

FLÁVIO LUCIANO DOS SANTOS CRUZ

**CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DAS ESCÓRIAS ORIUNDAS DO
PROCESSO DE REFINO DA LIGA FeNi NA UNIDADE OPERACIONAL ONÇA
PUMA**

FLÁVIO LUCIANO DOS SANTOS CRUZ

**CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DAS ESCÓRIAS ORIUNDAS DO
PROCESSO DE REFINO DA LIGA FeNi NA UNIDADE OPERACIONAL ONÇA
PUMA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto Tecnológico Vale, como parte dos requisitos para obtenção do título de especialista *lato sensu* em Beneficiamento Mineral.

Orientadora: Dra. Marisa Bezerra de Mello Monte
Coorientadora: Dra. Iranildes Daniel dos Santos

**Ourilândia do Norte, PA
2020**

Título: Caracterização tecnológica das escórias oriundas do processo de refino da liga FeNi na unidade operacional Onça Puma

Classificação: () Confidencial () Restrita () Uso Interno (X) Pública

Informações Confidenciais - Informações estratégicas para o Instituto e sua Mantenedora. Seu manuseio é restrito a usuários previamente autorizados pelo Gestor da Informação.

Informações Restritas - Informação cujo conhecimento, manuseio e controle de acesso devem estar limitados a um grupo restrito de empregados que necessitam utilizá-la para exercer suas atividades profissionais.

Informações de Uso Interno - São informações destinadas à utilização interna por empregados e prestadores de serviço.

Informações Públicas - Informações que podem ser distribuídas ao público externo, o que, usualmente, é feito através dos canais corporativos apropriados.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C955c

Cruz, Flávio Luciano dos Santos

Caracterização tecnológica das escórias oriundas do processo de refino da liga FeNi na unidade operacional Onça Puma / Flávio Luciano dos Santos Cruz - Ouro Preto, 2020.

43 f.: il.

Monografia (Especialização lato sensu) - Instituto Tecnológico Vale, 2020.

Orientador(a): Marisa Bezerra de Mello Monte, Dra.

Coorientador(a): Iranildes Daniel dos Santos, Dra.

1. Caracterização. 2. Níquel. 3. Refino. 4. Escória. I. Monte, Marisa Bezerra de Mello. II. Santos, Iranildes Daniel dos. III. Título.

CDD. 23. ed. 669.733

Bibliotecária responsável: Nisa Gonçalves – CRB 2 - 525

Flávio Luciano dos Santos Cruz

**CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DAS ESCÓRIAS ORIUNDAS DO
PROCESSO DA LIGA FENI NA UNIDADE OPERACIONAL ONÇA PUMA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto Tecnológico Vale, como parte dos requisitos para obtenção do título de especialista *lato sensu* em [Beneficiamento Minério de Ferro].

Orientadora: Prof.^a Marisa Bezerra de Mello Monte

Trabalho de conclusão de curso defendido e aprovado em 03 de junho de 2020 pela banca examinadora constituída pelos professores:

Marisa Bezerra de Mello Monte
Orientadora – Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)

Iranildes Daniel dos Santos
Coorientadora – Instituto Tecnológico Vale Mineração (ITV-MI)

Victor de Andrade Alvarenga Oliveira
Membro externo – Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP)

Vidal Félix Navarro Torres
Membro interno – Instituto Tecnológico Vale Mineração (ITV-MI)

Roberto Mattos Damasceno
Membro interno – VALE

Os Signatários declaram e concordam que a assinatura será efetuada em formato eletrônico. Os Signatários reconhecem a veracidade, autenticidade, integridade, validade e eficácia deste Documento e seus termos, nos termos do art. 219 do Código Civil, em formato eletrônico e/ou assinado pelas Partes por meio de certificados eletrônicos, ainda que sejam certificados eletrônicos não emitidos pela ICP-Brasil, nos termos do art. 10, § 2º, da Medida Provisória nº 2.200-2, de 24 de agosto de 2001 (“MP nº 2.200-2”).



PROTOCOLO DE ASSINATURA(S)

O documento acima foi proposto para assinatura digital na plataforma Portal de Assinaturas Vale. Para verificar as assinaturas clique no link: <https://vale.portaldeassinaturas.com.br/Verificar/D28F-4686-53F1-ED20> ou vá até o site <https://vale.portaldeassinaturas.com.br> e utilize o código abaixo para verificar se este documento é válido. The above document was proposed for digital signature on the platform Portal de Assinaturas Vale . To check the signatures click on the link: <https://vale.portaldeassinaturas.com.br/Verificar/D28F-4686-53F1-ED20> or go to the Website <https://vale.portaldeassinaturas.com.br> and use the code below to verify that this document is valid.

Código para verificação: D28F-4686-53F1-ED20



Hash do Documento

778821CFCC79A5FC0E8EBE00BBC239C5FCEE2C5596944A129837719013CE6E1F

O(s) nome(s) indicado(s) para assinatura, bem como seu(s) status em 07/08/2020 é(são) :

- Roberto Mattos Damasceno (Signatário) - 645.286.005-44 em 07/08/2020 14:31 UTC-03:00
Tipo: Assinatura Eletrônica
Identificação: Por email: roberto.damasceno@vale.com

Evidências

Client Timestamp Fri Aug 07 2020 14:31:50 GMT-0300 (Hora Padrão de Buenos Aires)
Geolocation Latitude: -6.57425293164513 Longitude: -51.09066825565609 Accuracy: 83
IP 200.6.35.101

Hash Evidências:

4413CD37F791E90DCA06DA1FBF1D38BC364F8E0F553EFDE1966EC67214BE821A

- Vidal Félix Navarro Torres (Signatário) - 275.950.565-00 em 03/08/2020 09:07 UTC-03:00
Tipo: Assinatura Eletrônica
Identificação: Por email: vidal.torres@itv.org

Evidências

Client Timestamp Mon Aug 03 2020 09:07:03 GMT-0300 (Hora oficial do Brasil)
Geolocation Latitude: 38.67073 Longitude: -9.16523 Accuracy: 160
IP 85.138.150.182

Hash Evidências:

7717365A823AAC9D2C40DF6D72A7C7DB09A711C35FE0D638F7B42EF23B66BD82

- Marisa Bezerra de Mello Monte (Signatário) - 854.186.337-91 em 31/07/2020 10:24 UTC-03:00
Tipo: Assinatura Eletrônica

Identificação: Por email: mmonte@cetem.gov.br

Evidências

Client Timestamp Fri Jul 31 2020 10:24:02 GMT-0300 (Horário Padrão de Brasília)

Geolocation Latitude: -22.9402987 Longitude: -43.192425300000004 Accuracy: 109

IP 177.206.94.173

Hash Evidências:

8218BCD928E63F722294BEB21B43152E7AB7057FA430164A74D2BC401975C287

- ✓ Victor de Andrade Alvarenga Oliveira (Signatário) - 054.099.356-59 em 30/07/2020 17:08 UTC-03:00

Tipo: Assinatura Eletrônica

Identificação: Por email: victor@ufop.edu.br

Evidências

Client Timestamp Thu Jul 30 2020 17:08:04 GMT-0300 (Horário Padrão de Brasília)

Geolocation Latitude: -20.343694499999998 Longitude: -43.666305 Accuracy: 21235

IP 187.17.242.179

Hash Evidências:

DDAB2392A9EBADB8AD13E94B81E86400E0FA688ADE35007D9A73C5C7B2E0FC16

- ✓ Iranildes Daniel dos Santos (Signatário) - 695.182.705-20 em 30/07/2020 17:07 UTC-03:00

Tipo: Assinatura Eletrônica

Identificação: Por email: iranildes.santos@itv.org

Evidências

Client Timestamp Thu Jul 30 2020 17:07:00 GMT-0300 (Hora oficial do Brasil)

Geolocation Location not shared by user.

IP 201.17.210.17

Hash Evidências:

81DF0B2D867C6F9CFFD929E1FDCECEC76F0C7118F6F800444EE35EBB3894E7A5



Dedico este trabalho em especial à minha filha Marina Cruz, que nasceu no decorrer dessa Pós-graduação e veio com a benção de Deus para completar nossas vidas.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento é o sentimento de principal importância dentro da realização deste trabalho. Acredito que seria impossível a evolução do ser sem que houvesse, direta e indiretamente a participação de outros. E que essa interação influenciou significativamente a minha vida, permitindo-me crescer no sentido mais amplo da palavra. Por isso, tentarei agradecer a todos envolvidos na elaboração deste trabalho.

A Deus pela força para realização desse trabalho.

Sinto – me uma pessoa de muita sorte, pois tenho pais e irmãos maravilhosos! Nós não escolhemos a família onde nascemos, portanto, deve ser sorte! Meus pais são grandes exemplos com conseqüente influência positiva sobre seus filhos. Com meu PAI (Mário Reis), aprendi que devemos dar valor a tudo que temos; que para prosperar temos que batalhar muito e não desistir diante dos obstáculos e que, não importa qual seja a dificuldade, devemos ser honestos e respeitar o próximo. Com minha MÃE (Maria Aparecida), aprendi a dar valor às pessoas próximas, a não ter vergonha das emoções que sinto, a reclamar quando necessário para fazer valer nossos direitos. Com ambos aprendi o que é amor e segurança, por ter sempre recebido isso deles, além de que devemos ter humildade sempre. Meus IRMÃOS (Maksuell e Makson) também são um grande orgulho e tenho aprendido muito com eles, os dois são exemplos de humildade e capacidade.

Às minhas orientadoras Patricia Rouse, Iranildes Santos e Marisa Monte, pela dedicação, praticidade e orientação na execução deste trabalho.

Aos Professores e Alunos da primeira turma de Pós-Graduação em Beneficiamento Mineral.

À Andreia Hertel e Franciele Barbosa, pelo apoio administrativo durante a Pós.

Ao Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP, pela realização dos ensaios de caracterização.

Ao Instituto Tecnológico Vale – ITV, pela capacitação.

Aos meus líderes Roberto Damasceno e Claudiney Veloso, por acreditarem em meu potencial e estarem ao meu lado no desenvolvimento da carreira.

