



Caracterização Mineralógica e Tecnológica de Minério

Caracterização Mineralógica e Tecnológica de Minério

André Luiz Alvarenga Santos

© 2018 por Editora e Distribuidora Educacional S.A.

Todos os direitos reservados. Nenhuma parte desta publicação poderá ser reproduzida ou transmitida de qualquer modo ou por qualquer outro meio, eletrônico ou mecânico, incluindo fotocópia, gravação ou qualquer outro tipo de sistema de armazenamento e transmissão de informação, sem prévia autorização, por escrito, da Editora e Distribuidora Educacional S.A.

Presidente

Rodrigo Galindo

Vice-Presidente Acadêmico de Graduação e de Educação Básica

Mário Ghio Júnior

Conselho Acadêmico

Ana Lucia Jankovic Barduchi

Camila Cardoso Rotella

Danielly Nunes Andrade Noé

Grasiele Aparecida Lourenço

Isabel Cristina Chagas Barbin

Lidiane Cristina Vivaldini Olo

Thatiane Cristina dos Santos de Carvalho Ribeiro

Revisão Técnica

Paulo Sérgio Siberti da Silva

Fernando Fagundes Fontana

Sônia Denise Ferreira Rocha

Editorial

Camila Cardoso Rotella (Diretora)

Lidiane Cristina Vivaldini Olo (Gerente)

Elmir Carvalho da Silva (Coordenador)

Leticia Bento Pieroni (Coordenadora)

Renata Jéssica Galdino (Coordenadora)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Santos, André Luiz Alvarenga
S237c Caracterização mineralógica e tecnológica de minério /
André Luiz Alvarenga Santos. – Londrina : Editora e
Distribuidora Educacional S.A., 2018.
232 p.

ISBN 978-85-522-0713-9

1. Mineralogia. 2. Tecnologia. I. Santos, André Luiz
Alvarenga. II. Título.

CDD 550

Thamiris Mantovani CRB-8/9491

2018
Editora e Distribuidora Educacional S.A.
Avenida Paris, 675 – Parque Residencial João Piza
CEP: 86041-100 – Londrina – PR
e-mail: editora.educacional@kroton.com.br
Homepage: <http://www.kroton.com.br/>

Sumário

Unidade 1 Introdução à caracterização mineralógica e tecnológica de minérios	7
Seção 1.1 - Contextualização da caracterização mineralógica e tecnológica de minério	9
Seção 1.2 - Conceitos, termos e etapas relacionados à caracterização mineralógica e tecnológica	24
Seção 1.3 - Amostragem: conceitos e técnicas	41
 Unidade 2 Caracterização física e fundamentos de caracterização mineralógica	 63
Seção 2.1 - Caracterização granulométrica	65
Seção 2.2 - Características físicas complementares	82
Seção 2.3 - Fundamentos e técnicas de caracterização mineralógica	97
 Unidade 3 Microscopia ótica e fracionamento de minérios	 115
Seção 3.1 - Microscopia ótica de luz refletida e liberação mineral	117
Seção 3.2 - Fundamentos e técnicas de fracionamento mineral (parte I)	134
Seção 3.3 - Fundamentos e técnicas de fracionamento mineral (parte II)	152
 Unidade 4 Caracterização química de minérios	 173
Seção 4.1 - Fundamentos de caracterização química de minérios	175
Seção 4.2 - Técnicas de caracterização química: FRX, EAA e ICP	191
Seção 4.3 - Técnicas complementares: MEV/EDS, IR (FTIR) e TG	211

Palavras do autor

Olá, caro estudante. Você está começando a ingressar nas áreas de conhecimento técnico do seu curso. Em mineração, as preocupações com as questões sociais, ambientais e com o aproveitamento máximo do minério têm dominado o cenário nas últimas décadas. A caracterização é a ferramenta de trabalho que vai nos indicar como, em que quantidade e onde o elemento de interesse se encontra na amostra, bem como a aplicabilidade de técnicas de processamento para concentração destes.

Inicialmente, este livro e a disciplina têm o objetivo de apresentar e trabalhar os conceitos fundamentais e as principais técnicas utilizadas na caracterização mineralógica e tecnológica de minérios, de modo que você, aluno, ao final do curso, tenha conhecimentos sobre caracterização de minérios e saiba aplicá-los. Durante o desenvolvimento da disciplina e do acompanhamento das quatro unidades do livro didático, você estará exposto a situações que, frequentemente, poderão estar presentes em sua vida profissional. As situações aplicadas foram trabalhadas para que o conteúdo teórico e técnico seja assimilado por você e embasem a solução das situações propostas, deixando-o o mais próximo da realidade profissional.

A primeira unidade constitui uma introdução à disciplina, apresentando sua importância e as premissas básicas para a caracterização de minérios. Na Unidade 2, são discutidas as características físicas, como granulometria, *Work Index* e como determiná-las. Ainda na Unidade 2 e no início da Unidade 3, serão apresentados os fundamentos e as técnicas de caracterização mineralógica que auxiliam na identificação de fases. A Unidade 3 é desenvolvida trabalhando-se também as técnicas e os requisitos para o fracionamento da amostra em função das características do minério. A unidade final trata dos aspectos químicos da caracterização, que são fundamentais na identificação dos elementos de interesse, na localização desses elementos na amostra e também na eficiência dos processos de separação.

Futuro colega, para atingirmos todos os nossos objetivos com esta disciplina, um acordo mútuo entre nós é essencial, afinal de contas, o processo de aprendizagem exige dedicação recíproca, ou melhor,

uma espécie de compromisso no qual todos nós ganhamos. Vamos deixar o formalismo de lado e vamos nos comprometer com duas coisas, apenas: de nossa parte, nos comprometemos a apresentar o conteúdo da forma mais didática possível e a facilitar meios para sua aprendizagem. De você, esperamos que se comprometa com a disciplina, que assista às webaulas, que desenvolva e participe das atividades anteriores e posteriores às aulas e ainda, se ficar interessado em algum assunto especial, que aprofunde nesses conhecimentos. A verdade é que quanto mais conhecemos um assunto, mais temos vontade de entendê-lo por completo.

Não deixe essa oportunidade passar, firme esse compromisso conosco e veja como os conteúdos abordados serão aplicáveis à sua vida profissional.

Introdução à caracterização mineralógica e tecnológica de minérios

Convite ao estudo

Caro estudante, os minérios podem ser originários de várias formações geológicas e podem constituir tipos dos mais diferentes possíveis. Para descrever os minérios, temos de nos munir de conhecimentos que permitam extrair as características daquele minério e aproveitá-las para estudos de aproveitamento mineral. Em mineração, uma das etapas dos projetos consiste em caracterizar o minério e avaliar seu comportamento em processos de concentração mineral.

Ao final desta unidade, você será capaz de reconhecer e saber quando aplicar a caracterização mineralógica e tecnológica de minérios, suas premissas, etapas, processos e, também, os profissionais que podem auxiliá-lo nesses trabalhos. Esta unidade está dividida em três seções, nas quais serão apresentados e estudados os contextos de aplicação da caracterização mineralógica e tecnológica de minérios, alguns conceitos-chaves e verificar as etapas do processo de caracterização e ainda a aplicação de amostragem a minérios.

Veja agora o contexto para aprendizagem no qual vamos trabalhar ao longo da Unidade 1, para que você aplique os conteúdos estudados. Está preparado? Então, vamos lá!

Imagine que a empresa de projetos de engenharia na qual você trabalha foi convidada a enviar uma proposta para executar um projeto que envolve a análise e proposição de uma rota de caracterização de um minério de alta complexidade. Seu chefe, que não é da área mineral, lhe convidou para auxiliá-lo na concepção do projeto de caracterização mineralógica e tecnológica de minérios. Foi delegado a você, portanto, tratar da concepção e da condução da caracterização mineralógica e

tecnológica desse minério, indicando os profissionais que podem atuar nesse projeto e as premissas básicas. No entanto, seu chefe e os demais associados da empresa gostariam de conhecer um pouco mais sobre esse tema para incluí-lo no portfólio da companhia. Seu trabalho nesta unidade estará dividido em três etapas principais, que são:

I. Apresentar os fundamentos básicos da caracterização mineralógica e tecnológica, e indicar a formação e competência dos profissionais para auxiliá-lo.

II. Detalhar, para sua equipe, quais características e propriedades do minério deverão ser determinadas e qual a sequência e associação de técnicas devem ser adotadas para uma caracterização generalizada.

III. Determinar, por fim, o tamanho da amostra necessária para que os trabalhos possam ser iniciados.

Nesse contexto, você está se questionando: como explicar o que é caracterização mineralógica e tecnológica? Quais profissionais poderiam auxiliá-lo no desenvolvimento do projeto? Quais as fases ou etapas necessárias a esse projeto? Existem informações prévias que possam ajudar na caracterização do minério? E mais, como o minério é complexo, você está extremamente preocupado com os resultados da caracterização em função da amostragem.

Ficou curioso para saber como solucionar essas situações? Então, vamos adiante. Avance nos estudos das seções desta unidade para solucioná-las.

Seção 1.1

Contextualização da caracterização mineralógica e tecnológica de minério

Diálogo aberto

Caro aluno, o reconhecimento de uma amostra mineral consiste em caracterizá-la para identificar seus componentes e, posteriormente, os processos aos quais a amostra pode ser submetida. As amostras podem ser provenientes de diversas fases do processo de mineração, desde a pesquisa mineral até mesmo de fases do processamento do minério. Por essa razão, saber aplicar a caracterização para cada tipo de amostra e os seus objetivos, bem como saber os profissionais que podem nos auxiliar, torna-se fundamental. Para isso, vamos trabalhar a situação hipotética apresentada no *Convite ao Estudo*. Vamos revê-la?

A empresa de projetos de engenharia para a qual você trabalha foi convidada a elaborar uma proposta para caracterização mineralógica e tecnológica de um minério complexo, no qual ainda se prevê uma predefinição de rota de processamento. Seu chefe, que não é da área mineral, solicitou que você fosse o responsável pela concepção e execução do projeto. No entanto, para que esse tipo de projeto possa ser incluído no portfólio de trabalhos da empresa, imagine agora que o seu chefe solicitou que você apresentasse os fundamentos básicos da caracterização mineralógica e tecnológica para os associados da empresa, mostrando quais os objetivos e quando pode ser aplicada a caracterização mineralógica e tecnológica de minérios. Além disso, com o avanço dos trabalhos, seu chefe autorizou você a indicar a formação e competência dos profissionais que também deveriam auxiliar no projeto e ressaltou que tais pontos deverão ser incluídos, juntamente com os das demais etapas desse trabalho, em um documento que oficialize a conclusão do projeto ao final desta unidade; uma vez que este constará no portfólio e será enviado na proposta à empresa solicitante.

Diante da situação apresentada, você começa a se questionar sobre: como explicar a importância da caracterização e quando aplicá-la para projetos de engenharia mineral? Qual a formação ou competência de

outros profissionais, além do engenheiro de minas? Como justificar a necessidade de outros profissionais?

Para que você resolva o problema descrito é necessário compreender em que consiste a caracterização mineralógica e tecnológica de minérios; a sua importância dentro de engenharia mineral e de processos e conhecer as formações e competências dos profissionais que atuam na área.

Você deve estar curioso para saber mais sobre esses assuntos e entrar para o universo da caracterização mineralógica e tecnológica. Vamos avançar nos estudos e saber como resolver a situação na qual você se encontra?

Não pode faltar

Os projetos de engenharia mineral, assim como outros projetos de engenharia, constituem-se num fluxo de informações para aumentar continuamente o conhecimento a respeito da zona de concentração anômala de determinada espécie mineral. Durante o início do projeto, pouco se sabe sobre as espécies minerais e sobre a região alvo dos estudos. No entanto, a medida em que os investimentos vão sendo feitos – entenda como investimentos os esforços necessários para agregar conhecimento acerca da região alvo –, os projetos vão se enriquecendo de informações, o que facilita a tomada de decisão em continuar com os trabalhos ou abandoná-los no ponto em que estão. Essa técnica de desenvolvimento de projetos é conhecida como *Front End Loading* (FEL), ou validação/autorização por etapas, e divide um projeto em várias etapas, em que ao final de cada uma existe um portal de decisão no qual os engenheiros ou projetistas devem tomar decisões sobre dar ou não continuidade ao processo.

Os projetos de mineração são divididos em dois grandes subprojetos que podem ocorrer de forma simultânea, mas é comumente feito um após o outro. O primeiro consiste na investigação da área alvo através da pesquisa mineral. Nessa etapa, são realizadas consultas a mapas e cartas geográficas e geológicas, bem como trabalhos de campo para coleta de material aflorante e também em furos de sondagem para determinação do tamanho das reservas e dos recursos minerais. O outro subprojeto constitui a parte da produção mineral, na qual são investigados o método de lavra a ser utilizado, a forma de processamento mineral e todos os aspectos que envolvem o dimensionamento, a instalação e operação do empreendimento.

A decisão ao final de cada etapa do projeto se baseia em aspectos econômicos, sociais, ambientais, políticos, fiscais, geológicos, metalúrgicos (químicos) e técnicos. Em cada etapa, um ou outro aspecto pode se tornar mais relevante e se sobrepor a outro, guiando as decisões.

Os resultados do subprojeto de pesquisa mineral contêm as informações descritivas sobre a anomalia alvo da nossa investigação, como a geologia estrutural e econômica da formação do depósito; e mineralogia descritiva, que busca descrever e categorizar os minerais presentes. Para avançar no desenvolvimento do projeto, esses resultados nem sempre são suficientes como subsídios para que o objetivo maior do projeto de mineração seja atingido: a operação da mina e da planta de processamento mineral.

As informações desejadas a essa altura do desenvolvimento do projeto são: será possível concentrar os minerais de interesse? Como os minerais encontram-se associados na amostra? Qual a quantidade de cada um dos minerais de interesse no minério? Pode ser possível concentrar o mineral-minério de forma eficaz? Que processos poderiam ser adotados? Como escolher os processos e avaliar os resultados?

Para buscar soluções a todos esses e aos demais questionamentos que surgirem, pois cada minério é único no mundo, é que existe a Caracterização Mineralógica e Tecnológica de Minérios. Nesse sentido, a caracterização mineralógica e tecnológica consiste na identificação das principais propriedades do minério e nos trabalhos envolvidos para identificá-las, a fim de fornecer informações suficientes para que a equipe de dimensionamento e processamento mineral possa avaliar a aplicação das condições em escala industrial. A caracterização é, portanto, uma ferramenta diagnóstica para a área de processamento mineral pela sua capacidade de fornecer informações a respeito do minério e de seu comportamento frente aos processos de concentração.



Exemplificando

Para ajudar você a compreender o conceito de caracterização mineralógica e tecnológica, vamos traçar uma analogia. Imaginemos que você é paciente de um médico. Quando chegamos ao consultório de um médico generalista e está se queixando de dor. Ele tende a nos

fazer uma série de questões a respeito do funcionamento normal do nosso corpo, bem como se você detecta alguma alteração etc. Ao final da consulta, ele solicita que você realize um conjunto de exames para que ele possa fornecer um diagnóstico a respeito da nossa queixa e como você deve tratá-la.

Transpondo essa analogia para o nosso objeto de estudo (os minérios), o paciente está representado pelo próprio minério. Os questionamentos do médico e os exames seriam as ferramentas para identificar as características do minério. O diagnóstico estabelece as características do minério em si. E por fim, o resultado do tratamento representa o comportamento do minério frente a um processo de concentração baseado em suas propriedades ou características.

Os minérios apresentam algumas características que os tornam peculiares, como a composição mineralógica e a distribuição aleatória de mineral-minério. Consequentemente, a granulometria de interesse e a interação dos minerais-minério com a ganga também serão diferentes. Dessa forma, a caracterização mineralógica se torna flexível e deve se adequar aos interesses a serem atingidos para cada minério. Portanto, o objetivo geral da caracterização mineralógica e tecnológica de minérios consiste em identificar, quantificar e avaliar as propriedades do minério e o seu comportamento frente a um processo de concentração mineral. Com isso, ela fornece informações fundamentais para o aproveitamento dos recursos minerais de forma otimizada, ou ainda permite visualizar condições que otimizem um processo.



Atenção

É importante destacarmos que, apesar de essa ferramenta estar voltada para a caracterização do minério antes do início da operação de uma unidade de mineração, seu conceito pode ser ampliado. Com o desenvolvimento tecnológico e com a evolução dos trabalhos na mina, a matéria-prima mineral pode sofrer alterações e novas formas de processamento se tornam passíveis de avaliação. Nesse contexto, também podemos aplicar a caracterização mineralógica e tecnológica de minérios para fornecer um diagnóstico para a implementação de tecnologias novas em um processamento já operante.

Independentemente do estágio de aplicação da caracterização mineralógica e tecnológica, existem algumas diretrizes básicas que devem ser seguidas para se atingir os objetivos da caracterização de um minério. A caracterização é composta de um conjunto de conhecimentos relacionados à mineralogia da amostra, que pode ser estudada através de:

- Análise (semi)quantitativa de toda a assembleia mineralógica e cálculos de proporções dos minerais no minério).
- Identificações mineralógicas por difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura acompanhada de análise química (MEV/EDS).
- Conciliação das fases mineralógicas com análises químicas de elementos principais, minoritários e traços.
- Avaliação da associação de partículas do mineral de interesse com os minerais de ganga para determinação do grau de liberação da amostra, ou grau de individualização dos minerais na amostra.

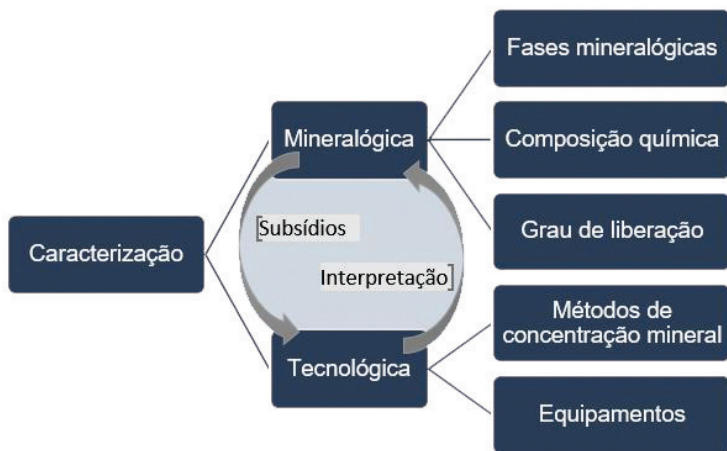
A caracterização mineralógica fornece a base para indicar os processamentos minerais aplicáveis à amostra, bem como para facilitar a compreensão do comportamento dos minerais do minério em relação ao processo. Na outra ponta da caracterização, encontra-se o complemento tecnológico (Figura 1.1), ou seja, a utilização dos métodos e equipamentos para separação do minério em frações: concentrado e rejeito do minério. É importante ressaltar que, embora as caracterizações tratem de aspectos diferentes, elas interagem entre si fornecendo os subsídios para proposição dos métodos de concentração e do encadeamento dos mesmos, assim como também são utilizadas para a interpretação dos resultados obtidos pelos processos.



Assimile

Veja o esquema que evidencia a relação entre a caracterização mineralógica e tecnológica e as suas particularidades.

Figura 1.1 | Caracterização mineralógica e tecnológica



Fonte: elaborada pelo autor.

Prezado aluno, conforme verificamos até aqui, a caracterização de minerais é uma ciência que engloba conhecimentos de muitas áreas distintas, como a mineralogia, química, físico-química e a engenharia propriamente dita. Encontrar profissionais que detenham todos esses conhecimentos pode ser uma tarefa não muito fácil. Assim, os projetos de caracterização atraem profissionais de geologia, engenharia mineral e metalúrgica, engenharia química, sem contar os técnicos dessas respectivas áreas, que são as pessoas que efetivamente realizam o trabalho de laboratório, de análise instrumental com a amostra e, por vezes, acompanham os trabalhos de campo também.

Os profissionais que atuam na área de mineralogia aplicada (geólogos, engenheiros e técnicos em mineração/química) devem possuir ainda bons conhecimentos do encadeamento dos processos no tratamento de minérios e conhecer também suas premissas básicas. Consequentemente, a avaliação e interpretação da importância das características do minério frente a um processo/método particular de beneficiamento mineral é capaz de prever ou ainda justificar as observações. Dessa maneira, quanto mais características forem conhecidas a respeito do minério, com mais segurança é possível prever o seu comportamento frente ao processo de concentração. As características do minério e os processos que têm sido aplicados para minérios semelhantes

contribuem para previsões acertadas do comportamento mineral e, inclusive, contribuem para orientar o planejamento e ordenamento das etapas necessárias ao processamento mineral da amostra.

Mas você deve estar se perguntando: como a caracterização mineralógica e tecnológica pode envolver tantos profissionais com formação e competências diferentes? A verdade é que, embora os profissionais tenham formações diferentes – o que enriquece uma equipe de caracterização –, eles possuem conhecimentos específicos de sua área que podem auxiliar na proposição e interpretação dos resultados. A caracterização em si envolve o estudo de muitos aspectos da amostra mineral de forma estagiada e com grande dependência entre eles. Isso requer especialistas de cada uma dessas etapas para garantir a correta interpretação e associação das informações.

Uma das primeiras etapas do processo de caracterização é a coleta de amostras do minério. Os resultados da caracterização são transportados para uma “montanha” de minério, que deve ser processada por um encadeamento de métodos que serão determinados pela interpretação do comportamento do minério frente aos processos de caracterização. Aqui temos, então, uma das primeiras premissas da caracterização mineralógica e tecnológica. A amostra deve ser representativa da fonte de onde foi extraída.



Refleta

Sendo assim, para conhecer efetivamente o minério com o qual estamos trabalhando, seria necessário ter acesso à “montanha” de minério que está sendo estudada, não é mesmo? Como isso é feito?

Em geral, a coleta de amostras é feita por técnicos em mineração, ou mesmo engenheiros, baseada em planos de amostragem. Não se preocupe, nesse momento, em entender no que consiste a amostragem, ela será estudada com mais detalhes na Seção 1.3.

Os estágios seguintes consistem na utilização de diversas técnicas analíticas como, difratometria de raios-X, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, análises químicas quali e quantitativas – fluorescência de raios-X, química de via úmida e instrumental – para acessar as características específicas da amostra mineral. Aqui, nessa fase, os mineralogistas e químicos (técnicos) devem ter domínio dos métodos analíticos, tanto teórico quanto técnico. A base mineralógica

é essencial para a determinação das fases de interesse no minério, enquanto o conteúdo químico da fase ou mesmo dos elementos são necessários para avaliar os resultados dos métodos de concentração – que constituem a base tecnológica.

O estágio tecnológico consiste na execução e avaliação dos métodos de concentração do minério. Como os minérios não são iguais, os processos de concentração também não serão os mesmos e a avaliação de qual processo deve ser utilizado resulta da caracterização mineralógica e química do minério. Nessa fase, os engenheiros de minas são os melhores especialistas na área, sobretudo aqueles que se dedicam ao processamento mineral, pois conhecem as operações unitárias e os requisitos para as mesmas. Entretanto, como veremos na Unidade 3, alguns processos utilizam reagentes químicos que alteram as propriedades de superfície do minério. E, nesse sentido, a atuação do engenheiro de minas pode também ocorrer na interface com engenheiros químicos e metalurgistas.



Pesquise mais

A representatividade da amostra é uma premissa básica para a caracterização de minérios. Entretanto, essa não é a única premissa. O viés tecnológico também apresenta premissas próprias e semelhantes às daquelas do tratamento de minérios. Para compreender melhor a aplicação da caracterização mineralógica e tecnológica, pesquise mais sobre as premissas do tratamento de minérios:

- Liberabilidade das fases de interesse.
- Propriedade diferenciadora.
- Separabilidade dinâmica.

Esses aspectos serão discutidos em unidades posteriores. Entretanto, para facilitar a assimilação do conteúdo, pesquise mais sobre essas premissas em outras fontes. Como sugestão, veja mais em:

ARAÚJO, A. C. Introdução. In: VALADÃO, G. E. S.; ARAÚJO, A. C. (Orgs.). **Introdução ao tratamento de minérios**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2007. p. 11-16.

MININGMATH - Consultoria em Mineração. Tratamento de minérios - vídeo 1: conceitos fundamentais de tratamento de minérios. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=bevO5oLIXW8>>. Acesso em: 14 jan. 2017. **(Vídeo do Youtube)**



Atenção

Os princípios fundamentais da caracterização englobam, portanto, a premissa básica – amostragem – e também as premissas do tratamento de minério. A primeira visa à representatividade do depósito em uma amostra pequena, enquanto as demais se atentam para as condições nas quais os minérios apresentarão possibilidade de concentração.

Agora que entendemos o contexto de aplicação da caracterização mineralógica e tecnológica, vamos verificar algumas aplicações dessa ferramenta para a investigação na indústria mineral. Sugerimos que leia parte dos trabalhos utilizados nessas exemplificações para que você entenda o que a caracterização pode fornecer de informações em cada caso.



Exemplificando

O tema “barragem de rejeitos” tem dominado a cena da mineração nos últimos anos, dadas as grandes implicações que o seu rompimento pode causar ao meio ambiente. Além disso, contribui para o interesse nas barragens o fato de que muitas delas apresentam teores do mineral de interesse maiores que o minério que está sendo processado atualmente. Diante disso, alguns pesquisadores têm investigado o aproveitamento do rejeito contido em barragens através da caracterização mineralógica e tecnológica.

Um dos estudos mais recentes foi feito por Gomes (2017), em que se buscou investigar alternativas para o processamento do rejeito de minério de ferro contido na barragem da Mina de Pau Branco da Vallourec (Nova Lima). Gomes (2017) realizou a caracterização detalhada de parâmetros físicos, químicos e mineralógicos utilizando diversas técnicas que veremos ao longo desta disciplina. No viés tecnológico, investigou-se a deslamagem, como etapa de preparação, e a separação magnética para concentração desse rejeito de minério. Com resultados promissores para *pellet feed* (finos para pelotização), atingiu-se 81% de recuperação com teores de **Fe** e **SiO₂** de 65,9% e 2,7%, respectivamente, de uma amostra com teores iniciais de 35,5% (**Fe**) e 43,6% (**SiO₂**).

