfica das mineralizações de platina e paládio associadas à zona máfica superior do Complexo de Niquelândia, GO. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 31, n. 1, p. 29-36, mar. 2001.

OLIVEIRA, S. M. B. de. Estágio Atual do conhecimento a cerca do minério laterítico de níquel no Brasil e no mundo. **Revista IG**, São Paulo, v. 11, n. 2, p.49-57, jul/dez 1990.

OLIVEIRA, S.M.B. de; CARVALHO, M.L.M. de; TOLEDO, M.C.M. The role of residual 2:1 phyllosilicates in lateritic metallogenesis: Ni and Cu deposits in Serra dos Carajás, Brazilian Amazonia. **Geochimica Brasiliensis**, v. 9, n. 2, p. 161-171, jul. 1995.

PROENZA, J.A. et al. Garnierite mineralization from Falcondo Ni-Laterite deposit (Dominican Republic). **Revista de la sociedade española de mineralogia**, n. 9, p.197-198, set. 2008.

TRESCASES, J. J. Análise química por espectrometria de absorção atômica. In: GOMES, C. B. (Coord.). **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia**. São Paulo: Edgard Blücher/PROMINÉRIO, 1984. p 46-82.

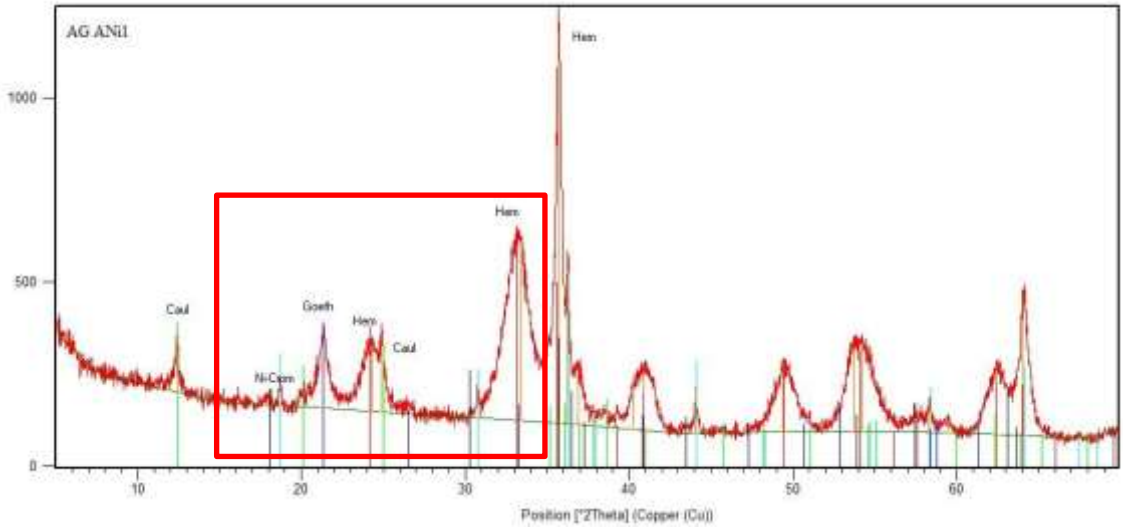
TOLEDO, M.C.M.; OLIVEIRA, S.M.B. de; MELFI, A.J. Intemperismo e formação do solo. In: TEIXEIRA, W. et al. (Org.). **Decifrando a Terra**. 2. ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 2009. p. 140-165.

VOGT, C.; LAUTERJUNG, J.; FISCHER, R.X.. Investigation of the clay fraction (<2 μ) of the clay minerals society reference clays. **Clays and Clay Minerals**, v. 50, n. 3, p. 388-400, 2002.

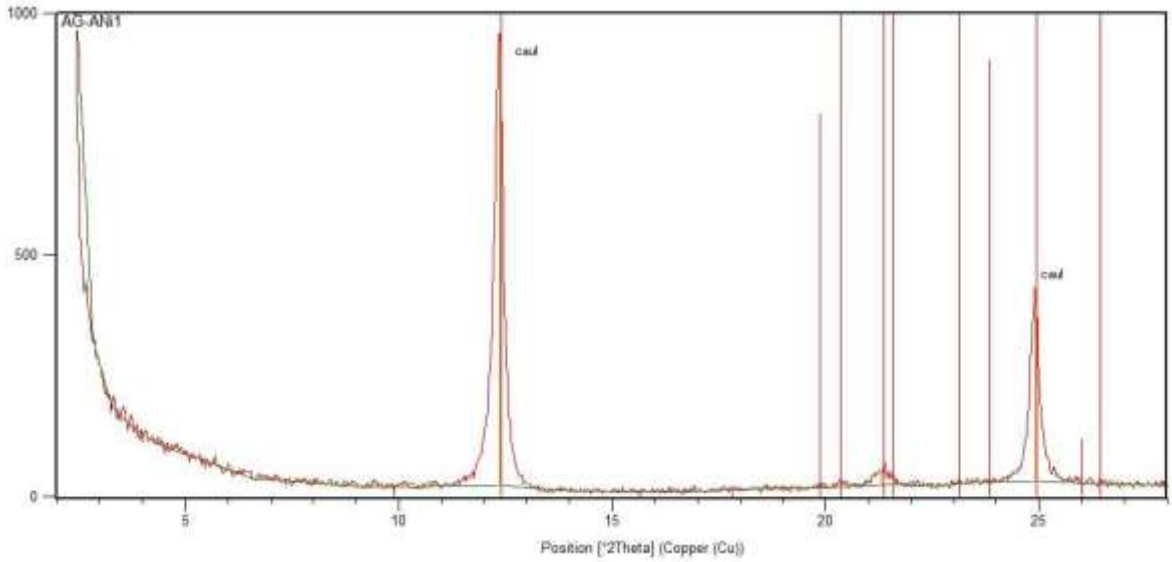
YORIO, C. di et al. Estudio de la extracción de Ni, Co y Fe en lateritas por medio de lixiviación ácida em columnas. **Revista de metalurgia**, v. 42, n. 1, p. 41-48, enero-febrero, 2006.

ANEXO A

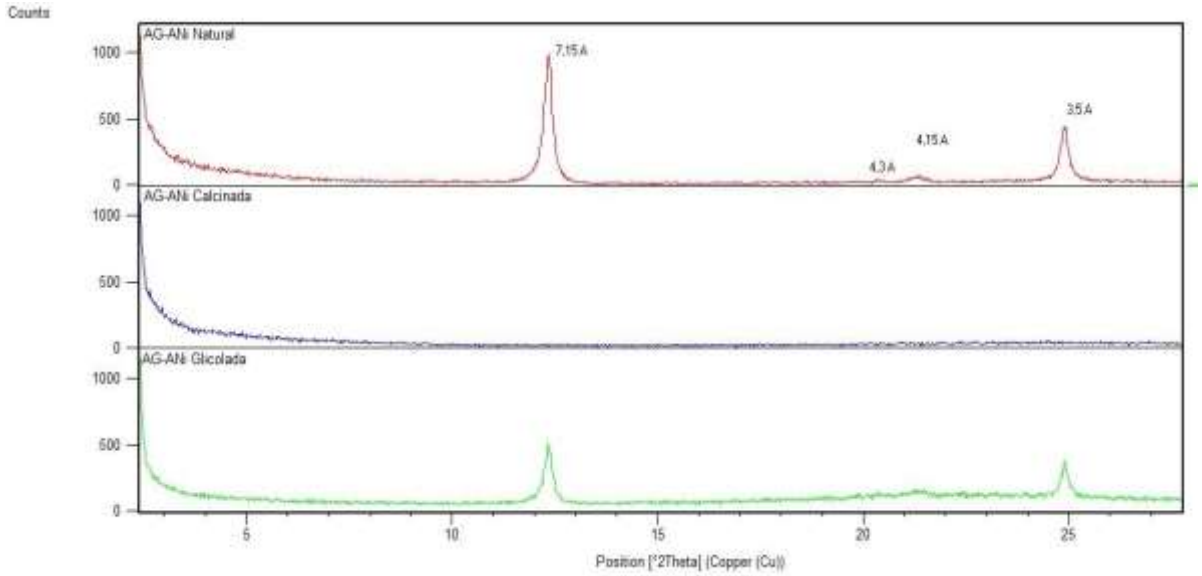
Amostras de Gabro



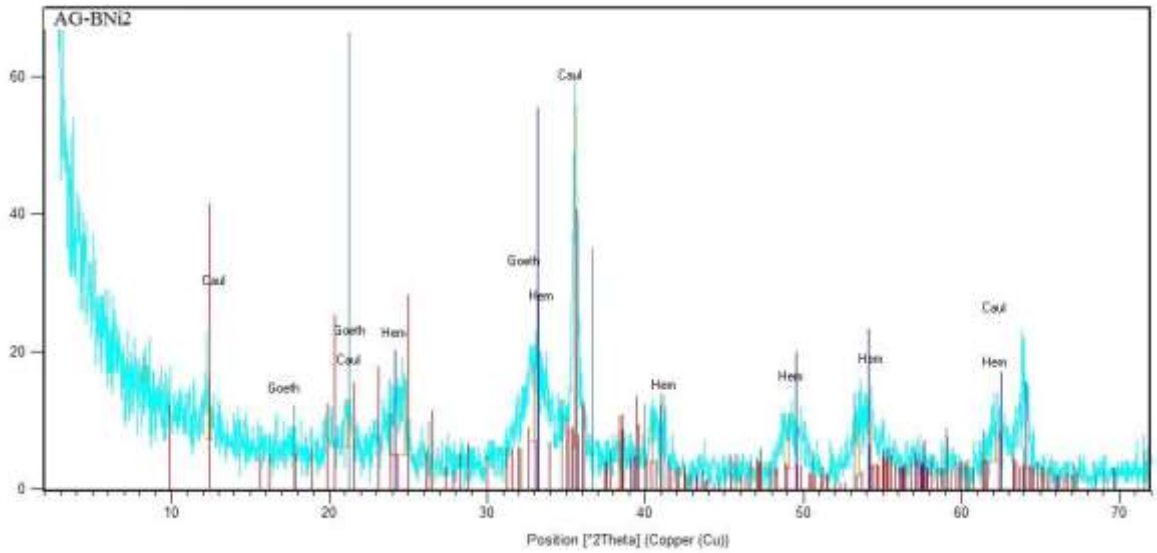
Difratograma 1 - Amostra AG-ANi1- Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 72° em tubo de cobre. Amostra Tal Qual, composta de goethita e caulinita, com hematita e cromita subordinada.



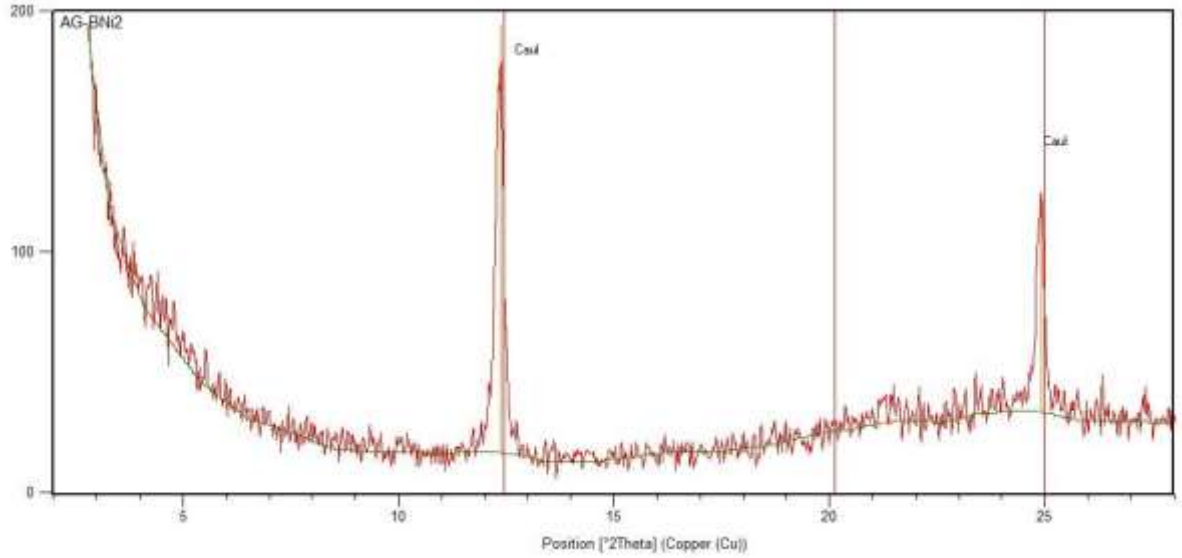
Difratograma 2 - Amostra AG-ANi1 - Fração argila. Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 28° em tubo de cobre. Como argilomineral tem-se caulinita.