À Diretoria de Metais Básicos do Atlântico Sul, pelo fomento e desenvolvimento acadêmico e profissional.

Aos meus amores, minha esposa Sabrina Cruz e minha filha Marina Cruz, vocês me motivam a cada amanhecer, por meio de incentivo e carinho.

Agradeço muito a todos!

“Suba o primeiro degrau com fé. Não é necessário que você veja toda a escada. Apenas dê o primeiro passo”.

Martin Luther King

RESUMO

A busca por processos otimizados, sustentáveis e competitivos é uma constante na indústria mineradora metalúrgica global. No âmbito do beneficiamento mineral, uma das grandes oportunidades, é a transformação dos seus resíduos em coprodutos para revenda no mercado. Por esse motivo, este trabalho teve como objetivo avaliar as características físicas, químicas, mineralógicas e texturais de duas escórias oriundas do processo de refino da liga FeNi na unidade operacional Onça Puma pertencente à empresa Vale. Dois tipos de escória foram selecionados, uma das amostras foi proveniente da etapa de refino primário (desfosforação e descarburização) e a outra do refino secundário (desulfuração), para a identificação da composição das fases presentes e com vistas à verificação da forma de ocorrência do níquel e de sua associação com as demais fases presentes. As amostras foram analisadas por meio das técnicas de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) e de emissão óptica (ICP OES), bem como a difratometria de raios X (DRX) e ainda por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada ao sistema de energia dispersiva de raios X. Para o estudo de liberação, as frações granulométricas das amostras foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura acoplada a um sistema de mineralogia automatizada de segunda geração (MLA - Mineral Liberation Analyzer). A escória de refino primário é composta principalmente por silicatos (52%) e óxidos de ferro (35%) e em menor proporção óxidos de Ca-Fe-Al-Cr-Mg (8,7%) e de Fe-Ca S-O (1,6%). O teor de níquel na amostra de refino foi de 1,56% e a fase Fe-Ni representa 94% do Ni contido na amostra. A fase Fe-Ni ocorre, em partículas liberadas de 230 µm (95% de Fe-Ni) na proporção de 34%. A associação desta fase na forma de partículas binárias (27%) ocorre na forma de Fe-O. Os resultados de caracterização tecnológica para a amostra de refino secundário revelaram um teor de níquel inferior (0,63%), uma composição predominantemente de silicato de cálcio (74%) e em menor proporção, o sulfeto de cálcio (13%) e óxido de magnésio (Mg-O) e fluoreto de cálcio (4,3%) e 1,5% de Fe-Ni. Na faixa granulométrica (<0,21 mm) analisada por MLA, observou-se que 63% das partículas desta escória apresentam-se 95% liberadas. As análises realizadas no presente estudo, durante a caracterização tecnológica dessas escórias, servirão para a definição da rota de beneficiamento para obtenção de coprodutos.

Palavras-chave: Caracterização. Níquel. Refino. Escória.

ABSTRACT

The search for optimized, sustainable and competitive processes is a constant in the global metallurgical mining industry. In the scope of mineral processing, one of the great opportunities is the transformation of its waste into co-products for resale in the market. For this reason, this work aimed to evaluate the physical, chemical, mineralogical and textural characteristics of two slags from the refining process of the FeNi alloy at the Onça Puma operating unit belonging to the company Vale. Two types of slag were selected, one of the samples came from the primary refining stage (dephosphoration and decarburization) and the other from the secondary refining (desulfurization), to identify the composition of the phases present and with a view to verifying the form of occurrence of the nickel and its association with the other phases present. The samples were analyzed using X-ray fluorescence spectrometry (FRX) and optical emission (ICP OES) techniques, as well as, X-ray diffraction (DRX) and scanning electron microscopy (SEM) coupled with the dispersive X-ray energy. For the release study, the particle size fractions of the samples were examined by scanning electron microscopy coupled to a second generation automated mineralogy system (MLA - Mineral Liberation Analyzer). The primary refining slag is mainly composed of silicates (52%) and iron oxides (35%) and to a lesser extent oxides of Ca-Fe-Al-Cr-Mg (8.7%) and Fe-Ca SO (1,6%). The nickel content in the refining sample was 1.56% and the Fe-Ni phase represents 94% of the Ni contained in the sample. The Fe-Ni phase occurs in particles released of 230 mm (95% of Fe-Ni) in the proportion of 34%. The association of this phase in the form of binary particles (27%) occurs in the form of Fe-O. The results of technological characterization for the secondary refining sample revealed a lower nickel content (0.63%) the primary refining sample a composition predominantly of calcium silicate (74%) and to a lesser extent, calcium sulfide (13%) and magnesium oxide (Mg-O) and calcium fluoride (4, 3%) and 1.5% Fe-Ni. In the granulometric range (<0.21 mm) analyzed by MLA, it was observed that 63% of the particles of this slag are 95% released. during the technological characterization of these slags, they will serve to define the processing route for obtaining co-products.

Keywords: Characterization. Nickel. Refining. Slag.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma da unidade operacional Onça Puma	18
Figura 2 - Produto final de Onça Puma, FeNi granulado	19
Figura 3 - Fluxograma do processo de refino da liga FeNi em Onça Puma	20
Figura 4 - Amostras de escória do processo de refino da liga FeNi, a - refino primário (desfosforação e descarburagem) e b - refino secundário (desulfuração).....	23
Figura 5 - Fluxograma dos ensaios de caracterização das amostras de refino primário e secundário da liga FeNi	24
Figura 6 - Difratoograma de raios X da amostra escória do refino primário	30
Figura 7 - Imagem de elétrons retroespalhados (BSE) e mapeamento elementar por EDS – escória do refino primário.....	31
Figura 8 - Imagem de elétrons retroespalhados (BSE) e fases classificadas no MLA – escória do refino primário	34
Figura 9 - Difratoograma de raios X da amostra escória do refino secundário.....	35
Figura 10 - Imagem de elétrons retroespalhados (BSE) e mapeamento elementar por EDS – escória do refino secundário	36
Figura 11 - Imagem de elétrons retroespalhados (BSE) e fases classificadas no MLA – escória do refino secundário	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química das amostras de refino primário e secundário.....	26
Tabela 2 - Principais características granuloquímicas.....	28
Tabela 3 - Estimativa da composição modal – refino primário.....	29
Tabela 4 - Partição dos principais elementos encontrados nas fases cristalinas e metálicas presentes na amostra – escória do refino primário	32
Tabela 5 - Sumário das associações da fase Fe-Ni (% em massa) – escória do refino primário	33
Tabela 6 - Estimativa da composição modal – escória do refino secundário.....	35
Tabela 7 - Sumário das associações da fase Fe-Ni (% em massa) – escória do refino secundário	37

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Justificativa.....	13
1.2	Objetivo.....	13
1.2.1	Objetivo geral	13
1.2.2	Objetivos específicos	13
1.3	Resultados Esperados	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1	Caracterização tecnológica no âmbito da mineração e metalurgia.....	15
2.2	O Níquel.....	16
2.3	A unidade operacional Onça Puma.....	17
2.4	O processo de refino da liga FeNi.....	19
2.5	Escórias do processo de refino da liga FeNi	21
3	METODOLOGIA.....	23
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
4.1	Composição química das amostras estudadas.....	26
4.2	Composição modal e associações da fase de níquel (Fe-Ni)	28
4.2.1	Escória do refino primário	29
4.2.2	Escória do refino secundário	34
5	CONCLUSÃO.....	39
5.1	Caracterização tecnológica das escórias do refino	39
5.2	Beneficiamento e destinação das escórias do refino	40
5.3	Engenharia das escórias do refino	40
	REFERÊNCIAS	41

1 INTRODUÇÃO

A pesquisa das propriedades físicas, químicas e físico-químicas de bens minerais, é denominada caracterização tecnológica, tendo como um de seus objetivos, a obtenção dos parâmetros técnicos para a definição das rotas de processo e de atendimento às especificações requeridas pelo mercado no âmbito do beneficiamento mineral. As análises e técnicas necessárias dependem do recurso mineral a ser caracterizado. E, de forma ainda mais significativa, dos objetivos desejados com essa pesquisa.

O aproveitamento de um recurso mineral em seu potencial está relacionado ao conhecimento das suas propriedades físicas, químicas e mineralógicas. Conhecendo principalmente, as associações mineralógicas e formas de liberação, é possível avaliar quais seriam as aplicações industriais de beneficiamento para se utilizar o material, agregando maior valor econômico e contribuindo para o avanço tecnológico no ramo em questão e otimização dos processos de concentração. Como discutido por Porphirio *et al.*, (2010), existem outros fatores associados à fase mineral que devem ser levados em conta, principalmente para as etapas de metalurgia extrativa. Alguns desses fatores são determinantes na cinética química e estão relacionados ao tipo de estrutura cristalina dos principais minerais como textura, tamanho médio das partículas, porosidade e natureza das impurezas.

Com isto, a caracterização tecnológica propicia o correto dimensionamento da rota de processo, por fornecer informações sobre a mineralogia e a textura das rochas e minérios, permitindo ainda a otimização do rendimento global de uma usina de beneficiamento. O estudo da textura da rocha define ainda o tamanho da partícula necessário para a liberação do (s) mineral (s) de interesse econômico dos minerais de ganga, fundamental para a definição da rota de processo. Segundo Neumann *et al.* (2010), a caracterização é otimizada a partir do conhecimento dos processos de concentração e/ou de extração, que podem ser aplicados ao material em estudo, bem como noções sobre as especificações dos produtos desejados.

A caracterização tecnológica é particularmente útil no gerenciamento de resíduos, definindo diversas propriedades físicas e químicas destes resíduos, permitindo assim mitigar os possíveis impactos causados à natureza. É importante ressaltar que a recuperação de resíduos se tornou indispensável no cenário sustentável de uma produção mais limpa, como caso das indústrias metalúrgicas que produzem escórias, em função dos processos de produção do ferro, aço e outras ligas, como em especial a FeNi. Estabelecer alternativas para o aproveitamento dessas escórias é um dos grandes desafios neste ramo.