Outro estudo com mesmo cunho investigativo foi realizado por Gomes (2009) para a barragem I da Mina Córrego do Feijão, que tinha volume estimado ao fim da vida útil de 20 milhões de toneladas (2010). Em seus estudos, Gomes (2009), além de caracterizar as amostras física, química e mineralogicamente, também avaliou a deslamagem,

classificação, concentração magnética e flotação em escala de bancada. Os seus resultados indicaram a separação magnética como opção mais viável, possibilitando a obtenção de um concentrado de 67% (Fe) e 1,5% (SiO_2), com recuperação de metalúrgica de 90%. Esses estudos contribuíram para solicitação da ampliação da produção e do reprocessamento do rejeito que se encontra depositado na barragem I. Os estudos encontram-se em avaliação pela Secretaria Estadual de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável do Estado de Minas Gerais.

A caracterização tecnológica pode ser aplicada também com interesse na otimização da produção. Nesse sentido, o trabalho de Borges (2014) é um exemplo simples e de fácil entendimento. A autora, com o objetivo de otimizar o circuito de concentração e garantir a previsibilidade dos resultados do circuito de ultrafinos, utilizou análises químicas e granulométricas das alimentações da flotação convencional e de ultrafinos no processo industrial e piloto para o desenvolvimento do trabalho. O trabalho se justifica uma vez que esse circuito representa 15% da produção da Vale Fertilizantes Catalão - GO. A autora destaca que são necessárias adaptações no processo de deslamagem para que os resultados do processo convencional e de ultrafinos sejam congruentes aos da escala industrial.

Outros dois exemplos bastante interessantes que apresentam focos diferentes da indústria mineral são os trabalhos de Bertolino, Furlanetto e Brandão (2016) e Bertolino et al. (2009). No primeiro trabalho (BERTOLINO, FURLANETTO e BRANDÃO, 2016), os autores caracterizaram uma amostra de silicato de magnésio para aplicação em indústria farmacêutica. Foram avaliados parâmetros mineralógicos, físicos químicos e também o tratamento químico da amostra. No outro trabalho (BERTOLINO et al., 2009), os autores caracterizaram amostras de caulim e utilizaram o beneficiamento físico e químico para eliminação de impurezas e para elevar o índice de alvura da amostra. Os resultados desse último trabalho indicaram que o minério tem potencial para ser aplicado na indústria de papel e cerâmica branca.

Como verificamos, a caracterização mineralógica e tecnológica de minérios possui uma gama de aplicações que variam de acordo com os objetivos de cada estudo. Nos exemplos, podemos aplicar a caracterização com diferentes focos, como ambiental, produtivo e também na indústria alvo do produto. Assim, o formato da caracterização varia de acordo com os objetivos de cada situação. Vamos avançar nos estudos e verificar como a caracterização pode ser moldada.

Nesta seção, trabalhamos muitos termos e conceitos que, provavelmente, você ainda não conhecia. Alguns você pode ter entendido pelo contexto, outros, ainda não faz ideia do que venham a ser. Não se preocupe, na próxima seção trabalharemos com a definição desses termos para que possamos nos entender com mais clareza.

Sem medo de errar

Você se lembra que no início desta seção foi proposta uma situação para que você a resolvesse? Vamos relembrá-la?

O seu chefe convidou-o para participar da elaboração de uma proposta de prestação de serviços em caracterização mineralógica e tecnológica. Mas, antes de elaborar a proposta, ele gostaria de saber mais sobre o assunto, pedindo que você apresentasse o tema para os demais associados para que, consequentemente, seja possível incluir esse tipo de atividade no portfólio de serviços da empresa. Além de apresentar o tema, você deve indicar os profissionais que podem atuar nesse tipo de projeto para que os associados possam verificar se é possível realizar esse tipo de trabalho.

Para resolver esse problema, é necessário que sejam compreendidos os conceitos de caracterização mineralógica e tecnológica e, a partir dele e do foco do trabalho, identificar os profissionais relacionados ao contexto.



Atenção

Definição clássica: caracterização mineralógica e tecnológica consiste nos trabalhos e estudos realizados para identificação, quantificação e caracterização das fases portadoras do mineral de interesse e dos de ganga, bem como na utilização das características dos minerais para que o minério possa ser separado em duas frações (concentrado e rejeito), através de um processo, equipamento ou técnica (LUZ, SAMPAIO, FRANÇA, 2010; VALADÃO, ARAÚJO, 2007).

Refleta sobre esse conceito: essa definição restringe a caracterização mineralógica e tecnológica de minérios. Existe outra forma de defini-la e torná-la mais simples?

A caracterização mineralógica e tecnológica é de fato de grande importância para a engenharia mineral, visando à otimização do aproveitamento dos recursos minerais. No entanto, os trabalhos de

caracterização podem também ter focos distintos, como aqueles representados pelo meio ambiente, ou ainda para a adequação dos minérios às aplicações em uma indústria química, por exemplo. Assim, no sentido amplo do termo “caracterização mineralógica e tecnológica”, busca-se a utilização de técnicas e metodologias capazes de compreender a amostra mineral, vislumbrando a utilização de processamentos físicos, químicos ou físico-químicos, de modo que ao final tenhamos produtos comerciais, ou ainda para uma etapa posterior do processo. Nesse sentido, a gama de profissionais que podem atuar em função do interesse é bastante variada. Em geral, os responsáveis pelo processo de caracterização são engenheiros de minas. No entanto, como vimos anteriormente, há a contribuição de geólogos com grande conhecimento de mineralogia e processamento mineral. Também podem atuar engenheiros metalurgistas e de materiais no que tange ao processo para aplicação às suas respectivas indústrias. Esses profissionais graduados não trabalham sozinhos, e sim em uma equipe multidisciplinar composta por técnicos que dominam áreas do conhecimento como mineralogia, química e processos de mineração. Assim, quanto mais complexo o minério for, maior será a necessidade de profissionais de áreas distintas para desvendar as características do minério e interpretar os resultados dos processos aos quais o minério foi/será submetido.

Caro aluno, estamos construindo nosso conhecimento sobre o tema de caracterização mineralógica e tecnológica de minérios. Assim, entender o seu conceito nos permite moldá-lo para o nosso interesse. Para fixar melhor esse conteúdo, sugerimos que comece a elaborar um texto acerca do que aprendeu sobre o tema para incluí-lo no portfólio da empresa e na proposta a ser enviada pela empresa solicitante.

Avançando na prática

Caracterização mineralógica e tecnológica para quê?

Minério de ferro é minério de ferro em qualquer lugar

Descrição da situação-problema

O proprietário de uma pequena empresa que está iniciando no ramo de mineração descobriu uma ocorrência de minerais de ferro na região do quadrilátero ferrífero (Minas Gerais). Para esse empresário, os minérios de uma espécie são sempre iguais e, portanto, a aplicação dos métodos de concentração também deve ser a mesma. Consultando

as minas próximas à ocorrência encontrada, o proprietário descobriu que é utilizado o processo de concentração gravítica – com base na diferença de densidade do mineral-minério e dos minerais de ganga. No entanto, a concentração gravítica não está sendo eficiente, ou seja, o concentrado apresenta baixo teor de minerais de ferro e o rejeito apresenta ainda quantidade significativa de ferro. O proprietário consultou você para um parecer. Ele pensou e agiu corretamente ao aplicar a concentração gravítica sem avaliação prévia? Como o proprietário deve avaliar o que está acontecendo com essa operação e se ela é adequada?

Resolução da situação-problema

A situação apresentada pelo proprietário incorre em um erro muito grande. Embora as características dos depósitos de uma mesma região, como o quadrilátero ferrífero, sejam semelhantes, é provável que o processamento mineral aplicado possa ser diferente. Nesse sentido, o proprietário deve solicitar uma caracterização mineralógica e tecnológica de minérios. Com esse estudo, que pode ser realizado tanto com a amostra com origem na mina ou no processo já instalado, será possível identificar as fases mineralógicas presentes, que podem ser diferentes daquelas observadas em outras minas da região, e explorar métodos e condições para a sua concentração. As diferenças mineralógicas entre depósitos podem fazer com que o método de concentração seja alterado. O minério pode não atender a determinadas condições operacionais ou mesmo aos métodos utilizados. Como já houve o investimento em separação gravítica, os estudos devem, primeiro, ser direcionados à aplicação desse método, buscando otimizá-lo e, consequentemente, melhorar os resultados da concentração. Um dos aspectos a ser analisados é o grau de liberação da amostra e, se este não for adequado para aquela condição, a operação de concentração fica prejudicada. Caso o mineral já esteja liberado, é necessário avaliar as condições operacionais do processo. Ainda assim, se não forem verificadas melhoras, será necessário investigar outros métodos de concentração que também podem ser contemplados pelo estudo de caracterização mineralógica e tecnológica.

Faça valer a pena

1. A caracterização de minérios corresponde ao conjunto de atividades para identificação das características e propriedades dos minérios, com a finalidade de identificar as diferenças entre os minerais e promover a concentração dos minerais de interesse em uma fração denominada concentrado. Nesse sentido, ela é constituída pelos vieses mineralógico e tecnológico.

Com relação à caracterização tecnológica, é correto afirmar que:

- a) É aplicada a caracterização apenas de amostras com origem no depósito mineral, sem processos prévios.
- b) Seu objetivo principal é a identificação dos minerais constituintes da amostra.
- c) A caracterização tecnológica fornece subsídios à caracterização mineralógica e auxilia na interpretação dos resultados de concentração.
- d) Compreende a avaliação do comportamento do minério frente a processos de concentração mineral, baseado e interpretado pelas propriedades identificadas pela caracterização mineralógica.
- e) Consiste em identificar as fases, determinar a composição química e o grau de liberação do minério.

2. A mineralogia e a engenharia de processo, ou mais precisamente o beneficiamento mineral, são os dois pilares nos quais a caracterização mineralógica e tecnológica se apoia. Nesse sentido, o processo de caracterização envolve algumas premissas que devem ser levadas em consideração. Dentre elas, há uma preocupação com a preparação do material a ser caracterizado, mesmo na fase de coleta da amostra. Essa preocupação se justifica pelo fato de que os resultados da caracterização podem ser prejudicados em função da inobservância dessa premissa e da aplicação correta da técnica, uma vez que os resultados da caracterização são interpretados para um volume muito grande de minérios.

A premissa referida nesse trecho é acompanhada de uma técnica que permite minimizar esses erros durante a caracterização. A premissa e a técnica que garante os resultados descritos correspondem a:

- a) Separabilidade dinâmica e utilização de equipamentos.
- b) Representatividade da amostra e amostragem do minério.
- c) Ausência de propriedade diferenciadora e concentração mineral.
- d) Liberabilidade dos minerais de interesse e grau de liberação.
- e) Identificação de fases e difratometria de raios-X.

3. A caracterização de minérios compreende aspectos mineralógicos e de processamento da amostra. Sobre esses aspectos, analise as assertivas a seguir.

I. Os resultados da caracterização tecnológica podem ser interpretados à luz da caracterização mineralógica da amostra.

II. Constituem a caracterização mineralógica apenas a identificação e a quantificação das fases minerais presentes no minério.

III. A caracterização mineralógica, juntamente com a caracterização tecnológica, constituem uma importante ferramenta para o uso otimizado dos recursos minerais.

IV. A conciliação de aspectos mineralógicos, químicos e físicos contribuem para a avaliação dos resultados dos processos de caracterização tecnológica. Assinale a alternativa cujo conteúdo seja verdadeiro em relação à análise das assertivas:

a) Todas são verdadeiras.

b) I, II e III são falsas.

c) III e IV são verdadeiras e I e II são falsas.

d) Apenas I e III são verdadeiras.

e) I, III e IV são verdadeiras.

Seção 1.2

Conceitos, termos e etapas relacionados à caracterização mineralógica e tecnológica

Diálogo aberto

Olá, caro estudante!

O universo da caracterização mineralógica e tecnológica tem seu próprio idioma e pode ser estendido para outras fases da mineração. Na seção anterior, trabalhamos com muitos conceitos e termos com os quais talvez você ainda não esteja familiarizado. Para uniformizar nosso diálogo, nesta unidade e nas demais, vamos definir alguns termos e conceitos desse universo. De certa forma, vamos ser alfabetizados no "idioma" de caracterização de minérios e, com o desenvolver das seções e unidades, novos conceitos serão introduzidos à medida em que forem necessários. Como tudo na vida se desenvolve em estágios ou fases, vamos também estabelecer quais são as fases de uma caracterização mineralógica e tecnológica. Como "teste de proficiência" para esse "idioma", vamos trabalhar na situação hipotética a seguir.

Você se lembra de que a empresa na qual você trabalha foi convidada a participar da elaboração de um projeto de caracterização mineralógica e tecnológica? Certo. No entanto, vocês ainda não conhecem o minério, mas já estão se preparando para elaborar o projeto porque a empresa quer incluir esse tipo de serviço no seu portfólio de atividades. Lembre-se de que você foi selecionado como o responsável pela elaboração e condução do projeto e, nesse sentido, deve responder a todas as solicitações, tanto da empresa quanto dos sócios. A empresa solicitante não forneceu muitas informações a respeito do minério. Sabe-se que o minério pertence a uma ocorrência de ferro nova no quadrilátero ferrífero (MG). Portanto, é necessário conhecer o máximo de características possíveis para subsidiar as escolhas de qual direção seguir com o projeto. Como sugestão do seu chefe, ele quer, nessa segunda etapa do trabalho, que você detalhe quais tipos de características e propriedades do minério deverão ser determinadas e qual sequência e associação de técnicas devem ser adotadas para uma caracterização generalizada.

Na situação apresentada a você, surgem os seguintes pontos, que devem ser incluídos no projeto: quais são essas etapas da caracterização para uma amostra pouco conhecida? Que resultados são obtidos em cada uma delas? Como uma etapa influi nas outras em termos de resultados ou requisitos?

Para resolver esse problema, é necessário ter conhecimentos:

- Dos conceitos e termos técnicos relacionados à caracterização de minérios.
- Das fases da caracterização de minérios.
- Dos resultados obtidos em cada etapa da caracterização.

Ficou interessado em conhecer mais sobre a caracterização de minérios? Vamos, então, trabalhar esse conteúdo para resolver o nosso desafio e aplicá-los na sua vida profissional. Bons estudos!

Não pode faltar

A caracterização mineralógica e tecnológica envolve um conjunto de conceitos e termos técnicos que são aplicados com muita frequência nos estudos e projetos da área. Vejamos a Seção 1.1 como exemplo. Nela, empregamos uma quantidade elevada de conceitos e termos que precisam estar bem definidos e claros para que possamos nos entender. Naquela seção e nas demais vamos trabalhar com diversos termos como minério, mineral, ganga, processos de concentração, concentrado, rejeito, teor, amostra, recuperação, depósito, ocorrência, jazida, propriedades mineralógicas e características mineralógicas e tecnológicas. Vamos relembrar e definir os conceitos e termos técnicos desse contexto para melhor compreensão desta disciplina.

A distribuição dos elementos na crosta terrestre é bastante desigual. Sílica e oxigênio constituem a maior parte da crosta (74%). Outros elementos – alumínio, ferro, cálcio, sódio, potássio, magnésio e titânio – constituem outros 25% do total; e apenas 1%, ou menos, da crosta, é composta pelos demais elementos. Existe ainda uma distribuição média de cada elemento na crosta terrestre. Entretanto, algumas poucas regiões podem apresentar uma concentração anômala à concentração média na terra. As concentrações anômalas (superiores) de um determinado elemento (conjunto de elementos) ou minerais constituem o que é denominado **depósito mineral**. A evolução do conhecimento sobre o depósito pode levar à conclusão de que o

depósito mineral constitui uma ocorrência ou uma jazida mineral. A **ocorrência mineral** corresponde ao depósito mineral cuja lavra e/ou processamento não são econômica ou tecnicamente viáveis. A **jazida mineral**, por outro lado, corresponde ao depósito que apresenta viabilidade técnica e econômica, ou seja, é possível lavar, processar e comercializar o minério obtendo-se lucro.

O depósito mineral é constituído por um conjunto de minerais. Lembrando que um **mineral (espécie mineral ou fase mineral)** é definido classicamente como uma substância inorgânica, sólida, de formação natural, com composição química definida, formada pelo ordenamento atômico segundo algumas estruturas que lhe conferem cristalinidade e propriedades físicas também definidas. O **minério**, por sua vez, corresponde ao conjunto de minerais que apresentam conotação econômica, ou seja, é possível obter lucro com a lavra, processamento e comercialização. O minério é constituído por duas frações minerais. Uma delas corresponde aos minerais de interesse ou aqueles que constituirão, majoritariamente, o produto comercial (**mineral-minério ou mineral de minério**). A outra fração é constituída pelos minerais que não apresentam interesse econômico e constituem, portanto, a **ganga** ou os **minerais de ganga**.



Exemplificando

Um depósito de minerais de ferro corresponde a uma jazida quando o minério, constituído por minerais como quartzo, dolomita, hematita, goethita e caulinita, pode ser lavado, processado e comercializado. Os minerais-minério, nesse exemplo, são os óxidos de ferro (hematita e goethita), enquanto os demais constituem a ganga. Caso o minério não possa ser lavado, processado ou comercializado, seja por motivos técnicos ou econômicos, o depósito constituiria uma ocorrência mineral.

O conteúdo dos elementos químicos ou dos minerais, sejam eles de interesse ou não, em um minério, é conhecido como **teor**. O teor é uma medida percentual e representa a proporção do elemento/fase no todo em termos de massa. Na natureza, poucos são os minérios que apresentam teores adequados à comercialização. Assim, é necessário adequar (elevar) o teor do mineral-minério ou do elemento de interesse através de um **processo de concentração mineral** que se baseia na diferença de propriedades ou características entre a ganga e as fases de interesse. O processo de concentração mineral é realizado por

um equipamento que é capaz de separar as fases em função de suas características. No equipamento há, basicamente, três fluxos de massa. A **alimentação** corresponde ao fluxo que entra no equipamento para ser classificado/concentrado, seja ele na forma de sólidos ou de **polpa** (sólido + água). O equipamento classifica as partículas de acordo com as **propriedades mineralógicas** (características) que diferenciam os minerais uns dos outros, dividindo o fluxo de entrada em dois fluxos de saída. O fluxo composto, majoritariamente, pelos minerais de interesse, representa o **concentrado** e, portanto, possui teores mais elevados dos minerais de interesse. O outro fluxo de saída corresponde ao **rejeito**, que é composto, em sua maioria, pelos elementos/minerais de ganga. Todos esses fluxos, assim como o minério, podem constituir **amostras**, desde que sejam representativas da sua origem.

Os processos de concentração mineral não são capazes de concentrar todos os elementos de interesse em uma única fração. Dessa forma, uma parte dos minerais de interesse é perdida no rejeito, enquanto uma parte dos minerais de ganga estão presentes também no concentrado. A **recuperação metalúrgica** representa o quão perfeito foi o processo de concentração, e pode ser escrita de acordo com a Equação 1.1:

$$R = \frac{Cc}{Aa} \quad (1.1)$$

Em que a e c correspondem aos teores dos elementos/fases de interesse na alimentação e no concentrado, e A e C representam as massas da alimentação e do concentrado.



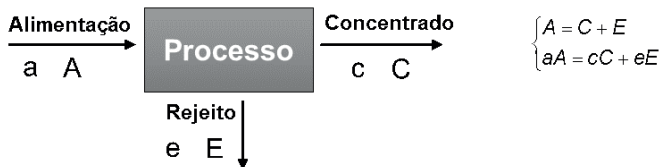
Faça você mesmo

A Equação 1.1 resulta do balanço de massa do processo de concentração apresentado na Figura 1.2. Mostre, através do desenvolvimento do balanço de massas apresentado na Figura 1.2 e da Equação 1.1, que a recuperação também pode ser expressa por:

$$R = \frac{c(a-e)}{a(c-e)} \quad (1.2)$$

Sabemos que a , c e e representam os teores. A , C e E representam as massas da alimentação, concentrado e rejeito, respectivamente. Por fim, sabemos que Y representa a recuperação mássica no concentrado (Figura 1.2).

Figura 1.2 | Representação de um processo de concentração



Fonte: elaborada pelo autor.

Os processos de concentração utilizam-se das propriedades e características dos minerais e podem ser naturais, como o magnetismo e a densidade, mas também podem ser induzidas através do uso de reagentes que modificam a superfície dos minerais (flotação). Esses aspectos serão estudados mais adiante nesta disciplina.

Como vimos na Seção 1.1, o processo de caracterização é estagiado e com forte interdependência entre as etapas. Além disso, o processo pode ser adaptado de acordo com os objetivos de cada estudo. De maneira generalizada, é possível identificar quatro estágios básicos: identificação de fases, quantificação das fases, determinação da liberação e fracionamento tecnológico da amostra.



Pesquise mais

Rochas ornamentais e gemas constituem um ramo diferente na caracterização. Para esses produtos, a caracterização está mais voltada para suas propriedades, como resistência, beleza e suas características mineralógicas. O estudo das rochas ornamentais e gemas foge ao escopo deste livro e não será abordado. Para saber mais sobre os métodos de caracterização de rochas e pedras preciosas, verifique as referências a seguir.

FRASCÁ, M. H. B. O. Caracterização tecnológica de rochas ornamentais de revestimento: estudo por meio de ensaios e análise de patologias associadas ao uso. In: **Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste**. Fortaleza: SIMAGRAN. Disponível em: <http://www.fiec.org.br/sindicatos/simagran/artigos_palestras/Curso_Caracterizacao_TecndeRochas.htm>. Acesso em: 23 out. 2017.

SOSSAI, F. J. M. **Caracterização tecnológica de rochas ornamentais**. 2006. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006. Disponível em: <<http://locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/3848/texto%20completo.pdf?sequence=1&isAllowed=y>> Acesso em: 23 out. 2017. p. 13-16.

WATKINS, J. M.; SILVA FILHO, A. F.; MENDES, J. C.; PEREIRA, R. S. **Relatório técnico 56**: Perfil de gemas (Diamante e gemas de cor). Brasília: MME, 2009. 172p. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P30_RT56_Perfil_de_Gemas_xDiamante_e_Gemas_de_Corx.pdf/868e8b4d-57c1-405a-9c68-0b031025a99d>. Acesso em: 23 out. 2017. p. 87-96.

O primeiro estágio consiste na identificação das fases minerais que compõem a amostra. Nesse estágio, pode ser necessário um fracionamento da amostra para que fases minoritárias possam ser identificadas. A etapa de identificação das fases componentes do minério é de suma importância para o processo todo. Aqui, com a identificação das características dos minerais ou mesmo pela sua identidade, as propriedades do minério também são identificadas e torna-se possível pensar os métodos de concentração que separam os minerais de interesse dos demais.

O estágio de **identificação mineral** é fundamental para a continuidade do processo. Nesse primeiro estágio, o minério é caracterizado a partir de várias técnicas, como Microscopia Ótica (MO), Difractometria de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que fornecerão, através das propriedades óticas, cristalinas e morfológicas, a composição do mineral. Cada uma delas será estudada com mais detalhes nas próximas seções. Apesar de ser o primeiro estágio da caracterização, a identificação dos minerais também é importante em etapas posteriores ao processo de concentração para avaliar, qualitativamente, o processo empregado. Entretanto, valores qualitativos não devem ser tomados como parâmetros conclusivos.

O segundo estágio consiste na **quantificação das fases mineralógicas** e também dos elementos químicos das fases. Alguns autores aplicam esse estágio apenas para a mineralogia. No entanto, ele pode ser ampliado para a quantificação dos elementos que também são de interesse. A quantificação das fases mineralógicas pode ser realizada diretamente pelo método de difração de

raios-X de Rietveld (VALADÃO; ARAÚJO, 2007) ou também, de forma indireta, pela aplicação de processos de separação. Se ampliarmos um pouco mais a ideia de quantificação mineralógica para quantificação de elementos, é possível determinar com maior precisão a composição do minério.

A **quantificação de elementos** na caracterização mineralógica e tecnológica é realizada através de técnicas de análise químicas, como Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) e Plasma por Acoplamento Indutivo, por Espectrometria de Massas ou Ótica (ICP-MS e ICP-OES). Algumas técnicas que fornecem informações semiquantitativas, como Fluorescência de Raios-X (FRX) e Espectrometria de Raios-X Dispersivo em Energia (EDS), podem contribuir na determinação dos elementos. Esta última normalmente está acoplada ao MEV para analisar a composição química de partículas.

Esse estágio de quantificação, sobretudo de fases mineralógicas, pode ser bastante complexo quando se tratam de amostras com grande variedade mineral. Um artifício frequentemente utilizado é agrupar os minerais de acordo com o interesse e seu comportamento frente a um processo. Assim, em um minério de sulfetado de zinco e chumbo, as fases esfalerita (ZnS) e galena (PbS) podem constituir um grupo de interesse, visto que possuem características parecidas, enquanto outras fases (quartzo, dolomita, barita) podem ser analisadas separadamente. Embora a quantificação mineralógica seja importante, a quantificação dos elementos também é relevante, uma vez que o que se comercializa são os elementos.

Com as fases identificadas e quantificadas, é preciso concentrá-las para poder comercializar os minérios. Para que seja possível a aplicação de um processo de concentração, é necessário que o minério apresente as partículas de mineral-minério individualizadas. Isto é, uma partícula que contém o mineral-minério deve estar composta somente por esse mineral. A liberação do mineral-minério é um dos requisitos para melhorar a eficiência de separação ou a recuperação no concentrado. Em geral, o **grau de liberação** pode ser inferido de maneira indireta, através de um fracionamento mineral (separação magnética, por exemplo) ou determinado de maneira direta através da contagem de partículas livres e mistas por tamanhos de partículas. A avaliação do grau de liberação constitui o terceiro estágio. Os métodos de determinação do grau de liberação serão estudados na Unidade 3.



Vamos explorar um pouco mais a maneira indireta de determinação do grau de liberação da amostra. Qual parâmetro de concentração poderia ser utilizado para medição indireta da liberação? Como esse parâmetro poderia ser afetado em relação ao maior ou menor grau de liberação da amostra?