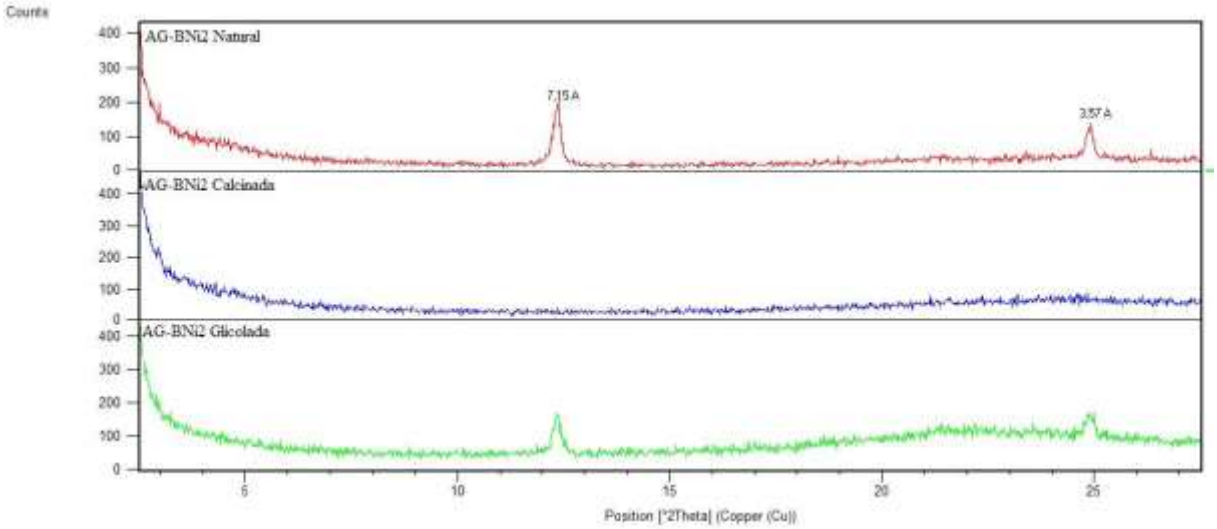
Difratograma 3 - Amostra AG-ANi1- Fração argila. Padrões difratométricos natural, glicolada e aquecida. A caulinita apresenta d_{001}=7,14 Å (natural e glicolada), que na amostra aquecida a 550 ° C, colapsa, confirmando a presença de caulinita.



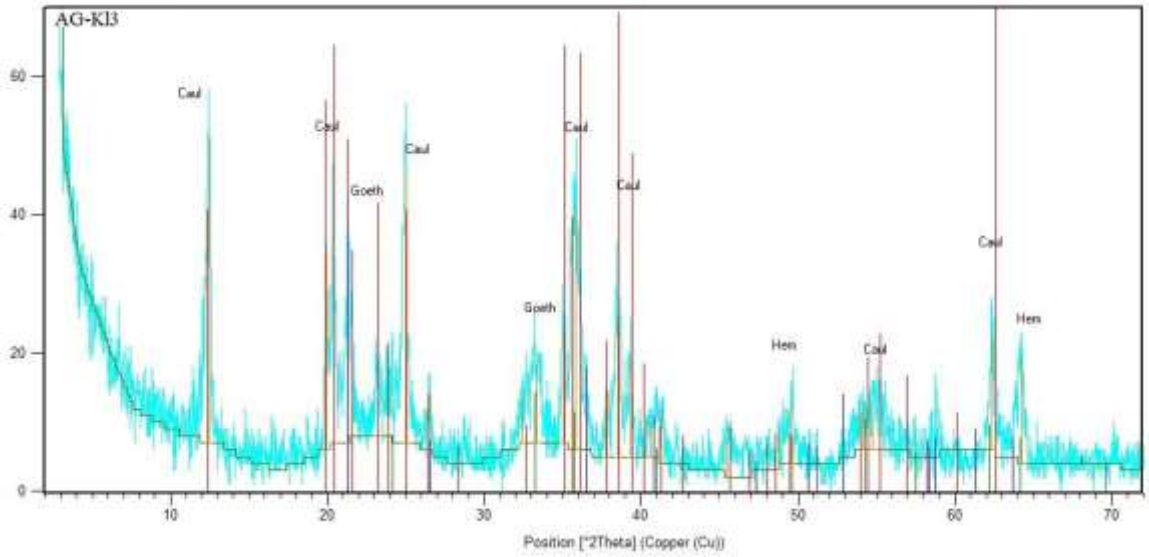
Difratograma 4 - Amostra AG-BNi2 - Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2 ° a 72 ° em tubo de cobre. Amostra Tal Qual, composta de goethita e caulinita, com hematita subordinada.



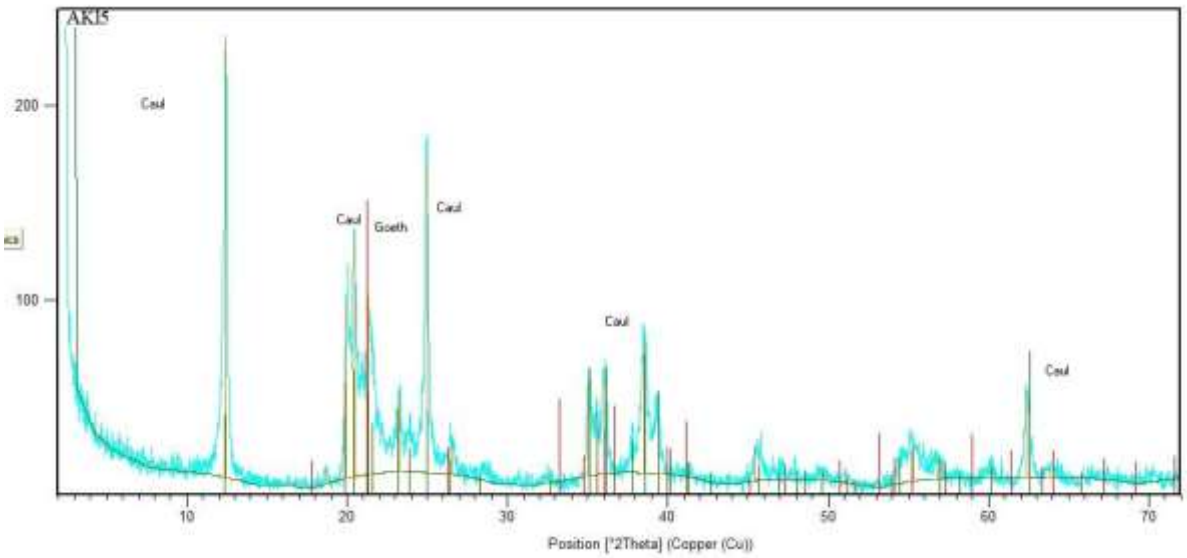
Difratograma 5 - Amostra AG-BNi2 - Fração argila. Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 28° em tubo de cobre. Como argilomineral esta amostra apresenta caulinita.



Difratograma 6 - Amostra AG-BNi2 - Fração argila. Difratogramas em condição natural, glicolada e calcinada. A caulinita apresenta d_{001}= 7,14 Å (natural e glicolada), ao ser aquecida a 550° C, seu pico desaparece.

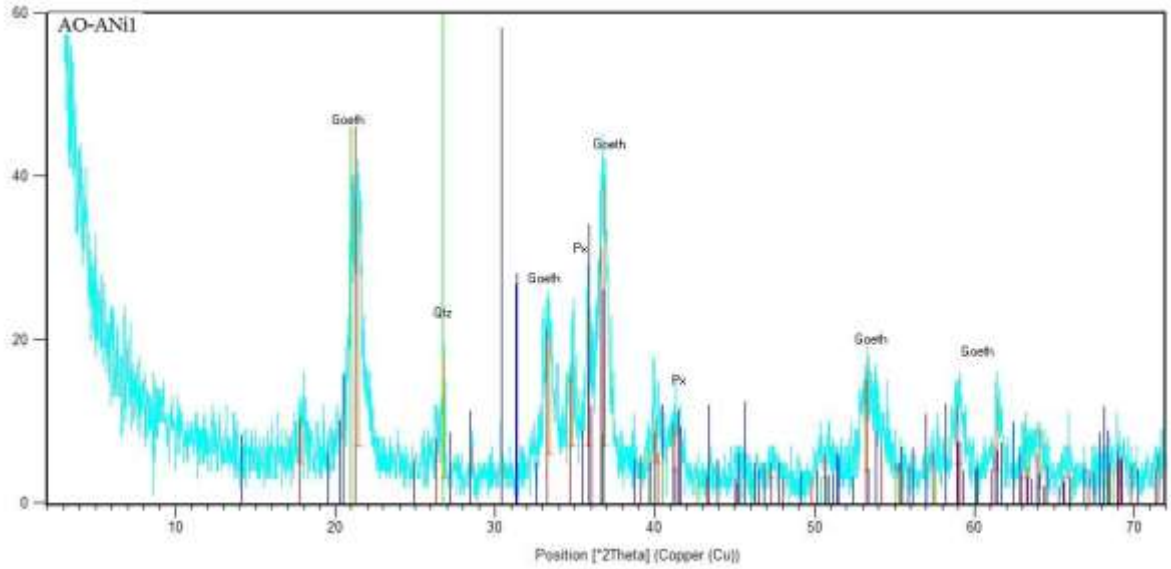


Difratograma 7 - Amostra AG-Kl3 - Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 72° em tubo de cobre. Amostra Tal Qual, composta predominantemente de goethita e caulinita, com hematita subordinada.

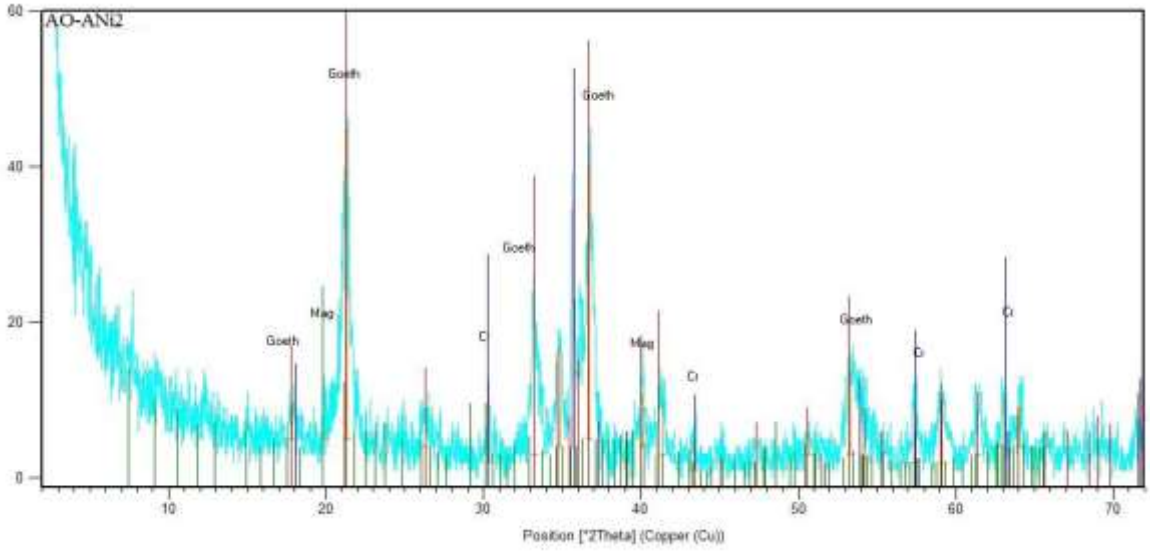


Difratograma 8 - Amostra AKl5 - Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 72° em tubo de cobre. Amostra Tal Qual, composta essencialmente por caulinita com alguma goethita subordinada.