Dessa forma, nesse trabalho de conclusão de curso é abordado a caracterização tecnológica de duas escórias oriundas do processo de refino da liga FeNi na unidade operacional Onça Puma pertencente a empresa Vale, sendo uma das amostras proveniente da etapa de refino primário (desfosforação e descarburização), e a outra do refino secundário (desulfuração). As escórias oriundas do processo da liga FeNi vêm sendo estudadas ao longo dos últimos anos, de acordo com as bibliografias pesquisadas em ordem cronológica de publicação: Lima e Zampieron (2009); Richter (2009); Gomes (2010); Santos (2013); Innocentini (2016) e Cosme (2019), sendo assim, destaca-se a relevância para essa pesquisa.

1.1 Justificativa

Com a economia globalizada e com a grande competitividade no cenário mundial, as empresas têm procurado meios de se qualificar, atender melhor aos clientes e às exigências ambientais e do mercado. Onça Puma estuda formas para o aproveitamento dos resíduos provenientes do processo de refino da liga FeNi. Atualmente, este tema é de extrema importância estratégica para a empresa. Este estudo de caracterização de duas escórias produzidas durante processo de refino da liga FeNi na unidade operacional Onça Puma apoiará o processo de tomada de decisão gerencial, com relação a destinação das escórias do processo de refino.

1.2 Objetivo

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo principal é realizar a caracterização tecnológica das escórias oriundas do processo de refino da liga FeNi na unidade operacional Onça Puma.

1.2.2 Objetivos específicos

- Obter uma visão sistêmica do fluxo do processo de refino em Onça Puma;
- Apresentar a formação das escórias do processo de refino em Onça Puma;
- Identificar oportunidade de otimização no processo, visando a redução de custos e robustez na engenharia das escórias do refino.

1.3 Resultados Esperados

Contribuir com a empresa, por meio de uma caracterização tecnológica de resíduos pertencentes à rota do processo, uma vez que essas informações serão fundamentais para a destinação dessas escórias.

Não menos importante, a identificação da composição das fases presentes nas amostras estudadas, com vistas à verificação da forma de ocorrência do níquel e de suas associações com as demais fases presentes, permitirá identificar ineficiências e perdas no processo atual, possibilitando a otimização do processo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Caracterização tecnológica no âmbito da mineração e metalurgia

O beneficiamento de um recurso mineral em seu potencial está relacionado ao conhecimento de suas propriedades físicas e químicas, dessa forma, é necessário determinar seus constituintes mineralógicos, suas respectivas composições químicas e formas de associações, de modo a sugerir alternativas para o seu beneficiamento ou para a otimização de um processo já existente. As análises e técnicas necessárias dependem do recurso a ser caracterizado.

A caracterização tecnológica é uma etapa fundamental para o aproveitamento de um recurso mineral de forma otimizada, pois fornece ao engenheiro de processo os subsídios mineralógicos e texturais necessários ao correto dimensionamento da rota de processo e das técnicas de beneficiamento mineral para fins metalúrgicos (PORPHIRIO *et al.*, 2010).

Conforme descrito por Neumann *et al.* (2010), a caracterização tecnológica de um material é obtida através de quatro estágios: I. é o fracionamento da amostra, cujo objetivo é facilitar a identificação dos minerais pela sua relativa individualização, melhorar a quantificação das fases e estabelecer certas propriedades físicas dos minerais, já incorporando informações úteis para processamento; II. identificar as fases, na medida que um ou mais minerais são concentrados no fracionamento; III. realizar a quantificação dos minerais e no; IV. verificar a liberação do mineral de interesse (ou dos minerais de interesse), sendo a liberação uma das informações mais importantes na caracterização.

Contudo, conhecendo características e otimizando-as, torna-se possível estudar as melhores aplicações industriais para utilizar o material, agregando maior valor econômico e trazendo impacto tecnológico para a sociedade (SILVA *et al.*, 2016). Com a caracterização tecnológica é possível realizar o gerenciamento de resíduos, permitindo reduzir os possíveis danos causados à natureza. Neste trabalho, como já discutido é apresentado a caracterização tecnológica das escórias oriundas do processo de refino da liga FeNi na unidade operacional Onça Puma.

2.2 O Níquel

O níquel é definido como um metal que se destaca pelo seu magnetismo ao se transformar em um ímã em contato com campos magnéticos, e pela sua relativa resistência à oxidação e à corrosão (PORTAL DO NÍQUEL, 2018). Na indústria, o níquel é utilizado na forma de ligas, combinado com outros metais, pois essas combinações produzem materiais com uma gama única de propriedades que não podem ser encontradas nos metais isoladamente (VALE, 2013).

Conforme descrito por ABM (2018), uma das características do níquel é melhorar as propriedades da maioria dos metais e ligas a que associa. Ao todo, mais de três mil ligas de níquel encontram aplicação industrial ou doméstica. Cerca de metade da produção do metal é utilizada em ligas de ferro. Os compostos de níquel são úteis na proteção de materiais, em forma de niquelados, e na fabricação de polos elétricos em cubas eletrolíticas, esmaltes e recipientes de armazenamento dos derivados de petróleo.

O níquel é extraído de dois tipos de minerais: lateríticos e sulfetados. Apesar de 70% das reservas mundiais serem encontradas na forma laterítica, apenas 40% do níquel produzido é laterítico (BACON, 2004). O minério laterítico possui duas classificações: saprolítico e limonítico, de acordo com sua formação. De acordo com Gomes (2010), há duas rotas disponíveis para processar minérios lateríticos, afim de recuperar níquel, classificadas como hidrometalúrgico e pirometalúrgico sendo que as características físico-químicas do minério de níquel laterítico é imprescindível para definir qual a rota com melhor rentabilidade a ser aplicada no projeto. Na unidade operacional Onça Puma, o minério processado é o saprolítico para a produção da liga FeNi, via rota pirometalúrgica, que é utilizada como insumo na indústria de aço inoxidável (VALE, 2013). Vale ressaltar, ainda que, a demanda por níquel tem aumentado nos últimos anos devido à produção de carros elétricos.

A produção de FeNi está ligada à indústria siderúrgica, as operações pirometalúrgicas pertencentes à rota de processo (secagem, calcinação, redução e refino) visam o melhor aproveitamento energético e a menor quantidade de impurezas no produto final (SANTOS, 2013). A etapa de refino produz escória rica em ferro e níquel, que normalmente é processada para recuperação destes metais e reinserção no processo, na própria etapa de refino ou no forno de redução, dependendo da quantidade de impurezas.

2.3 A unidade operacional Onça Puma

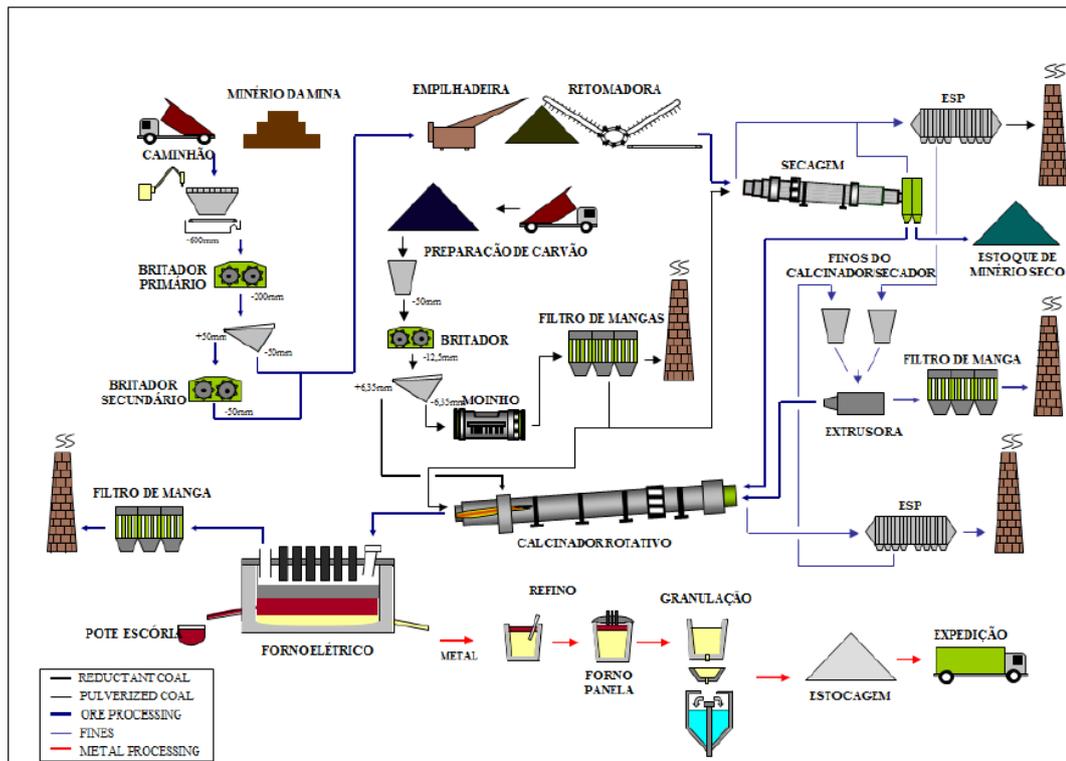
A Vale é a maior produtora global de níquel, um dos metais mais versáteis do mundo, utilizado em diversas aplicações como já descrito. No Brasil, a Vale iniciou suas atividades de produção de níquel em 2011, ao implantar o projeto Onça Puma no município paraense de Ourilândia do Norte. Porém, devido à problemas operacionais, o projeto foi paralisado, e a produção da liga FeNi foi retomada em novembro de 2013, após a reconstrução de um dos fornos onde o metal é produzido.

A reserva de minério que alimenta a planta pirometalúrgica é de aproximadamente 106 milhões de toneladas de minério saprolítico, com teor médio de níquel de 1,53% e vida estimada para 46 anos. A mina a céu aberto, com lavra em encosta, possui bancadas de 3 m de altura e bermas de 5 m. O ângulo da face dos taludes é de 88° e a largura das rampas de acesso de 15 m projetadas para uma inclinação de 8%.