Os processos de concentração requerem que as **partículas** estejam **livres**, ou seja, compostas por apenas uma fase mineralógica. Com esse requisito, a diferença entre a propriedade de uma partícula de mineral-minério e outra de ganga será facilmente identificada. Essas partículas tenderão a sofrer trajetórias diferentes dentro do equipamento e serão direcionadas para produtos também distintos (concentrado e rejeito). Quando as **partículas** se encontram **mistas**, ou seja, compostas por mais de uma fase mineral, suas propriedades serão intermediárias às propriedades das fases que as compõem. Assim, durante o processo de concentração, elas apresentarão um comportamento intermediário, podendo ser deslocadas tanto para o concentrado como para o rejeito.



Exemplificando

Suponhamos que um minério é composto pelas partículas idealizadas e apresentadas na Figura 1.3.

Figura 1.3 | Partículas hipotéticas de um minério



Fonte: elaborada pelo autor.

Tomemos a densidade ou o magnetismo como uma propriedade que diferencie as partículas de mineral-minério das partículas de ganga. As partículas do lado esquerdo da figura são compostas, majoritariamente, por mineral-minério, e as da direita, por minerais de ganga. Note,

ainda, que as partículas estão representadas de modo gradativo de porcentagem de mineral-minério. Assim, se tomarmos o magnetismo como propriedade que diferencia o mineral-minério dos de ganga, temos que a partícula toda preta apresenta um caráter magnético elevado, sendo facilmente separado da partícula toda branca, que não apresenta caráter magnético. No entanto, as partículas mistas apresentam uma graduação, entre 100% a 0%, de caráter magnético, e isso dificulta a classificação da partícula, levando tanto mineral de ganga para o concentrado quanto mineral-minério para o rejeito.



Lembre-se

O processo de concentração mineral baseia-se na diferença entre as propriedades dos minerais que constituem o mineral-minério e a ganga. O ideal seria que todas as partículas estivessem livres, mas isso exige muito do processo de fragmentação, que é intensivo em consumo de energia.

O quarto e último estágio de uma caracterização mineralógica e tecnológica é o **fracionamento da amostra**. A utilização de métodos e técnicas de concentração dos minerais de interesse é necessária para adequar os minérios às condições exigidas para a comercialização dos produtos. Nesse estágio, as informações obtidas pela caracterização mineralógica (fases minerais, quantificação das fases e grau de liberação e caracterização física) são a base para proposição de formas de concentração do minério.



Atenção

O fracionamento mineral, muitas vezes, pode ser confundido com o fracionamento granulométrico quando não aplicado em um contexto próprio. De fato, ambos os fracionamentos existem e podem ser aplicados na caracterização de minérios. No entanto, o fracionamento da amostra por granulometria baseia-se apenas no tamanho das partículas, enquanto o fracionamento mineral diz respeito à concentração de espécies por um equipamento através da diferença de propriedades entre os minerais-minério e os de ganga.

O fracionamento mineral consiste na avaliação dos principais métodos de concentração aplicados na indústria mineral. O fracionamento mineral pode ainda ser aplicado também para auxiliar na caracterização mineralógica da amostra, uma vez que a concentração de algumas fases em um produto pode deixar outras

fases minoritárias em evidência. Três métodos de concentração são utilizados atualmente para concentração com objetivos de concentração industrial (concentração gravítica – mesagem, separação magnética e flotação). Existe ainda a separação de minerais em líquidos densos, que utilizam, em sua maioria, substâncias orgânicas densas para separar os minerais por densidade. Esses métodos serão estudados com mais detalhes na Unidade 3.

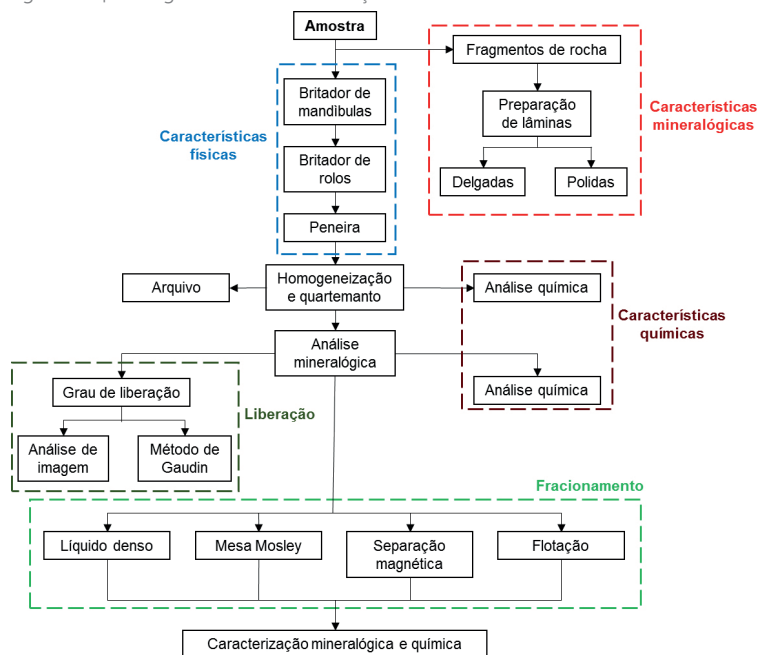
Com os quatro estágios da caracterização mineralógica e tecnológica, os profissionais adquirem conhecimento a respeito do minério que será processado em escala industrial. O comportamento do minério frente aos processos, bem como o estabelecimento das dosagens de reagentes necessárias, é de grande importância para os engenheiros de processos e projetistas para determinação da unidade de tratamento de minérios.



Assimile

De modo geral, a caracterização de um minério pode ser realizada de acordo com os passos apresentados no diagrama de blocos da Figura 1.4.

Figura 1.4 | Fluxograma de caracterização



Fonte: adaptada de Luz; Sampaio; França (2010, p. 88).

Embora existam quatro estágios para a caracterização mineralógica e tecnológica de minérios, os estágios não necessariamente são seguidos de maneira cronológica. Havendo informações prévias, é possível alterar a ordem de alguns estágios, assim como em função do objetivo do estudo. Cabe ressaltar que, antes de iniciar o processo de caracterização do minério, é necessário garantir que a amostra seja representativa da sua origem, seja ela minério ou uma parte do processo. Na próxima seção, veremos como podemos maximizar a representatividade da amostra.

Sem medo de errar

Nesta seção, foi proposta a você, caro estudante, a situação hipotética em que, estando dentro do contexto de escrever um projeto para caracterização mineralógica e tecnológica, você deveria, a pedido do seu chefe, detalhar as etapas de uma caracterização de minérios. Lembre-se de que o minério a ser caracterizado é de um depósito descoberto recentemente e muito pouco se sabe a respeito dessa amostra. Você se propôs a dividir a caracterização de modo que pudesse conhecer as características da amostra com a maior riqueza de detalhes que conseguisse. Além disso, dada a origem do depósito (quadrilátero ferrífero), você também se propôs a indicar quais resultados seriam obtidos em cada uma das etapas e ainda como esses resultados iriam influenciar nas outras etapas.

Para resolver esse problema, com uma amostra pouco conhecida, você deve seguir o caminho composto pelos seguintes aspectos:

1. Dividir a caracterização em estágios de identificação mineral, quantificação de minerais e elementos, determinação do grau de liberação e fracionamento da amostra.
2. Compreender o porquê da divisão em quatro etapas.
3. Indicar os requisitos e os resultados obtidos em cada uma das etapas.



A caracterização mineralógica e tecnológica é uma ferramenta utilizada para permitir o melhor aproveitamento dos recursos minerais. Dessa forma, ela compreende uma série de estudos mineralógicos e também de cunho tecnológico, que buscam avaliar o comportamento do minério frente aos processos de concentração para fornecer subsídios aos engenheiros de processos e projetistas para o processamento em escala industrial do minério.

A partir da compreensão de que a caracterização de minérios possui um viés mineralógico e tecnológico, podemos dividi-la nesses dois núcleos. Entretanto, o viés mineralógico pode ser desmembrado em mais três estágios, nos quais os resultados indicarão o tipo de avaliação tecnológica mais indicada. No viés mineralógico, busca-se identificar e quantificar as características físicas, químicas e mineralógicas da amostra propriamente dita, que serão utilizadas para a seleção dos métodos de concentração e também para a interpretação dos resultados. As quatro etapas da caracterização são, portanto, (i) identificação de fases mineralógicas, (ii) quantificação dessas fases, (iii) determinação do grau de liberação e (iv) avaliação do método de concentração ou fracionamento mineral.

A primeira etapa, a de identificação de fases, é de fundamental importância para o processo. A partir dela podem ser previstas as propriedades do minério, bem como suas características físicas. Especificamente, há uma etapa de caracterização física e química que pode auxiliar na identificação de fases. Para a identificação de fases minoritárias, pode ser necessário um fracionamento mineral da amostra para que elas se tornem mais evidentes.

O segundo estágio corresponde à quantificação dessas fases na amostra. Nessa etapa é que se identifica o conteúdo de mineral-minério na amostra e, em função de sua quantidade, pode-se optar por um processo que separe seletivamente os minerais de ganga ou os minerais-minério. Isso vai depender da quantidade relativa entre eles e ainda das características do produto comercializado.

Os resultados do segundo estágio dizem respeito apenas à quantidade de mineral ou elemento de interesse no minério. Entretanto, não informa como esses minerais estão associados. Como um dos requisitos para a concentração dos minerais é

que eles se encontrem como partículas compostas por um único mineral, é necessário avaliar o grau de liberação dos minerais na amostra. A análise deve ser feita por faixa granulométrica para indicar qual o tamanho de partícula no qual o mineral está liberado.

Por fim, o último estágio da caracterização é o fracionamento da amostra em função de suas características. Nessa etapa, pode ser selecionado um método de concentração específico, ou ainda, avaliados vários métodos e indicado aquele que apresenta os melhores parâmetros de recuperação e teor.



Atenção

Não confunda fracionamento mineral com fracionamento granulométrico! O primeiro separa a amostra em função das propriedades do minério, enquanto o último trata de separação por tamanho.

Neste problema, se o nosso minério é do quadrilátero ferrífero, é provável que se trate de um itabirito, rocha formada por intercalações de bandas de silicatos (quartzo) e óxidos de ferro (hematita). Para conhecer as outras fases e as características físicas e químicas do minério para poder processá-lo, é necessário que se procedam as três primeiras etapas e, a partir da terceira, que seja selecionado o método de concentração ou a verificação de qual deles apresenta melhores recuperações e teores para as condições avaliadas.

Para apreender os conhecimentos dessa resolução, sugerimos que você formalize a resolução de modo que ela possa integrar os resultados desta unidade. Estamos construindo um projeto de caracterização e também apresentando um novo trabalho para ser incluído no portfólio da empresa. Assim, sugerimos que utilize os tópicos estudados nesta seção para apresentar um texto e incluí-lo no portfólio da empresa.

Caracterização mineralógica e tecnológica: um trabalho engessado?

Descrição da situação-problema

Na execução de um processo de caracterização de minérios em uma mina já em operação, você recebeu amostras compostas da seguinte forma: polpa do concentrado fosfático da etapa de separação magnética contendo ainda minerais de ferro, amostras do minério fosfático *Run of mine (ROM)* vindo diretamente da mina e também uma amostra de rejeito do último estágio de concentração (flotação) que ainda contém quantidade significativa de mineral-minério. Dentro do conteúdo do projeto está incluída uma etapa de diagnóstico das atuais operações de concentração do minério fosfático e ainda a proposição melhorias. Nessa situação, você, dentro da equipe de trabalho, ficou interessado em investigar as etapas de concentração magnética, britagem/moagem e flotação. Como seria possível identificar e propor soluções para melhorar o processo de concentração? Quais aspectos poderiam estar alterando a eficiência do processo?

Resolução da situação-problema

O diagnóstico da atual condição da concentração do minério, de acordo com as informações apresentadas, não está operando corretamente. A separação magnética está gerando amostras de fosfatos que ainda contém minerais de ferro e a flotação está apresentando perda de fosfato no rejeito. Para identificar por que o minério está se comportando dessa forma, é preciso realizar um estudo de caracterização mineralógica e tecnológica. Há dois problemas que precisam de solução: reduzir o teor de ferro no concentrado fosfático da separação magnética e diminuir a perda de fosfatos na flotação. A caracterização mineralógica e tecnológica deve ser a ferramenta utilizada para identificar a causa e também para propor as soluções. Com a polpa de concentrado fosfático da separação magnética, é necessário avaliar quais minerais de ferro estão presentes, quantificá-los e ainda avaliar o grau de liberação dos minerais de ferro em relação ao fosfato. É possível, ainda, avaliar a operação do sistema de separação e verificar se as condições operacionais podem ser alteradas de modo a melhorar os resultados. Em relação ao processo de flotação, suspeita-

se, principalmente, do grau de liberação dos fosfatos em relação à ganga. Nesse caso, a investigação deve estar focada na determinação do grau de liberação das partículas e, sendo esse o problema, avaliar como melhorá-lo através do processo de britagem/moagem. O processo pode ter se tornado ineficiente devido à dureza da rocha (dificuldade em fragmentá-la). Por esse motivo, deve ser avaliada a distribuição granulométrica da saída da moagem e comparada com os resultados apresentados no início da operação. Identificado o problema, pode-se caracterizar a amostra que vem da mina e propor as melhorias, preferencialmente operacionais, adequadas ao processo.

Faça valer a pena

1. Imagine a seguinte situação:

Em uma reunião na *MiningConsultant*, empresa de consultoria mineral, o proprietário de um sítio que não conhece ou compreende muito bem os termos técnicos de mineração fez o seguinte comentário:

“Trouxemos para vocês um pacote de terra pesado que encontramos em uma região do sítio que apresentava concentração de pedrinhas douradas. Essa terra tem ainda um monte de pedrinhas diferentes que conseguimos identificar através das diferentes cores, pesos e formatos. Gostaríamos que vocês nos dissessem o que são e se é possível aproveitar alguma coisa.”

O corpo técnico na reunião conseguiu interpretar a fala do cliente e a transmitiu aos colaboradores.

Conhecendo a intenção do proprietário do sítio, através da transcrição de sua fala no trecho, identifique dentre as opções a seguir aquela que traz os termos técnicos aplicados corretamente e seu correspondente na fala do proprietário do sítio.

a) Caracterização mineralógica – “um monte de pedrinhas diferentes”; Recuperação metalúrgica – “tem como aproveitar alguma coisa”; Teor – “pedrinhas diferentes”; Depósito mineral – “região do sítio que apresentava concentração de pedrinhas douradas”.

b) Identificação mineral – “diferentes cores, pesos e formatos”; Minério – “um pacote de terra”; Grau de liberação – “pedrinhas diferentes”; Jazida – “região do sítio que apresentava concentração de pedrinhas douradas”;

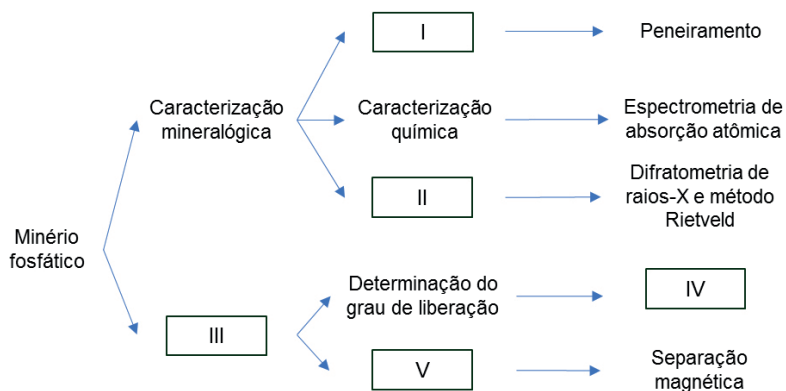
c) Minério – “pedrinhas diferentes”; Quantificação de fases – “tem como aproveitar alguma coisa”; Características tecnológicas – “diferentes cores, pesos e formatos”; Concentrado – “um monte de pedrinhas diferentes”

d) Amostra – “um monte de pedrinhas diferentes”; Minério – “um pacote de terra”; Ocorrência mineral – “região do sítio que apresentava concentração de pedrinhas douradas”; Propriedades mineralógicas – “diferentes cores, pesos e formatos”

e) Minerais – “pedrinhas diferentes”; Amostra – “um pacote de terra”; Depósito mineral – “região do sítio que apresentava concentração de pedrinhas”; Caracterização mineralógica e tecnológica – “tem como aproveitar alguma coisa”.

2. A caracterização de minérios pode ser dividida em estágios cujos objetivos dependem de cada etapa do processo. O engenheiro Pedro Correia estava elaborando um projeto para a caracterização de um minério para uma primeira etapa de processamento de minério fosfático (quartzo, hematita e apatita) e resolveu utilizar a divisão apresentada no diagrama da figura a seguir. Para testar os conhecimentos do seu novo estagiário, ele suprimiu algumas caixas de texto e pediu que o estagiário avaliasse o projeto indicando o que poderia substituir as lacunas.

Figura | Diagrama para avaliação de minério fosfático com lacunas a serem preenchidas



Fonte: elaborada pelo autor.

O estagiário, utilizando a divisão clássica da caracterização mineralógica e tecnológica de minérios, associou aos métodos ou processos utilizados os itens I, II, III, IV e V à identificação de fases, quantificação de fases, liberação e fracionamento mineral.

Analise as alternativas a seguir e identifique aquela que apresenta a associação correta dos termos e fases corretas às lacunas I a V.

a) Se I for fracionamento mineral e II quantificação mineral, ambos correspondem às fases da caracterização mineralógica e tecnológica de minérios.

b) Se III corresponde à caracterização tecnológica, IV poderia corresponder à análise de imagens e V seria, necessariamente, o fracionamento mineral

da amostra estudado a partir da separação magnética devido à presença de hematita.

c) No esquema apresentado, II representa somente a identificação de fases, e IV não poderia ser inferido de maneira indireta.

d) Se o método de Rietveld é um método de análise quantitativo de fases, então, II corresponde somente à quantificação de fases.

e) O item II é primordial para a caracterização mineralógica, pois informará quais são as fases presentes, enquanto o IV só será possível se V for elevado.

3. A caracterização tecnológica e mineralógica de minérios é uma ferramenta que tem como objetivo promover o melhor aproveitamento do minério. Essa ferramenta consiste em um conjunto de trabalhos interdependentes que determinam as características e propriedades dos minérios e permitem a avaliação e, conseqüentemente, a escolha de formas de concentração do minério. Como se trata de uma ferramenta complexa, o conjunto de estudos é dividido em etapas.

A respeito das etapas do estudo de caracterização mineralógica e tecnológica, assinale a alternativa correta.

a) A caracterização mineralógica e tecnológica é uma ferramenta composta unicamente pelas etapas de identificação e quantificação de fases, determinação do grau de liberação e pelo fracionamento da amostra desenvolvidos nessa sequência rígida.

b) O fracionamento mineral da amostra consiste em separar o minério através de sua granulometria para a determinação do grau de liberação da amostra.

c) As quatro etapas da caracterização podem ser reorganizadas de acordo com informações prévias do minério e, ainda, a sequência e os objetivos podem ser moldados de maneira diferente para cada estudo.

d) O fracionamento mineral é um requisito para a determinação do grau de liberação de uma determinada faixa granulométrica de interesse no minério.

e) O grau de liberação deve ser determinado de maneira quantitativa através de ensaios de fracionamento mineral da amostra.

Seção 1.3

Amostragem: conceitos e técnicas

Diálogo aberto

Prezado aluno, para conhecer as características de um determinado depósito mineral, precisamos ter acesso a uma porção desse material a partir da qual seja possível solicitar as análises de interesse. Como você já deve ter observado na prática industrial, os minérios podem apresentar uma variabilidade espacial das características. Nós, como profissionais das áreas de caracterização e processamento de minérios, temos de obter a amostra de modo que essa pequena porção represente todo o corpo mineralizado. Para trabalhar os conceitos de amostragem, veja a situação preparada para o desenvolvimento desses conteúdos.

Nesta unidade estamos trabalhando com o seguinte contexto: uma empresa de projetos de engenharia foi convidada para apresentar uma proposta de caracterização de minérios e gostaria de incluir esse tipo de serviço em seu portfólio de serviços. Você foi selecionado pelo seu chefe para a concepção e condução do projeto. Depois de apresentar ao pessoal da empresa o contexto da caracterização e as fases utilizadas no estudo, você começou a elaborar o projeto. Imagine que durante a elaboração você se atentou a um aspecto de muita relevância nos resultados da caracterização. Como vimos, o minério é complexo e, agora, em uma última reunião, o cliente informou ser possível identificar diferentes cores e tamanhos de partículas nos afloramentos. Em inspeção visual, os donos da empresa solicitante informaram ainda que o *top size* (tamanho da maior partícula) é da ordem de 25 mm. Como será necessário recolher amostras para os estudos de caracterização, você está preocupado em determinar a melhor maneira de realizar a coleta.

Nesta última seção, estamos, então, finalizando o serviço da primeira unidade de ensino, que envolveu a contextualização da caracterização mineralógica e tecnológica de minérios, bem como suas premissas e fases, agora, envolverá a amostragem. Nesta última etapa, você deve propor um procedimento de amostragem de minérios que minimize os erros, bem como definir o tamanho da amostra a ser utilizada. E,

claro, aplicar técnicas para reduzir a amostra, pois os equipamentos analíticos têm capacidade limitada de massa. Como você faria isso?

Para solucionar esse problema, você deve conhecer os seguintes aspectos que serão abordados nesta seção:

- Conceitos fundamentais de amostragem.
- Erros de amostragem e como minimizá-los.
- Determinação da massa mínima e técnicas de redução da massa de amostras.

Está interessado em conhecer mais sobre essa fase prévia à caracterização de minérios que produz grande influência nos resultados? Vamos trabalhar os conceitos e técnicas de amostragem de minérios, mas se você ficar mais interessado, o encorajamos a se aprofundar nesse aspecto, porque ele é extremamente importante para a caracterização de minérios.

Não pode faltar

Você já deve ter verificado na prática industrial que não é possível utilizar todo o corpo mineralizado para caracterizá-lo. De fato, ainda que isso fosse possível, o custo dessa operação seria vultoso, a demanda por análises químicas seriam muito elevadas e ainda não sobraria material para ser processado em escala industrial. A amostragem surge, portanto, para garantir que a partir de uma pequena porção, comparada ao volume ou massa total de minério, seja possível determinar as características do universo do depósito mineral. Esse processo é de extrema importância na avaliação de depósitos minerais, no controle de processo, em escala laboratorial ou industrial, e também no controle de qualidade de produtos comercializáveis. A má condução da amostragem, além de prejuízos vultosos, pode ainda apresentar resultados distorcidos da realidade.

A **amostragem**, em geral, consiste na operação de coleta e preparação do minério por uma série de operações, que incluem a cominuição (redução do tamanho das partículas), homogeneização, secagem e quarteamento para produzir amostras adequadas às análises físicas, químicas, mineralógicas ou aos ensaios tecnológicos. Deve ser observado, durante o processo de amostragem, a preservação da característica a ser avaliada. A amostragem é, portanto, uma operação complexa e incerta que antecede a caracterização como um todo.

A **amostra** representa essa pequena porção que deve ser preparada de modo a garantir a representatividade do universo que se deseja conhecer. As amostras podem ser divididas em **amostra primária** ou **global**, sendo coletadas, em geral, por geólogos e engenheiros em campo, nos testemunhos de sondagem, na lavra, processamento ou em produtos comercializáveis. A amostra primária é constituída por algumas dezenas ou centenas de quilogramas de material e precisam ser reduzidas para gerar amostras ainda representativas – **amostras secundárias** – com massa ou volume menor para utilização em análises químicas ou ensaios tecnológicos.

A composição da amostra primária é realizada através de **incrementos amostrais** que representam uma quantidade modular de material retirado do universo. Os **lotes** correspondem ao conjunto de incrementos amostrais ou, ainda, ao conjunto de **amostras finais** preparadas para uma utilização específica.

Por ser uma operação incerta, o processo de amostragem está associado a um erro resultante da amostragem propriamente dita e da preparação da amostra final. As fontes de erro na amostragem estão relacionadas ao erro de ponderação, de integração, de periodicidade, de segregação, de delimitação, de operação e também ao erro fundamental. Dentre esses erros, aquele fundamental é resultante da heterogeneidade da constituição do material e está diretamente relacionado à massa da amostra e também ao tipo de material amostrado. Esse tipo de erro é considerado intrínseco, ou seja, aquele que existe mesmo quando o processo é realizado em condições ideais.

Os erros de preparação são provenientes das operações de cominuição, homogeneização e quarteamento da amostra. Representam esses erros os fatores independentes de perda de partículas, contaminação da amostra, alteração intencional (termo conhecido como “salgar a amostra”) e não intencional dos parâmetros de interesse, além dos erros não intencionais do operador.



Assimile

Nem todos os erros podem ser mensurados. No entanto, saber o que são e quais as suas causas facilitam a utilização de estratégias que os minimizem. Os erros de preparação das amostras, juntamente com os erros de delimitação e operação, não podem ser mensurados numericamente. O Quadro 1.1 traz as causas para os principais erros

de amostragem propriamente dita, visto que os erros de preparação podem ser reduzidos desenvolvendo um trabalho cuidadoso durante a amostragem secundária.

Quadro 1.1 | Tipos e causas dos erros de amostragem

Tipo de erro	Causa
Ponderação	Não uniformidade da densidade ou vazão do material.
Integração	Heterogeneidade da distribuição do material.
Periodicidade	Variação periódica na qualidade do material.
Segregação	Heterogeneidade de distribuição localizada do material.
Delimitação	Configuração incorreta dos incrementos.
Operação	Extração de amostras de maneira incorreta.

Fonte: elaborado pelo autor.

A amostragem é guiada por um instrumento chamado de **plano de amostragem**, que determina o tamanho da amostra e como essa amostra será composta em função do grau de precisão requerido. O grau de precisão influencia nos custos do processo e das análises, pois quanto maior a precisão maior o número de amostras a serem recolhidas e, conseqüentemente, maior o número de análises que serão necessárias. O método de coleta de amostra normalmente depende do tipo de análise a ser realizada. No entanto, são comuns três tipos de coleta: aleatória, sistemática e estratificada.

A **amostragem aleatória** consiste na coleta aleatória de amostras, quando se dispõe de poucas informações a respeito do depósito. No entanto, esse tipo de amostragem é de difícil obtenção, o que se realiza, na verdade, é uma amostragem sistemática. A **amostragem sistemática** consiste na coleta regular de material com incrementos regulares determinados a priori. Ao adotar a amostragem sistemática, deve-se estar atento à ocorrência de ciclos coincidentes (tempos ou espaço) com os períodos de incrementos (tempos ou localização da coleta dos incrementos amostrais). A **amostragem estratificada** é o terceiro método de amostragem e consiste em amostrar o material subdividido em grupos distinguíveis e amostrados proporcionalmente ao peso desses grupos.