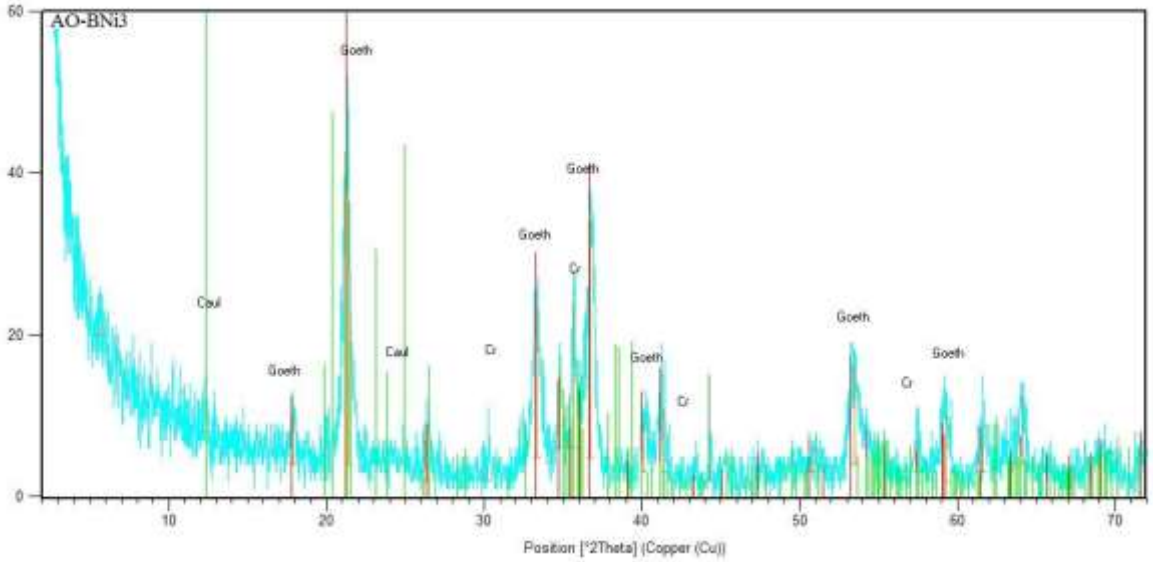
Amostras de Minério Oxidado



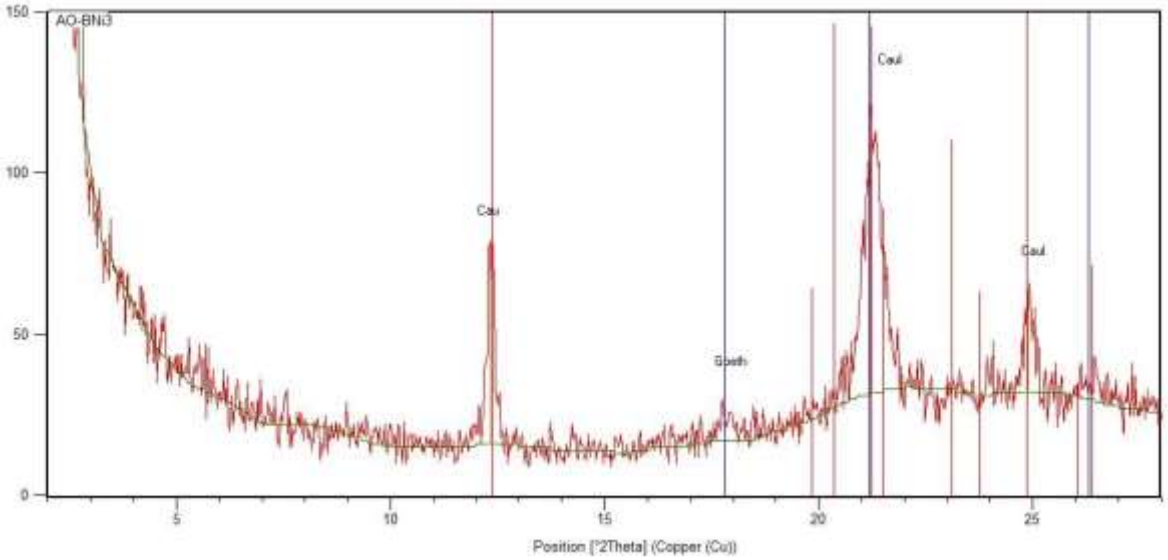
Difratograma 9 - Amostra AO-ANi1 - Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 72° em tubo de cobre. Amostra Tal Qual, composta predominantemente de goethita com quartzo e piroxênio subordinados.



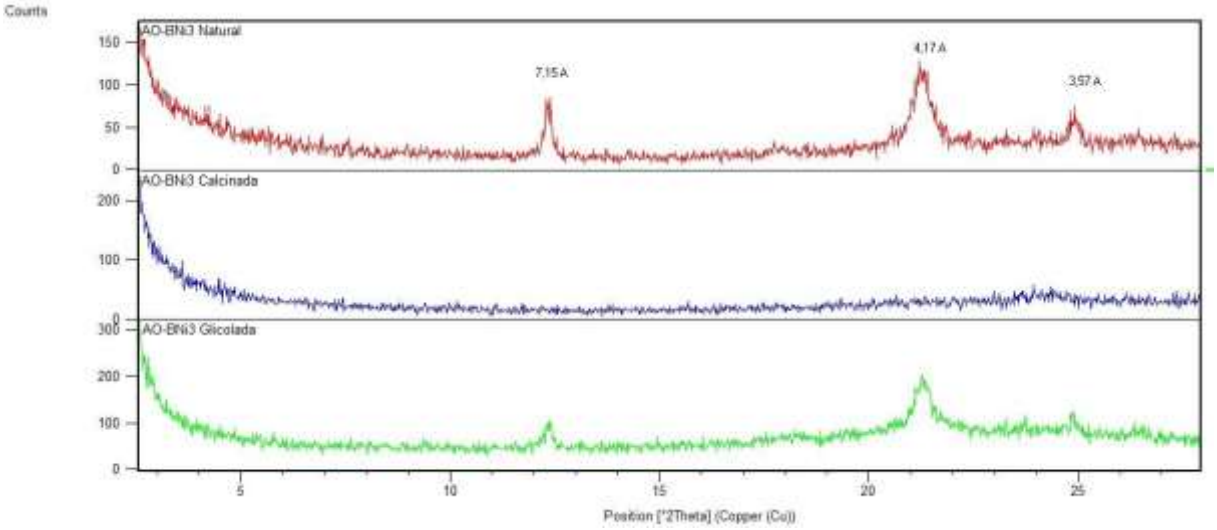
Difratograma 10 - Amostra AO-ANi2 - Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 72° em tubo de cobre. Amostra Tal Qual, composta predominantemente de goethita com magnetita/cromita associados.



Difratograma 11 - Amostra AO-BNi3 - Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 72° em tubo de cobre. Amostra Tal Qual, composta predominantemente de goethita com caulinita e cromita/magnetita subordinados.

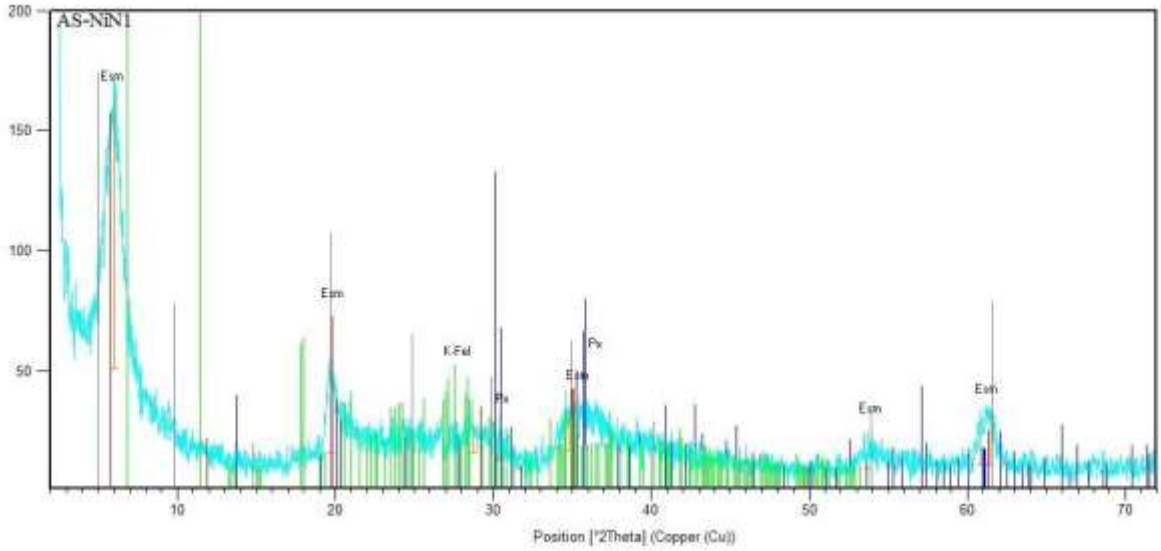


Difratograma 12- Amostra AO-BNi3 - Fração argila. Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 28° - tubo de cobre. Como argilomineral observa-se caulinita com alguma goethita associada.

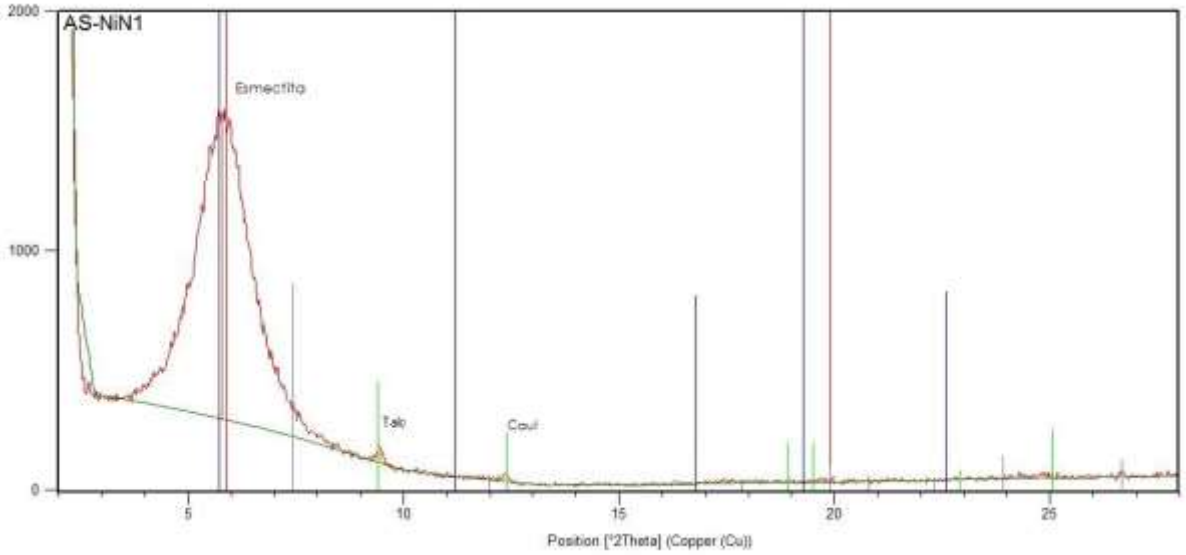


Difratograma 13 - Amostra AO-BNi3 - Fração argila. Padrões difratométricos natural, glicolada e aquecida. A caulinita apresenta d_{001}=7,14 Å (natural e glicolada), quando calcinada a 550 ° C seu pico desaparece.

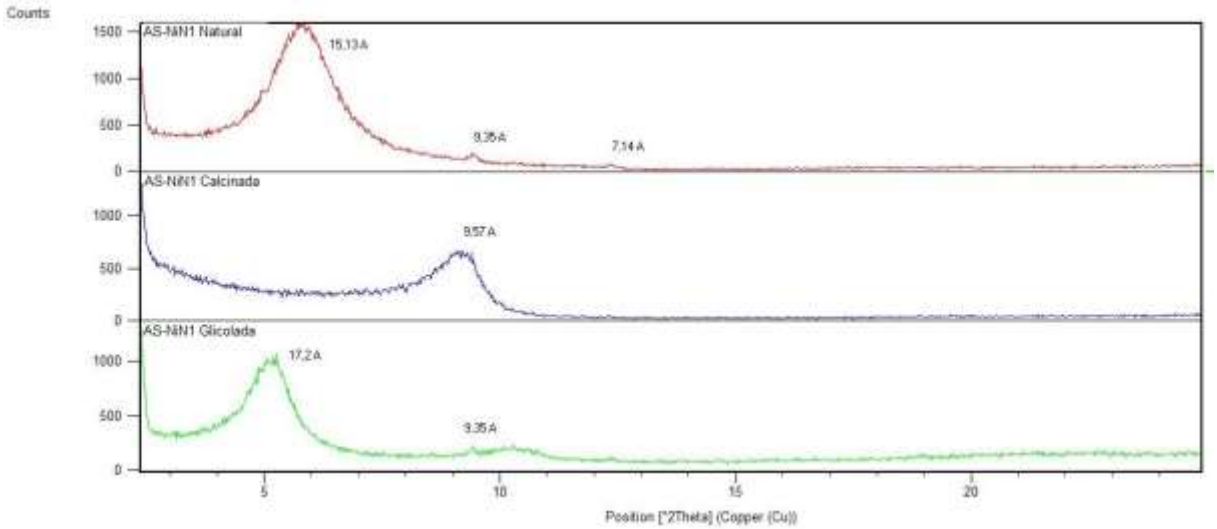
Amostras de Minério Silicatado



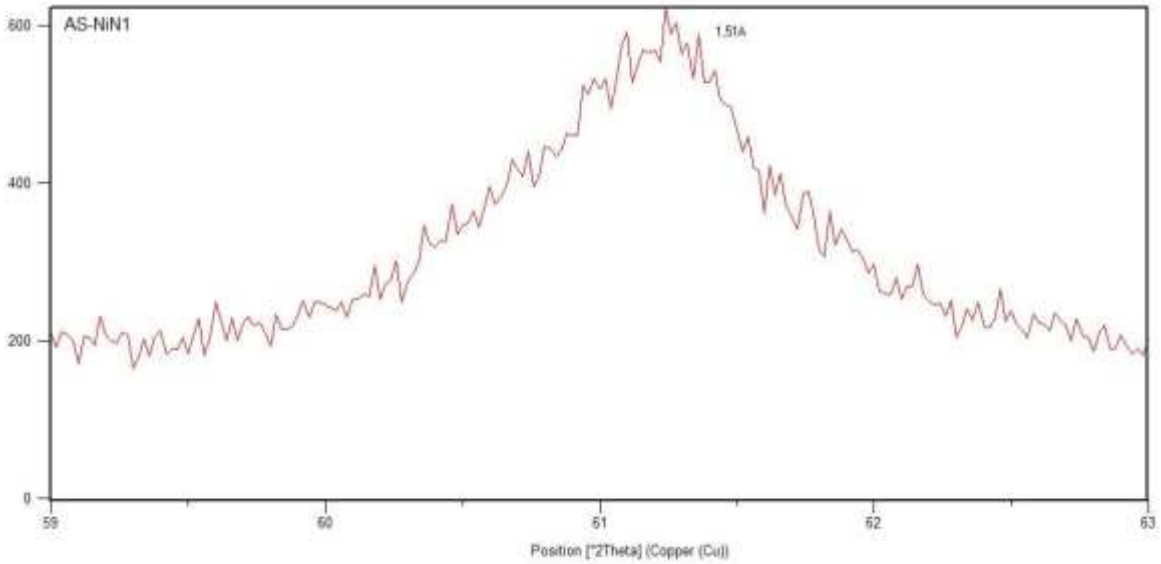
Difratograma 14 - Amostra AS-NiN1 - Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 72° - tubo de cobre. Amostra Tal Qual, composta predominantemente de esmectita com ortoclásio e piroxênio subordinados.