O desmonte é feito mecanicamente com escavadeiras, somente em áreas onde a rocha está mais consolidada são feitos desmontes com explosivos à base de nitrato de amônio. Para o transporte do minério das frentes de lavra até as pilhas intermediárias são utilizadas frota de caminhões articulados. O minério lavrado é depositado em pilhas intermediárias com dimensões de 50 m x 70 m x 6 m e posteriormente retomado para a usina de britagem, localizada a 16 km da mina, utilizando o conjunto de frotas de pá carregadeira e caminhões.

De acordo com o fluxograma da unidade operacional de Onça Puma, apresentado na Figura 1, depois de britado, o minério é encaminhado para a usina metalúrgica que consiste da tecnologia RKEF – *Rotary Kiln Electric Furnace* (calcinador rotativo e forno elétrico de redução). No processo pirometalúrgico utiliza-se uma combinação homogênea de diferentes classes de minérios, a fim de garantir os teores de ferro e da relação e sílica/magnésio contidos.

Figura 1 - Fluxograma da unidade operacional Onça Puma



Fonte: CRUZ, 2017, p. 10.

Na primeira etapa do processo, o minério é transportado para o secador para a redução de sua umidade, em média de 25 para 10%, e em seguida alimenta o calcinador para a remoção da água estrutural do minério e a pré-redução, obtendo-se como produto o minério calcinado. O produto calcinado é transportado para o forno elétrico de redução, para completar as reações de redução, onde ocorre o aquecimento dos banhos de metal e de escória para que os mesmos possam ser vazados por diferença de densidade pelas bicas. Após o vazamento da liga FeNi, o metal líquido é processado no refino para a adequação da composição química, em forno panela, conforme as especificações exigidas pelo cliente para seguinte granulação (RITCHER, 2009). O FeNi granulado, produto da etapa de granulação do metal, é mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Produto final de Onça Puma, FeNi granulado



Fonte: Elaboração própria.

Na próxima seção é discutido sobre o processo de refino da liga FeNi, como também, a revisão da literatura.

2.4 O processo de refino da liga FeNi

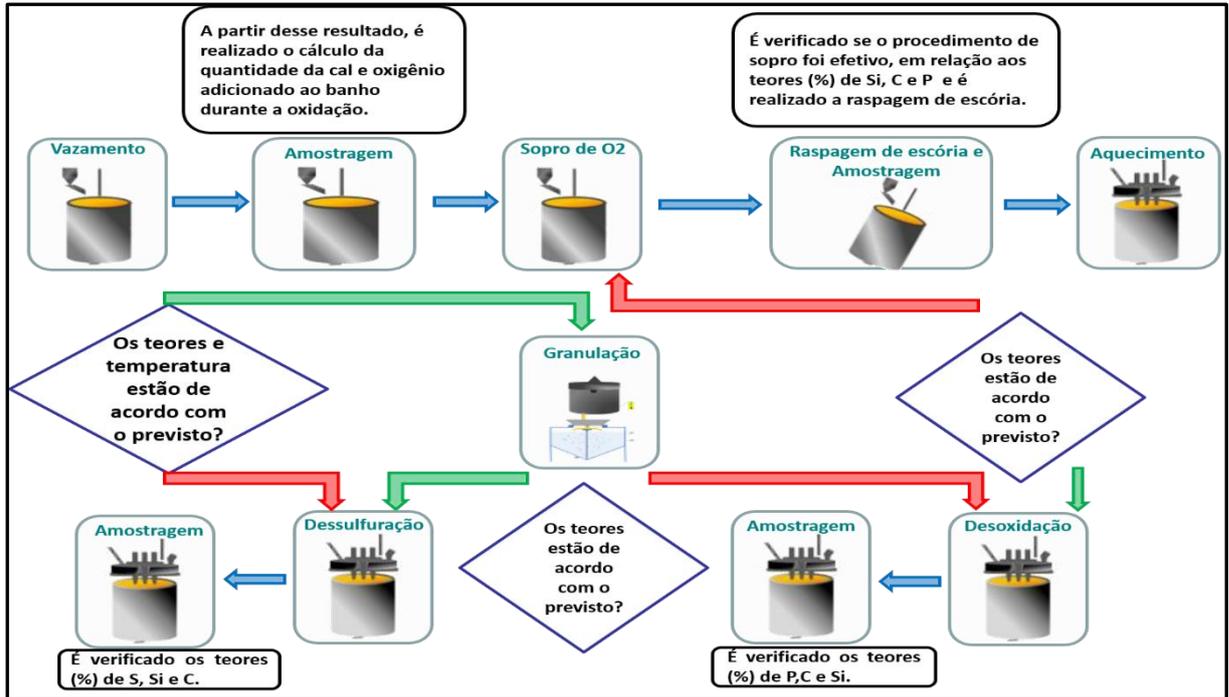
Segundo Skretting (1978), a finalidade do processo de refino é adequar o metal às especificações exigidas pelo cliente, com a redução de componentes indesejáveis e impurezas como enxofre e fósforo contidos na liga FeNi cru.

Em Onça Puma o refino da liga FeNi, segue as seguintes etapas (CRUZ, 2017):

- i. Vazamento de metal do forno elétrico de redução para a panela refratária com sopro de oxigênio seguido por adição de insumos formadores de escória durante este processo, para a reação de desfosforação;
- ii. Retirada da escória formada no processo de sopro de oxigênio;
- iii. Aquecimento no forno panela e formação de uma nova escória;
- iv. Desoxidação do banho e início da etapa de dessulfuração, no forno panela;
- v. Após o término da dessulfuração, com a composição química e temperatura ajustadas, a panela segue para a etapa de granulação do FeNi, para a obtenção do produto, FeNi granulado.

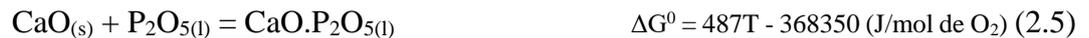
O fluxograma do processo de refino da liga FeNi em Onça Puma, pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 - Fluxograma do processo de refino da liga FeNi em Onça Puma



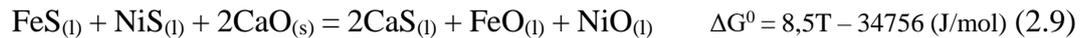
Fonte: Elaboração própria.

A primeira etapa do processo de refino da liga FeNi, denominado refino primário, compreende o estágio onde é realizada as reações de desfosforação e descarburização, através da adição da cal calcítica e sopro de oxigênio no banho metálico para a formação de escória, este processo acontece simultaneamente com o vazamento de metal. As principais reações químicas que ocorrem durante a etapa de refino primário estão apresentadas a seguir (os dados utilizados estão no intervalo de temperatura $1400^{\circ}\text{C} / 1673\text{K} < T < 1700^{\circ}\text{C} / 1973\text{K}$):



Na segunda etapa do processo de refino da liga FeNi realiza-se a reação de desulfuração, tal reação ocorre a partir de 1580°C (CRUZ, 2017). A escória nessa etapa origina-se da adição

de agentes fundentes ao banho (fluorita), formadores de escória (como cal e dolomita) e desoxidantes (ferrosilício), cujo estágio apresentado é denominado refino secundário. As principais reações dessa etapa estão representadas abaixo (dados utilizados estão no intervalo de temperatura $1400^{\circ}\text{C} / 1673\text{K} < T < 1700^{\circ}\text{C} / 1973\text{K}$):



As escórias citadas, por serem classificadas como não inerte (CLASSE II A, conforme ABNT NBR 10004 – 2004), formam uma escória única, e seguem para o acondicionamento em galpão coberto com piso preparado e contenção para água. Atualmente, essa escória por possuir material metálico rico em FeNi, denominada escória rica, passa por um beneficiamento mecânico. Por intermédio de pás carregadeiras, o material metálico é utilizado na refusão, na etapa de forno panela no processo de refino, contribuindo para recuperação metalúrgica global do processo.

Dessa forma, nas duas etapas de processo descritas acima, são obtidas as escórias que foram caracterizadas nesse trabalho. Na próxima seção será apresentada uma revisão da literatura, sobre as escórias do processo de refino em Onça Puma.

2.5 Escórias do processo de refino da liga FeNi

A escória proveniente dos processos metalúrgicos resulta da oxidação seletiva de impurezas. Essa transformação é obtida através da adição de insumos, principalmente óxido de cálcio e fluorita à carga metálica para a formação da escória (LEITE *et al.*, 1997). Para o caso do refino da liga FeNi, o metal líquido cru é processado por meio das reações de oxidação das impurezas, tais como silício, fósforo, enxofre e redução do teor de carbono.

Conforme descrito por Silva *et al.* (2016), como comparação no Brasil, a média da geração de escória de aciaria por tonelada de aço é de aproximadamente 150 kg/t, no caso analisado neste trabalho para a liga FeNi a relação é de 100 kg/t para as escórias do refino; a geração anual de escória no refino em Onça Puma é em média de 6.000 t. Grande parte dessa escória está armazenada em pátios, sua aplicação restrita está relacionada com a variabilidade das suas características físicas, químicas e mineralógicas. Essa variabilidade é influenciada pela qualidade e tipos de matéria prima e de processo e principalmente pelo tipo de metal produzido.

Segundo Silva *et al.* (2016), a indústria metalúrgica global está buscando cada vez mais tecnologias para tornar o seu processo produtivo mais sustentável e competitivo. Uma das grandes oportunidades, já conhecida nesse setor, seria a destinação de seus resíduos, como as escórias, em coprodutos para revenda no mercado.

Lima e Zampieron (2009), discutem que, quando a escória se mostra um desafio para a engenharia e um problema ambiental, tornam-se necessários estudos de viabilidade para a sua integração como matéria prima em setores como indústria de prospecção, extrativa, como material de construção civil, mecânica, etc. A aplicação da mesma exige a caracterização de suas propriedades físicas, mecânicas e reológicas, para busca o conhecimento de seu comportamento frente as diversas aplicações, em particular, a formação de fases, responsáveis pelas propriedades finais do componente no qual estiver integrado.