Selecionado o método de amostragem, é necessário conhecer a variabilidade da amostra, ou ainda, conhecendo a variabilidade da amostra, é necessário saber o tamanho do incremento e o número de incrementos para composição da amostra primária. O tamanho do incremento é determinado de acordo com o equipamento que realizará a coleta da amostra, e o número de incrementos é determinado por uma abordagem estatística baseada no cálculo do desvio padrão e no valor t da distribuição t -Student. Matematicamente, essa abordagem pode ser representada pelas Equações 1.3 e 1.4.

$$S_a = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (1.3)$$

$$E_a = \pm t_{(n-1; 1-\alpha)} \frac{S_a}{\sqrt{n}} \quad (1.4)$$

Em que: x_i é o valor da variável analisada para cada ponto, $\bar{x}$ é a média amostral do valor da variável, n é o número de incrementos, S_a é o desvio padrão amostral, E_a é o erro amostral e t é valor da distribuição t -Student para $(n-1)$ graus de liberdade e nível de confiança $(1-\alpha)$.

Essa abordagem considera que apenas o erro fundamental é significativo. Os demais erros são considerados irrelevantes. Quando não conhecemos a variabilidade da amostra, é necessário que os incrementos sejam analisados individualmente como amostras. Isso significa dizer que cada incremento coletado, por exemplo, 20 ou 30, será tratado como amostras individuais, preparadas e analisadas com o objetivo de se conhecer a variabilidade das características.

Muitas teorias para determinação da massa mínima da amostra foram desenvolvidas durante anos, mas a maioria faz estimativas pessimistas (massas muito grandes), pois utilizam poucos parâmetros. Tamanhos menores de amostra primária requerem dados de difícil disponibilidade. No entanto, aplicando-se algumas simplificações, a massa mínima pode ser conhecida a partir de poucos parâmetros.

O engenheiro francês Pierre Gy, durante as décadas de 1960 e 1970, desenvolveu uma abordagem matemática capaz de descrever de maneira simples a relação entre o erro total de amostragem, expresso pelo desvio padrão (S_a), e as características da amostra,

bem como a sua massa mínima (*W*). A abordagem de Pierre Gy é uma das mais utilizadas quando se tem informação suficiente para determinar a massa mínima. O modelo matemático criado por Gy é apresentado na Equação 1.5.

$$S_a = \sqrt{d^3 \left(\frac{1}{w} - \frac{1}{W} \right) Q l f g} \approx \sqrt{C d^3 \frac{1}{w}} \tag{1.5}$$

Nesse modelo, temos que: ***d*** representa o diâmetro máximo da partícula – usualmente convencionado como aquele diâmetro no qual 5% do material é retido pela peneira (***d*₉₅**); *w* é a massa do material a ser amostrado – normalmente, esse valor é bastante elevado e podemos aplicar uma simplificação representada na Equação 1.5; e ***C* = *Qlfg*** é um produto de fatores determinado pelas características das amostras.

O fator de composição mineralógica (*Q*) é determinado pela média ponderada entre os pesos específicos ou densidades (***ρ_{MM}*** e ***ρ_{MG}***) e os teores médios (***x*** e **100 – *x***) do mineral de interesse e dos minerais de ganga, respectivamente (LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010). Esse fator é calculado de acordo com a Equação 1.6.

$$Q = x(100 - x) \left[\frac{x}{100} \rho_{MM} + \frac{100 - x}{100} \rho_{MG} \right] \tag{1.6}$$

O fator de liberação (*l*) varia entre 0, para material completamente homogêneo, e 1, para material completamente heterogêneo. Em sua metodologia, Gy associou esse fator ao tamanho da maior partícula do minério (***d*₉₅**) e ao tamanho de liberação para fins práticos (*L*), apresentado na Tabela 1.1. Esse fator também pode ser determinado pela relação apresentada na Equação 1.7.

Tabela 1.1 | Fator de liberação determinado a partir dos parâmetros *d*₉₅ e *L*

<i>d</i> ₉₅ / <i>L</i>	<1	1-4	4-10	10-40	40-100	100-400	>400
<i>l</i>	1	0,8	0,4	0,2	0,1	0,05	0,02

Fonte: Wills; Napier-Munn (2006, p. 42).

$$l = \sqrt{\frac{L}{d_{95}}} \tag{1.7}$$

O fator de forma (***f***) é utilizado como 0,5 para a maioria dos minérios, enquanto para minérios de ouro, o valor utilizado é 0,2. O fator de distribuição de tamanho de partículas (***g***) funciona como um ponderador para o tamanho utilizado no equacionamento.

Como é utilizado o tamanho de partículas no qual 95% das partículas são de tamanho inferior (material passante), a massa da amostra fica superestimada e, por isso, o fator de tamanho das partículas tende a corrigir essa superestimativa. O valor de g varia de 0,25 a 1. No entanto, emprega-se normalmente valores de 0,25 quando o material é cominuído para obter um determinado tamanho máximo, e 0,50 quando o material a ser amostrado está compreendido entre faixas granulométricas.



Exemplificando

Tomemos como exemplo um minério fosfático, cujo teor de P_2O_5 é de 13% m/m e com tamanho máximo de partícula 35 mm. O mineral-minério (apatita) apresenta densidade de **3,1 g/cm³** e a ganga de **2,7 g/cm³**. O grau de liberação de 95% é atingido, após a cominuição, em partículas abaixo de 1,7 mm. Deseja-se determinar a massa mínima da amostra para que o erro total seja menor que 0,3% P_2O_5 a 95% de nível de confiança.

A teoria de Pierre Gy faz uso do desvio padrão da amostragem, que pode ser determinado de acordo com equação do erro amostral (Equação 1.4), considerando que o parâmetro a ser analisado apresenta uma distribuição normal. O parâmetro t é obtido pela distribuição t-Student com grau de liberdade infinito (amostra composta por infinitas partículas e nível de confiança de 95% [Tabela 1.2]).

Tabela 1.2 | Fragmento da distribuição t-Student (caso bilateral)

Grau de liberdade	Nível de confiança (%)							
	50	75	90	95	97,5	99	99,5	99,9
30	0,683	1,17	1,70	2,04	2,36	2,75	3,03	3,65
40	0,681	1,17	1,68	2,02	2,33	2,70	2,97	3,55
60	0,679	1,16	1,67	2,00	2,30	2,66	2,91	3,46
120	0,677	1,16	1,66	1,98	2,27	2,62	2,86	3,37
∞	0,674	1,15	1,64	1,96	2,24	2,58	2,81	3,29

Fonte: adaptada de Luz; Sampaio; França (2010, p. 45).

$$S_a = E_a \frac{\sqrt{n}}{t_{(n-1; \frac{\alpha}{2})}} = 0,3 \frac{\sqrt{1}}{1,96} = 0,153$$

Podemos determinar os fatores Q , l , f e g , já que temos todos os parâmetros. Podemos ainda considerar que o minério a ser amostrado possui massa muito grande. Logo, $\frac{1}{W} \rightarrow 0$.

$$Q = 13(100 - 13) \left[\frac{13}{100} 3,1 + \frac{100 - 13}{100} 2,7 \right] = 3112,51 g / cm^3$$

$$l = \sqrt{\frac{1,7}{35}} = 0,22 \quad f = 0,5 \quad g = 0,25$$

Assim,

$$w = \frac{Q l f g d^3}{S_a^2} = \frac{3112,51 \cdot 0,22 \cdot 0,5 \cdot 0,25 \cdot 3,5^3}{0,153} = 23,986 \text{ kg}$$

A massa mínima da amostra do minério deve ser de aproximadamente 24 kg.

Observe que no exemplo anterior de determinação da massa mínima da amostra tivemos de ter acesso a algumas características do minério, como densidades e granulometria de liberação, bem como teor da fase de interesse. Essas características são obtidas a partir de ensaios preliminares, cujos incrementos constituem amostras independentes. Entretanto, nem sempre é possível ter acesso a esses dados. Isso ocorre, principalmente, em trabalhos iniciais de campo e de laboratórios, em que não existem ainda informações suficientes para embasar a aplicação da teoria de Pierre Gy. Nesse caso, ainda é possível determinar a massa mínima da amostra pela tabela de Richards (Tabela 1.3) que relaciona o teor do elemento/composto de interesse ao tamanho (diâmetro) da maior partícula.

Na tabela de Richards, o embasamento do teor é qualitativo e, por isso, utilizando-se apenas o teor e o tamanho da maior partícula, sua estimativa de massa pode ser pessimista. Na ausência de informações a respeito do minério, é melhor optar pela utilização de uma massa de minério maior, que é mais representativa que amostras com tamanhos restritos.

Observe que se utilizarmos a tabela de Richards para a determinação da massa mínima da amostra para o exemplo tratado nesta seção, seriam necessários, na melhor das hipóteses, 350 kg de minério. Esse valor, comparado com aquele apresentado pela teoria de Pierre Gy (24 kg), é quase 15 vezes maior. Portanto, o custo da operação de amostragem será maior.

Tabela 1.3 | Tabela de Richards: determinação da massa mínima da mostra em kg

Diâmetro da maior partícula		Caracterização do minério				
" ou Mesh	mm	Muito pobre ou muito uniforme	Pobre ou uniforme	Médio	Rico ou <i>spotty</i>	Muito rico ou exclusivamente <i>spotty</i>
8"	203,2	96000	32000	-	-	-
5"	127,0	3800	12500	-	-	-
4"	101,6	2400	8000	40000	-	-
2"	50,8	600	2000	10000	26000	-
1½"	38,1	350	1150	5000	14000	-
1"	25,4	150	500	2500	6500	-
¾"	19,0	85	300	1400	3600	-
½"	12,7	35	125	600	1600	-
¼"	6,35	10	30	150	400	14000
6 M	3,33	2,5	8,5	43	110	3800
10 M	1,65	0,5	2,0	11	30	900
14 M	1,17	0,4	1,0	5	14	500
20 M	0,833	0,2	0,5	3	7	250
28 M	0,589	0,08	0,3	1,5	3,5	120
35 M	0,417	0,04	0,2	0,7	1,7	60
48 M	0,295	0,02	0,1	0,3	0,9	30
65 M	0,208	0,01	0,03	0,2	0,4	15
100 M	0,147	0,005	0,02	0,1	0,2	7,5
150 M	0,104	0,003	0,01	0,05	0,1	4
200M	0,075	0,002	0,005	0,02	0,05	-

Fonte: Bugbee (1922, p. 43).



Refleta

A Tabela de Richards permite estimar a massa mínima da amostra classificando o minério de acordo com o teor do elemento de interesse de forma qualitativa. Pense um pouco a respeito do que é um minério rico e um minério pobre. Qual o universo de comparação para enquadrar o teor em uma das categorias?

Continuemos considerando o exemplo de determinação da massa mínima apresentado nesta seção. Independentemente de tomarmos como referência a massa obtida pela metodologia de Pierre Gy ou por Richards, a massa da amostra é bastante elevada para submetê-la a análises físicas, químicas, mineralógicas ou ainda para ensaios tecnológicos em escala de bancada. Portanto, a amostra primária necessita que sua massa seja reduzida para que os métodos analíticos e tecnológicos possam ser aplicados.

O processo de redução da massa da amostra primária é conhecido como amostragem secundária. Na amostragem secundária são utilizadas técnicas que possibilitam a divisão de uma amostra maior em pelo menos duas frações, também representativas do minério. Para manter essa representatividade, a amostragem secundária deve ser cuidadosa. Assim, características como concentração elementar e proporção de minerais serão mantidas nessas pequenas amostras. Outras características, como granulometria, podem não ser mantidas como na amostra primária devido às operações auxiliares da amostragem secundária.

A amostragem secundária, além de reduzir e homogeneizar a amostra primária, tem como objetivo minimizar os erros cometidos durante a amostragem primária. Para minimizá-los na amostragem secundária, independentemente da técnica selecionada, haverá estágios de secagem, homogeneização e fragmentação. Essas três técnicas são aplicadas corriqueiramente em estágios anteriores ao processo de amostragem secundária, mas não significa que não serão aplicadas também em estágios intermediários, sobretudo a homogeneização.

A secagem é aplicada quando a umidade da amostra não é um parâmetro a ser avaliado. O conteúdo de umidade do minério pode facilitar a agregação de partículas finas e aumentar o erro de segregação. É aconselhável, portanto, que a amostragem seja realizada com o material seco ou em forma de polpa. A homogeneização do minério e da amostra tem por objetivo garantir uma distribuição mais uniforme e integrada dos constituintes do minério na amostra. A homogeneidade da amostra pode ser obtida revolvendo-se a amostra, em base seca, ou agitando o material em polpa. A fragmentação é outra técnica auxiliar na amostragem. Como vimos na Tabela de Richards (Tabela 1.3), quanto maior o tamanho da partícula, maior a massa necessária

para compor a amostra. Reduzindo o tamanho da partícula, o minério se torna mais homogêneo e podem ser aplicadas técnicas analíticas para massas menores.

A amostragem secundária para materiais granulados compreende um variado conjunto de técnicas. Aqui neste livro, trabalharemos apenas com três delas, que são frequentemente aplicadas à caracterização de minérios, mas encorajamos você a conhecer outras técnicas que também podem ser aplicadas na mineração.

A amostra primária pode ser quarteada também pelo método de pilhas longas, tal como representa a Figura 1.5(a), empregado, normalmente, em amostras primárias grandes. Nessa técnica, são formadas pilhas com formato de tronco de pirâmide retangular e, em geral, com o auxílio de equipamentos de distribuição de massa. A pilha é homogeneizada e dividida em n partes pares, a depender do equipamento de coleta. Os incrementos são coletados diametralmente opostos para formar duas amostras secundárias. Essa operação pode ser repetida quantas vezes forem necessárias para gerar uma amostra na qual possa ser utilizado um dos outros dois métodos de redução da massa.

O cone quarteamento, ilustrado na Figura 1.5(b), é uma técnica frequentemente utilizada para pequenos volumes de amostras. Nela, o material é disposto sobre uma bancada na forma de pilha cônica e homogeneizado. É comum observar uma segregação entre partículas maiores, densas e esféricas na borda da pilha, e partículas menores, menos densas e lamelares que tendem a ocupar o centro da pilha. Para contornar essa situação, o cone pode ser transformado em um tronco de cone. A divisão, nesse tipo de técnica, é realizada por uma cruzeta que separa a amostra em quatro incrementos, que são tomados diametralmente opostos para compor duas frações. Caso a amostra não esteja do tamanho adequado, pode-se repetir a operação com uma das duas frações geradas e a outra deve ser armazenada como arquivo ou para testes futuros. A precisão da divisão de amostras nessa etapa depende muito do operador e também do tamanho das partículas, quanto menor mais homogênea pode ficar a divisão da massa.

Outra técnica semelhante ao cone quarteamento é a amostragem por nove setores, que nada mais é do que dividir a pilha cônica em oito segmentos radiais iguais e retirar a nona amostra do eixo do cone.

Essa técnica é utilizada para reduzir o número de quarteamentos e gerar amostras mais próximas da massa de trabalho. No entanto, ela é pouco utilizada no meio mineral, dado que o cone quarteamento é mais prático e rápido.

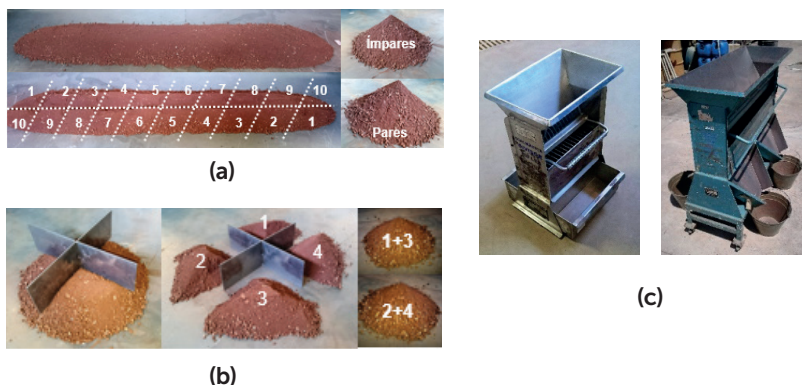
Outro método bastante aplicado em mineração para preparação de amostras secundárias consiste na utilização do divisor de rifles (*sample splitter*) ou quarteador Jones, como podemos ver na Figura 1.5(c). Esse equipamento consiste em uma série de divisões de dimensões iguais, que direcionam o fluxo do material que as alimenta para um dos lados do equipamento através de calhas com inclinação superior a 45°, permitindo a formação de duas amostras. As calhas do divisor de rifles devem possuir tamanho mínimo entre 2,5 a 3,0 vezes o tamanho da maior partícula para evitar o entupimento do equipamento. Existem vários tipos de divisores de rifles, com número de calhas variáveis (8 a 64), com alimentação automática ou não, de bancada, de laboratório, mas independentemente da forma, a sua operação é a mesma. A amostra é distribuída de maneira contínua e, preferencialmente, homogênea sobre a calha e direcionada para um dos lados do equipamento onde são recolhidas em porta amostras. Uma das amostras é armazenada e a outra submetida à nova divisão. É aconselhável que as amostras utilizadas sejam recolhidas de lados alternados a cada nova divisão, para evitar a geração de amostras tendenciosas devido a pequenas alterações da largura dos rifles. Dessa maneira, minimiza-se a concentração de uma espécie em determinada amostra.



Assimile

É comum utilizar as três técnicas de redução do tamanho da amostra, principalmente quando a amostra primária é muito grande. Normalmente, se aplicam as pilhas longas como primeira forma de redução. Existem divisores de rifles de vários tamanhos e estes podem ser aplicados tanto anteriores como posteriores ao cone quarteamento. A ordem em que são utilizados ou a utilização de um ou outro depende também do objetivo da amostragem.

Figura 1.5 | Técnicas de redução da massa da amostra: (a) Pilha longa; (b) Cone quarteamento minério laterítico de níquel e (c) Divisor de rifles Dalmática



Fonte: arquivo pessoal do autor.



Pesquise mais

É comum a aplicação de sistemas de amostradores automáticos (indústria) para geração de amostras primárias de fluxos de materiais e também quarteadores de polpa (laboratório) para amostragem secundária. Nesses sistemas, os incrementos são coletados quando o amostrador corta o fluxo de material, coletando-o. Veja como são esses sistemas e como podem ser empregados na indústria ou em laboratório nas referências a seguir.

GOÉS, M. A. C.; LUZ, A. B.; POSSA, M. V. Amostragem. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (Eds.). **Tratamento de minérios**. Rio de Janeiro: CETEM, 2010. p. 36-42. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/721/1/CCL00230010.pdf>>. Acesso em: 15 nov. 2017.

SISTEMA de amostragem engendrar. Engendrar Engenheiros Associados. Campinas: Engendrar. Vídeo de livre acesso (2:31 min.): son., color., Simulação de Produto. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=z8o71vCd5w>>. Acesso em: 20 out. 2017.

SAMPLERS – Real footage and simulations from CSIRO. EssaAustralia. Perth: EssaAustralia. Vídeo de livre acesso (6:05 min.): mudo, color., Simulação e exemplos reais. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=Ca9Ui2oSyQ>>. Acesso em: 20 out. 2017.

DIVISOR de polpa. Dalmatica. Itabira: Dalmática. Vídeo de livre acesso (2:58 min.): son., color., Quarteamento de polpa. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=f3tDh7xtCCg>>. Acesso em: 20 out. 2017.

Sem medo de errar

No início desta seção, foi proposta a última etapa do serviço proposto no *Convite ao estudo* da unidade. Lembre-se de que você está trabalhando na concepção de um projeto de caracterização mineralógica e tecnológica de minérios e que caracterização requer a coleta de amostras. Você ainda não teve contato com a amostra, mas sabe agora que o minério é complexo e que o tamanho máximo das partículas é da ordem de 25 mm. Você está preocupado em como determinar o tamanho mínimo para a amostra e, posteriormente, como reduzir essa amostra para tamanhos em que seja possível aplicar a caracterização de minérios.

Para resolver essa situação, você deve entender e seguir os tópicos a seguir:

- Diferenciar amostragem primária de secundária.
- Determinar a massa mínima da amostra primária.
- Utilizar técnicas para redução de tamanho nas partículas.

Ambas as teorias de determinação de massa mínima carecem de dados iniciais do material a ser amostrado. Para a aplicação de Pierre Gy, são necessários dados referentes a densidade, teores, tamanho de partícula e ainda ao tamanho de liberação do mineral-minério. Por outro lado, a utilização da tabela de Richards carece do tamanho da partícula e também do teor, ainda que qualitativo. Essas duas técnicas são aplicadas, em geral, para coletas de amostras primárias, ou seja, direto de uma parte do depósito, da mina ou de um fluxo de processamento mineral.



Atenção

Na situação em que você se encontra, a única informação útil que os proprietários lhe forneceram foi o tamanho máximo da amostra, que é da ordem de 25 mm. Portanto, apenas com essa informação não é possível determinar a massa da amostra primária pelo método de Pierre Gy. Entretanto, é possível aplicar inicialmente a tabela de Richards para indicar, na melhor das hipóteses (menor massa) o tamanho mínimo da amostra.

De acordo com a tabela de Richards (Tabela 1.3), o tamanho mínimo da amostra para esse minério em condições de minério muito pobre é de 150 kg. Mas deve-se deixar claro a necessidade de se reavaliar a amostra, ou os incrementos dessa amostra para determinar pelo menos o teor do elemento de interesse e a partir daí aplicar as teorias de Pierre Gy ou Richards corretamente.

A coleta da massa da amostra, de aproximadamente 150 kg, deve ser feita coletando-se pequenas porções – os incrementos. Conhecendo a geologia do depósito, é possível aplicar um plano de amostragem com coleta de incrementos sistemático, ou seja, com localização dos pontos de coleta e incrementos fixos. Em casos específicos, pode-se adensar a amostragem (coletar mais incrementos) em zonas de interesse, por exemplo, devido à concentração dos elementos de interesse.

Independentemente da massa mínima poder ser determinada por Pierre Gy ou Richards, tem-se que reduzir essa amostra ou mesmo os incrementos, mantendo-se a representatividade. A redução é necessária para avaliação do teor, liberação, densidade e mesmo para utilização na caracterização mineralógica e tecnológica. Como vimos, o processo de redução do tamanho da amostra pode envolver fragmentação, homogeneização e ainda o quarteamento de amostra.

Como não foi possível determinar o tamanho mínimo da amostra apenas com os dados informados pelo proprietário, tem-se que analisar os incrementos coletados como se fossem amostras individuais (análises preliminares). Para a análise dos incrementos, pode-se reduzir a amostra da ordem de quilos para gramas e, frequentemente, é necessário fragmentar o incremento para torná-lo mais homogêneo e facilitar o quarteamento. Imaginemos que você determinou a coleta de 1,5 kg por incremento. Essa massa precisa ser reduzida a 20 g para avaliação do teor, por exemplo. Esse processo de redução da massa, após cominuição, pode ser realizado pelo divisor de rifles em duas etapas, seguido de quatro estágios de cone quarteamento. Com amostras desse tamanho para cada um dos incrementos, podemos determinar o teor médio, através de análises químicas, e aprimorar a estimativa de massa mínima. No entanto, com um pouco mais de informação – densidade, liberação – pode-se aplicar a teoria de Pierre Gy, reduzindo a estimativa da massa e, conseqüentemente, os custos dessa operação.

Perceba que o tamanho da amostra deve ser determinado também tendo em consideração o número de análises e ensaios a serem realizados. À medida em que são realizados mais testes com amostras diferentes, os resultados se aproximam do valor real da variável analisada. Dentro do contexto trabalhado, devemos avaliar quais testes serão realizados e verificar se a massa determinada é suficiente para todos eles, conferindo um resultado com erro aceitável.

Formalize os conceitos abordados considerando o minério como muito pobre e o tamanho máximo da partícula dado. Prepare ainda um esquema para amostragem secundária (testes preliminares), selecionando os equipamentos e as etapas para composição de uma amostra homogênea e de massa de 500 g cada. Mas lembre-se, essa é uma amostragem superestimada e você está buscando resultados melhores para embasar o tamanho mínimo para o estudo.

Estamos finalizando a nossa primeira unidade de estudos, na qual foram abordados, com o nosso contexto de aprendizagem, desde a definição do que é caracterização de minérios, as etapas, premissas e profissionais capacitados, até uma introdução aos estudos de caracterização com a determinação da amostragem. Compile todos esses aspectos para que possamos concluir o serviço proposto e apresentá-lo aos associados da empresa. Mãos à obra!

Avançando na prática

Determinação da massa mínima para minérios:

Tabela de Richards *versus* Pierre Gy

Descrição da situação-problema

Em um novo projeto, surgiu uma dúvida a respeito da amostragem do minério, já que é originário de um fluxo da planta de beneficiamento. Será necessário gerar três amostras primárias, cada uma delas representativas desse fluxo. Admite-se um erro máximo de amostragem de 0,5%. Em ensaios preliminares foram coletados e avaliados 30 incrementos. Nesses incrementos, a média dos tamanhos máximos foi de 20 mm e a liberação foi obtida com partículas de 1 mm. O minério contém 15% de Zn como esfalerita (ZnS) com desvio padrão da análise de 1,5. A ganga é composta por quartzo, principalmente. O equipamento amostrador coleta 400 g de material por incremento. Foi indicada a necessidade de 85 kg de minério. Você foi consultado para avaliar a situação. A equipe está correta? Se não, qual a melhor maneira de amostrar esse material?