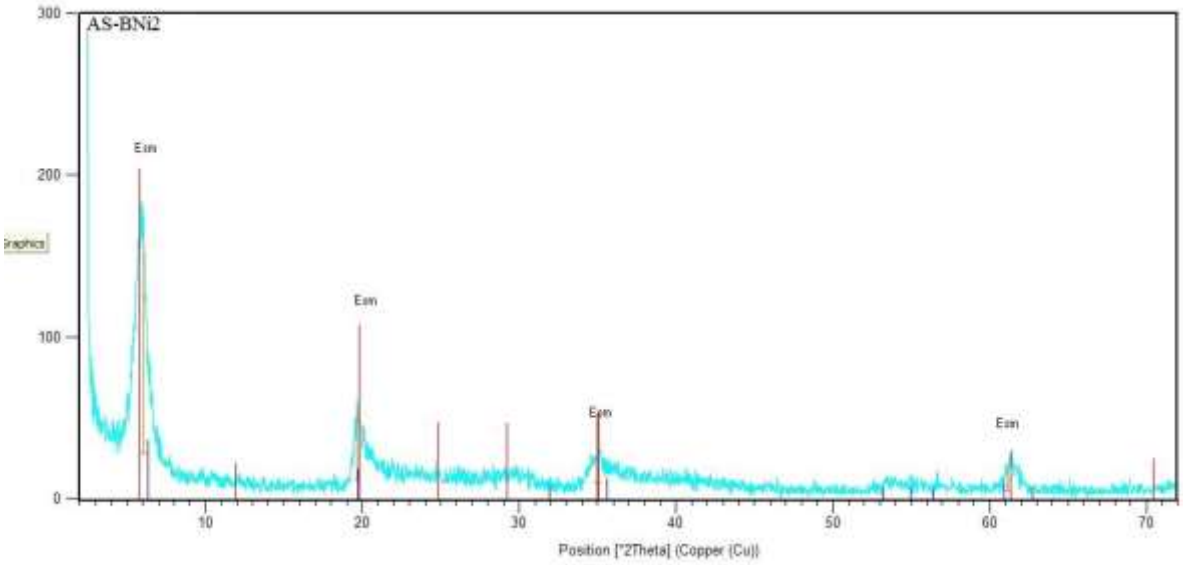
Difratograma 15 - Amostra AS-NiN1 - Fração argila. Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 28° - tubo de cobre. Como argilomineral, esta amostra apresenta principalmente esmectita, talco e caulinita associados.



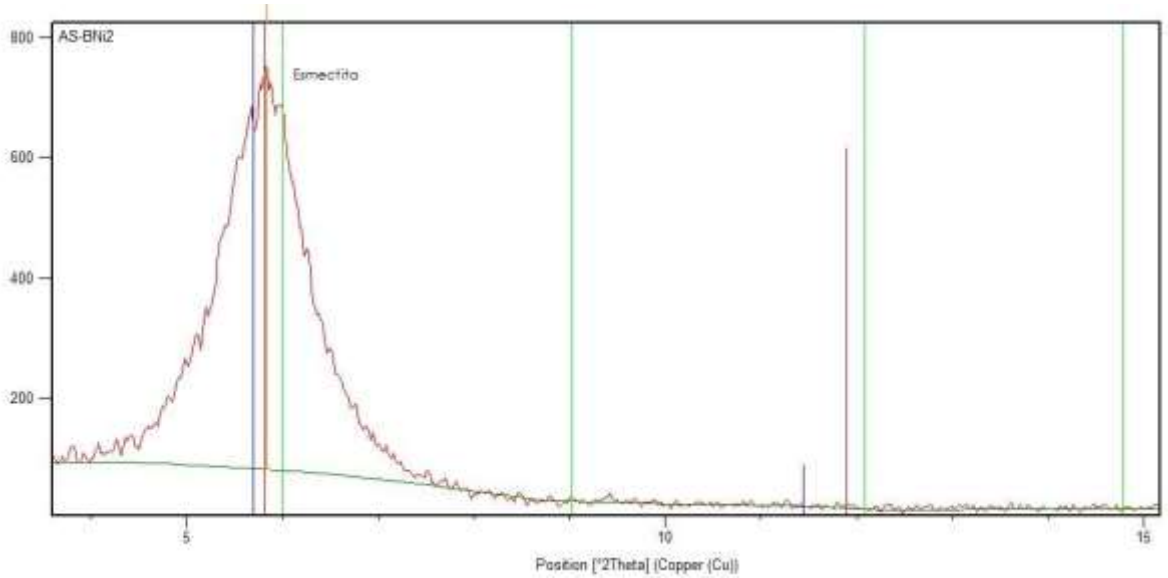
Difratograma 16 - Amostra AS-NiN1 - Fração argila. Padrões difratométricos natural, glicolada e aquecida. O d_{001}=15 Å (natural) se desloca para 17 Å (glicolada) e colapsa para 9,56 Å, quando aquecemos a 550° C, comportamento típico de esmectita, conforme Tabela 2. Ainda observa-se um pico em 9,3 Å (amostra glicolada e aquecida), referente ao talco. Adicionalmente, existe uma reflexão em 7,15 Å que colapsa na amostra aquecida a 550° C típico de caulinita.



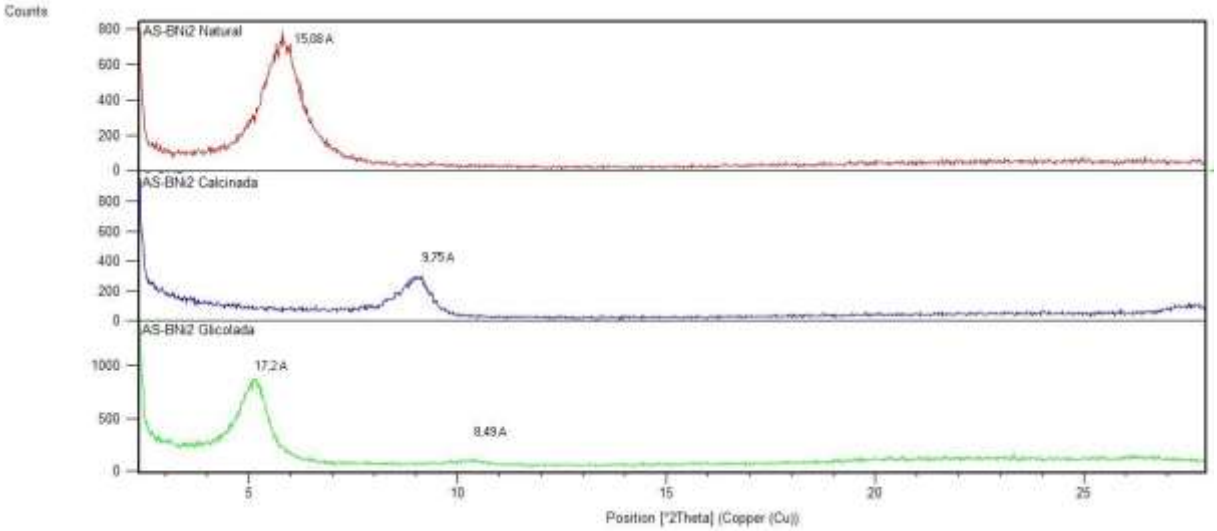
Difratograma 17 - Amostra AS-NiN1 - Fração argila. Difratograma coletado nos ângulos referentes à reflexão 060. O d_{060} determinado refere-se a uma esmectita di-octaédrica, conforme Tabela 4.



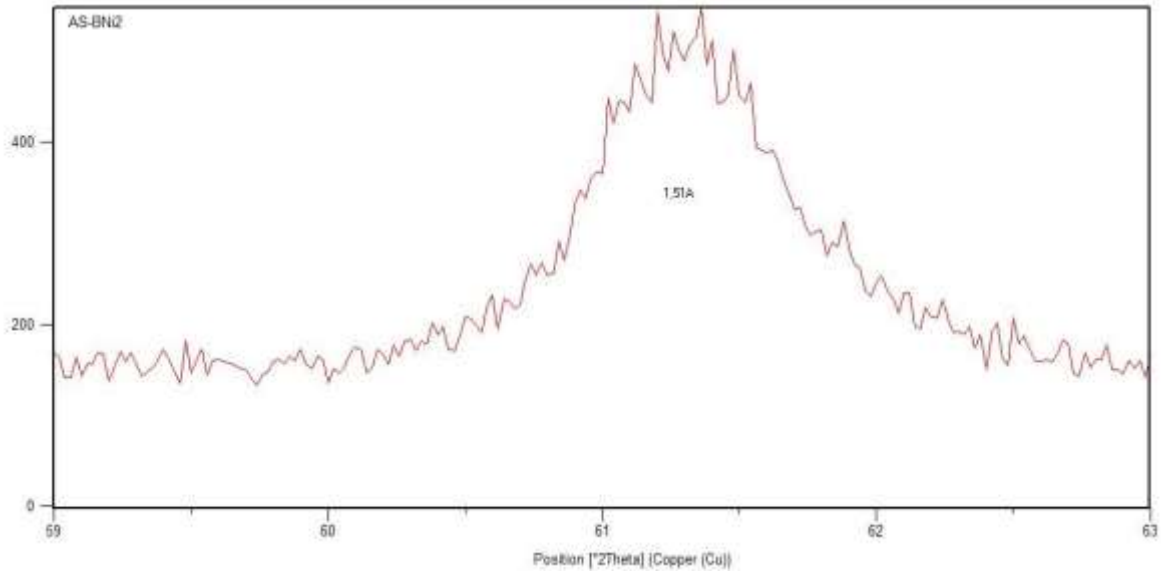
Difratograma 18 - Amostra AS-BNi2 - Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 72° - tubo de cobre. Amostra Tal Qual, composta predominantemente por esmectita.



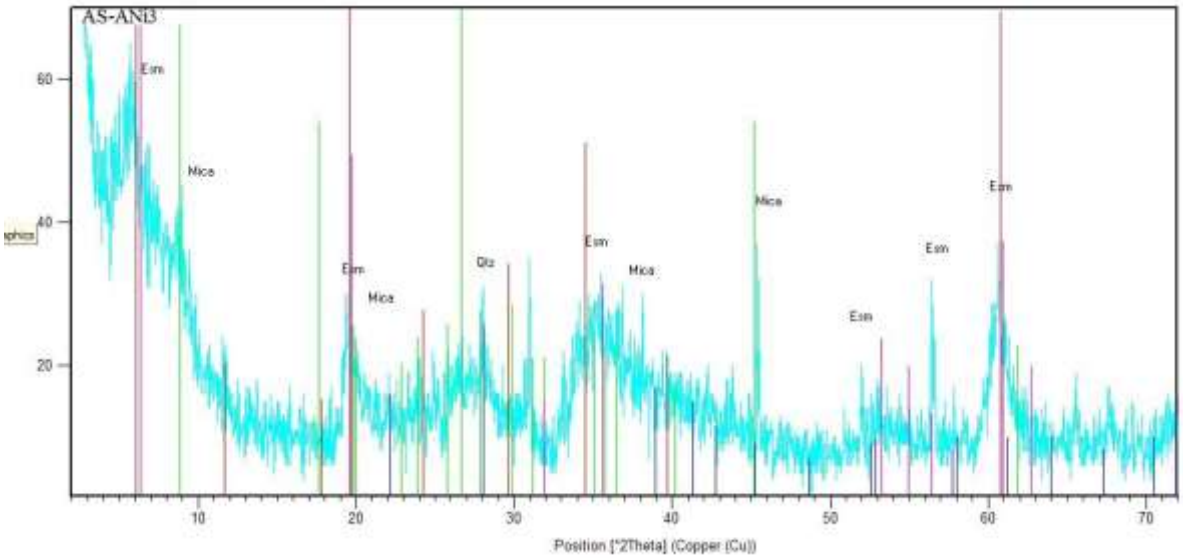
Difratograma 19 - Amostra AS-BNi2 - Fração argila. Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 28° - tubo de cobre. Observa-se como argilomineral esmectita.