Conforme apresentado por Teixeira *et al.* (2015), as escórias da metalurgia, podem ser aplicadas em vários setores da economia, para os mais diversos fins, como na composição de cimento, pavimentação, massa de concreto e vitrocerâmica, inclusive na indústria de tintas, como pigmentos, e na agricultura. Innocentini *et al.* (2016), citam que, no processo de produção de níquel, ao longo dos anos, mesmo com o volume estocado em crescimento, não se encontrou destinação para esta escória e a mesma foi sendo depositada em áreas próximas à produção, gerando um passivo ambiental de grande volume. Ainda reforça que a produção de níquel oscila de acordo com o preço da *commodity*, aumentando ou diminuindo a produção, de acordo com os preços internacionais. A quantidade expressiva de escória gerada e acumulada ao longo dos anos induz a necessidade de estudos de destinação para este material, contribuindo para que outros produtos possam ter ganhos de qualidade através da inclusão deste material na composição de sua matéria-prima, o que justifica a avaliação da sua composição química e suas implicações ambientais.

3 METODOLOGIA

Foram coletadas duas amostras de escórias oriundas do processo de refino da liga FeNi na unidade operacional Onça Puma, 30kg de cada, uma das amostras proveniente da etapa de refino primário (desfosforação e descarburação), e a outra do refino secundário (desulfuração), com identificação apresentada na Figura 4.

A metodologia empregada na preparação das amostras é mostrada no fluxograma da Figura 5. Conforme observado, a amostra de refino primário foi submetida a um processo de cominuição, em moinho de bolas. A seguir, a amostra cominuída foi homogeneizada e classificada em peneiras a úmido, obtendo-se as frações -0,60 mm e + 0,60 mm. A segunda amostra de refino secundário foi apenas homogeneizada e classificada em peneira de 0,21 mm. As frações retidas e passantes nesta malha foram usadas nos ensaios de liberação por MLA.

Uma subalíquota de cada fração (5g) foi embutida em resina epóxi e polida. As seções polidas obtidas foram recobertas com carbono para produção das imagens ao microscópio eletrônico de varredura acoplado ao sistema EDS.

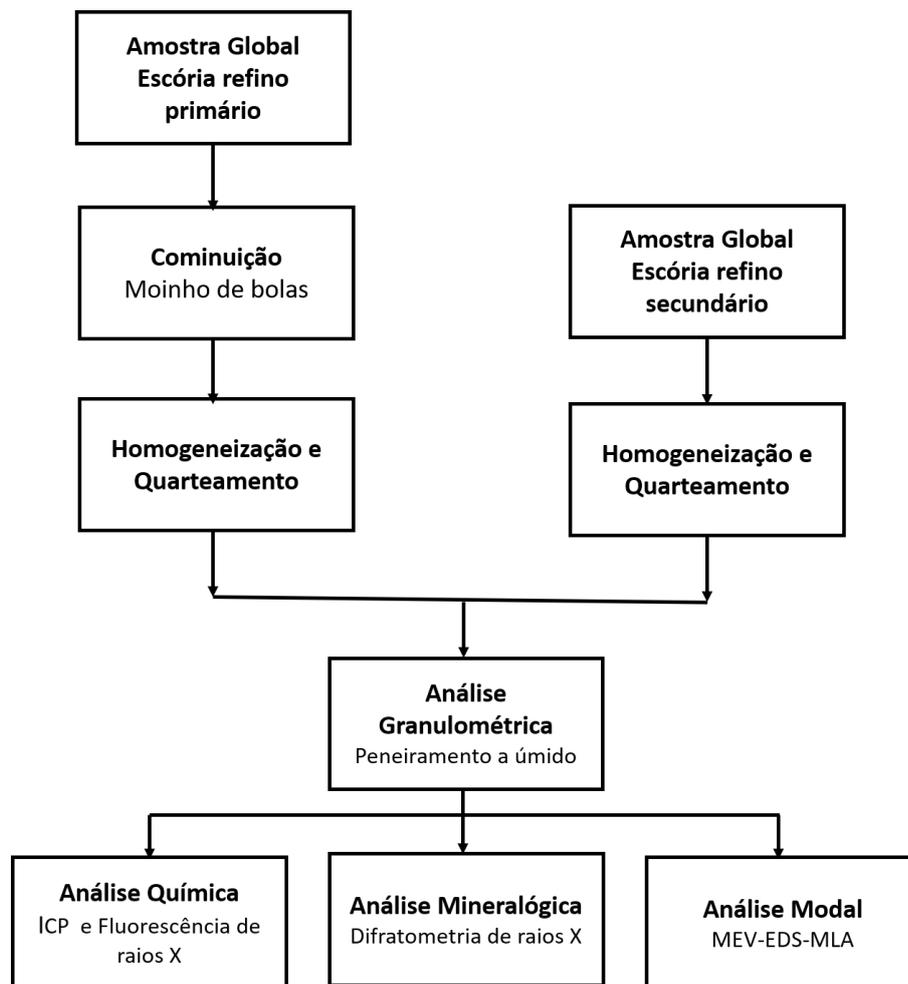
Alíquotas das frações obtidas para as duas amostras, após o processo de preparação, foram inicialmente analisadas por microscopia eletrônica de varredura com sistema de análise de imagens acoplado (MEV/EDS/MLA) e por difratometria de raios X (DRX). A determinação química quantitativa dos elementos, foram efetuadas por fluorescência de raios X (FRX) e espectrometria de emissão óptica (ICP OES).

Figura 4 - Amostras de escória do processo de refino da liga FeNi, a - refino primário (desfosforação e descarburação) e b - refino secundário (desulfuração)



Fonte: Elaboração própria.

Figura 5 - Fluxograma dos ensaios de caracterização das amostras de refino primário e secundário da liga FeNi



Fonte: Elaboração própria.

Alíquotas das amostras de refino primário e secundário foram submetidas às análises químicas quantitativas, por espectrometria de emissão óptica (ICP OES), com determinações de Mg, Al, P, S, Ca, Co, Cr, Mn, Fe e Ni. Os teores de Si e F foram determinados por fluorescência de raios X (na calibração STD-1; sem padrões). A análise por difração de raios X foi efetuada pelo método do pó, em difratômetro de raios X, com detector sensível à posição. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação dos difratogramas com o banco de dados do ICDD - *International Centre for Diffraction Data* (2003).

A avaliação qualitativa e semiquantitativa dos elementos químicos presentes nas diversas fases constituintes da amostra foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com emprego de detector de dispersão de energia (EDS), utilizando-se para tal microscópio modelo Stereoscan 440, marca LEO, com espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) INCA, marca Oxford, com detector de Si.

O estudo detalhado das formas de ocorrência e associação das fases de interesse foi realizado de forma automatizada, em seções polidas, utilizando o software MLA - *Mineral Liberation Analyser* (MLA – FEI/Thermo), acoplado ao microscópio eletrônico de varredura Quanta 650 FEG (FEI/Thermo) e sistema de microanálise por EDS Esprit (Bruker). As análises realizadas consideraram tanto o contraste de número atômico como a composição química de cada fase (imagens de elétrons retroespalhados e espectros de raios X característicos por EDS - modo XBSE). As imagens digitais geradas foram processadas, obtendo-se as seguintes informações: i) composição modal; ii) composição química obtida por MEV/EDS das principais fases de interesse presentes; iii) partição dos elementos de interesse nas fases portadoras; iv) características texturais das principais fases observadas e; v) estimativa da liberação das principais fases de níquel.

Todos os ensaios de caracterização apresentados neste trabalho foram realizados no Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP, através da prestação de serviço solicitado pelo Instituto Tecnológico Vale – ITV para dar suporte a este trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão apresentados os resultados obtidos a partir da caracterização realizada com as amostras de escória primária e secundária.

4.1 Composição química das amostras estudadas

A amostra de escória de refino primário apresentou um teor de níquel e cobalto de 1,56% e 0,04%, com teores elevados de Fe (48,20%) e Ca (17,70%) e em menor proporção de Si (7,09%), Mg (5,54%), Cr (1,07%), P (0,52%) e S (0,69%). A escória do refino secundário apresenta teores menores de níquel e cobalto de 0,63% e 0,01%, respectivamente. A amostra possui um elevado teor de cálcio (48,3%) além de 1,74% de Fe, 7,19% de Si, 4,92% de S, 4,16% de Mg, 0,01% de P e elevada de F, 2,29%. As composições químicas das amostras obtidas são apresentadas na Tabela 1, os teores (%) analisados por ICP, exceto os elementos silício e do flúor, determinados por FRX.

Tabela 1 – Composição química das amostras de refino primário e secundário.

Teores dosados (% em massa)	Amostras	
	refino primário	refino secundário
Fe	48,20	1,74
Co	0,04	0,01
Ni	1,56	0,63
Si	7,09	7,19
Mg	5,54	4,16
Al	0,66	0,46
P	0,52	0,01
S	0,69	4,92
Ca	17,7	48,3
Cr	1,07	<0,01
Mn	0,13	<0,01
F	<0,01	2,29

Fonte: Elaboração própria.

Uma das razões possíveis para o elevado valor de níquel apresentado na amostra de refino primário estaria relacionada ao modo de remoção da escória do banho metálico. Essa

remoção é realizada mecanicamente com identificação visual através de uma estação de raspagem. O modo de remoção da escória, realizada na interface metal-escória, arrasta a liga FeNi líquida o que contribui para elevação do teor de Ni na escória em questão. Para a escória do refino secundário, a remoção da escória ocorre via basculamento da panela após etapa de granulação, diminuindo dessa forma a perda metálica. De fato, a amostra de refino secundário apresentou um teor de Ni bem inferior (0,63%).

Avaliando os teores de P encontrados para as duas amostras (0,52% - primário e 0,01% - secundário), pode-se depreender que a reação de desfosforação do banho metálico, que ocorre durante o processo industrial de sopro de oxigênio, apresenta-se eficiente, mostrando que o P residual na segunda escória é bem inferior ao da escória de refino primário. Também pode-se discutir a oxidação do Fe que é intensificada nessa etapa durante a desfosforação, visto a variação do seu teor nas amostras (48,2% - primário e 1,74% - secundário).

O aumento do teor de S na escória do refino secundário observado, comparado ao obtido na amostra de refino primário, ocorre em função da principal reação, na etapa de forno panela, denominada dessulfuração. Ainda sobre a escória do refino secundário, os maiores teores de Ca (48,3%) e F (2,29%) observados, em comparação aos obtidos para a escória do Primário (17,7% de Ca e <0,01% de F), estão associados à adição dos insumos cal e fluorita na etapa de forno panela para a reação dessulfuração.