Resolução da situação-problema

Devemos determinar o número de incrementos para cada amostra, através da relação a seguir:

$$n = \left(t_{(30;2,5)} \frac{S_{\text{incrementos}}}{E_a} \right)^2 = \left(2,04 \frac{1,5}{0,5} \right)^2 = 38$$

Para cada uma das amostras ($k=1$), o desvio da amostragem é expresso por:

$$S_a = E_a \frac{\sqrt{k}}{t_{30;2,5}} = 0,5 \frac{\sqrt{1}}{2,04} = 0,24$$

Podemos aplicar a teoria de Pierre Gy, pois temos os parâmetros necessários.

$$Q = x(100 - x) \left[\frac{x}{100} \rho_{MM} + \frac{100 - x}{100} \rho_{MG} \right] = 15(100 - 15) \left[\frac{15}{100} 4,1 + \frac{100 - 15}{100} 2,6 \right] = 3601,88 \text{ g/cm}^3$$

$$l = \sqrt{\frac{L}{d_{95}}} = \sqrt{\frac{1}{20}} = 0,22 \quad f = 0,5 \quad g = 0,25$$

$$w = \frac{Qlfgd^3}{S_a^2} = \frac{3601,88 \cdot 0,22 \cdot 0,5 \cdot 0,25 \cdot 2,0^3}{0,24} = 13,867 \text{ kg}$$

Se o amostrador coleta 400 g por incremento, em 38 incrementos serão coletados 15,2 kg. Para três amostras primárias, serão necessários aproximadamente 45 kg de amostras.

A indicação da massa mínima não é muito boa, pois representa um volume de minério a ser trabalhado muito elevado (quase o dobro do necessário). Provavelmente, eles devem ter utilizado a tabela de Richards como aproximação da massa mínima estando de posse da granulometria máxima do minério e também do teor. Temos de estar atentos também aos custos do processo de amostragem que aumentam com o tamanho da amostra. Portanto, é melhor utilizar a teoria de Pierre Gy, pois temos dados suficientes para aplicá-la e resulta em uma massa menor para ser trabalhada na preparação.

Faça valer a pena

1. A amostragem é um processo baseado em informações incertas. Por exemplo, utilizamos aproximações para indicar a continuidade do teor de determinado elemento durante a amostragem em campo. Sendo esse um processo que envolve incertezas, estamos sujeitos a cometer erros. Suponha que foi realizada uma campanha de amostragem sistemática com pontos de recolhimento de amostras no centro da malha. Os técnicos fizeram as seguintes anotações no plano de amostragem (figura a seguir). Considere na malha representada o que está em cinza como afloramento do minério sulfetado de chumbo.

Figura | Localização das amostras coletadas na malha de amostragem

•	X	X	•
•	X	•	X
•	X	•	•
•	•	X	•
•	X	X	•

Fonte: elaborada pelo autor.

As marcações em “x” e “•” representam o posicionamento do ponto de coleta dos incrementos. Para cada “x”, foram coletados 500 g de amostra, e a cada “•” foram coletados 200 g, pois o material apresentava-se mais consistente e não havia ferramentas capazes de extraí-lo. Além disso, os técnicos se dividiram em dois grupos. Um grupo coletou os incrementos sobre o afloramento do minério, e o outro, nas demais regiões da malha. No entanto, a metodologia de coleta foi a mesma em ambos os grupos.

Observando as anotações feitas pela equipe de amostragem em campo, assinale a alternativa que contém o erro e sua causa para a amostragem realizada.

- Erro de operação devido à divisão da equipe em dois grupos, cada um deles coletando material sobre uma região da campanha.
- Erro de delimitação devido ao posicionamento não regular das coletas de amostras na malha e ainda de quantidades diferentes de massa por área avaliada.
- Erro de ponderação devido às diferentes massas coletadas nos pontos de amostragem.

- d) Erro de periodicidade devido à alternância de posicionamento do corpo mineral e da quantidade de material amostrado.
- e) Erro de segregação devido à divisão da equipe em duas turmas para a coleta dos incrementos.

2. A determinação da massa mínima que compõe uma amostra de um minério pode ser determinada através da aplicação de diversas teorias, que foram desenvolvidas desde o início dos anos 1940. Com o passar do tempo, as teorias foram evoluindo. Tendo acesso a mais parâmetros de um minério, torna-se mais precisa a determinação da massa mínima da amostra, evitando-se trabalhos com volumes exagerados (resultado de estimativas pessimistas), para garantir a representatividade do minério ou material amostrado. Duas teorias são bastante aplicadas no setor de mineração: a teoria de Pierre Gy e a Tabela de Richards.

Considerando essas duas teorias, analise as afirmativas a seguir e assinale aquela que apresenta conteúdo verdadeiro a respeito de um dos métodos de determinação da massa mínima em minérios.

- a) A Tabela de Richards, por ser menos pessimista em relação ao tamanho da amostra, utiliza um menor número de parâmetros para determinação da massa mínima.
- b) A determinação da massa mínima pela teoria de Pierre Gy depende, exclusivamente, do tamanho máximo e do teor do elemento de interesse no minério.
- c) Dentre os parâmetros utilizados nas duas teorias estão o teor, a densidade e a liberação.
- d) A Tabela de Richards faz uma estimativa da massa mínima do minério a partir de dados como tamanho de liberação da partícula e tamanho máximo das partículas.
- e) A teoria de Pierre Gy é menos pessimista que a tabela de Richards devido ao conhecimento de mais características do material a ser amostrado.

3. A massa mínima da amostra determinada pela teoria de Pierre Gy, ou ainda pela tabela de Richards, apresenta tamanho (massa ou volume) maior que os utilizados em análises e ensaios tecnológicos. A amostra com massa mínima precisa ser reduzida para tamanhos que os métodos analíticos suportem. A redução de tamanho ocorre a partir da amostragem secundária, que apresenta estágios preliminares e também métodos distintos, que são aplicados em determinados tamanhos de amostras.

Dentre as operações auxiliares e as técnicas de amostragem, assinale a opção que traz informações corretas respeito dessas operações ou técnicas.

- a) A homogeneização é uma operação auxiliar que precede apenas o primeiro estágio de amostragem secundária, sendo dispensável nos demais.

- b) O método de cone quarteamento divide uma amostra em quatro frações independentes, que devem ser tomadas lado a lado para composição de duas amostras novas.
- c) A pilha longa divide amostras de grande tamanho em duas frações, tendo como tamanho do incremento a capacidade de coleta do equipamento utilizado.
- d) A secagem é uma operação auxiliar que remove a umidade e aumenta o erro de segregação da amostragem secundária.
- e) O divisor de rifles separa uma amostra primária em oito ou 16 fluxos, e cada um deles constitui uma amostra final para caracterização mineralógica ou ensaios tecnológicos.

Referências

- BERTOLINO, L. C.; FURLANETTO, R. P. P.; BRANDÃO, V. S. Caracterizações mineralógica e tecnológica da palygorskita da região de Guardalupe-PI visando sua aplicação na indústria de fármacos. In: SIMPÓSIO DE MINERAIS DO NORDESTE, 4., 2016, João Pessoa. **Anais...** João Pessoa, 2016. p. 428-437.
- BERTOLINO, L. C. et al. Caracterização mineralógica e tecnológica de caulim de Silvânia, estado de Goiás. **Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ**, Rio de Janeiro, v. 32, n. 2, p. 26-32, 2009.
- BORGES, J. P. **Caracterização tecnológica do minério de fosfato ultrafino de Catalão/GO**. 2014. 37 f. Monografia (Especialização em Tratamento de Minérios) – Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2014.
- BUGBEE, E.E. **A text book of fire assaying**. New York: John Wiley & Sons, 1922. 274 p.
- FRASCÁ, M. H. B. O. Caracterização tecnológica de rochas ornamentais de revestimento: estudo por meio de ensaios e análise de patologias associadas ao uso. In: **Simpósio de rochas ornamentais do Nordeste**. Fortaleza: SIMAGRAN. Disponível em <http://www.fiec.org.br/sindicatos/simagran/artigos_palestras/Curso_Caracterizacao_TecndeRochas.htm>. Acesso em: 23 out. 2017.
- GOMES, A. C. F. **Estudo de aproveitamento de rejeito de mineração**. 2017. 98 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.
- GOMES, M. A. **Caracterização tecnológica no aproveitamento de rejeitos de minério de ferro**. 2009. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. 2009.
- GY, P. M. The sampling of particulate materials: a general theory. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v. 3, p. 289-312, 1976.
- JONES, M. P. **Applied mineralogy**: a quantitative approach. London: Graham & Trotman, 1987. 259 p.
- LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (Eds.). **Tratamento de minérios**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. 965 p.
- PRESS, F.; SIEVER, R.; GROTZINGER, J.; JORDAN, T. H. Estruturando um planeta. In: _____. **Para entender a Terra**. Tradução de R. Menegat. São Paulo: Bookman, 2006. p.25-45.
- RAGGI, J. **Gestão de projetos de mineração**: riscos de investimento. Belo Horizonte: Geoconômica Minas Ltda, 2014. Disponível em: <<http://geoconomica.com.br/livros/gestao-projetos-mineracao>>. Acesso em: 6 out. 2017.
- VALADÃO, G. E. S.; ARAÚJO, A. C. (Orgs.). **Introdução ao tratamento de minérios**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2007. 234 p.

SOSSAI, F. J. M. **Caracterização tecnológica de rochas ornamentais**. 2006. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2006. Disponível em: <<http://locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/3848/texto%20completo.pdf?sequence=1&isAllowed=y>> . Acesso em: 23 out. 2017.

WATKINS, J. M.; SILVA FILHO, A. F.; MENDES, J. C.; PEREIRA, R.S. **Relatório técnico 56**: perfil de gemas (Diamante e gemas de cor). Brasília: MME, 2009. 172p. (p.87-96). Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P30_RT56_Perfil_de_Gemas_xDiamante_e_Gemas_de_Corx.pdf/868e8b4d-57c1-405a-9c68-0b031025a99d>. Acesso em: 23 out. 2017.

WILLS, B. A; NAPIER-MUNN, T. **Wills' mineral processing technology**: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. 7. ed. Boston: Elsevier, 2006. 444 p.

Caracterização física e fundamentos de caracterização mineralógica

Convite ao estudo

Prezado aluno, na unidade anterior vimos o universo da caracterização de minérios pelo seu lado externo. A nós, profissionais, interessa também saber como essas características podem ser acessadas e quais as suas implicações para os processos de mineração. As características dizem respeito à qualidade física e química do minério, mas também constituem a sua identidade, já que cada minério é único no mundo e pode responder de maneira diferente aos estímulos do processo.

Nesta unidade, trabalharemos com os fundamentos e as técnicas empregadas para a caracterização física e mineralógica de minérios para que você saiba reconhecê-los e aplicá-los quando necessário. A unidade foi dividida em três seções que abordam a caracterização granulométrica, a apresentação de características físicas complementares (Work index, área superficial específica e porosimetria) e finalizaremos a unidade com a caracterização mineralógica, apresentando a principal técnica utilizada: a difratometria de raios-X.

A compreensão dos conceitos é melhor fixada quando trabalhamos dentro de algum contexto prático. Portanto, vejamos então o contexto preparado para esta unidade. Vamos lá?

Imagine que uma mineradora está enfrentando problemas na sua usina de processamento mineral. A empresa contratou uma equipe de consultores, da qual você faz parte, para solucionar os problemas. No início dos trabalhos, houve uma reunião para apresentar aos consultores alguns dos problemas atuais e, também, os resultados da caracterização tecnológica realizada antes do início da operação da unidade. Como consultor, e tendo em vista seu conhecimento em caracterização física e

mineralógica de minérios, você ficou encarregado de rever as análises realizadas no passado. Além disso, você deve identificar possíveis incoerências frente à caracterização realizada e propor medidas corretivas para que os problemas observados sejam resolvidos. Esse estudo de caracterização física e mineralógica, que será materializado na forma de um documento técnico, está pautado em três frentes de avaliação diferentes, sendo elas:

- i. Análise granulométrica do minério processado nos dias atuais;
- ii. Avaliação dos parâmetros indicadores da moabilidade do minério;
- iii. Verificação de alterações na composição mineralógica da amostra.

Assim, você começa a refletir e pensar sobre o que pode ter acontecido com o minério oriundo dessa mina. A distribuição granulométrica do minério pode ter sofrido alteração? Houve alterações em outras propriedades físicas do minério? Quais propriedades poderiam ter sido alteradas e estariam ocasionando problemas? A composição do minério permanece a mesma? Como identificar se houve alterações?

Para entender o que pode ter acontecido com o minério, precisamos estudar os conteúdos desta unidade e aplicá-los a fim de avaliar cada um dos problemas que estão ocorrendo na planta de processamento mineral. Vamos verificar quais as características e como acessá-las para resolver as situações decorrentes desse contexto?

Nos vemos ao longo da unidade.

Seção 2.1

Caracterização granulométrica

Diálogo aberto

Prezado aluno, os minérios encontram-se derivados das rochas e precisam ser fragmentados, seja no desmonte ou no processamento mineral. Ao ser fragmentado, as partículas mudam de tamanho, tendendo a serem menores que as iniciais. O estudo do tamanho das partículas constitui a análise granulométrica, que pode ser utilizada, por exemplo, para identificar a granulometria (o tamanho) de liberação do mineral de interesse na amostra. Nesta seção, trabalharemos com a caracterização granulométrica, cujos conteúdos serão aplicados para a resolução da primeira frente do serviço proposto no contexto apresentado no início da unidade. Vamos relembrá-lo brevemente e conhecer o nosso caso de estudo atual?

A mineradora está enfrentando problemas na sua usina de processamento mineral e contratou uma equipe de consultores para investigar e solucionar os problemas. Na primeira reunião, a empresa apresentou os problemas e forneceu os resultados da primeira caracterização realizada para o minério. Você é um dos integrantes da equipe e se prontificou a avaliar as características físicas da amostra. Imagine, então, que durante a visita técnica à empresa, vocês, consultores, verificaram que há um acúmulo de material superior ao previsto em um dos deques da peneira que é alimentado pelo britador secundário. Questionando o pessoal da empresa se isso era frequente, você foi informado de que isso começou a ocorrer recentemente. De posse dos dados da caracterização mineralógica e tecnológica disponíveis, você verifica que não há erros aparentes nas análises realizadas no passado. Assim, vocês suspeitam que possa ter ocorrido alteração na composição granulométrica do minério e gostariam de avaliar esse aspecto. Diante disso, você solicitou uma amostra representativa do fluxo que alimenta a peneira.

Diante desse contexto e ao receber a amostra, você começa a avaliar: quais métodos seriam aplicáveis para comparação da distribuição granulométrica atual com a anterior? Quais aspectos do ensaio devem ser verificados para a análise? Como validar corretamente uma análise granulométrica?

Para resolvermos esse caso de caracterização física, temos de conhecer os fundamentos de uma análise granulométrica, quais são os métodos utilizados para classificação (fracionamento) das partículas por tamanho e também a faixa de tamanho de partículas em que cada um dos métodos apresenta os melhores resultados.

Vamos avançar nos estudos e conhecer uma das primeiras análises realizadas na caracterização mineralógica e tecnológica de minérios. Está interessado? Então nos acompanhe no desenvolvimento dos conteúdos para trabalharmos o que é necessário a fim de resolver esta e outras situações que podem surgir no seu dia a dia profissional.

Não pode faltar

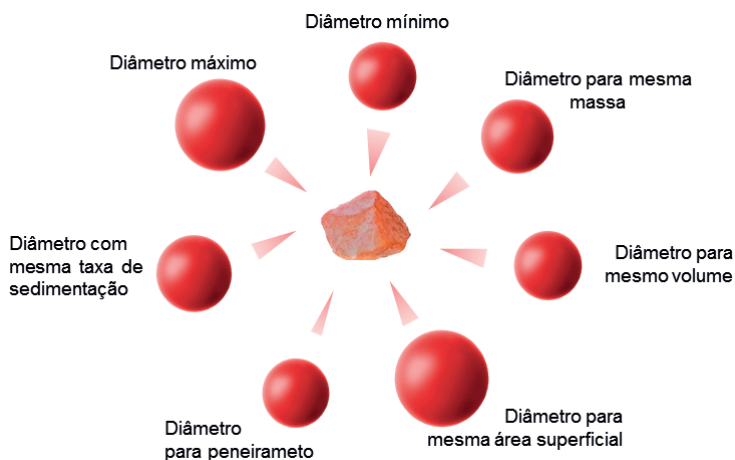
Observe ao seu redor a quantidade de objetos de tamanhos diferentes que o rodeia. Imaginemos agora que lhe seja solicitado descrever um desses objetos (este livro ou o seu tablet, celular, computador) com relação ao seu tamanho. Você já deve ter percebido que, com apenas uma dimensão, não será possível descrevê-los, pois eles são objetos tridimensionais e, ainda que sejam regulares, necessitam de três dimensões (comprimento, altura e largura) para serem descritos.

As partículas minerais são caracterizadas por constituírem uma porção discreta de uma ou mais substâncias. E, dessa forma, também são representadas por três dimensões. Para o contexto mineral, são consideradas partículas de interesse as entidades sólidas (partícula mineral) e, para a operação de flotação, as partículas gasosas (bolhas de flotação). Assim como observando ao seu redor você verificou diferentes formatos de objetos, as partículas minerais também têm formas variadas. Elas podem apresentar-se desde a forma esférica, que seria a forma ideal, até mesmo alongadas ou irregulares.

Partículas com formato esférico são facilmente definidas com a utilização de apenas uma dimensão: o seu diâmetro. Por outro lado, em partículas irregulares surgem dimensões – comprimento, largura e espessura – que são diferentes entre si. É nesse momento que aparece o problema de como determinar o tamanho das partículas irregulares.

Para a caracterização granulométrica, o tamanho da partícula está associado ao comportamento dessa partícula quando os métodos de classificação por tamanho são empregados. E, nesse sentido, refere-se ao tamanho da partícula como um diâmetro equivalente ao de uma esfera que apresenta o mesmo comportamento da partícula (Figura 2.1). O diâmetro equivalente utilizado depende, portanto, da característica solicitada para classificação da partícula, por exemplo, massa, maior dimensão, comportamento em sedimentação etc.

Figura 2.1| Conceito de esferas equivalentes a partículas irregulares



Fonte: adaptada de Webb (2004, p. 2-3).

Amostras minerais são compostas principalmente por partículas irregulares e, no entanto, ainda temos de determinar o tamanho de suas partículas. A determinação do tamanho da partícula pode ser feita através da passagem ou não por um gabarito (circular, quadrado ou retangular), ou em relação ao tempo necessário para sedimentação (Lei de Stokes) – e aqui transformamos a partícula irregular em uma esfera com comportamento semelhante –, ou ainda como o diâmetro de um círculo cuja área é semelhante à área projetada da partícula. Por esse motivo, e também devido aos equipamentos utilizados para a classificação das partículas, existem faixas de tamanho adequadas para cada método (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 | Alguns métodos empregados na análise de tamanho de partículas minerais

Método	Úmido ou seco	Geração de amostras	Faixa ótima de aplicação (µm)
Peneiramento	Ambos	Sim	100000 - 37
Elutriação	Úmido	Sim	45 - 5
Microscopia ótica	Seco	Não	50 - 0,2
Sedimentação	Úmido	Sim	40 - 1
Centrifugação	Úmido	Sim	5 - 0,05
Microscopia eletrônica	Seco	Não	100 - 0,005

Fonte: adaptada de Valadão; Araújo (2007, p. 49) e Wills (2006, p. 91).

Nesta seção vamos trabalhar apenas com alguns desses métodos, mas você está convidado a pesquisar mais sobre aqueles que não forem trabalhados. Os dois métodos mais empregados para análise granulométrica são aqueles que geram amostras para investigações posteriores. O fracionamento granulométrico, além de separar as partículas em frações, também pode funcionar como controle de qualidade de produtos ou fornecer informações para o melhor entendimento dos processos. Na caracterização de minérios, além de informações da granulometria de saída de um equipamento fragmentador, também podemos obter informações como tamanho de liberação da amostra, concentração de fase em determinada granulometria ou ainda prever e explicar o comportamento reológico de polpas através de sua composição granulométrica. Vamos trabalhar nesta seção com peneiramento convencional, elutriação (*Cyclosizer*) e ainda duas técnicas modernas aplicadas a tamanhos de partículas menores (*Sedigraph* e Difração a laser).

2.1 Peneiramento convencional

O peneiramento convencional é um dos métodos mais antigos de separação de partículas por tamanho. A técnica baseia-se na passagem ou não de uma partícula com determinadas dimensões em um gabarito de dimensões conhecidas. O peneiramento ocorre através da agitação de uma torre de peneiras dispostas em ordem crescente de aberturas da malha e pode ser levado a cabo a úmido ou também a seco. A escolha de uma condição ou outra dependerá das características do material a ser analisado.

As partículas possuem tamanhos dos mais diferentes possíveis. No entanto, para a análise granulométrica, agrupam-se partículas em um certo intervalo de diâmetros. Aplica-se, para a análise granulométrica, uma série de peneiras que contém aberturas escalonadas com um fator de $\sqrt{2} = 1,414$, que traz consigo um significado físico de aumentar (dobrar) a área livre para a partícula passar a cada aplicação do fator. Isso melhora a apresentação dos resultados em gráficos.

A série de peneiras mais conhecida é a Série Tyler, que possui como referência a abertura de $75\ \mu\text{m}$. As séries de peneiras também podem ser organizadas em relação ao número de aberturas por polegada linear (*mesh*). Essa nomenclatura foi adotada no início da aplicação do peneiramento como técnica de análise. No entanto, com o aumento do número de fabricantes de peneiras, os arames para confecção das malhas se diversificaram, sendo possível obter abertura da malha de peneiras iguais com *mesh* diferentes.

O peneiramento é dividido em dois estágios básicos. O primeiro deles consiste na classificação das partículas menores e maiores do que a abertura da peneira em que, respectivamente, passam ou são retidas facilmente pela peneira. O segundo consiste na classificação das partículas com tamanhos muito próximos da abertura da peneira e nessa situação é necessário que as partículas se choquem com a malha em uma posição que permita sua passagem. Esse efeito é atingido aumentando-se o número de choques do material com a malha da peneira, por isso são utilizados equipamentos que permitem muitas vibrações por segundo.

A análise granulométrica por peneiramento convencional (seco ou úmido) retém em cada uma das peneiras uma quantidade de material. Para que todas as partículas se choquem com a malha e sejam classificadas, Gaudin estabeleceu uma massa máxima (Equação 2.1) retida em cada uma das peneiras que atendessem a esse requisito. Em especial, Gaudin propôs, com base em cálculos estatísticos, que o número de camadas (n) de partículas que garantem a probabilidade aceitável das partículas se chocarem com a malha é de, no máximo, 3.

$$m_{\max} = \frac{(d_s + d_i)}{2} \delta A n \quad (2.1)$$

Na equação de Gaudin, d_s representa a abertura da peneira superior; d_i a abertura da peneira inferior; δ o peso específico do minério; e A a área da peneira.

Os resultados de uma análise granulométrica podem ser apresentados de diferentes maneiras, em tabelas ou gráficos. No entanto, a validação de uma análise granulométrica é realizada pela avaliação das massas retidas em cada faixa granulométrica e da massa máxima de Gaudin. Normalmente, os resultados são expressos em termos da porcentagem passante ou retida acumulada em cada peneira e, dessa forma, a curva se assemelha a um **S**. A estimativa de tamanhos intermediários a dois pontos analisados pode não ser tão precisa quando se estima a partir de uma reta. Diversas formas de linearizar essas curvas foram propostas, entretanto, o método de Gates-Gaudin-Schuhmann (Equação 2.2) e Rosin-Ramler (Equação 2.3) são os mais aplicados em mineração. Suas formas linearizadas também são apresentadas nas respectivas equações.

$$Y = 100\left(\frac{x}{k}\right)^a \text{ ou } \log Y = a \cdot \log x + (\log 100 - a \cdot \log k) \tag{2.2}$$

$$Z = 100e^{-\left(\frac{x}{k}\right)^a} \text{ ou } \ln\left(\ln\left(\frac{100}{Z}\right)\right) = a \cdot \ln x - a \cdot \ln k \tag{2.3}$$

Nessas equações, **Y** e **Z** são as porcentagens passante acumulada e retida acumulada no tamanho de partícula **x**; **a** e **k** são constantes relacionadas à distribuição e ao tamanho de partículas.

Exemplificando

Vejamos o exemplo da análise granulométrica para um minério de ferro, com densidade de 4,1 g/cm³ e considerando o número de camadas para a massa de Gaudin como 2, apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 | Distribuição granulométrica para minério de ferro

Abertura da peneira(μm)	Massa de Gaudin (g)	Massa retida (g)	Retido acumulado (%)	Passante acumulado (%)
600	186,8	2,6	1,8	98,2
425	132,0	15,9	12,9	87,1
300	93,4	23,5	29,4	70,6
212	65,9	18,6	42,3	57,7
150	46,6	33,4	65,7	34,3
106	33,0	20,1	79,7	20,3
75	23,3	8,7	85,8	14,2
53	16,5	8,3	91,6	8,4
Fundo	-	12	100,0	0,0

Fonte: elaborada pelo autor.

Ao fazer a avaliação da análise granulométrica, é importante verificar se não houve massa superior àquelas estabelecidas pela relação de Gaudin, e também o fechamento da análise. Para proposição didática, verificamos que a análise não ultrapassou a massa de Gaudin e o fechamento da análise foi em 100%, o que dificilmente ocorre. Em geral, há uma pequena diferença que pode ser principalmente devido ao cegamento das peneiras (partículas que permaneceram na malha da peneira). Essa diferença tem de ser distribuída ao longo das peneiras utilizadas.

Aplicando os modelos de distribuição granulométrica (Equações 2.2 e 2.3) aos dados, podemos verificar que há um ajuste linear melhor para o modelo de Rosin-Ramler (coeficiente de correlação, R^2 , mais próximo de 1). E a partir dessa equação pode-se estimar, por exemplo, a massa retida em 500 μ para uma análise de interesse.

A utilização do peneiramento convencional, além de ser aplicável a um conjunto de tamanhos mais extenso (Tabela 2.1), gera amostras compostas por faixas granulométricas conhecidas para outras análises dentro da caracterização de minérios. No entanto, quando as partículas são muito pequenas, os resultados do peneiramento convencional, mesmo a úmido, podem não representar bem os valores reais. Nesses casos, a classificação das partículas em meio úmido torna-se mais exata.