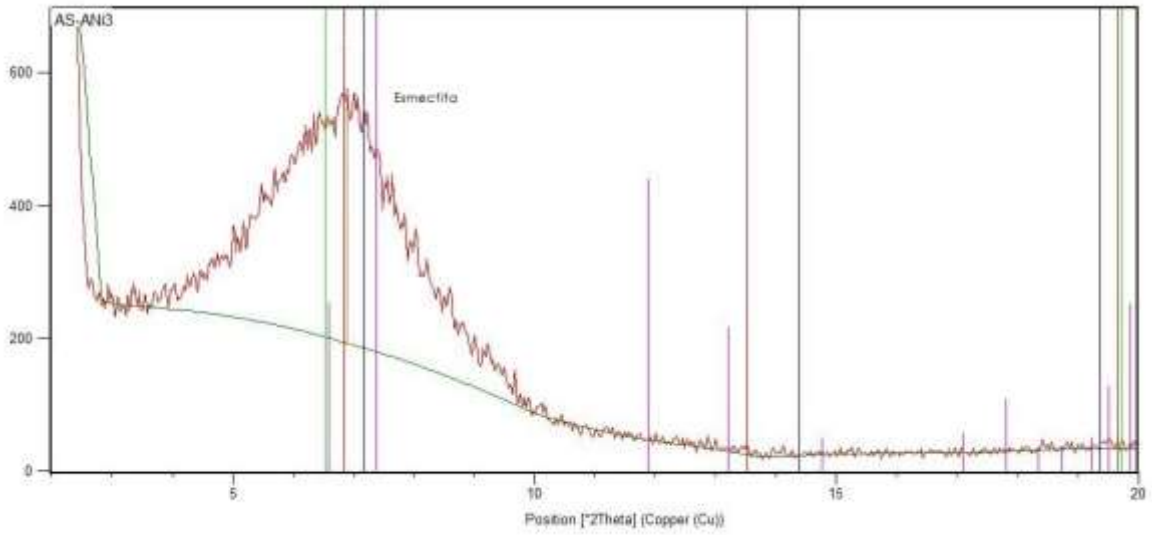
Difratograma 20 - Amostra AS-BNi2 - Fração argila. Difratogramas em condição natural, glicolada e aquecida. Ao natural, a reflexeção 001 da esmectita é de 15 Å, que se desloca para 17 Å ao ser glicolada, e colapsa a 9,72 Å na amostra aquecida a 550° C, típico de esmectita.



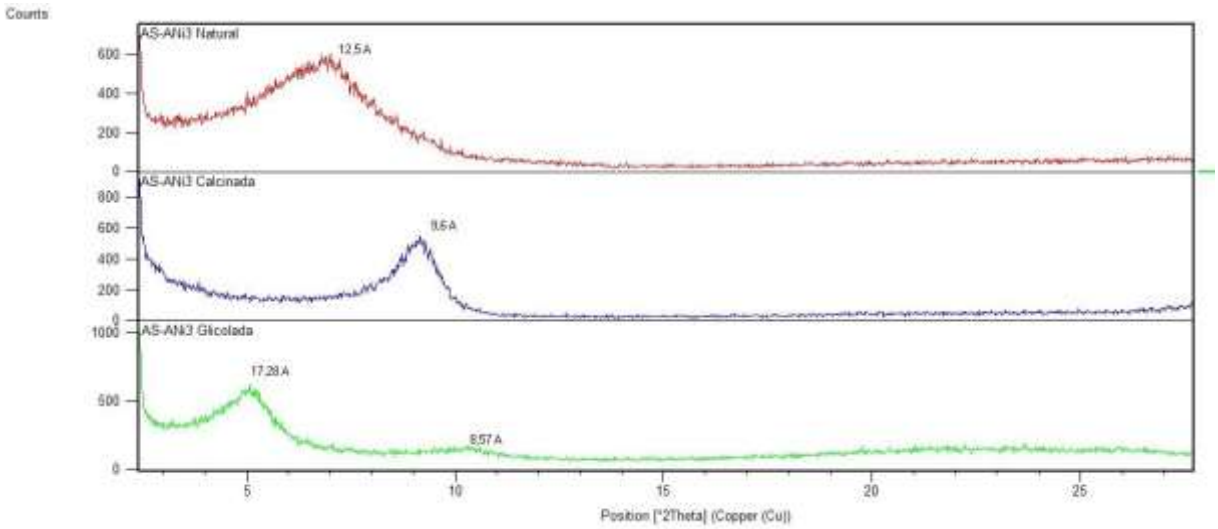
Difratograma 21 - Amostra AS-BNi2 - Fração argila. Difratograma coletado nos ângulos referentes à reflexão 060. O d_{060} determinado refere-se a uma esmectita di-octaédrica, conforme Tabela 4.



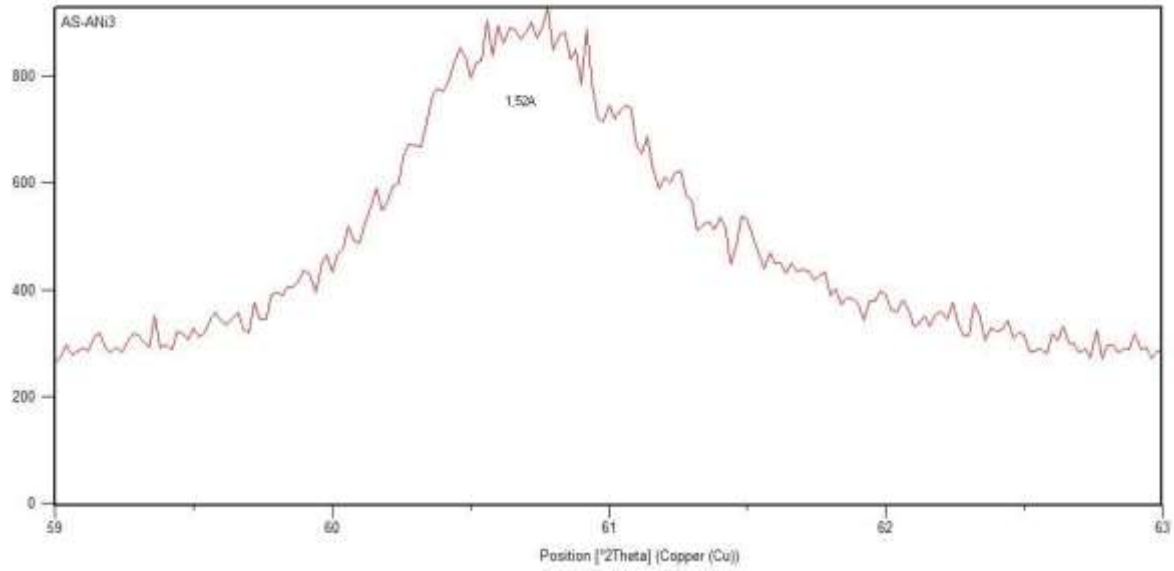
Difratograma 22 - Amostra AS-ANi3 - Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 72° - tubo de cobre. Amostra Tal Qual, composta predominantemente de esmectita e quartzo subordinado.



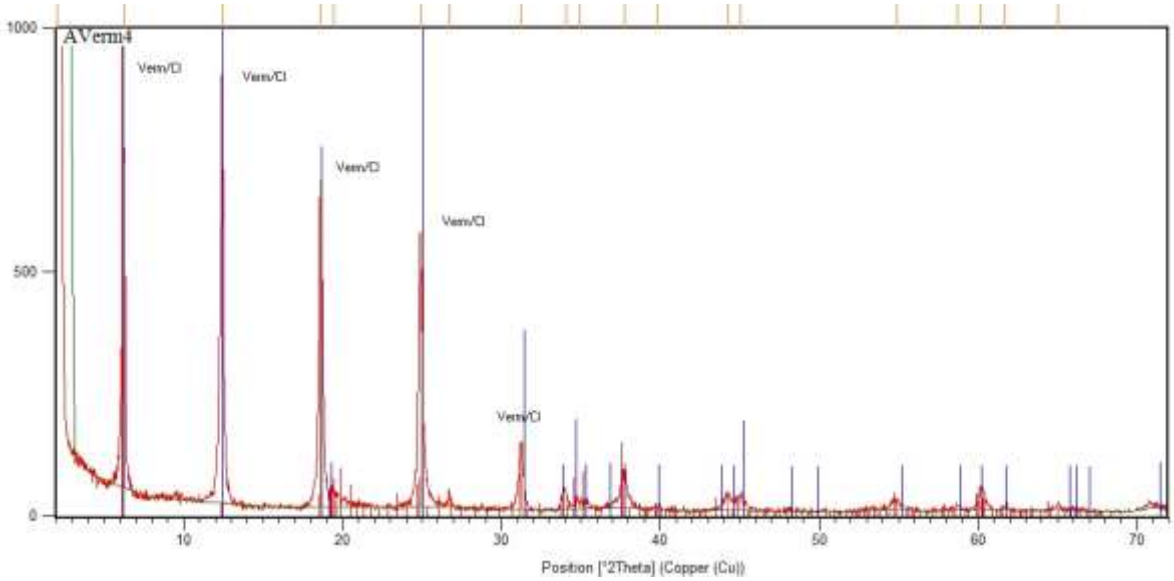
Difratograma 23 - Amostra AS-ANi3 - Fração argila. Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 28° - tubo de cobre. Como argilomineral, tem-se esmectita.



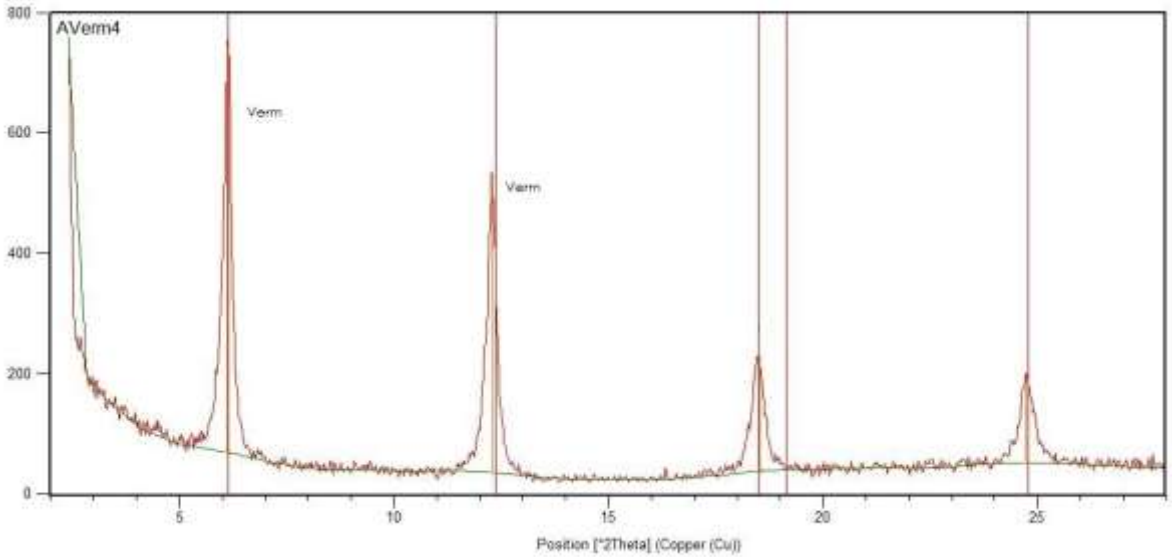
Difratograma 24 - Amostra AS-ANi3 - Fração argila. Difratogramas natural, glicolada e aquecida. Ao estado natural, a $d_{001=}$12,6 Å, que se desloca para 17 Å (amostra glicolada) e colapsa a 9,59 Å, na amostra aquecida a 550 °C (esmectita).