As principais características granuloquímicas das amostras estudadas são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais características granuloquímicas

Amostras	refino primário	Amostra	refino secundário
Fração +0,60 mm		Fração +0,21 mm	
Massa (%)	4,1	Massa (%)	2,3
Teor de Fe (% em massa)	67,2	Teor de Fe (% em massa)	52,4
Distrib. Fe (% em massa)	5,8	Distrib. Fe (% em massa)	68,4
Teor de Ni (% em massa)	28,7	Teor de Ni (% em massa)	22,6
Distrib. Ni (% em massa)	76,4	Distrib. Ni (% em massa)	81,3
Fração -0,60 mm		Fração -0,21 mm	
Massa (%)	95,9	Massa (%)	97,7
Teor de Fe (% em massa)	48,2	Teor de Fe (% em massa)	0,56
Distrib. Fe (% em massa)	94,2	Distrib. Fe (% em massa)	31,6
Teor de Ni (% em massa)	0,40	Teor de Ni (% em massa)	0,12
Distrib. Ni (% em massa)	23,6	Distrib. Ni (% em massa)	18,7

Fonte: Elaboração própria.

A escória do refino primário apresenta 4,1% em massa retida na granulometria de 0,60 mm, corresponde ao material metálico. Essa fração tem teor de Ni elevado em relação ao teor da amostra (28,7% contra 1,56%) e de Fe (67,2% contra 48,2% abaixo dessa fração); e corresponde à 76,4% e 5,8% do total de níquel e ferro contido na amostra global, respectivamente. Tal resultado, como já descrito, está associado à forma de raspagem dessa escória após etapa de desfosforação.

Na escória do refino secundário, o material retido em 0,21 mm, que corresponde a 2,3% em massa da amostra, apresenta teor elevado de Ni em relação ao teor da amostra (22,6% contra 0,63%) e corresponde a 81,3% do total de níquel contido na amostra. O teor de Fe (52,4%) analisado também se concentra nesta fração, correspondendo a 68,4 % do ferro total contido na amostra de refino secundário.

4.2 Composição modal e associações da fase de níquel (Fe-Ni)

Nesta seção, serão apresentadas as principais características das fases identificadas por MEV-EDS-MLA, com destaque para as portadoras de níquel.

4.2.1 Escória do refino primário

A escória do refino primário é composta principalmente por silicatos (cerca de 52%, sendo 36% Ca-Fe-Si-Mg-O, 9,8% Ca-Si-P-O, 5,8% Mg-Fe-Si-Ca-O e 0,9% Si-O) e óxidos de ferro (35%), além de Fe-Ca-Al-Cr-Mg (8,7%) e de Fe-Ca-S-O (1,6%). Contém 0,5% de Fe-Ni, com composição média de 59,8% de Fe, 39,3% de Ni e 0,92% de Co; fase de Fe-Ni apresentando S também foi observada em pequena proporção, contornando o Fe-Ni, as principais fases identificadas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Estimativa da composição modal – refino primário

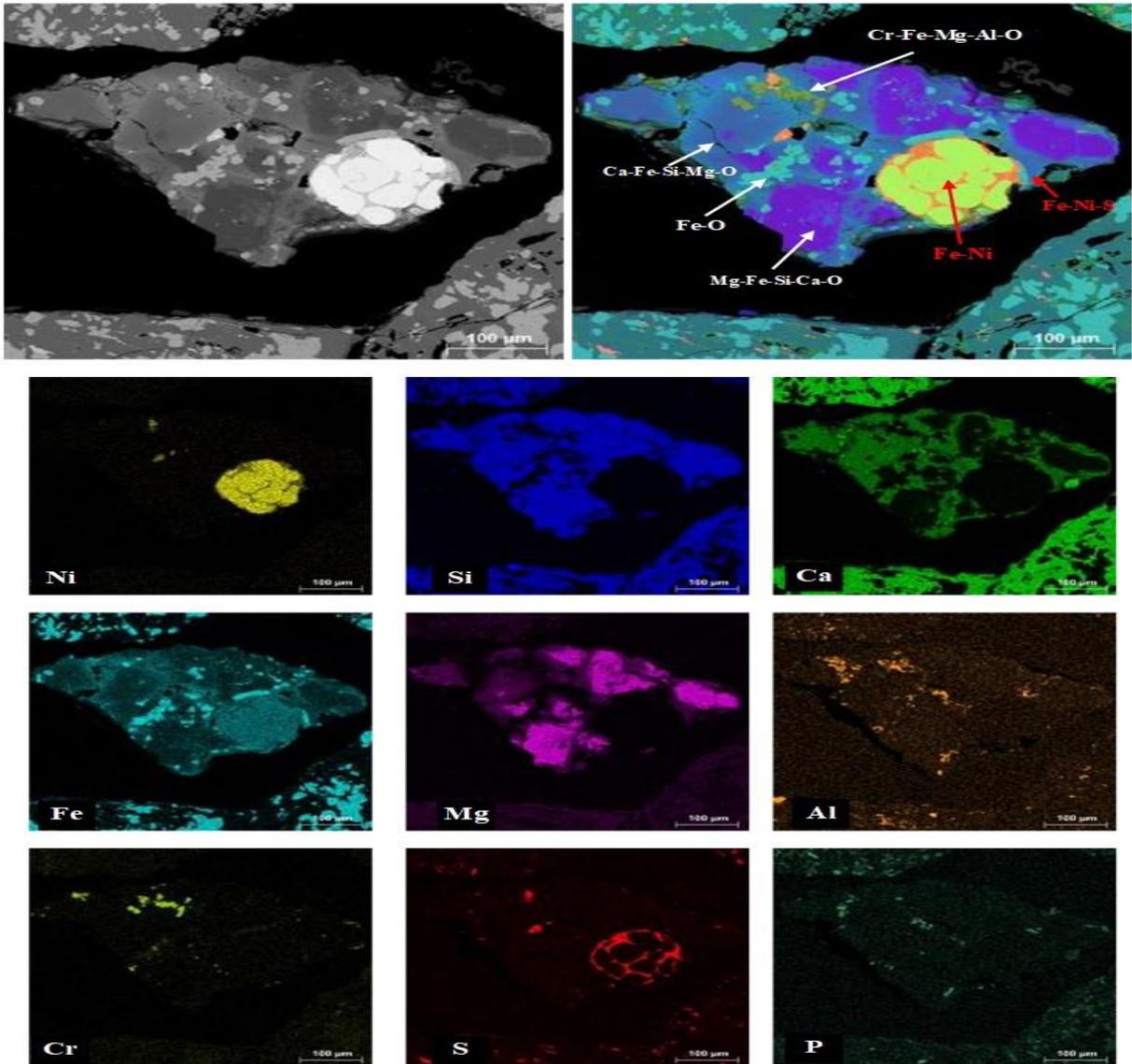
Composto	Massa (%)	Volume (%)
Fe-Ni	0,5	0,3
Fe	0,5	0,2
Fe-O	35	27
Fe-Mg-Ca-O	0,2	0,2
Cr-Fe-Mg-Al-O	1,2	1,0
Fe-Ca-Al-O	7,3	6,6
Mg-Fe-Si-Ca-O	5,8	7,9
Ca-Fe-Si-Mg-O	36	42
Ca-Si-P-O	9,8	11
Si-O	0,9	1,4
Fe-Ca-S-O	1,6	1,6
Al-O	0,3	0,3
Outros	0,5	0,5

Obs: outros = Mg-Fe-O, Si-K-Al-O, Si-Fe-Al-Ca-O, Mg-O, Fe-S, Fe-Ni-S.

Fonte: Elaboração própria.

O difratograma da amostra de escória do refino primário, apresentado na Figura 6, confirma que a amostra consiste de fases cristalinas representadas pelo óxido de ferro e silicatos cálcio-magnesiano, ferro-cálcico, ferro-magnesiano e cálcico.

Figura 7 - Imagem de elétrons retroespalhados (BSE) e mapeamento elemental por EDS – escória do refino primário



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 4 - Partição dos principais elementos encontrados nas fases cristalinas e metálicas presentes na amostra – escória do refino primário

Fases presentes	Partição (%)									
	Fe	Co	Ni	Si	Mg	Al	P	S	Ca	Cr
Fe-Ni	1	16	94							
Fe	1									
Fe-O	68	63	5	0	28	10			3	48
Fe-Mg-Ca-O	0				1				0	
Cr-Fe-Mg-Al-O	1	2			1	5			0	43
Fe-Ca-Al-O	8	12		0		26			14	6
Mg-Fe-Si-Ca-O	2	4		13	27				1	
Ca-Fe-Si-Mg-O	16			66	42	27	42	10	54	3
Ca-Si-P-O	0			15		3	58		26	
Si-O				5						
Fe-Ca-S-O	2	3						70	3	
Al-O						27				
Outros	1		1	1	1	2		20	0	

Obs: outros = Mg-Fe-O, Si-K-Al-O, Si-Fe-Al-Ca-O, Mg-O, Fe-S, Fe-Ni-S.

Fonte: Elaboração própria.

Como apresentado na Tabela 5, na faixa granulométrica (<0,60 mm) analisada por MLA, observou-se que 39% das partículas desta escória apresentam-se 95% liberadas, enquanto que 27% e 34% das partículas restantes, são binárias ou ternárias, respectivamente. As partículas mistas, de maior percentual em massa, estão associadas a fase Fe-O (11% fase binária e 19% na fase associada à fase ternária). Nas partículas ternárias, o Fe-O está associado também à fase Ca-S-P-O.