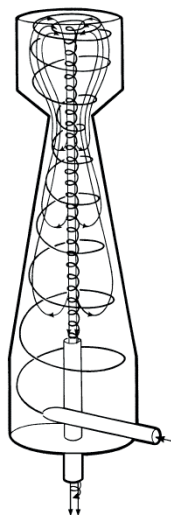
2.2 Classificação a úmido: *Cyclosizer*

A classificação de partículas de tamanhos inferiores a 37 μ m pelo peneiramento convencional torna-se mais difícil devido à tendência das partículas de se agregarem. Para mantê-las dispersas, são necessários instrumentos de injeção de gases que tornam o sistema mais complexo, sofisticado e, conseqüentemente, mais caro. Instrumentos mais práticos e fundamentados no comportamento da partícula em meio fluido, como o *cyclosizer*, são empregados com maior frequência em trabalhos de caracterização.

O *cyclosizer* é um equipamento que consiste em um conjunto de cinco hidrociclones arranjados em série, com diâmetro de alimentação que se reduz do primeiro para o quinto (Figura 2.2). O *overflow*, fração que contém as partículas menores do que o tamanho de separação, de cada hidrociclone alimenta o hidrociclone seguinte. Com vazão constante e diâmetros de alimentação reduzindo gradualmente,

a energia com que a polpa entra no hidrociclone é cada vez maior. Assim, os tamanhos de partículas retidas nos hidrociclones de 1 a 5 diminuem de tamanho do primeiro ao último hidrociclone.

Figura 2.2 | Comportamento dos fluxos dentro de um hidrociclone e *Cyclosizer*



Fonte: à esquerda - Warman (1997, p. 12); à direita - acervo do autor (2017).

O tamanho, nessa técnica, está associado ao comportamento da partícula em meio fluido e no campo centrífugo. Dessa forma, depende não só do tamanho físico da partícula, mas também de sua densidade (δ) e das características do fluido – densidade (ρ) e viscosidade (η). A equação de Stokes (Equação 2.4), embora seja destinada a um processo de sedimentação laminar, nos mostra como essas características influenciam na determinação do tamanho das partículas (d), relacionando a velocidade de sedimentação (v) com a aceleração gravitacional (g).

$$v = \frac{gd^2(\delta - \rho)}{18\eta} \quad (2.4)$$

O *cyclosizer* é calibrado para amostras de quartzo com densidade de **2,65 g/cm³**, em ensaio realizado a 20°C, vazão de água de **11,6 L/min** e tempo de elutriação infinito. Nessas condições, o tamanho retido pelos ciclones são de 44, 33, 23, 15 e **11 µm**. No entanto, na prática aplica-se esse método em condições diferentes das condições de calibração.



Ao aplicar os métodos para diferentes condições, o tamanho de separação das partículas retidas em cada hidrociclone muda. Fatores de correção para temperatura, densidade, vazão e tempo de elutriação são necessários. Pense um pouco a respeito desses parâmetros: sabendo que a sedimentação ocorre em um campo centrífugo, como a alteração desses parâmetros afeta o tamanho das partículas retidas no hidrociclone?

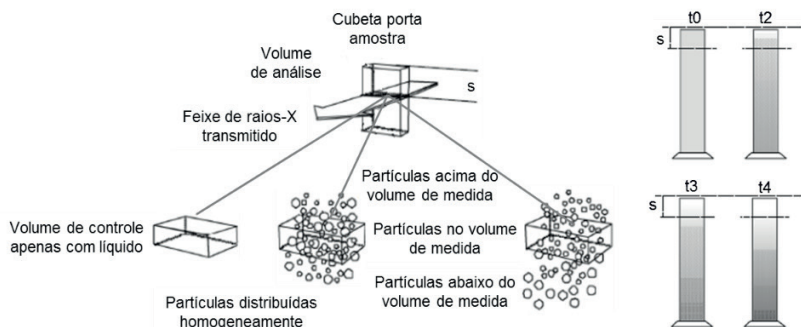
Assim como no peneiramento convencional, a classificação pelo *cyclosizer* também gera amostras para a caracterização de minérios e, por esse motivo, são os dois métodos de maior interesse em caracterização de minérios. No entanto, a análise granulométrica pode também estar associada ao controle de qualidade de produtos ou ainda ao controle dos processos.

Em alguns casos, a presença de partículas muito finas pode atrapalhar o desempenho de equipamentos e também a qualidade dos produtos. Para granulometrias menores, os granulômetros de sedimentação e o espalhamento a laser, que não geram amostras para estudos posteriores, são mais empregados. No entanto, é importante ressaltar que eles fornecem resultados melhores quando a densidade no material analisado é uniforme.

2.3 Granulômetro de sedimentação: SediGraph

A análise granulométrica de partículas utilizando raios-X consiste na utilização de dois fundamentos associados: a sedimentação e a absorção de raios-X pelas partículas. A técnica mede a absorbância do raio-X pela amostra homogênea e compara com a absorbância em intervalos de tempo pré-determinados (Figura 2.3). É importante ressaltar que a transmitância dos raios-X pela amostra seja, aproximadamente, **60 – 70%** da transmitância do fluido utilizado. Isso implica em polpas mais diluídas e geram melhores resultados (sem interferências) para polpas com concentrações menores que **1% v/v**.

Figura 2.3 | Esquema da cubeta do Sedigraph indicando a região onde ocorre a análise e a variação da composição granulométrica na região analisada para tempos de t_0 a t_3 .



Fonte: adaptada de Webb (2004, p. 2-3).

A análise é realizada agitando-se vigorosamente a amostra, no início, para formar uma polpa homogênea. Cessada a agitação, as partículas entram em regime de sedimentação com velocidade terminal determinada pela lei de Stokes (Equação 2.4). A distribuição das populações de partículas é determinada pela absorvância em tempos característicos, que correspondem ao período de sedimentação de uma partícula de diâmetro d do limite superior do líquido até a fonte detectora de absorvância. O resultado fornecido por essa técnica é uma curva de distribuição acumulada de tamanhos de partículas.

A análise granulométrica por absorção de raios-X, também conhecida como fotossedimentação, foi desenvolvida inicialmente para sedimentação em campo gravitacional, que permite a análise de partículas de 300 a 5 μm . Entretanto, com o desenvolvimento tecnológico, essa técnica também foi aplicada para campos de sedimentação centrífugos, que aumentam o limite de detecção para partículas de até 0,01 μm .

Os fotossedimentadores são aplicados na área de mineração, sobretudo na caracterização de minerais, em estudos da indústria cerâmica, onde o tamanho da partícula influencia na capacidade de sinterizar as partículas, na reatividade dos minerais, bem como na avaliação de efeitos prejudiciais aos processos de concentração na presença de partículas finas.

2.4 Espalhamento a laser

O desenvolvimento tecnológico permitiu que o tamanho de partículas cada vez menores, utilizando a técnica de espalhamento a laser, pudessem ser medidos. A técnica consiste no espalhamento de um feixe de luz pelas partículas de uma suspensão diluída.

Inicialmente, essa técnica se limitava a partículas de $2000 - 1\ \mu\text{m}$, mas com o desenvolvimento da teoria de Mie, é possível analisar partículas de até $0,1\ \mu\text{m}$.

O feixe incidente sobre a amostra é espalhado pelas partículas e são direcionados ao detector do equipamento. O detector interpreta a intensidade e a quantidade de franjas (claras ou escuras) e, através de modelamento matemático, determina o tamanho da partícula que produziu aquele padrão. Para essa técnica, partículas menores (da ordem do comprimento de onda do laser) formam padrões com maiores números de franjas que partículas maiores.

Embora seja rápida, de fácil utilização e elevada reprodutibilidade, os tamanhos definidos pelo espalhamento dos feixes de luz não coincidem com o do peneiramento, por exemplo. Essa técnica, além do comportamento da partícula no escoamento, pois a medida é feita com a suspensão em movimento, depende também da posição que a partícula espalha o feixe de luz.



Pesquise mais

Para complementar os estudos, pesquise mais nas referências abaixo e também naquelas que você tiver, sobre as formas de análise granulométrica e, sobretudo, as técnicas mais modernas.

CRISTOFOLETTI, S. R.; MORENO, M. M. T. Granulometria por difração a laser e sua relação com a faciologia das rochas argilosas da formação Corumbatai-SP. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 60., 2016, Águas de Lindóia. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2016. Disponível em: <<http://metallum.com.br/60cbc/anais/PDF/01-060TT.pdf>>. Acesso em: 12 out. 2017.

LIMA, R. M. F.; LUZ, J. A. M. Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes. **Rem: Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 54, n. 2, p. 155-159, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0370-44672001000200014>>. Acesso em: 12 out. 2017.

PAPINI, C. J.; LEAL NETO, R. M. Análise granulométrica de pós metálicos por difração de laser via seca. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2016, Águas de Lindóia.

Anais... São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2006. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/2006/cbecimat/12576.pdf>>. Acesso em: 12 out. 2017.

Sem medo de errar

Nesta seção foi apresentada uma situação para resolvermos. Ela será a primeira etapa do serviço proposto no início da unidade, onde uma mineradora está enfrentando alguns problemas com sua planta de beneficiamento que, anteriormente, funcionava muito bem. Lembrando: eles contrataram um corpo de consultores para avaliar, identificar as causas e propor melhorias. Você pertence ao grupo e ficou encarregado de avaliar, nesse momento, as características físicas do minério que podem estar gerando o acúmulo de material em um dos deques da peneira. No início desse estudo, você manteve o foco na granulometria do produto que alimenta a peneira, não encontrando irregularidades nas análises anteriores. Lembrando ainda que os funcionários informaram que essa ocorrência é recente. Você solicitou amostras do fluxo de alimentação da peneira para novas avaliações.

Para resolver a situação e identificar se houve alteração na composição granulométrica, você deve conhecer e seguir estes passos:

I. Métodos e técnicas de análise granulométrica aplicados a cada faixa de tamanho.

II. Validar uma análise granulométrica por peneiramento.

III. Comparar uma análise granulométrica com outra. Ao avaliar essa situação, devemos ter em mente que os minérios podem se alterar ao longo da vida útil da mina, principalmente em função de estarmos nos aproximando da rocha inalterada. Algumas dessas alterações podem prejudicar o desempenho de equipamentos da planta industrial. Nosso foco, nesse caso, é a peneira que encontra-se acumulando massa em um dos deques.

Para identificar se houve alterações do minério que alimenta a peneira, é preciso realizar uma análise granulométrica da amostra atual e compará-la com aquela utilizada para o dimensionamento da peneira. O britador secundário, de onde vem o fluxo que alimenta

a peneira, é composto por partículas com tamanhos de ordem milimétrica a micrométrica. Portanto, o método que se encaixa nesse perfil de análises é o peneiramento com faixa granulométrica de análise de **100000 – 5 μm** .

Na indústria, as peneiras são utilizadas para dividir a amostra em frações com tamanhos de interesse para o processo. Em laboratório, podemos avaliar qual fração está sendo responsável pelo aumento da quantidade de material naquele deque da peneira. A análise granulométrica da amostra deve conter malhas com abertura de peneiras semelhantes às utilizadas na determinação primária, principalmente na região que está ocorrendo o acúmulo de massa.

Selecionada a série de peneiras e conhecendo a densidade do minério, determina-se a massa de Gaudin e se o peneiramento será realizado a úmido ou a seco (restrições práticas: quantidade de partículas menores que 37 μm limitada a 10% e umidade limitada a 5%), a depender das condições do minério. A massa de Gaudin é o instrumento para validação da nossa análise granulométrica, pois considera uma massa máxima de amostra capaz de ser devidamente classificada no período de peneiramento. Verificar que as massas foram menores que as massas de Gaudin significa dizer que as partículas daquele conjunto tiveram oportunidades suficientes de se chocar com a malha e passar por ela caso fossem menores.

Após o ensaio de peneiramento realizado, deve-se avaliar os dados para comparar e identificar se há alguma faixa granulométrica com percentual maior do que no início das operações. Vale ressaltar que devemos estar atentos para não invalidar, contaminar ou alterar as frações granulométricas. Caso uma dessas eventualidades aconteça, deve-se realizar nova análise granulométrica.

Se identificada alguma alteração na distribuição granulométrica da amostra, o que foi o caso, devemos separar essa fração para análises posteriores. A alteração na distribuição granulométrica pode indicar menor eficiência dos equipamentos britadores e ainda alterações de ordem mineralógica na amostra de minério.

Utilize os resultados da distribuição granulométrica, apresentados na Tabela 2.3, para aprender e avaliar a composição granulométrica da amostra proveniente do britador secundário. Avalie também se houve alteração da composição granulométrica da amostra inicial para a atual.

Tabela 2.3 | Distribuição granulométrica para minério proveniente do britador secundário com densidade 3,1 g/cm³ em peneiras de 20 cm de diâmetro

Tamanho da partícula (µm)	Massa de Gaudin (g)	Massa retida (g)	Porcentagem retida acumulado inicial (%)
1700	395,4	30,4	16,0
1200	282,4	20,2	29,8
840	198,7	31,2	44,6
600	140,2	21,4	54,4
425	99,8	75,6	79,4
300	70,6	11,8	89,0
212	49,9	6,8	95,7
Fundo	-	2,6	100

Fonte: elaborada pelo autor.

Para fixar os conhecimentos e formalizar os trabalhos ao longo desta unidade, sugerimos que faça a análise já em uma espécie de relatório, avaliando os conceitos discutidos nesta seção. Selecione, ainda, faixas granulométricas de interesse para identificar que tipos de alteração os minérios podem ter sofrido de modo a afetar o rendimento dos equipamentos.

Esta é a primeira etapa do seu trabalho nesta unidade. Nas demais seções, trabalharemos com situações derivadas do mesmo contexto.

Avançando na prática

Análise granulométrica não validada. Como determinar a massa para o novo ensaio?

Descrição da situação-problema

A sua equipe de trabalho realizou uma análise granulométrica (Tabela 2.4), mas os resultados não puderam ser validados devido ao fato da massa de algumas peneiras terem sido maiores que a massa máxima permitida.

Tabela 2.4 | Análise granulométrica para minério com densidade de 3,5g/c,³ em peneiras de 20 cm de diâmetro

Tamanho da partícula (µm)	Massa de Gaudin (g)	Massa retida (g)
106	28,1	25,4
75	19,9	28,1
53	14,1	13,2
45	11,3	12,6
38	9,1	8,3
Fundo	-	2,4

Fonte: elaborada pelo autor.

Você deve determinar a nova massa a ser ensaiada menor que essa utilizada (90g), para que a análise não seja invalidada novamente. Como determinar a massa a ser ensaiada? Esses resultados são totalmente inválidos? Que suposições podemos fazer para esse resultado e para a determinação da nova massa a ser ensaiada?

Resolução da situação-problema

Prezado aluno, de fato não podemos considerar essa análise granulométrica devido ao fato das massas retidas nas peneiras de 75 e 45 μm terem ultrapassado a massa de Gaudin ($n=2$). No entanto, essa análise não é de todo desperdiçada. Vamos adotar que ela seja verdadeira para determinação da nova massa a ser ensaiada.

Tabela 2.5 | Determinação da nova massa a ser ensaiada

1	2	3	4	5	6	7
Tamanho de partícula (μm)	Massa de Gaudin (g)	Massa retida (g)	Retida simples (%)	Razão entre Gaudin e a massa retida	% da massa em relação a massa limitante (75 μm)	Estimativa da massa retida no próximo ensaio (g)
106	28,1	25,4	28,2	0,90	90,4	20,3
75	19,9	28,1	31,2	1,41	-	22,5
53	14,1	13,2	14,7	0,94	47,0	10,6
45	11,3	12,6	14,0	1,17	44,8	10,0
38	9,1	8,3	9,2	0,91	29,5	6,6
Fundo	-	2,4	2,7	-	8,5	1,9

Fonte: elaborada pelo autor.

Na Tabela 2.5, a razão entre a massa de Gaudin e a massa retida (coluna 5) indica o quanto a massa retida ultrapassou a massa máxima. A partir dela, selecionou-se a que mais ultrapassou, peneira de 75 μm . A porcentagem expressa na coluna 6 foi determinada com base na massa retida na peneira de 75 μm (coluna 3). Para determinar a massa a ser ensaiada (somatório da coluna 7), considerou-se a análise realizada como verdadeira (coluna 3). Adotou-se 80% da massa retida nessa peneira e estimou-se a massa retida nela (22,5g). As demais massas foram determinadas com base na porcentagem expressa na coluna 6 e na massa determinada para a peneira de 75 μm . Para o novo ensaio devem ser utilizados 72g de amostra.

Faça valer a pena

1. Avaliar o tamanho de partículas requer algumas abstrações, pois as partículas raramente são esféricas ou cúbicas. Os resultados dos métodos de caracterização granulométrica são apresentados em função do comportamento das partículas no meio de classificação. Os autores apresentam diversas faixas para um mesmo método em função de suas referências, no entanto, é comum observar a convergência das faixas para uma região comum. As colunas a seguir trazem os métodos, a faixa granulométrica, em μm , e ainda a geração ou não de amostras para ensaios futuros.

(1) Peneiramento convencional	() 300-5	(A) Gera amostra
(2) Espalhamento a laser	() 45-5	(B) Apenas análise
(3) Elutriação (<i>cyclosizer</i>)	() 100000-5	
(4) Sedigraph	() 50-0,1	

Nas alternativas abaixo, assinale aquela que mostra a ordem correta dos métodos, segundo a coluna de faixa granulométrica, além disso, verifique se o método está relacionado corretamente à geração ou não de amostras.

- a) 4-B; 3-A; 1-A; 2-B.
- b) 2-A; 3-A; 1-B; 4-B.
- c) 4-A; 2-B; 3-A; 1-A.
- d) 4-B; 2-A; 1-A; 3-A.
- e) 4-A; 3-B; 1-B; 2-A.

2. O peneiramento convencional e a elutriação são os dois métodos mais aplicados na caracterização de minérios. Observe as afirmativas abaixo:

I. O peneiramento convencional para partículas menores é realizado a seco, evitando a aglomeração de partículas.

II. O tamanho da partícula, para ambas as técnicas, pode ser definido da mesma maneira e depende, portanto, somente da forma.

III. Há uma sobreposição entre o *cyclosizer* e o peneiramento na faixa de 50-5 μm , mesmo utilizando-se formas diferentes de definição de tamanho.

IV. O *cyclosizer* é um equipamento calibrado para condições de temperatura, vazão, tempo de elutriação específico, tendo como amostra base o óxido de ferro (Fe_2O_3).

V. Ambas as técnicas, mesmo o peneiramento a úmido, são capazes de gerar amostras para análises químicas ou mineralógicas.

Avalie as assertivas anteriores e marque a opção que mostra uma justificativa correta.

- a) I e V estão corretas, mas III deve ter a faixa ampliada para 300-0,1 μm .
- b) II e III estão corretas, mas em V apenas o peneiramento a seco e a elutriação geram amostras.
- c) III e V estão corretas, mas em IV a amostra base é o quartzo (SiO_2).

d) I e IV estão corretas, mas em II o tamanho é definido de maneira diferente para cada técnica.

e) III e IV estão corretas, mas em I o peneiramento adequado é a úmido.

3. Imagine que, ao receber uma amostra com granulometria desconhecida, o professor solicitou que os alunos realizassem a análise granulométrica. Ao final, o professor recebeu um relatório para avaliar os trabalhos (tabela a seguir).

Tabela | Análise granulométrica para minério com densidade $2,8\text{g/cm}^3$ em peneiras de 20 cm de diâmetro

Abertura da peneira(μm)	Massa de Gaudin (g)	Massa retida (g)	Passante acumulado (%)
300	63,8	31,3	20,9
212	45,0	28,5	39,9
150	31,8	25,7	57,1
106	22,5	27,0	75,2
75	15,9	20,9	89,1
53	11,3	10,6	96,2
FUNDO	-	5,6	100

Fonte: elaborada pelo autor.

O professor não ficou satisfeito com os resultados apresentados pelos alunos e propôs uma discussão para melhorar os resultados e validá-los.

Dentre as opções abaixo, selecione aquela que contém um dos principais motivos pela insatisfação do professor.

- a) A massa de Gaudin não foi estimada corretamente, pois o número de camadas utilizado não permite a classificação das partículas.
- b) O número de peneiras utilizados foi inferior ao necessário, devendo ser refeita com uma série completa de 16 peneiras.
- c) Os alunos apresentaram o passante acumulado calculado a partir da massa de Gaudin e, por isso, a análise está errada.
- d) Os alunos esqueceram de comparar a massa retida com a massa de Gaudin e para uma peneira a massa foi superior, invalidando a análise.
- e) A massa de Gaudin representa a massa mínima retida na peneira que permite a classificação da amostra, como a massa retida foi menor para a maioria das peneiras, o resultado não é válido.

Seção 2.2

Características físicas complementares

Diálogo aberto

Estimado aluno, diversas são as características que podem ser avaliadas em uma amostra mineral. Algumas são mais comuns que outras, no entanto, todas têm a sua importância para o estudo a que são propostas. A característica física mais relevante é, sem dúvida, a granulometria da amostra, que foi estudada na seção anterior, na qual trabalhamos as diversas técnicas utilizadas para a caracterização granulométrica da amostra. Outras características podem complementar os estudos de caracterização e ser de grande significado para estudos específicos. O índice de trabalho (W_i), área superficial específica e porosidade são exemplos de características que complementam os estudos e que serão trabalhadas nesta seção.

Relembramos também que você está inserido em um contexto de prestação de serviços junto a uma equipe de consultores contratada para investigar e solucionar as causas dos problemas enfrentados por uma mineradora. A primeira etapa do serviço foi realizada na seção anterior e avaliou a distribuição granulométrica do minério que alimenta a peneira. Imagine agora que, após uma reunião para apresentação dos problemas e dos estudos de caracterização realizados antes da operação da mina, vocês fizeram uma visita à mineradora e entrevistaram os operadores, buscando entender quais processos estão sendo afetados.

Os funcionários informaram que os equipamentos de moagem não estavam conseguindo fragmentar o minério de maneira satisfatória, apesar de mantidas as mesmas condições iniciais. A descarga dos moinhos ainda contém partículas grosseiras para o processo subsequente e o material que retorna ao moinho apresenta grande volume.

Diante desse contexto, você foca na avaliação da moabilidade e nos parâmetros que alteram a moabilidade do minério. Assim, você deve saber quais características investigar. Como proceder para avaliar essas características? E como a alteração destas implica na moabilidade da amostra?

Para identificarmos e propormos soluções, temos de adquirir conhecimentos a respeito de características físicas tidas como complementares, sobretudo o Wi. Além disso, devemos conhecer como a alteração desse parâmetro pode afetar a moabilidade e como ele implica em outras características, tais como a área superficial específica.

Vamos conhecer um pouco mais dessas características? Avance nos estudos dos conteúdos desta seção para resolvermos a situação descrita.

Não pode faltar

Prezado estudante, são raros os minerais encontrados individualizados na natureza. A maioria deles está associada a outros minerais, compondo os minérios. Nas partículas em tamanhos naturais, o mineral de interesse está associado aos minerais de ganga e, para separar o mineral de interesse comercial, são necessários processos físicos de fragmentação para individualizar as partículas do mineral de interesse e posteriormente concentrá-las.

Observe ao seu redor e verifique que existem diversos objetos com resistências diferentes a se romper/fragmentar. Em uma sala de aula, por exemplo, temos o giz, que pode ser facilmente fragmentado. Mas se observarmos outros objetos, como as carteiras e as cadeiras, são mais difíceis de serem quebrados. Do mesmo modo, os minérios e os minerais apresentam resistências diferentes à quebra, em função da sua composição estrutural e cristalina.

Essa resistência ao rompimento foi estudada por diversos autores que criaram leis associando a energia necessária para a fragmentação às características do minério antes e após o processo de fragmentação. A energia utilizada para a fragmentação está associada à área gerada com a quebra das partículas. Isso significa dizer que quanto mais fino for o produto da fragmentação, maior é a quantidade de energia requerida para realização dessa transformação.

A lei de fragmentação mais aplicada na indústria de mineração foi desenvolvida por Bond no início da década de 1950. O equacionamento de Bond (Equação 2.5), conhecido como terceira teoria da fragmentação, indica que a energia necessária à fragmentação é proporcional à diferença entre o inverso da raiz quadrada do tamanho das partículas do produto (**P**) e da alimentação (**F**), sendo esse tamanho aquele em

que 80% das partículas são menores. Essa diferença é multiplicada por um fator conhecido como W_i .

$$E = 10W_i \left(\frac{1}{\sqrt{P}} - \frac{1}{\sqrt{F}} \right) \quad (2.5)$$

O *work index* (W_i), ou índice de trabalho, é um parâmetro da cominuição que expressa a resistência do material à redução de tamanho por britagem ou moagem. Esse parâmetro é expresso em $\text{kWh/t}_{\text{curta}}$ e representa a energia necessária para cominuir um minério do tamanho infinito para 80% do material inferior a $100 \mu\text{m}$.

Existem diversas formas de estimar o índice de trabalho para a britagem e para a moagem – processos de fragmentação que se diferenciam pelos equipamentos, posição no processo, tamanhos de alimentação e pelo grau de redução do minério, maior para a moagem que para a britagem. Um dos métodos é conhecido como Pêndulo de Bond, no qual a energia é determinada pelo impacto de dois martelos que se chocam contra a amostra. Esse teste é padronizado para que os resultados possam ser comparativos.



Assimile

Outro método bastante empregado é o teste com o moinho de Bond padronizado pela norma técnica NBR 11376 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (1990). Com essa norma e o ensaio padronizado, calcula-se o índice de moabilidade (Mob), que corresponde à massa, em gramas, das partículas com tamanho inferior à malha da peneira de teste gerada a cada rotação do moinho para um circuito fechado. O teste envolve ainda a utilização de uma malha padrão (Am), em μm . Nessa norma, a determinação do moinho é feita de acordo com a Equação 2.6. O fator 1,1 é utilizado para conversão de toneladas curtas em toneladas métricas.

$$W_i = \frac{44,5}{Am^{0,23} Mob^{0,82} \left[\frac{10}{\sqrt{P}} - \frac{10}{\sqrt{F}} \right]} \times 1,1 \quad (2.6)$$

Como podemos observar, quanto maior o W_i , mais difícil é a cominuição. Fisicamente, isso representa em menor massa produzida, ou ainda maior tempo e energia gastos para reduzir o tamanho das partículas da amostra.

Os índices de trabalho podem ser determinados em vários tipos de moinhos. O Wi pode também ser alterado em função das características do minério e de suas alterações geológicas. A Tabela 2.6 mostra os valores de índice de trabalho para alguns minerais.