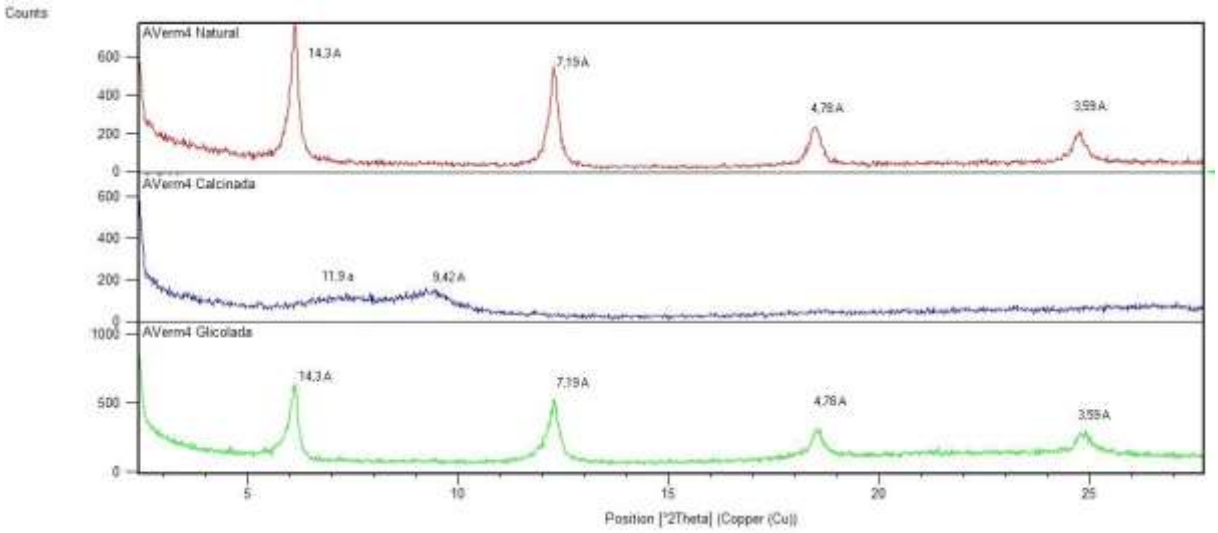
Difratograma 25 - Amostra AS-ANi3 - Fração argila. Difratograma coletado nos ângulos referentes ao pico 060. O d_{060}= 1,52Å determinado refere-se a um argilomineral de domínio trioctaédrico, conforme Tabela 4.



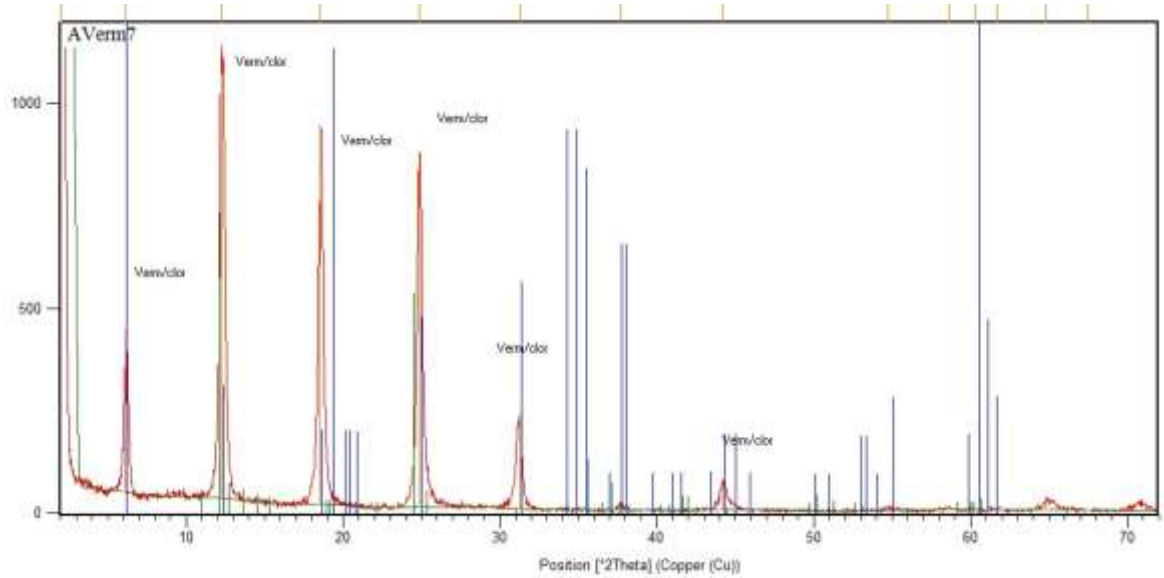
Difratograma 26 - Amostra AVerm4 - Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 72° - tubo de cobre. Amostra Tal Qual, composta por vermiculita/clorita.



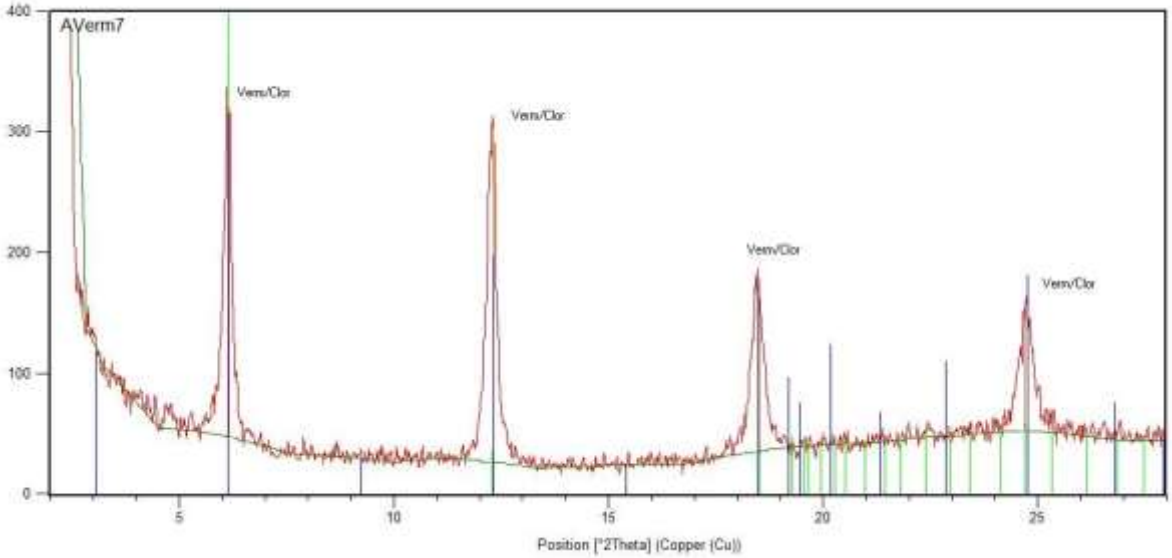
Difratograma 27 - Amostra AVerm4 - Fração argila. Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 28° - tubo de cobre. Amostra de vermiculita/clorita.



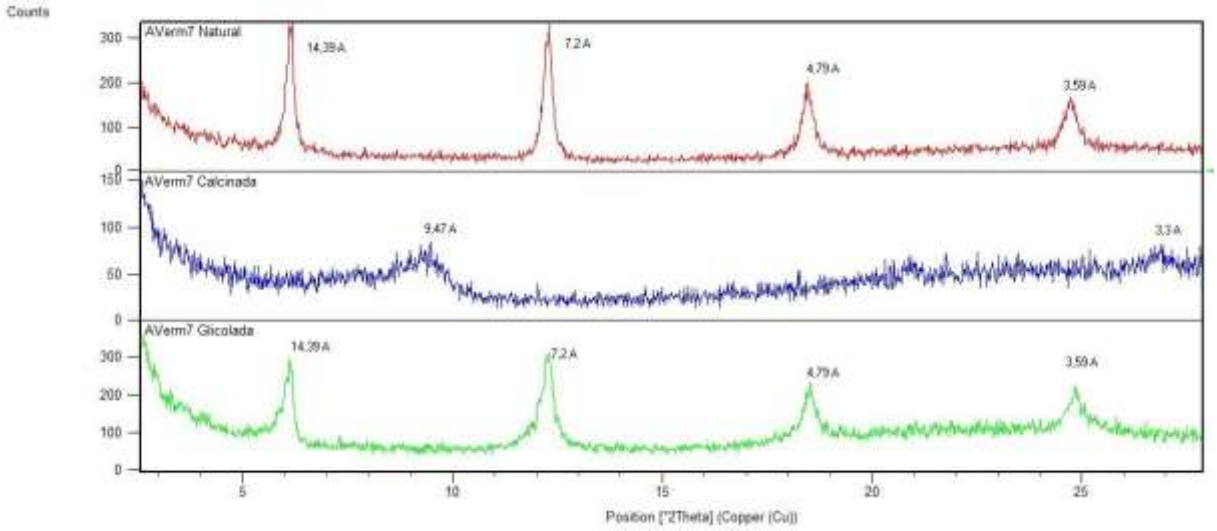
Difratograma 28 - Amostra AVerm4 - Fração argila. Difratogramas natural, glicolada e aquecida. O d_{001}=14,3 Å para a amostra natural e glicolada. A amostra ao ser aquecida tem seu pico colapsado para 9,43 Å, comportamento referente a vermiculita, conforme Tabela 3.



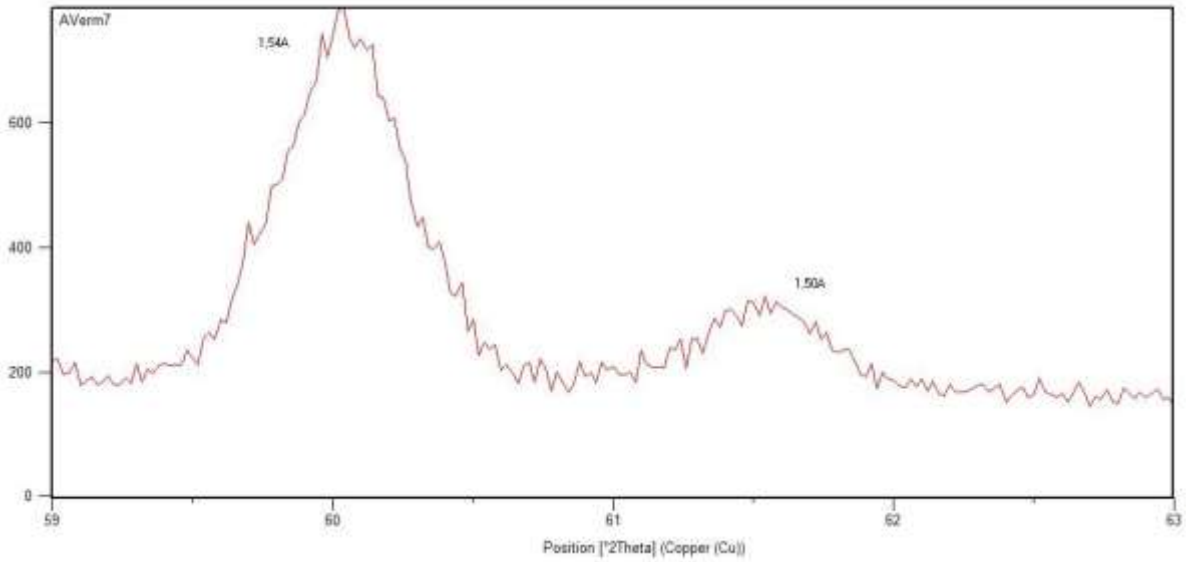
Difratograma 29 - Amostra AVerm7 - Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 72° - tubo de cobre. Amostra Tal Qual, composta de vermiculita/clorita.



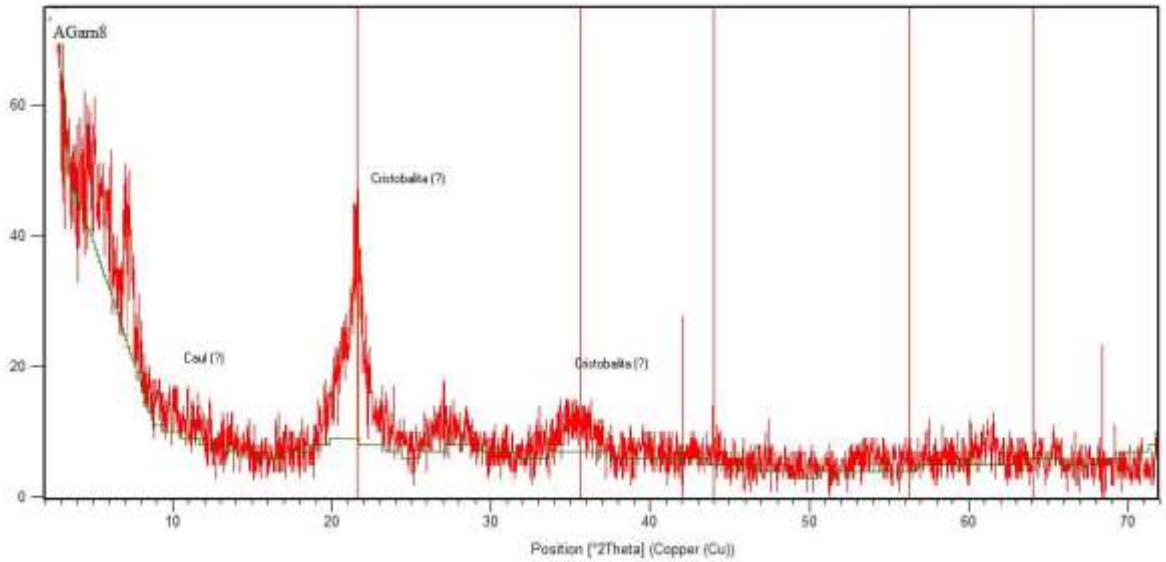
Difratograma 30 - Amostra AVerm7- Fração argila. Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 28° - tubo de cobre. Como argilomineral, observa-se vermiculita/clorita.