Tabela 5 - Sumário das associações da fase Fe-Ni (% em massa) – escória do refino primário

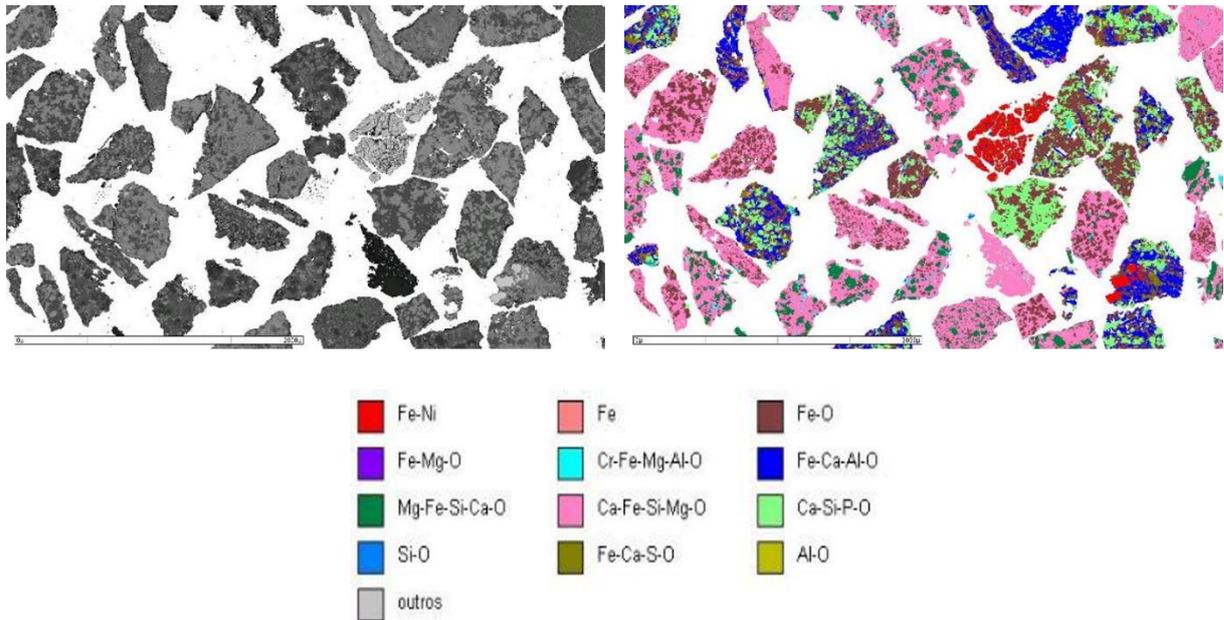
Fração (mm)	-0,60
Livre (%)	39
Mista em binárias (%)	27
Mista em ternárias (%)	34
Distribuição – binárias (%)	
Fe	<0,1
Fe-O	11
Fe-Mg-O	<0,1
Cr-Fe-Mg-Al-O	<0,1
Fe-Ca-Al-O	8,1
Mg-Fe-Si-Ca-O	<0,1
Ca-Fe-Si-Mg-O	7,8
Ca-Si-P-O	<0,1
Si-O	<0,1
Fe-Ca-S-O	<0,1
Al-O	<0,1
Outros	<0,1
Distribuição – ternárias (%)	
Fe	0,3
Fe-O	19
Fe-Mg-O	<0,1
Cr-Fe-Mg-Al-O	<0,1
Fe-Ca-Al-O	5,7
Mg-Fe-Si-Ca-O	0,1
Ca-Fe-Si-Mg-O	4,6
Ca-Si-P-O	3,0
Fe-Ca-S-O	0,5
Outros	0,7

Obs: livre = partículas com fração em área de Fe-Ni \geq 95%.

Fonte: Elaboração própria.

A forma de ocorrência e associações das principais fases classificadas no MLA são ilustradas na Figura 8, evidenciando a forma de ocorrência do Fe-Ni e demais fases presentes.

Figura 8 - Imagem de elétrons retroespalhados (BSE) e fases classificadas no MLA – escória do refino primário



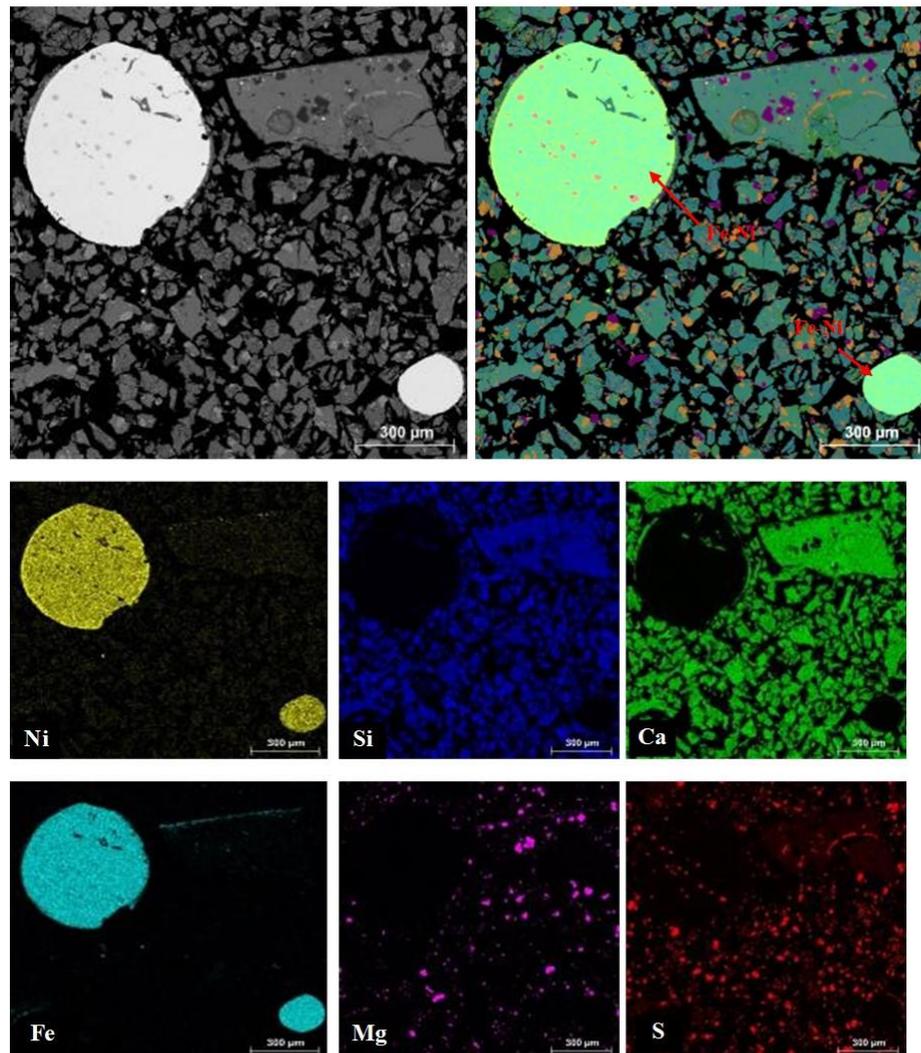
Fonte: Elaboração própria.

4.2.2 Escória do refino secundário

A composição das fases presentes na amostra de refino secundário são mostradas na Tabela 6. Conforme pode ser observado, a escória do refino secundário consiste predominantemente por silicato de cálcio (Ca-Si-O, 74%), além de sulfeto de cálcio (Ca-S, 13%), óxido de magnésio (Mg-O, 6,4%), fluoreto de cálcio (Ca-F, 4,3%) e 1,5% de Fe-Ni.

média de 82,1% de Fe, 17,1% de Ni e 0,80% de Co, por vezes apresentando S em sua composição e ocorrendo na forma de grãos predominantemente esféricos, com diâmetro mediano de 300 μm , responsável por 100% do níquel e do cobalto contidos na amostra. O S também ocorre na forma liberada ou incluso em silicatos. Observa-se ainda a presença de diminutas inclusões (inferiores a 2-3 μm) associadas ao silicato de cálcio.

Figura 10 - Imagem de elétrons retroespalhados (BSE) e mapeamento elemental por EDS – escória do refino secundário



Fonte: Elaboração própria.

Conforme Tabela 7, as partículas livres (contendo 95 % de Ni em sua composição) representam 63% das partículas da amostra. Nas partículas mistas, 37%, a principal associação encontra-se na fase Ca-Si-O (19%), para as partículas binárias e 10% para as ternárias.

Tabela 7 - Sumário das associações da fase Fe-Ni (% em massa) – escória do refino secundário

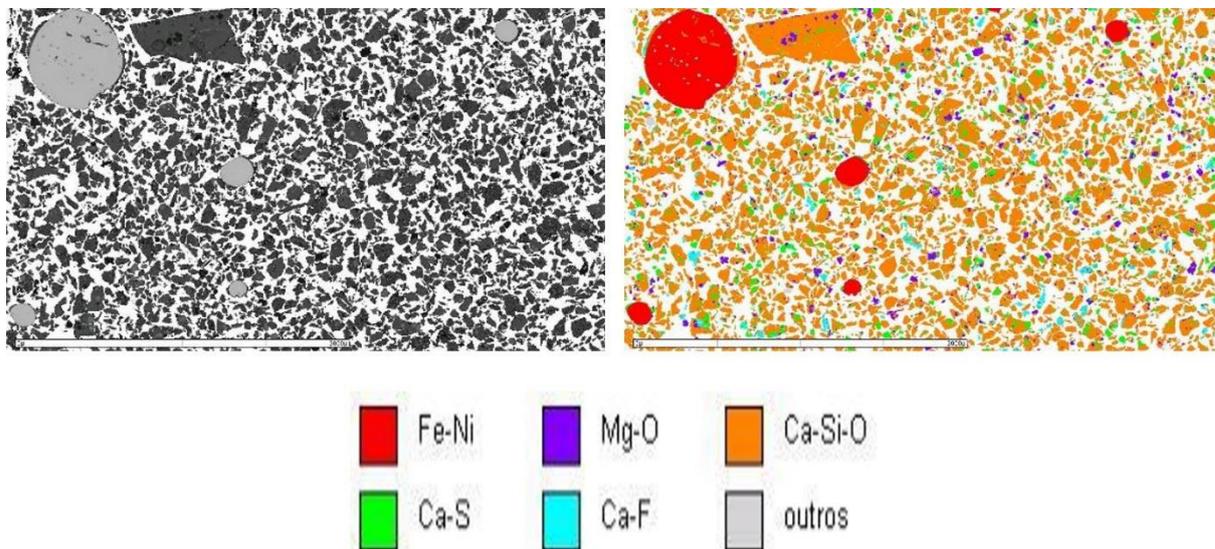
Fração (mm)	-0,21
Livre (%)	63
Mista em binárias (%)	21
Mista em ternárias (%)	16
Distribuição - binárias (%)	
Mg-O	<0,1
Ca-Si-O	19
Ca-S	2,2
Ca-F	<0,1
Outros	<0,1
Distribuição - ternárias (%)	
Mg-O	0,2
Ca-Si-O	10
Ca-S	5,4
Ca-F	<0,1
Outros	<0,1

Obs: livre = partículas com fração em área de Fe-Ni \geq 95%.