Tabela 2.6 | Wi médios de alguns materiais em kWh/t_{curta}

Material	Moinho de barras	Moinho de bolas	Wi Bond
Barita	5,7	5,8	4,73
Carvão	9,8	15,4	13,00
Calcário	13,7	9,9	12,74
Ferro-silício	7,1	17,9	10,01
Granito	16,3	9,9	15,13
Quartzito	12,3	11,2	9,58

Fonte: Roland Junior (1982 apud LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010, p.151-152) e Wills (2006, p.111).



Pesquise mais

O Wi é bastante utilizado no escalonamento de plantas de britagem e moagem. Sendo o principal índice relacionado à energia consumida para a cominuição do minério, ele tem uma aplicação bastante prática. Veja nas referências a seguir a aplicação desse índice em estudos.

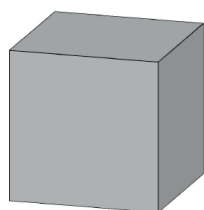
ALVES, V. K.; MAZZINGHY, D. B.; ROSA, M. A. N. et al. Aplicação de método simplificado de determinação de Wi na previsão de desempenho de moinhos de bolas da usina de Sossego. **Tecnologia em metalurgia, materiais e mineração**, São Paulo, v. 10, n. 4, p. 318-323, 2013. Disponível em: <<http://www.tecnologiammm.com.br/files/v10n4/v10n4a05.pdf>>. Acesso em: 23 out. 2017.

SCHNEIDER, C. L.; ALVES, V. K.; MAZZINGHY, D. B. O Wi de Bond como parâmetro para a avaliação da variabilidade em projetos de plantas de moagem. In: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS-PRIMAS, 43. Belo Horizonte, 2014. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/images/congressos/2013/CAC00530013.pdf>>. Acesso em: 23 out. 2017.

Outras duas características também relevantes, não só para o processamento mineral, mas também para a caracterização de produtos, são a área superficial específica (**BET_{ASE}**) e a porosidade (tamanho e volume dos poros). Existem diversas técnicas capazes de estimar os valores dessas características, dentre elas, a principal é a técnica baseada na adsorção de nitrogênio gasoso.

A área superficial específica é a soma total da área superficial de um material particulado ou de um corpo poroso por unidade de massa. Observe que essa definição incorpora a superfície dos poros do material e, para medi-los, é necessário ter acesso a eles. As partículas podem ser dos mais variados tipos possíveis e alguns fatores influenciam, como o tamanho da partícula, a forma, a porosidade e a rugosidade. Verifique na Figura 2.4 como a granulometria influencia na área superficial específica.

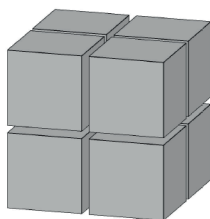
Figura 2.4 | Alteração da área superficial em relação ao tamanho da partícula para uma mesma massa de material. A (comprimento da aresta), N (número de blocos) e St (área total)



$$A = 10\text{mm}$$

$$N = 1$$

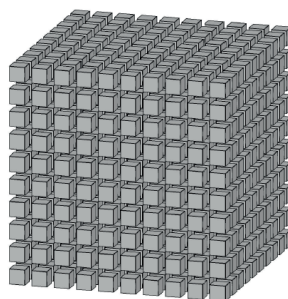
$$S_t = 6 \times 10^{-4}\text{m}^2$$



$$A = 5\text{mm}$$

$$N = 8$$

$$S_t = 1,2 \times 10^{-3}\text{m}^2$$



$$A = 10^{-3}(1\mu\text{m})$$

$$N = 10^{12}$$

$$S_t = 6\text{m}^2$$

Fonte: elaborada pelo autor.

Existem duas técnicas básicas aplicadas à determinação da área superficial específica. O permeabilímetro de Blaine possibilita uma medida indireta e empírica, portanto, não fornece o valor absoluto da área e, conseqüentemente, fornece valores comparativos. Essa técnica é empregada com frequência no campo de engenharia civil, mas também está presente na área de mineração.

A determinação da área superficial específica pelo método de adsorção gasosa, usualmente empregando o nitrogênio, é uma técnica direta e científica, logo fornece valores absolutos da área superficial específica. A utilização de nitrogênio está relacionada à sua baixa temperatura de condensação (-196°C) e à área projetada da molécula de N_2 de $0,162\text{ nm}^2$. Com essas características, o nitrogênio é capaz de penetrar nos poros mais estreitos da partícula para determinação da área.

A técnica consiste na adsorção de moléculas de N_2 na superfície limpa das partículas através do incremento da pressão relativa do gás. Por isso, há uma etapa prévia, conhecida como desgaseificação da amostra, de termorremonção de possíveis substâncias adsorvidas às partículas. Para determinação da área, é necessário que se forme uma monocamada do gás ao redor da superfície da partícula, no entanto, em alguns casos, as moléculas de N_2 apresentam maior interação entre elas do que com a superfície. Diante disso, diversos foram os modelos de isotermas – equações aplicadas para a descrição da adsorção em temperatura constante – desenvolvidas para descrição da adsorção de N_2 nos materiais. Langmuir descreveu, primariamente em 1916, a adsorção prevendo a formação de uma monocamada antes da formação de outras camadas, entretanto, a teoria de Brunauer, Emmett, Teller (1938) é a mais aplicada à determinação da área superficial específica.

O modelo de BET pode ser representado pela Equação 2.7, em que W é a massa de gás adsorvido na superfície à pressão relativa $\frac{p}{p_o}$, W_m é a massa de gás adsorvida na monocamada completa e C é a constante de adsorção que está relacionada à energia de ligação da adsorção, da interação lateral e da temperatura.

$$\frac{1}{W \left(\frac{p_o}{p} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \cdot \frac{p}{p_o} \quad (2.7)$$

Não se assuste com essa equação, ela pode ser linearizada e se tornar mais simples ao visualizar que ela pode se transformar em uma equação linear com variável dependente $\frac{1}{W \left(\frac{p_o}{p} - 1 \right)}$ e, como variável independente, a pressão relativa, $\frac{p}{p_o}$. Assim, com a inclinação do gráfico (s) e o intercepto (i), é possível determinar a massa de gás adsorvida na monocamada e a área superficial específica (BET_{ASE}) que representa a área das partículas do minério por unidade de massa (Equação 2.9).

$$W_m = \frac{1}{s + i} \quad (2.8)$$

$$BET_{ASE} = \frac{W_m N_A}{M_m} \quad (2.9)$$

Na equação de determinação da área superficial específica, N é a constante de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ unidades/mol), A é a área projetada da molécula de N_2 ($0,162 \text{ nm}^2$), M é a massa molecular do N_2 (28 g/mol) e m a massa de amostra utilizada no ensaio de determinação da área superficial.

Em geral, os equipamentos que fazem análise de área superficial específica estão preparados para executar a análise por dois métodos diferentes: monoponto e multipontos. O método do monoponto, como o próprio nome já diz, utiliza-se de apenas um ponto na isoterma de adsorção e considera-se que a relação é linear entre a origem e esse ponto. Com isso, calcula-se a massa de gás adsorvida na monocamada e a área superficial específica correspondente. No método de múltiplos pontos, determinam-se vários pontos até a faixa de pressão relativa de 0,30 e é feito o ajuste dos pontos a uma reta. O método do monoponto é mais expedito e deve ser aplicado quando já há algum conhecimento sobre a amostra. Quando a amostra é nova, por vezes é necessário fazer a isoterma de adsorção completa.

Embora a técnica de adsorção gasosa para determinação de área superficial seja muito aplicada, tem-se de estar atento a alguns aspectos que são fonte de erros ou dificuldades na utilização dessa técnica. Como se trata de uma técnica de adsorção, a superfície precisa estar livre de moléculas adsorvidas para que o N_2 possa se adsorver na superfície e formar a monocamada. Para alguns adsorventes (partículas sólidas), o N_2 não satisfaz o modelo de BET e novos adsorvatos devem ser procurados. Essa técnica, apesar de precisa, pode ser demorada quando se necessita determinar a isoterma completa ou ainda quando se utiliza o método de multipontos, além de requerer mão de obra com bom nível de conhecimento e bem treinada para a interpretação dos resultados.



Reflita

Na escolha de outro adsorvato, alguns parâmetros físicos e da adsorção também podem ser modificados. Reflita sobre quais são esses parâmetros que são alterados e pense ainda se a área determinada com N_2 e outro adsorvente são as mesmas. Se não forem, que aspectos as tornam diferentes?

A porosidade é um aspecto da caracterização de sólidos que nos auxilia a verificar a existência de poros em uma amostra e como esses poros estão distribuídos. Em geral, também utiliza-se a adsorção gasosa para medir a porosidade, entretanto, no início eram aplicados os porosímetros de mercúrio, que contaminavam a amostra analisada com esse elemento. Hoje, técnicas de análise de imagem também estão sendo aplicadas em conjunto com a adsorção de gases para verificação do formato dos poros.

A determinação dos parâmetros de porosidade por adsorção gasosa requer que sejam realizadas a isoterma completa de adsorção e que ainda se proceda a dessorção do gás. Nesse tipo de análise, como a adsorção acontece em temperaturas próximas à temperatura de condensação do gás, é provável que, ao entrar no poro, as moléculas de nitrogênio condensem. Ao condensar, o caminho percorrido pela dessorção não será o mesmo que o percorrido pela adsorção. Essa diferença de caminho é conhecida como histerese e a partir dela e de modelamentos matemáticos, assim como na determinação da área superficial, é possível determinar o tamanho e o volume dos poros para cada faixa de tamanho.

O modelo mais aplicado à determinação do tamanho de poros é o de Barret, Joyner e Helenda (1951) que consiste em dividir a isoterma em **k** intervalos enumerados a partir das pressões mais elevadas pela curva de dessorção e para cada intervalo calcular o raio para cada classe de pressão. Para cada classe de poros classificados pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry* – União Internacional de Química Pura e Aplicada) – macro, meso e microporos – existe um tipo de isoterma que melhor descreve a adsorção e dessorção nesses poros. Os equipamentos já reconhecem o tamanho dos poros pelas isotermas e aplicam essas equações para determinação do tamanho e do volume de poros.

Existem teorias mais modernas sendo desenvolvidas e aplicadas para a determinação do tamanho e volume de poros que envolvem simulações de Monte Carlo, uma delas é a Teoria de densidade funcional (*Density Functional Theory / Monte Carlo Simulation*), que introduz novos conceitos de adsorção e diferencia superfícies por possuírem condições diferentes de adsorção. Essas técnicas mais modernas fogem ao escopo deste livro, mas o encorajamos a pesquisar mais sobre elas, pois fornecem resultados mais confiáveis, apesar de necessitar de recurso computacional mais intenso que outros modelos que não utilizam simulações.

Aqui na porosimetria gasosa, as dificuldades são semelhantes às aquelas apresentadas na determinação da área superficial específica. No entanto, são acrescidas a elas a dificuldade em identificar as diferenças entre adsorção e dessorção, criando um erro experimental; além de ser mais lenta, pois é necessário obter as isotermas de adsorção e dessorção. Apesar dessas dificuldades esse método é altamente reprodutivo, necessita de pouca quantidade de amostra e não a contamina, como no caso no mercúrio.



Exemplificando

Porosidade e área superficial específica são aspectos físicos pouco estudados na área de mineração. Entretanto, alguns estudos indicam que essas características podem afetar a formação das tortas de filtração e suas características.

Graça et al. (2016) avaliaram os efeitos da superfície da hematita no processo de filtração, utilizando amostras compostas por hematitas diferentes (granular, tabular, martítica, policristalina, agregados de hematita-goethita e goethita). Eles observaram, para as amostras analisadas, que a área superficial variava de 250 a 520 cm²/g, sendo as maiores áreas obtidas nas amostras onde a hematita martítica estava presente. Para avaliar a filtrabilidade e a umidade da torta de filtração, os autores formaram misturas contendo os seis tipos de hematita em proporções diferentes. Os autores observaram que a presença de hematita martítica, que possui maior área superficial específica, produziu tortas de filtração com maior umidade devido à retenção de água em seus poros. No entanto, a produtividade desse tipo de amostra foi maior que nas demais composições.

Mangabeira (2009) buscou avaliar a influência da porosidade nas etapas de beneficiamento de minério de ferro da Samarco e concluiu que a porosidade não apresenta qualquer influência nos resultados de deslamagem e flotação. Nesse trabalho, a autora utilizou diversos métodos para medição de área superficial específica (Blaine e BET) e também para a determinação da porosidade (Porosimetria de intrusão de mercúrio e de adsorção gasosa).

Como podemos observar, poucos são os trabalhos que avaliam essas características no ramo do beneficiamento de minérios, entretanto, essas características são significantes quando o processamento mineral seguinte envolve reações de superfície, como a lixiviação de minérios, ou a redução de ferro no alto-forno. No entanto, o entendimento dessas

operações e de suas variáveis operacionais fogem ao escopo desta seção, onde estudamos três características físicas complementares: Wi e moabilidade, área superficial específica e porosidade.

Convidamos você a pesquisar mais sobre essas três características aplicadas a outras áreas, como a área de materiais, para ver o que essas características são capazes de indicar.

Sem medo de errar

Nesta seção, estamos diante da seguinte situação que requer de você a avaliação dos parâmetros da moabilidade do minério: você participa de uma equipe de consultores contratados para investigar e propor soluções para os problemas que uma mineradora tem enfrentado. Nessa etapa, você entrevistou os operários do setor de cominuição, especificamente da moagem, e eles relataram a você que a descarga dos moinhos estava apresentando partículas grosseiras e grande parte do minério estava retornando para o moinho devido a este se encontrar fora dos padrões para a operação subsequente. Obviamente, por se tratar de uma unidade de fragmentação, você focou seus estudos na investigação das características que afetam a cominuição, lembrando-se de que as variáveis operacionais não foram alteradas.

Para resolver essa situação, você deve observar os seguintes tópicos:

Qual característica influencia na moabilidade;

Como proceder para avaliar essa característica;

A influência que essa característica tem na moabilidade.

Ao avaliar essa situação, é importante que tenhamos amostra suficiente para realização de alguns testes. Como os proprietários informaram que não houve alterações das condições operacionais dos moinhos, que também podem afetar a capacidade de cominuição, temos de investigar o minério que alimenta o circuito de cominuição. Já havíamos discutido, em outras seções, que os minérios podem se alterar a medida em que novos materiais, mais profundos, vão sendo extraídos.

Em cominuição, os principais parâmetros a serem investigados são a moabilidade – quantidade de material abaixo de uma determinada malha de referência (peneira) – e o índice de trabalho (Wi) – a energia gasta para trazer uma amostra (partícula) de tamanho infinito para **100 μm** . Para avaliação desses parâmetros, existe uma norma padronizada

(NBR 11376 ABNT, de 1990). No entanto, como verificamos na Tabela 2.7, um mesmo minério pode ter índices diferentes dependendo do método de determinação utilizado e também de suas características de fragmentação. Por isso, a avaliação desses parâmetros é importante em situações como essas.

A moabilidade e o índice de trabalho se relacionam a partir da equação de determinação do W_i , representada, como vimos anteriormente, pela Equação 2.6, transcrita novamente a seguir.

$$W_i = \frac{44,5}{Am^{0,23} Mob^{0,82} \left[\frac{10}{\sqrt{P}} - \frac{10}{\sqrt{F}} \right]} \times 1,1 \quad (2.6)$$

Observe que essa é uma relação empírica, pois existem fatores decimais em alguns parâmetros. Portanto, essa relação é válida somente para o moinho utilizado na descrição da norma. Com essa relação, podemos observar que a moabilidade e o W_i são inversamente proporcionais. Isso significa dizer que a produtividade do moinho (moabilidade do minério) é maior a medida em que o W_i do minério diminui.

Na situação enfrentada pela mineradora, é provável que o W_i da amostra tenha sido alterado, no sentido de ter aumentado e, conseqüentemente, o minério apresenta dificuldades em ser fragmentado naquelas condições operacionais. Vários fatores contribuem para esse resultado, um deles pode ser a alteração da composição dos minerais na amostra, alteração das proporções das fases no minério e ainda a aproximação do minério em uma fase cristalina com W_i maior que a inicial.

Nesse caso, tem-se de investigar todas as características que contribuem para a alteração do W_i , mas antes, temos de verificar se realmente o índice de trabalho foi alterado. Consulte a NBR 11376 ABNT (1990) para propor os ensaios de determinação do W_i e da moabilidade do minério, a fim de compará-los com os parâmetros iniciais e comprovar a alteração. Caso haja alterações, deve-se identificar a fonte dessa alteração e uma delas será estudada na próxima seção.

Para finalizar esta segunda etapa do serviço e possuir dados para as discussões de alteração ou não do índice de trabalho, proponha um ensaio para a determinação desses parâmetros, lembrando que você precisa solicitar amostras do fluxo de alimentação dos moinhos.

Análise de área superficial específica

Descrição da situação-problema

Suponha que você tenha recebido uma amostra de um minério de níquel que precisa ter a superfície caracterizada. Os dados da isoterma de adsorção são apresentados na Tabela 2.7. Com base nesses dados e nos temas apresentados anteriormente, você deve determinar a área superficial específica para essa amostra. Sabendo que foi utilizado N_2 gasoso para a adsorção ($0,162 \text{ nm}^2, 28 \text{ g/mol}$) e uma massa de amostra de $0,9126 \text{ g}$. É possível fazer essa determinação por mais de um método, tendo a isoterma completa? Os valores são discrepantes pelos dois métodos?

Tabela 2.7 | Dados para determinar a área superficial específica de minério de níquel

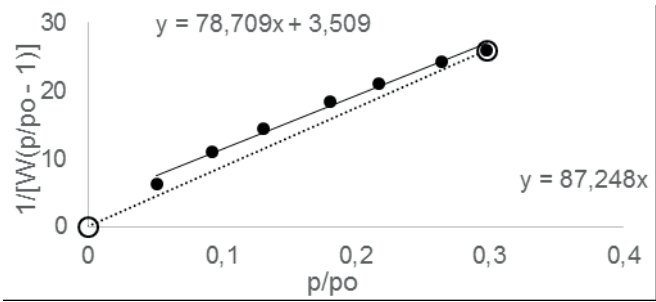
Pressão relativa $\left(\frac{p}{p_o}\right)$	$\frac{1}{W\left(\frac{p_o}{p} - 1\right)}$	Pressão relativa $\left(\frac{p}{p_o}\right)$	$\frac{1}{W\left(\frac{p_o}{p} - 1\right)}$
$5,12 \times 10^{-2}$	6,34	$2,17 \times 10^{-1}$	21,1
$9,24 \times 10^{-2}$	11,1	$2,64 \times 10^{-1}$	24,3
$1,31 \times 10^{-1}$	14,5	$2,98 \times 10^{-1}$	26,0
$1,81 \times 10^{-1}$	18,4	-	-

Fonte: elaborada pelo autor.

Resolução da situação-problema

Como discutido na apresentação dos conteúdos, a determinação da área superficial específica pode ser feita pelo método de multipontos, quando temos vários pontos da isoterma, ou também pelo método de monoponto quando apenas um ponto está disponível, nesse caso específico, o último ponto. A Figura 2.5 mostra as representações dos dois métodos com os seus respectivos ajustes lineares.

Figura 2.5 | Método de multipontos (●) e monoponto (○) para determinação da BET_{ASE}



Fonte: elaborada pelo autor.

Através do intercepto e da inclinação das curvas, podemos determinar a área superficial específica (BET_{ASE}) de acordo com as Equações 2.8 e 2.9 desta seção. Assim,

Multipontos	Monoponto
$BET_{ASE} = \frac{1}{s + i} \frac{NA}{Mm}$	$BET_{ASE} = \frac{1}{s + i} \frac{NA}{Mm}$
$= \frac{1}{78,709 + 3,509} \frac{6,022 \times 10^{23} \cdot 1,62 \times 10^{-19}}{28 \cdot 0,9126}$	$= \frac{1}{87,248} \frac{6,022 \times 10^{23} \cdot 1,62 \times 10^{-19}}{28 \cdot 0,9126}$
$= 45,97 \text{ m}^2/\text{g}$	$= 43,32 \text{ m}^2/\text{g}$

Observe que os valores por ambos os métodos se aproximam bastante, o que demonstra que para essa amostra quaisquer dos métodos podem ser aplicados.

Faça valer a pena

1. Os minérios, assim como todos os materiais, apresentam uma resistência em ser fragmentados em função de suas características físicas, químicas e mineralógicas. O parâmetro utilizado para avaliar essa resistência em minérios é o W_i , e também a moabilidade. Ambos os parâmetros se relacionam através de modelos empíricos, como o apresentado pela NBR 11376 ABNT. Considerando os conceitos de índice de trabalho e moabilidade, bem como sua influência no processo de cominuição, assinale a alternativa correta.
 - a) O índice de trabalho é o parâmetro tabelado que mede a quantidade de material com granulometria abaixo de uma determinada referência produzida a cada rotação do moinho.
 - b) A moabilidade de um minério corresponde à energia consumida para reduzir uma amostra com partículas de tamanho infinito a menor que $100\mu\text{m}$.

- c) O índice de trabalho é diretamente proporcional à moabilidade dos minérios, quanto maior o W_i maior a moabilidade do minério.
- d) O W_i corresponde à energia necessária para reduzir o tamanho de uma partícula do infinito a um tamanho inferior a $100\mu\text{m}$ e valores médios podem ser encontrados tabelados.
- e) Moabilidade e índice de trabalho podem ser encontrados tabelados, não sendo necessária a utilização de ensaios para determinação desses parâmetros para o minério em estudo.

2. Alguns estudos salientam que a área superficial específica - apesar de ser um parâmetro pouco avaliado para processos em mineração -, juntamente com a porosidade do minério, pode ter implicações no processo de separação sólido-líquido. Dois métodos são aplicados com maior frequência para a determinação de área superficial específica de amostras minerais: o método do permeabilímetro Blaine e o de adsorção gasosa, também conhecido como BET.

Avalie o que está sendo dito nas alternativas abaixo e julgue como verdadeiro ou falso assinalando aquela que contém uma informação verdadeira acerca do tema discutido no texto acima.

- a) A adsorção gasosa é um método científico, preciso e com grande reprodutibilidade nos resultados.
- b) Os resultados de ambas as técnicas podem ser comparados e demonstram valores próximos uns dos outros, já que ambas as técnicas são diretas.
- c) A redução do tamanho das partículas provoca aumento da área superficial específica, entretanto, esse valor é pouco significativo para uma mesma massa de amostra.
- d) O permeabilímetro Blaine é um equipamento capaz de fornecer informações diretas e absolutas da área superficial específica de amostras, sendo empregado com frequência para amostras minerais.
- e) A análise por adsorção gasosa é mais demorada pela necessidade de construção das isotermas completas e utilização do método de multipontos para todas as amostras.

3. Os resultados apresentados na tabela a seguir são de área superficial específica e porosidade de amostras de minério laterítico de níquel realizados pelo método de adsorção gasosa com N_2 . As amostras estão compostas por faixas granulométricas de interesse para a operação de lixiviação.

Tabela | Área superficial específica e porosidade de minério laterítico de níquel

Amostra	BET _{ASE} (m ² /g)	Porosidade	
		Volume de poros (cm ³ /g)	Tamanho médio de poros (nm)
-500+150 µm	42	0,081	8,56
-150+75 µm	46	0,066	6,82
-75 µm	72	0,130	8,33

Fonte: adaptada de Santos (2017, p. 81).

Na preparação dessas amostras, não foi realizada qualquer operação de cominuição das partículas, apenas classificação por tamanho.

Com base nos resultados e nos seus conhecimentos sobre os assuntos, analise as assertivas a seguir e selecione a que contém a informação correta.

- a) A porosidade indicou que, apesar do volume de poros ser distinto, o tamanho médio dos poros é semelhante e indica que menor volume de poros é consequência de menor número de poros.
- b) Esses resultados mostram como a granulometria influencia na BET_{ASE}, pois a porosidade é semelhante para as quatro amostras.
- c) Amostras com granulometrias menores apresentaram volume e tamanho de poros maiores, que foram responsáveis por elevar a área superficial específica da amostra.
- d) Se utilizássemos um adsorvente diferente do N_2 , os resultados não seguiriam a mesma tendência observada para a BET_{ASE}.
- e) A análise sugere que a alteração da porosidade é o único parâmetro responsável pela alteração na área superficial específica.

Seção 2.3

Fundamentos e técnicas de caracterização mineralógica

Diálogo aberto

Prezado estudante, nós humanos temos características que nos tornam únicos dentre os mais de 7,6 bilhões de pessoas no mundo. Você deve estar pensando que estou me referindo ao nosso DNA, mas alguns gêmeos podem possuir DNAs iguais. O que nos diferencia uns dos outros e faz nossa identidade única é a nossa impressão digital. Faça o teste com seus colegas, decalque sua impressão digital e a compare com a deles. Os minerais também possuem uma identidade única que marca a presença de cada um deles. O padrão que identifica as espécies minerais é o padrão de difração de raios-X, cada mineral possui o seu. Alterações podem ser observadas quando os padrões fogem ao original.

Ao longo desta unidade, nosso trabalho se insere no contexto de uma empresa de mineração que está enfrentando alguns problemas em sua usina de processamento mineral. Como vimos no início da unidade, a empresa contratou uma equipe de consultores para investigar os problemas enfrentados e realizar um estudo de caracterização física e mineralógica, pautado em três frentes. As duas primeiras, análise granulométrica e a investigação da moabilidade, foram trabalhadas nas seções anteriores. Em reunião com os consultores, entrevistas com os operários e durante a investigação desenvolvida nas duas seções anteriores, vocês suspeitaram de que o minério processado hoje é, mineralogicamente, diferente daquele processado no início da atividade da empresa. Nesta etapa você deve investigar se as alterações realmente ocorreram.

Diante desse contexto, você ficou encarregado de identificar se ocorreram modificações das fases mineralógicas que compõem o minério. Assim, você começa a apontar: qual técnica mais apropriada para identificação dos componentes? Quais princípios dessa técnica permitem identificar o mineral? Que tipos de alterações podem ser identificadas? Apenas a análise qualitativa é suficiente ou é necessário quantificar as fases também?

Para resolver essa situação, você deve conhecer os seguintes tópicos que serão abordados ao longo desta seção:

- Conceitos e fundamentos da difratometria de raios-X;
- Princípio de funcionamento da técnica;
- Técnicas de identificação e quantificação mineral.