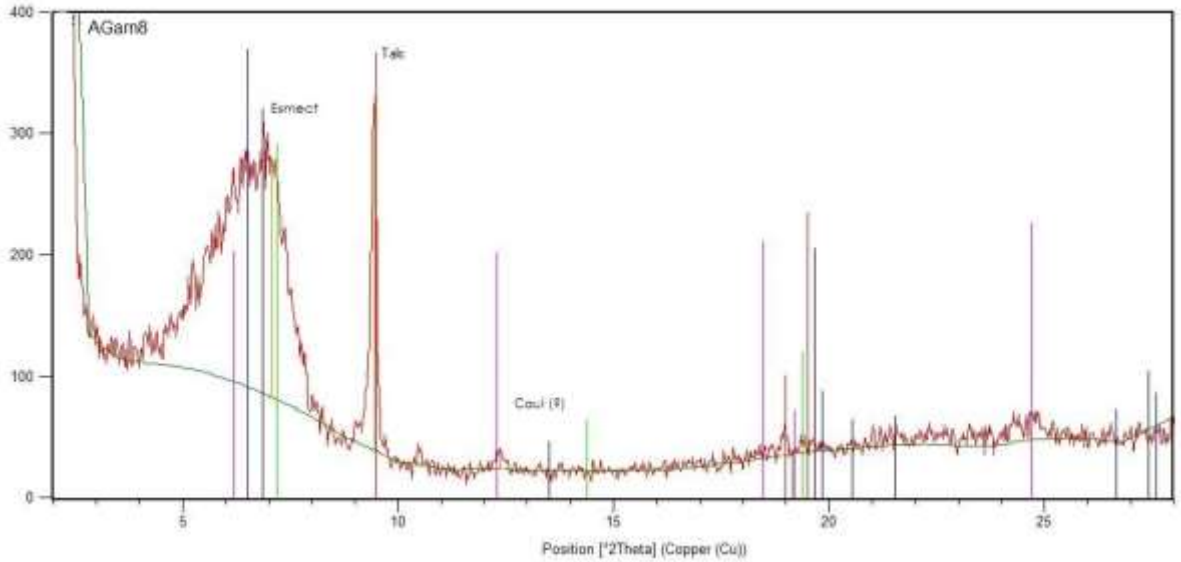
Difratograma 31 - Amostra AVerm7 - Fração argila. Difratogramas natural, glicolada e aquecida. A coleta em estado natural e glicolada apresenta reflexão d_{001}=14,3 Å (vermiculita/clorita), no entanto a amostra aquecida tem *d*=9,31 Å, indicando a presença de vermiculita, conforme Tabela 2.



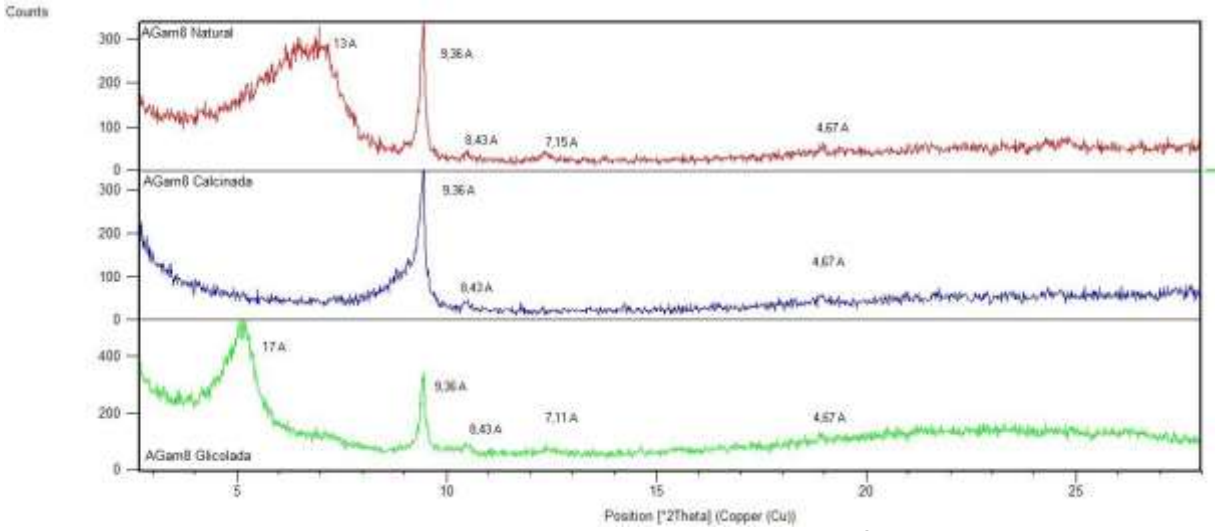
Difratograma 32 - Amostra AVerm7 - Fração argila. Difratograma coletado nos ângulos referentes à reflexão 060. O d_{060}=1,54 Å refere-se a uma vermiculita tri-octaédrica, no entanto, observa-se outro d_{060}=1,50 Å, referente a outro argilomineral dioctaédrico.



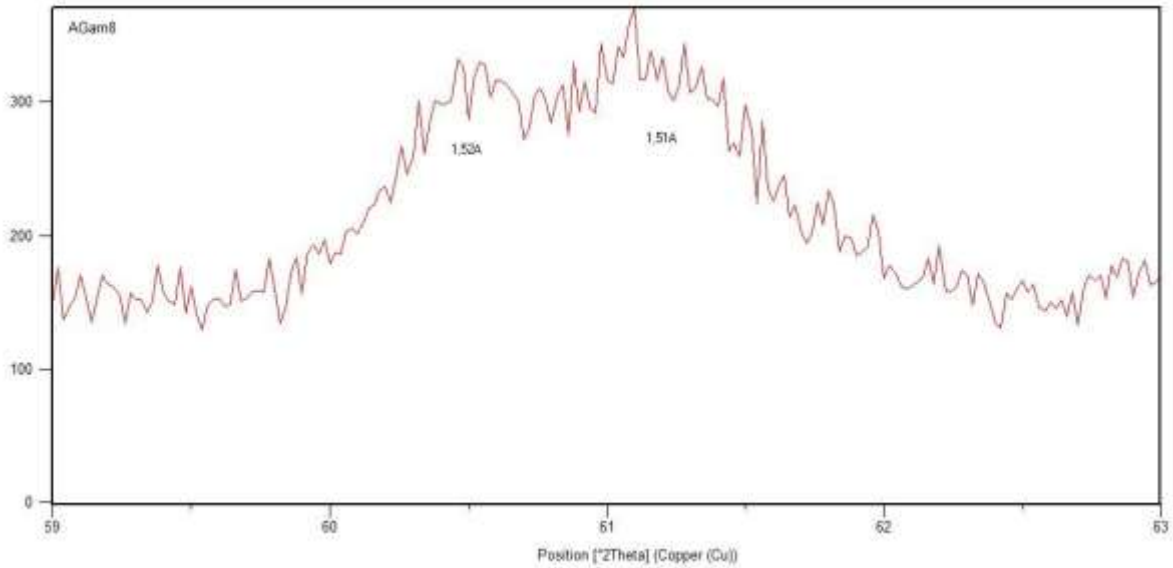
Difratograma 33 - Amostra AGarn8 - Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 72° - tubo de cobre. Amostra Tal Qual, composta predominantemente de esmectita, com caulinita, calcedônia/quartzo e goethita subordinados.



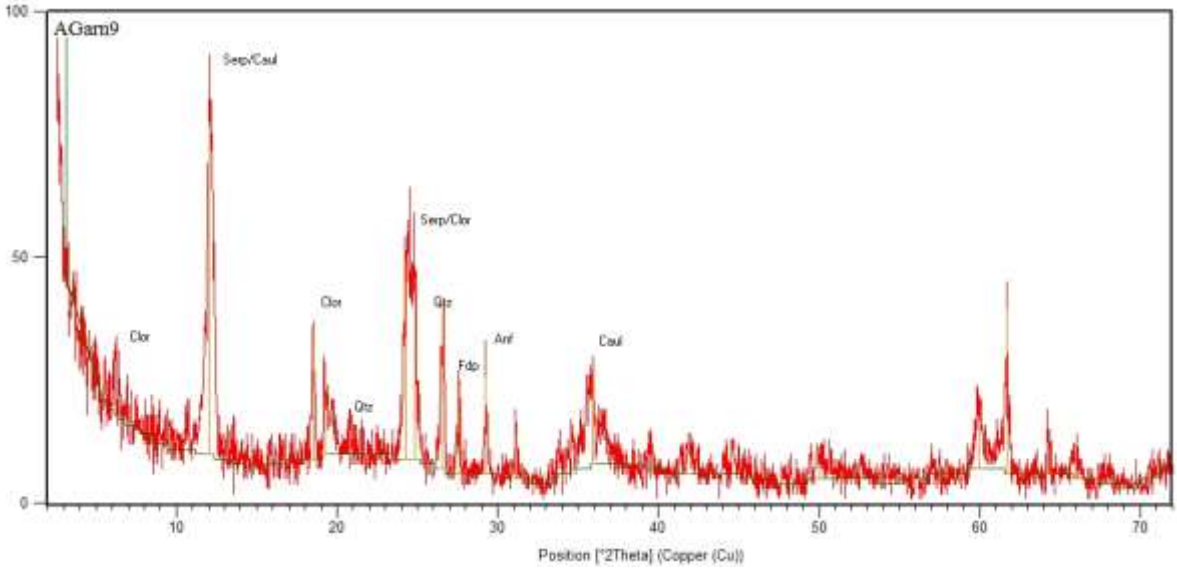
Difratograma 34 - Amostra AGarn8 - Fração argila. Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 28° - tubo de cobre. A fração argila é composta por esmectita, talco e possível presença de caulinita.



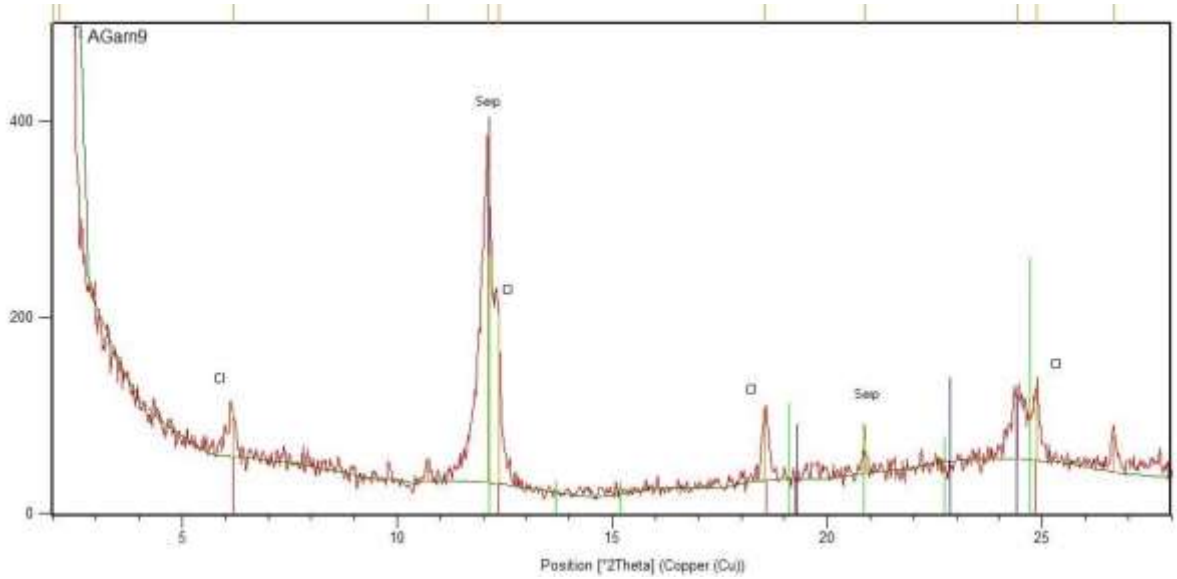
Difratograma 35- Amostra AGarn8 - Fração argila. Padrões difratométricos natural, glicolada e aquecida. A amostra natural e glicolada tem d_{001}=12,34 Å referente a esmectita, além de outro argilomineral de d_{001}=9,35 Å (talco) e finalmente d_{001}=7,13 Å, provavelmente da caulinita. A amostra glicolada tem a reflexão 001 da esmectita deslocada para 17 Å. Por sua vez, o pico do talco e da caulinita não se alteram. A amostra calcinada apresenta o d_{001}=10,1 Å (esmectita), enquanto que na caulinita o pico some e o talco não muda.