Fonte: Elaboração própria.

A forma de ocorrência e associações das principais fases classificadas no MLA são ilustradas na Figura 11, evidenciando a forma de ocorrência do Fe-Ni e das demais fases presentes.

Figura 11 - Imagem de elétrons retroespalhados (BSE) e fases classificadas no MLA – escória do refino secundário



Fonte: Elaboração própria.

5 CONCLUSÃO

5.1 Caracterização tecnológica das escórias do refino

A caracterização da microestrutura apresentou as principais particularidades entre as escórias estudadas, apesar da variabilidade do teor de Ni entre elas, 1,56% para a escória do refino primário e 0,63% para a do refino secundário. Ainda sobre a escória do refino primário, apresentou material metálico não passível de redução granulométrica nas condições de cominuição realizada. Essa fração apresentou teor de Ni elevado em relação ao teor da amostra (28,7% contra 1,56%), confirmando a presença representativa da liga FeNi nessa escória. Contudo, a liberação do material de interesse (Níquel), é uma das informações mais importantes na caracterização tecnológica, sendo possível identificar a oportunidade de otimização no processo, visando à redução de custos e robustez na engenharia das escórias do refino.

Analisando o teor de Ni das amostras, pode-se dizer que o maior teor de Ni encontrado na amostra oriunda do refino primário, está associado ao modo de remoção da escória do banho metálico. Essa remoção é realizada mecanicamente através de uma estação de raspagem e a identificação da interface metal e escória é realizada visualmente pelo operador, tal raspagem na interface arrasta a liga FeNi líquida o que contribui para elevação do teor de Ni na escória em questão. Para a escória do refino secundário, a remoção da escória é via basculamento da panela após etapa de granulação, diminuindo dessa forma a perda metálica.

As análises de imagens oriundas do MEV-EDS-MLA revelaram que as partículas da fase Fe-Ni, presente nas escórias estudadas, são esféricas com tamanhos de partículas entre 200 a 300 μm e possuem, principalmente, os elementos S, P, Si, Ca e Mg associados, corroborando com os resultados de FRX. A análise por MLA, para a faixa granulométrica estudada, revelou que 39% das partículas (no mínimo 95% em massa de Fe-Ni) apresentam-se liberadas. Quando mista ocorre tanto em partículas ternárias (34% em massa do total contido), quanto em binárias (27%), associando-se principalmente com a fase Fe-O e com Fe-Ca-Al-O, com Ca-Fe-Si-Mg-O e com Ca-S-P-O, sendo esta última somente nas ternárias. Já para a escória do refino secundário, a liberação da fase Fe-Ni, considerando como partículas livres aquelas com no mínimo 95% em massa de Fe-Ni, é de 63%. Quando mista ocorre predominantemente em partículas binárias (21% em massa do total contido), associando-se principalmente com a fase Ca-Si-O (19%) e com a fase Ca-S (2,2%). Nas associações ternárias (16% do total contido) também ocorre mista com a fase Ca-SiO (10%) e com a fase Ca-S.

5.2 Beneficiamento e destinação das escórias do refino

O beneficiamento e destinação das escórias estudadas, se tornou indispensável no cenário sustentável de uma produção mais limpa. Conhecendo suas características, é possível estudar as melhores aplicações industriais para utilizar o material, agregando maior valor econômico e contribuindo para a diminuição do estoque atual, visto à geração média de escória, no processo de Refino da liga FeNi, de 100 kg/t de FeNi produzido. Sendo que, em função de sua classificação como não inerte (CLASSE II A, conforme ABNT NBR 10004 – 2004), é necessário o seu armazenamento em galpão coberto, atendendo a legislação ambiental vigente no estado do Pará.

A destinação dessas escórias e sua aplicação como subproduto exige uma pesquisa de mercado e estudos adicionais de caracterização, com vistas às especificações exigidas dos produtos em cada segmento. Por exemplo, na indústria de fertilizantes, um produto contendo 0,52% de P, encontrado na escória de refino primário, poderia ser passível de ser avaliado. Por outro lado, o aproveitamento da escória do refino secundário, que apresentou um teor elevado de Ca (48,3%) para a indústria cimenteira seria estratégico.

5.3 Engenharia das escórias do refino

O estudo mostrou a necessidade de otimização da etapa de remoção da escória, tanto no refino primário como no secundário, objetivando a minimização da perda metálica. A identificação da passagem de metal durante a etapa de remoção da escória, ou ainda mais, prever o evento, ainda é um desafio, porém a introdução de inteligência artificial ao processo pode trazer ganhos interessantes. Uma solução técnica disponível é a detecção de metal/escória por termovisão, em tal solução é utilizado uma câmera de imagem térmica de alta resolução para detectar a transição entre o metal e a escória, permitindo que os operadores tomem decisões precisas durante a atividade.

Contudo, além do avanço necessário na engenharia de beneficiamento e destinação dessas escórias, é necessária a continuação dos estudos em função dos resultados obtidos por MLA e químicos, apresentados no presente estudo. Pelas análises realizadas, é possível que um processo de moagem seguido da classificação e separação da fração das escórias poderia ser viável tecnicamente. Além disso, essa fração submetida à uma concentração magnética forneceria um produto enriquecido de Fe-Ni.

REFERÊNCIAS

ABM – Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. **O Ferro e os Metais na Indústria do Aço**. Disponível em: < <http://www.abmbrasil.com.br/quem-somos/historico/o-ferro-e-os-metais-da-industria/> > Acesso em: 05/01/2020.

BACON, W. G. **Nickel Outlook and Production Processes**, TMS Annual Meeting, 2004.

COSME, J. **Utilização de escória de ferroníquel na composição de concreto betuminoso usinado à quente**. Dissertação (Mestrado) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 139 f., Ouro Preto, 2019.

CRUZ, F. L. S. **Manual de Operação da Área de Refino**, 2017.

GOMES, R. A. M. **Aumento da recuperação de Níquel, Cobalto e Cobre nas etapas de pirometalurgia e hidrometalurgia da Votorantim Metais Níquel – Niquelândia**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais. 86 f., Belo Horizonte, 2010.

INNOCENTINI, M.D.M., KALLAS, F.P.E., MONTEDO, O.R.K. **Utilização da escória gerada na produção de níquel como matéria-prima para produção de telhas cerâmicas**. In: 60º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 15 a 18 de maio de 2016, Águas de Lindóia, SP., 2016

ITV – Instituto Tecnológico Vale. **Estudos de caracterização em amostras de escória de Fe-Ni**. Relatório técnico, 2019.

LEITE, P.P.N., BUZATO, A., COSTA, L.R.T. **Uma contribuição para pesquisa e desenvolvimento da escória de aciaria da Companhia Siderúrgica de Tubarão**. Vitória, ES. p.12-70, 1997.

LIMA, R.L.; ZAMPIERON, J.V. Avaliação da escória de níquel como possível matéria-prima para pigmento cerâmico. **Ciência et Praxis**, v. 2, n. 4, 2009.

NEUMANN, R., SCHNEIDER, C.L. e NETO, A.A. **Caracterização Tecnológica de Minérios**. In: LUZ, Adão Benvindo da. SAMPAIO, João Alves. FRANÇA, Silvia Cristina Alves (Ed.). Tratamento de Minérios. 5ª ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, Cap.3, Parte II, pp. 85-137, 2010.

PORPHÍRIO, N.H., BARBOSA, M.I.M. e BERTOLINO, L.C. **Caracterização Mineralógica de Minérios**. In: LUZ, Adão Benvindo da. SAMPAIO, João Alves. FRANÇA, Silvia Cristina Alves (Ed.). Tratamento de Minérios. 5ª ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, Cap.3, Parte I, pp. 57-81, 2010.

PORTAL DO NÍQUEL. **O Níquel e suas aplicações**. Disponível em: < <http://www.icz.org.br/portaldoniquel/niquel.php> > Acesso em: 10/12/2019.

RICHTER, D. **Uma Rota de Recuperação de Metal a Partir de Escória Secundária da Produção de Ferro-Níquel**. Dissertação (Mestrado) –Universidade de São Paulo. 122 f., São Paulo, 2009.

SANTOS, G.P. **Um Estudo Sobre a Utilização da Escória de Ferroníquel em Pavimentação Rodoviária**. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2013.

SILVA, B.C., CUNHA, A.A., MENDES, J.J., SOLÉ, R.A., LLOBELL; K., FERNANDO, L.V., ARAÚJO, F.G. **Caracterização tecnológica de escórias de aciaria**, p. 248-255. In: 47th STEELMAKING SEMINAR - INTERNATIONAL, Rio de Janeiro, 2016.

SKRETTING H, Dor AA. **The production of ferronickel by the rotary kiln-electric furnace process**. In: INTERNATIONAL LATERITE SYMPOSIUM, p. 459-490, 1978.

TEIXEIRA, A. M. S.; SAMPAIO, J. A.; BERTOLINO, L. C.; CARDOSO, E. F.; BORGES, L. C. P. **Caracterização tecnológica da escória Fe-Cr baixo carbono e recuperação da liga metálica por mesa concentradora**. HOLOS, vol. 5, 2015, pp. 84-90 Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte Natal, Brasil.

VALE. **Onça Puma retoma produção no Pará, 2013.** Disponível em: <
[http://www.vale.com/brasil/PT/aboutvale/news/Paginas/onca-puma-retomaproducao-
para.aspx](http://www.vale.com/brasil/PT/aboutvale/news/Paginas/onca-puma-retomaproducao-no-para.aspx) > Acesso em: 06/11/2019.