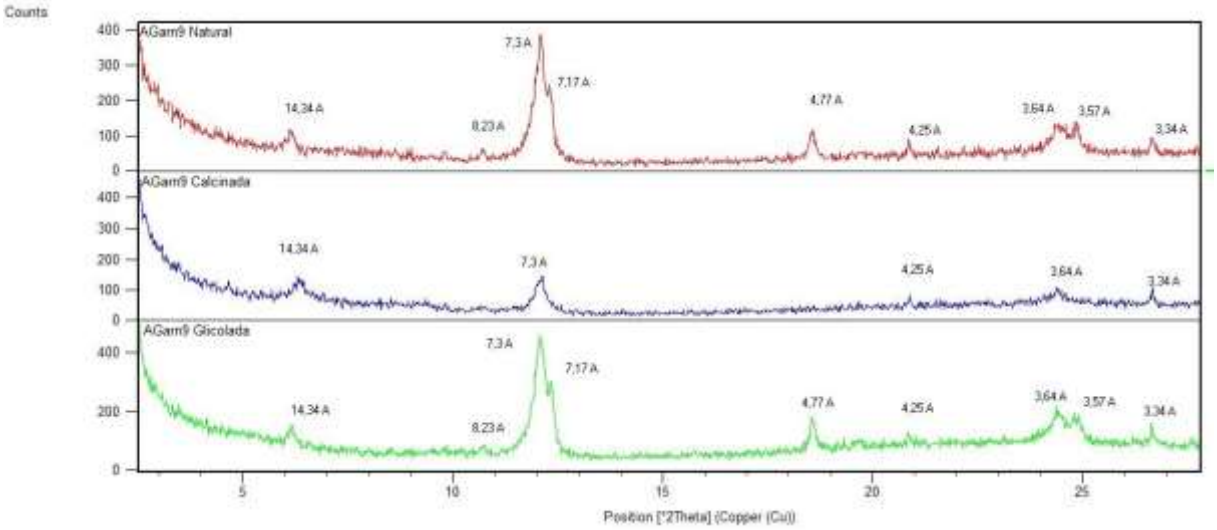
Difratograma 36 - Amostra AGarn8 - Fração argila. Difratograma coletado nos ângulos referentes à reflexão 060. Existe uma sobreposição de picos que dificulta a análise do carácter di ou trioctaédrico dos argilominerais presentes.



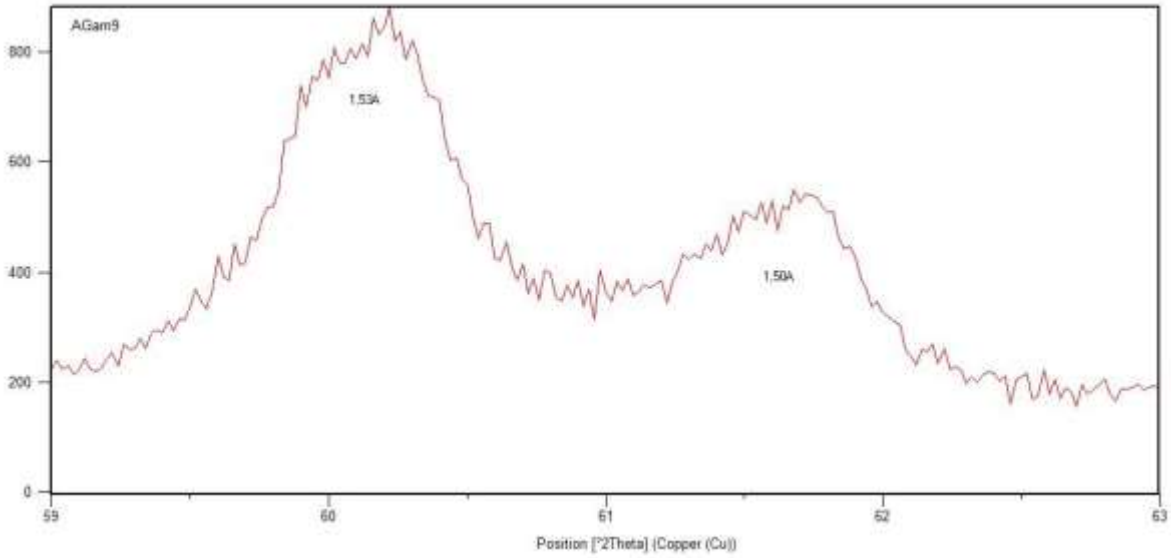
Difratograma 37 - Amostra AGarn9 - Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 72° - tubo de cobre. Amostra composta predominantemente por clorita, serpentina/caulinita, além de quartzo, ortoclásio e anfibólio subordinados.



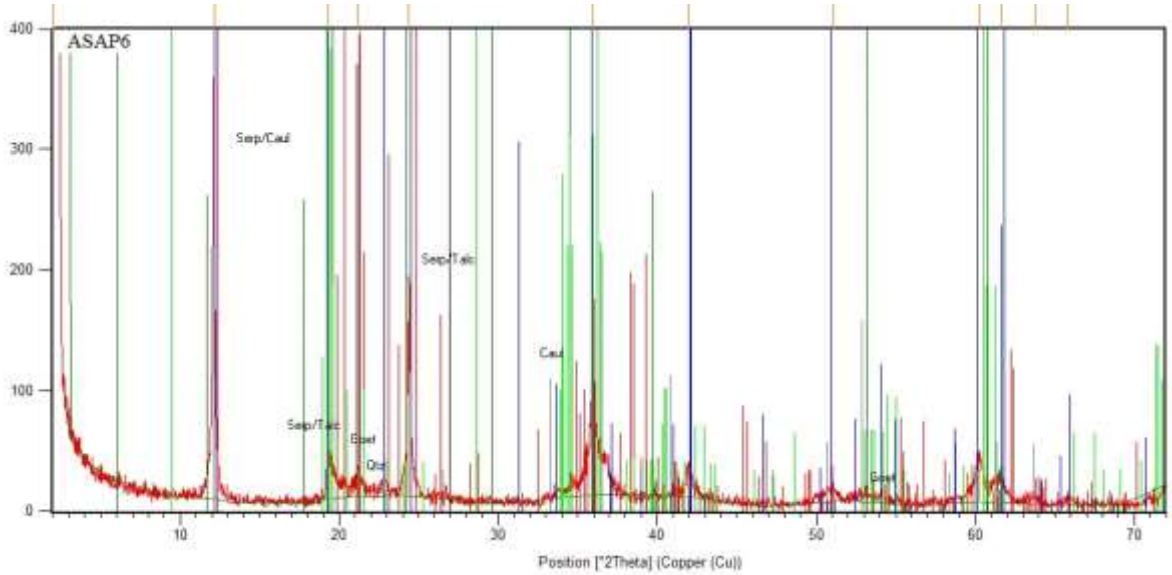
Difratograma 38 - Amostra AGarn9 - Fração argila. Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 28° - tubo de cobre. Estão presentes argilominerais como clorita e caulinita/serpentina.



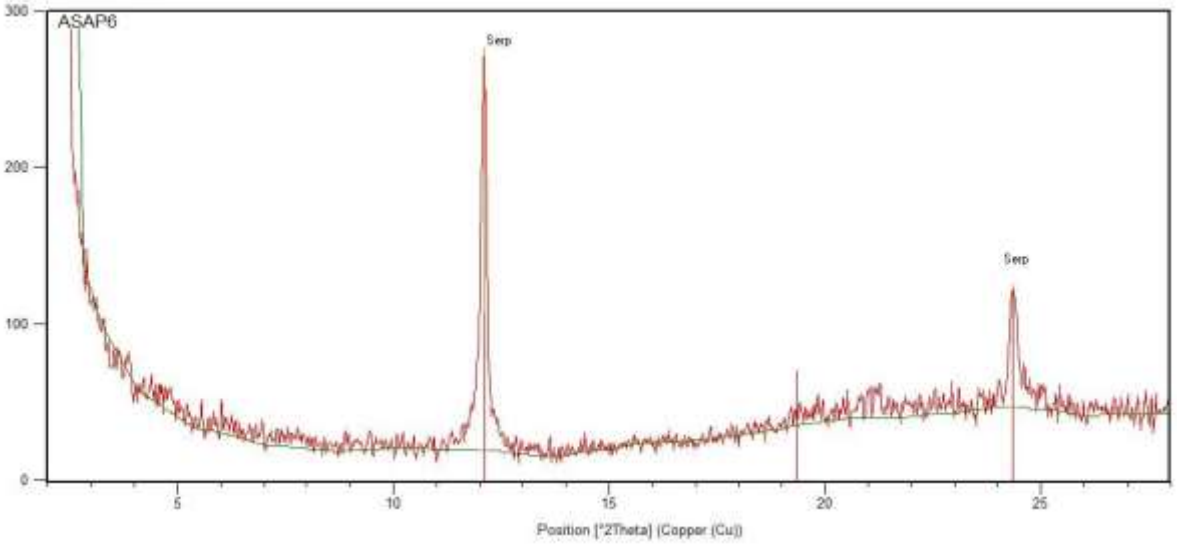
Difratograma 39 - Amostra AGarn9 - Fração argila. Difratogramas natural, glicolada e aquecida. Na amostra natural, glicolada e aquecida existe um d_{001}=14 Å, referente à clorita. Ao redor de 7 Å estão presentes pelo menos dois picos, quase que sobrepostos, um deles, desaparece na amostra calcinada, indicando a presença de caulinita, o outro parece estar associada à serpentina ou pode ser d_{002} da clorita.



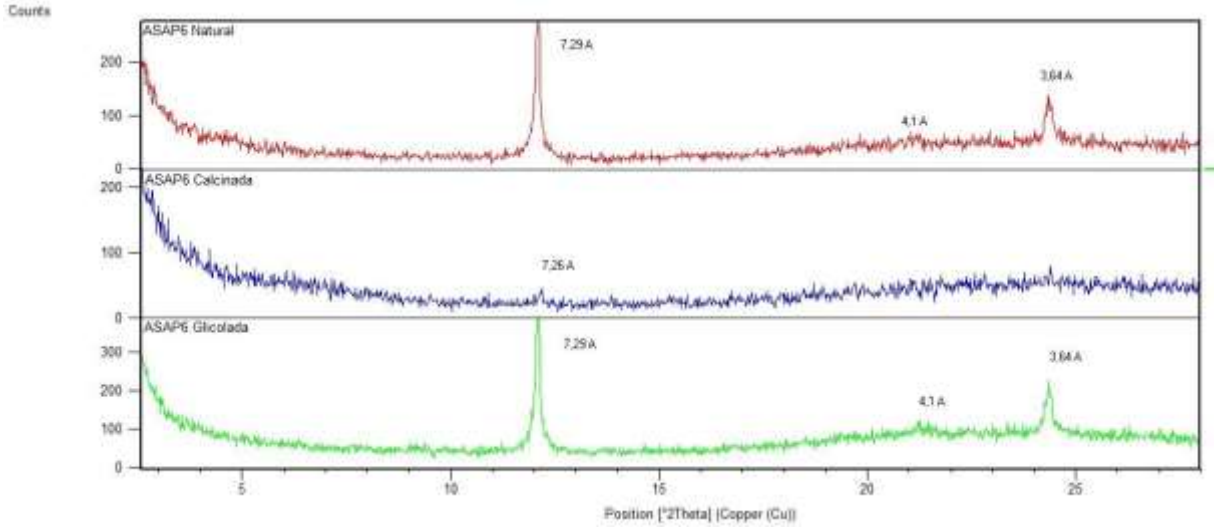
Difratograma 40 - Amostra AGarn9 - Fração argila. Difratograma coletado nos ângulos referentes à reflexão 060. A forma alargada do pico sugere sobreposição de espécies minerais ou misturas de esmectitas.



Difratograma 41 - Amostra ASAP6 - Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 72° - tubo de cobre. Amostra Tal Qual, composta principalmente por argilominerais como serpentina/caulinita, talvez talco, com quartzo e goethita subordinados.



Difratograma 42 - Amostra ASAP6 - Fração argila. Difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000, variando de 2° a 28° - tubo de cobre. Na fração argila, observa-se serpentina/caulinita.



Difratograma 43 - Amostra ASAP6 - Fração argila. Difratogramas natural, glicolada e aquecida. Nas amostras natural, glicolada e calcinada o d_{001}=7,3 Å, indicando a presença de serpentina. No caso de caulinita, o pico de 7,3 Å na amostra aquecida iria colapsar.

ANEXO B

Tabela 1 - Relação das fichas PDF utilizadas nas identificações minerais por difratometria de raiox-X.

Mineral	Fichas PDF						
Goethita	00-017-0536	00-029-0713	00-003-0251	01-081-0464			
Cromita	00-023-1271	01-075-1803	00-024-0512	00-010-0325	00-004-0763		
Hematita	01-079-0007	00-001-1053	01-086-0550				
Magnetita	01-076-0958						
Piroxênio	01-078-2037	01-071-0712					
Diopsidio	01-083-1818						
Quartzo	01-083-2466	01-079-1913	01-086-1565	01-085-0335			
Cristobalita	01-075-1544						
Microclinio	01-071-0955						
Nontronita	00-029-1497	00-002-0026	00-034-0842	00-002-0017	00-002-0033	00-002-0020	
Montmorillonita	00-012-0219	00-012-0204	00-013-0259	00-003-0015	00-007-0027		
Saponita	00-029-1491						
Clorita	00-012-0185	00-010-0183					
Serpentina	00-011-0388	01-086-0403	01-073-1336				
Sepiolita	00-013-0595	00-029-1433					
Caulinita	00-0010527	01-078-2109	00-012-0447	01-083-0971	00-02901488	01-074-1784	00-006-0221
Vermiculita	01-076-0847	00-016-0613					