Conhecer quais fases estão presentes é uma das informações mais importantes para o aproveitamento dos minérios, a partir disso podemos pensar em métodos de concentração e como diferenciar os minerais de interesse dos minerais de ganga. Ficou animado em conhecer essa técnica de caracterização mineralógica que é o supassumo da caracterização de minérios? Essa técnica você deve dominar, pois lhe será muito útil. Vamos aos estudos?

Não pode faltar

Caro aluno, como foi introduzido no início da seção, as espécies minerais possuem uma identidade que nos permite identificá-las. O conceito de mineral, definido na Seção 1.2, traz a condição para que cada mineral exiba sua identidade. Os minerais são substâncias sólidas que apresentam composição química bem definida e são formados pelo ordenamento de átomos segundo estruturas que se repetem e conferem cristalinidade e propriedades cristalinas às substâncias.

O ordenamento dos átomos dos minerais ocorre segundo estruturas de células unitárias, conhecidas como células de Bravais. São 14 tipos de células organizadas em 7 sistemas e cada um dos retículos ou células apresentam disposições dos átomos, distâncias e ângulos entre os eixos diferentes. Para minerais que compartilham o mesmo tipo de célula unitária, a disposição dos elementos na célula resulta em distâncias diferentes. Dessa maneira, cada mineral possui uma identidade, que é conhecida como padrão de difração de raios-X. Mas antes de vermos como o padrão se manifesta, vamos entender como são gerados e emitidos os raios-X para utilização em análises e também como ocorre a interação dos raios-X com o sólido para gerar a difração.

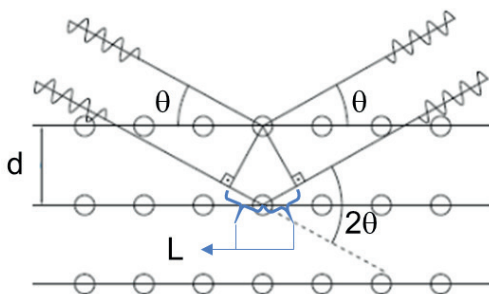
Os raios-X são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de 1 a 500nm e, por isso, carregam consigo energias muito elevadas, podendo atingir 136keV. Para aplicações em laboratório de identificação de amostras minerais, é comum a utilização de

raios-X emitidos por cobre. A geração desses raios-X ocorre pelo bombardeamento de elétrons em uma placa de metal (cobre) através de uma diferença de potencial elevada (40kV) e correntes relativamente baixas (30mA). Essas condições são necessárias para permitir que o elétron seja ejetado do filamento anódico com energia suficiente para colidir com a placa metálica (cátodo).

Ao atingir a placa metálica, os elétrons colidem com os átomos da placa dissipando energia na forma de calor. Apenas uma pequena parte das colisões é capaz de gerar raios-X que serão utilizados para análise. Na interação dos elétrons de bombardeamento com os elétrons dos átomos da placa metálica, os raios-X são emitidos de forma contínua. Cada colisão libera uma energia correspondente à transição dos elétrons entre as camadas eletrônicas. Entretanto, a difratometria de raios-X utiliza transições mais abundantes e energéticas, que ocorrem entre as camadas L e K do modelo atômico de Bohr. Essas radiações são conhecidas como radiação característica do metal bombardeado, e para o cobre, o comprimento de onda dessa radiação é de 1,54184nm.

Como os raios-X são gerados de maneira contínua, é necessário filtrar aqueles que serão utilizados para análise, ou seja, aqueles que não serão absorvidos pela amostra (raios-X característicos). Os raios-X filtrados, com comprimento de onda específico, são direcionados para interagir com a amostra. Os minerais na amostra apresentam-se estruturados de acordo com uma das 14 células de Bravais, e portanto, planos de átomos podem ser identificados. Nesses planos (Figura 2.6), os feixes penetram e percorrem caminhos com comprimentos diferentes e tendem a se deslocar para o mesmo ponto. Quando não há perda de energia, o comprimento de onda permanece o mesmo e os ângulos de incidência e "reflexão" são os mesmos.

Figura 2.6 | Condição de difração de raios-X em estruturas cristalinas: Lei de Bragg



Fonte: elaborada pelo autor.

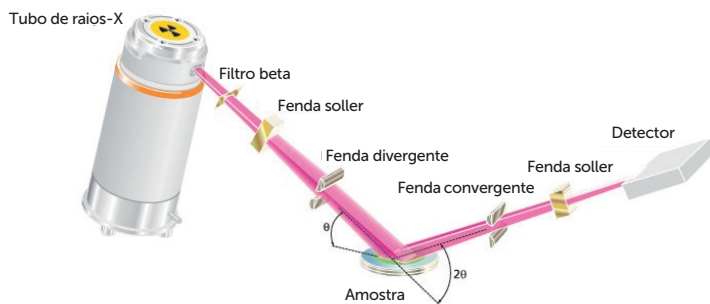
Bragg observou em seus estudos que um fenômeno de interferência construtiva iria ocorrer sempre que a diferença entre os comprimentos percorridos pelos feixes de raios-X ($L = 2d \sin \theta$) fossem iguais a múltiplos inteiros do comprimento de onda do feixe (Equação 2.10). Assim, as radiações chegariam em fase ao ponto de detecção. Essa descrição ficou conhecida como Lei de Bragg em homenagem ao físico australiano William Lawrence Bragg, que a descreveu em 1913.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.10)$$

Nessa equação, n é um número inteiro; λ é o comprimento de onda da radiação; d é a distância interplanar dos átomos; e θ é o ângulo de incidência do feixe de raio-X.

Para que seja possível a utilização desse método de análise, é preciso uma fonte de emissão de raios-X, um sistema que direcione os raios-X para a amostra e da amostra para o detector, um sistema que detecte o sinal fornecido pela amostra, e ainda um sistema que movimente o conjunto tubo-porta amostras-detector, uma vez que precisamos varrer diferentes ângulos de difração. Essas unidades constituem os equipamentos de difratometria de raios-X (Figura 2.7).

Figura 2.7 | Diagrama esquemático da configuração de um difratômetro de raios-X



Fonte: Arkin (2012, [s.p.]).



Assimile

Os tubos de raios-X já foram descritos no início da seção. É importante salientar que, como grande parte da energia é dissipada sob a forma de calor, os tubos requerem um sistema de arrefecimento para não queimarem. Além disso, são necessários os filtros de raios-X, que, em geral, são janelas de berílio, que permitem a passagem de comprimentos de ondas de raios-X específicos.

Ao passar por esses filtros, o feixe precisa ser colimado, ou seja, direcionado de forma paralela para a amostra. Nos equipamentos, isso é feito com placas metálicas paralelas e fendas divergentes, convergentes e receptoras que melhoram o sinal emitido pela amostra diminuindo a radiação de fundo.

Os detectores para esses equipamentos podem ser de três tipos: por cintilação, ionização e de estado sólido. Cada um deles apresenta vantagens específicas e também algumas desvantagens, ambas giram em torno do ângulo de detecção, resolução e tempo de análise.

Por fim, o porta-amostras pode ser fixo, quando a configuração do equipamento permite a movimentação do tubo e do detector através do goniômetro (instrumento que mede os ângulos). Mas também móvel, quando o tubo no equipamento é fixo. Essas configurações modificam a interpretação do ângulo θ , por isso é comum observar nos resultados de difratometria de raios-X o ângulo expresso como 2θ - ângulo entre o raio refratado e o incidente (Figura 2.5).

Diferentemente do caso do descobrimento dos raios-X, em que tem-se a fotografia clássica da mão da esposa de Wilhelm Conrad Röntgen (1895), na interação com os cristais ou os sólidos, busca-se os padrões que irão se repetir para aquele tipo de sólido. Para utilização da difração dos raios-X pelos sólidos estruturados, surgiram métodos de captura dos padrões de difração. Um desses métodos é o de Laue, desenvolvido em 1912, e mais tarde o método mais aplicado às engenharias e à ciência de materiais, o método do pó.

O método de Laue foi o primeiro método de difração de raios-X utilizado para a identificação de minerais. Nesse método, um feixe de raios-X policromático (vários comprimentos de onda) incide sobre um cristal de um determinado mineral. Os raios-X são difratados em todas as direções, inclusive são também transmitidos. Há, portanto, duas variantes do método de Laue, a difração dos feixes transmitidos e a reflexão dos feixes difratados, que se diferenciam pelo posicionamento dos componentes do experimento (fonte, amostras e anteparo).

A difração em ambos os experimentos gera um padrão complexo de pontos que sofrerão ação dos raios-X e se diferenciam pela intensidade, tamanho e posicionamento (Figura 2.8a). O padrão é constituído por elipses ou hipérbolas, dependendo da configuração do experimento, e pode ser utilizado para identificação do mineral. No entanto, essa identificação é complexa, pois o padrão gerado não é completo, já

que o cristal fica estático, e apenas algumas condições da Lei de Bragg são satisfeitas.

Na tentativa de reduzir os efeitos do padrão incompleto, foi proposto, mais tarde, que o cristal fosse rotacionado durante a geração do padrão e que o filme formasse um cilindro ao redor do cristal. Os resultados melhoraram, mas um dos eixos ainda ficava imóvel, comprometendo a difração nessa direção, e ainda se fazia necessária a amostra pura.



Refleta

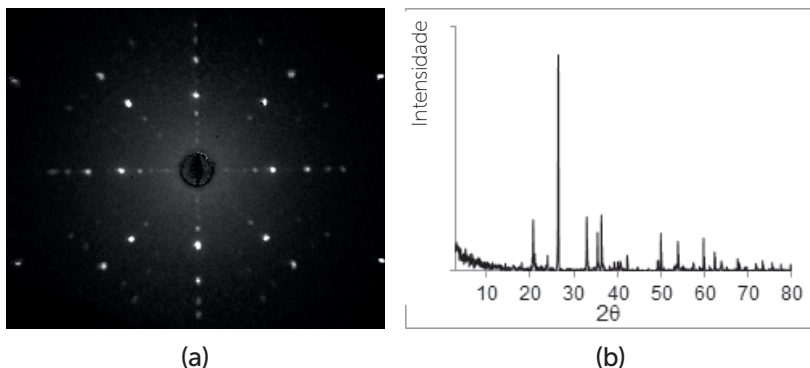
O método de Laue tem aplicações importantes na mineralogia e cristalografia, uma vez que é possível identificar propriedades estruturais através dessa técnica. O método de Laue para os profissionais da mineração não é muito aplicado, pois precisamos de informações mais expeditas. Alguns requisitos desse método nem sempre podem ser cumpridos pelas amostras de mineração. Pense um pouco a esse respeito e identifique quais requisitos são esses. Em alguns casos eles podem ser cumpridos? Se sim, em quais tipos de minério?

Para suprir os requisitos necessários ao método de Laue, que nem sempre podem ser cumpridos pelas amostras minerais, foi desenvolvido o método do pó, sendo este aplicado nos modernos equipamentos de difração de raios-X. Nesse método, a amostra deve ser cominuída para partículas com tamanhos inferiores a $45\mu\text{m}$, com isso, cria-se um número enorme de partículas orientadas aleatoriamente e capazes de satisfazer a Lei de Bragg. Aparecem agora raias de difração em ângulos específicos em que ocorre a difração, uma vez que para esse método a radiação deve ser monocromática.

O método do pó evoluiu ao longo dos anos e sua forma de aplicação modificou um pouco. Atualmente, os difratômetros são equipamentos eletrônicos que permitem a coleta de dados de intensidade e ângulo (2θ), apresentando um resultado em forma gráfica (Figura 2.8b).

Nos difratômetros, a mostra é montada em um porta-amostras, de forma a garantir a aleatoriedade da orientação. A amostra é colocada em posição intermediária à fonte de raios-x e o detector (Figura 2.7). Duas das principais partes dos equipamentos são móveis e constituem configurações diferentes para os equipamentos: configuração $\theta-\theta$ (fonte e detector móveis) e $\theta-2\theta$ (porta-amostras e detector móveis).

Figura 2.8 | Padrões de difração de raios-X pelo método de Laue por reflexão para um cristal de $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (a) e pelo método do pó para um minério de ferro do quadrilátero ferrífero para partículas inferiores a $38\mu\text{m}$ (b)



Fonte: adaptada de Hatnean et al. (2014, p. 4) e Gomes (2017, p. 83).

Os padrões de difração de substâncias puras e cristalinas são catalogados e constituem bancos de dados. Existem três bancos de dados principais que podem ser pagos ou gratuitos. O *International Center for Diffraction Data* – ICDD (Centro Internacional de Dados de Difração de Raios-X) é um banco de dados americano, pago e mais caro por conter maior número de substâncias catalogadas. O *Inorganic Crystal Structure Database* – ICSD (Banco de Dados de Substâncias Inorgânicas) é um banco de dados alemão, pago, porém apenas com substâncias inorgânicas. E, por fim, o *Crystallography Open Database* – COD (Banco de Dados Aberto de Cristalografia) é um banco de dados gratuito, disponível para consultas on-line, alimentado por dados internacionais, que surgiu a partir de um projeto acadêmico da Universidade de Cambridge (Inglaterra).

A identificação das fases constituintes de uma amostra é feita por comparação da substância pura com o padrão da amostra mineral. Para auxiliar na identificação, é necessário que se tenha realizado uma análise química (semi)quantitativa, por exemplo, a fluorescência de raios-X (que veremos na Seção 4.2). Antes de verificarmos como é feita a identificação das fases, precisamos compreender em que consiste o padrão de difração.

Os difratogramas são gráficos que representam a intensidade do sinal de difração captado pelos detectores para as configurações de ângulos durante a coleta de dados. Onde ocorre a difração, um sinal é captado, à medida em que mais difrações ocorrem para um mesmo

ângulo, o sinal é aumentado. Como são inúmeras partículas difratando ao mesmo tempo, o sinal também é elevado. Em geral, os resultados são apresentados como a intensidade em função do dobro do ângulo de difração (Figura 2.8b). Conhecendo o ângulo 2θ e o comprimento de onda do raio-X utilizado, é possível determinar a distância interplanar dos planos que difrataram os raios-X através da Lei de Bragg.

Os bancos de dados apresentam os padrões das substâncias puras com uma série de dados que incluem aspectos cristalográficos, como as dimensões e os ângulos dos retículos de Bravais. No padrão de difração, os resultados são apresentados, como a intensidade em função da distância interplanar e também em função dos índices de Miller. Este último interessa mais aos mineralogistas e cristalógrafos, pois fornecem dados cristalográficos. Aos engenheiros, a distância interplanar é de maior interesse, pois com ela conseguimos identificar os minerais mais facilmente.

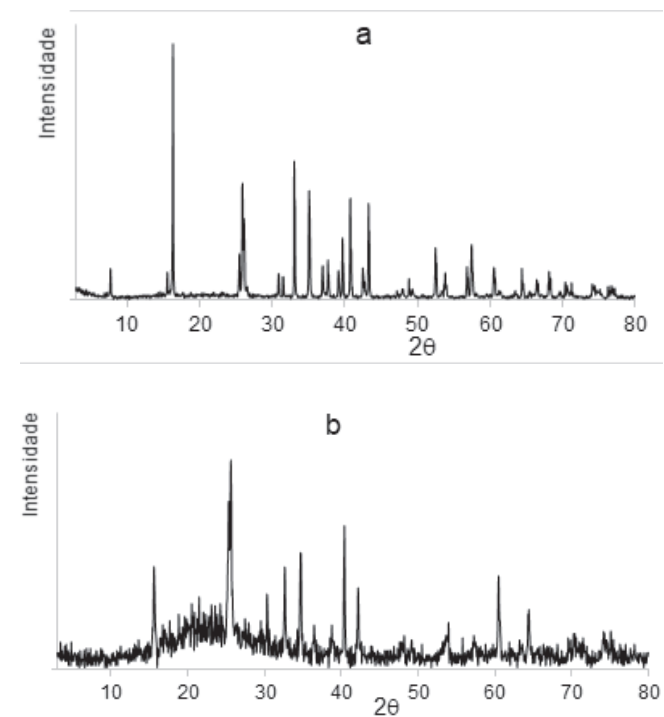
Nas amostras de minérios, é comum que mais de uma fase mineral esteja presente. Dessa forma, o padrão captado pelos detectores irá mostrar a sobreposição de todas as substâncias. A identificação das fases é feita pesquisando-se no banco de dados o pico mais intenso apresentado no padrão da amostra. A cada substância identificada, seu padrão deve ser removido do padrão da amostra, e novos picos intensos surgem. Os equipamentos fazem isso de maneira automática, e selecionam as novas fases candidatas. No entanto, não se deve confiar unicamente na seleção feita pelo equipamento. Ao analisar uma amostra por DRX, é necessário ter uma ideia dos prováveis constituintes da amostra em função de sua origem e, também, de estudos que já foram realizados em amostras de origem semelhante ou com tipologia de minério parecidas.

A identificação das fases, vista da maneira descrita acima, pode parecer simples. No entanto, quando a amostra analisada é polifásica, tanto a sobreposição de picos como as intensidades desses picos pode mascarar algumas fases. Portanto, é necessário um conhecimento prévio da amostra. A difratometria de raio-X é uma técnica que serve também para identificar a cristalinidade dos constituintes da amostra. Uma amostra cristalina apresenta os picos bem definidos, ou seja, estreitos e com intensidade elevada. Por outro lado, amostras amorfas apresentam os picos abaulados, ou seja, pouco definidos, e isso dificulta a identificação dos minerais presentes, mas é um indicativo da presença de material não cristalino (material amorfo).



Veja, nos dois exemplos de difratogramas, condições de extrema cristalinidade, em que os picos de difração dos raios-X são bem definidos, e também condições amorfas, nas quais aparece um domo de amorfização.

Figura 2.9 | Difratograma de raios-X para amostra de mulita cristalina (a) e cadinho de porcelana com domo de amorfização (b)



Fonte: Acervo do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG (2015 e 2017).

Uma análise qualitativa nem sempre é suficiente para a caracterização mineralógica, pois muitas vezes estamos interessados em conhecer o conteúdo de cada fase na amostra. Quando a análise química é mais difícil, pode-se aplicar os métodos quantitativos de análise de fase. Rietveld foi o pioneiro no desenvolvimento de análises quantitativas para fases minerais, no entanto, hoje, existem outros autores e outras metodologias para quantificação de fases (HUBBARD; SNYDER, 1988).

Os métodos novos, em sua maioria, são reformulações do método de Rietveld, uma vez que mais recursos computacionais estão

disponíveis. Os métodos quantitativos consistem na comparação do padrão gerado para a amostra com o padrão preparado, cuidadosamente, contendo fases semelhantes àsquelas da amostra. A determinação pode ser feita pela comparação da intensidade relativa dos picos da amostra desconhecida com os de uma amostra de quantidade conhecida, que, inclusive, pode estar armazenada nos recursos computacionais que acompanham os difratômetros.

Embora seja uma análise em que a amostra não é destruída, como no caso de análises químicas, seu limite de detecção é alto. Para segurança do método, as fases são detectadas quando estão presentes em quantidade superior a 5%. Dessa maneira, fases minoritárias não podem ser detectadas pela difratometria de raios-X e os valores inferiores a 5% na análise quantitativa devem ser olhados com muito cuidado.



Pesquise mais

O método de Rietveld é bastante complexo do ponto de vista de modelamento matemático, mas pode ser bastante útil. Pesquise nas referências a seguir, e nas que estiverem disponíveis na biblioteca ou na internet, como foi realizado o modelamento. Lembre-se, no entanto, de que esses métodos de quantificação já estão implementados nos softwares de análise. Veja alguns trabalhos que aplicaram a difratometria de raios-x como método de caracterização.

ERDÓCIA, F. A. B. **Difração de raios-X em minerais de bauxita e análise através do refinamento pelo método de Rietveld**. 2011. 93 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Belém. 2011. p. 44-57. Disponível em: <http://www.ppgf.ufpa.br/download/Dissertacoes/38_F%C3%A9lix_Erd%C3%B3cia.pdf>. Acesso em: 31 out. 2017.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v48n305/a0848305.pdf>>. Acesso em: 31 out. 2017.

KONIG, U.; POLLMANN, H.; ANGELICA, R.S. O Refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 55, n. 2, p. 111-114, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-44672002000200007>. Acesso em: 31 out. 2017.

Nesta seção, estamos finalizando o serviço de consultoria proposto para a unidade. A empresa de mineração contratou um corpo de consultores técnicos para investigar e solucionar os problemas enfrentados pela empresa. De acordo com os problemas apresentados - variação da granulometria e alteração do Wi do minério -, e também em entrevistas com funcionários, vocês suspeitaram de que as alterações podem ser decorrentes de modificações mineralógicas. Diante desse contexto e com sua experiência em caracterização mineralógica, você começa a investigar possíveis alterações para resolver esses problemas.

Para solucionar essa situação, você deve conhecer os seguintes aspectos:

1. Fundamentos de difratometria de raios-X;
2. Técnicas de caracterização de fases mineralógicas;
3. Metodologias para a caracterização de fases.

Na situação acima, a alteração das características mineralógicas, sobretudo da presença de novas fases, pode ser identificada pela difratometria de raios-X. Melhores resultados são obtidos com essa técnica quando a amostra apresenta material cristalino e o tamanho das partículas é reduzido para passante em $45\mu\text{m}$. Como a técnica se baseia na interação dos raios-X com as partículas da amostra, para que o sinal da difração seja ampliado, é necessário que um grande número de partículas difracte os raios-X para um mesmo ângulo de incidência. Essa é uma das razões porque devemos optar pela realização da difratometria pelo método do pó.

A difratometria de raios-X é bastante indicada para identificação de fases minerais devido ao padrão específico que cada mineral gera ao interagir com os raios-X. Esse padrão funciona como a impressão digital daquele mineral; o que torna mais fácil sua identificação do que com a utilização de características físicas comparativas (cor, brilho, traço...).

Na situação vivida pela empresa, na qual alterações do funcionamento da planta foram identificadas e trabalhadas nas seções anteriores, é provável que tenha ocorrido alguma alteração na composição das fases mineralógicas da amostra. Na difratometria de raios-X, além de identificar as fases minerais e suas proporções, é possível verificar também a qualidade dos minerais em termos de cristalinidade e, se complementada por outras técnicas, algumas

alterações do tipo de substituição de elementos que deslocam os picos.

Como podemos perceber, os diferentes minerais apresentam diferentes resistências para serem fragmentados. E, nesse sentido, não só a identificação das fases, mas também a proporção entre elas é importante para identificarmos as causas das alterações no processo de tratamento da amostra. Assim, devem ser realizados tanto o teste para identificação de minerais pelo método do pó e, com as fases identificadas, deve-se proceder a quantificação das mesmas.



Lembre-se

A quantificação de fases minerais pelo método de Rietveld, por exemplo, deve ser vista com cautela, pois o limite de difração de raios-X é alto ($> 5\%$). Com isso, fases presentes podem não ter sido identificadas e a proporção das presentes pode não representar os valores reais. De toda forma, a quantificação de fases é um indicativo das proporções entre as fases.

Para auxiliar tanto na identificação de fases como na quantificação, é importante que seja realizada uma análise química (semi)quantitativa da amostra, quando possível, facilitando o fechamento dos resultados. Na nossa situação, se compararmos os resultados da caracterização inicial com os resultados da caracterização mineralógica atual e forem identificadas alterações tanto nas fases quanto nas proporções entre elas, deve-se buscar as características dos novos minérios e verificar se eles podem alterar as características do minério. Se a proporção entre elas for alterada de maneira significativa e as características dos minerais forem diferentes, essa pode ser a razão de todas as alterações operacionais.

Formalize os conceitos discutidos nesta situação, de modo a propor uma metodologia para identificação e quantificação das fases presentes no minério processado pela empresa nos dias atuais. Lembre-se de correlacionar cada uma das etapas ao objetivo dela e também ao objetivo geral, que é a finalização da prestação de serviço de consultoria.

Como você percebeu, estamos finalizando nossa segunda unidade de ensino que abordou, dentro do contexto de aprendizagem de uma consultoria a uma empresa de mineração que passa por problemas no processamento, a análise granulométrica e alterações das condições de moabilidade, que podem ser reflexo de alterações na composição mineralógica. Compile todos esses aspectos para que possamos finalizar a seção e entregar a prestação de serviços. Bom trabalho!

Difratometria de raios-X: cuidado com amorfização involuntária!

Descrição da situação-problema

Um laboratório de caracterização de solos e rochas recebeu uma amostra de minérios para a caracterização das fases presentes. Ao preparar a amostra para análise, levando-se em consideração que o material foi fragmentado, observou-se que as partículas ficaram muito finas. O resultado foi um difratograma sem picos evidentes e bem definidos, mas com um pico abaulado na região de 2θ entre 20 e 30°. Sabendo que esse material já foi caracterizado outras vezes e evidenciou os picos de diversos constituintes, o que pode ter ocorrido com o material caracterizado pelo laboratório? Seria possível identificar os minerais constituintes da amostra com essa técnica ou é necessária outra técnica?

Resolução da situação-problema

Sabendo que foi identificado em outras avaliações, os picos das fases que compõem essa amostra e a descrição da configuração do difratograma e da preparação da amostra indicam que pode ter ocorrido amorfização involuntária com o material. A amorfização involuntária ocorre quando as partículas são cominuídas de tal maneira que o tamanho final das partículas não é capaz de produzir um padrão de difração com picos definidos, resultando, portanto, em um domo contendo os picos de alguns minerais, configuração semelhante à da Figura 2.9.

Pela descrição do difratograma, não é possível identificar as fases, pois os picos não estão definidos. Entretanto, a técnica de difração de raios-X pelo método do pó é a técnica correta para a identificação de fases minerais. Para que as fases sejam identificadas, é necessário que se repita a preparação da amostra, deixando as partículas um pouco maiores. No entanto, deve-se entender como “um pouco maiores” os tamanhos inferiores a 45 μm , pois assim garante-se a homogeneidade da amostra.

Com maior cuidado para não amorfizar involuntariamente a amostra, o difratograma deve exibir os picos das fases presentes.

Contudo, se a amostra repetir o padrão de amorfização, é bastante provável que a amostra não seja cristalina. E desse modo devemos utilizar uma outra técnica para identificar a composição de partículas, como a Microscopia Eletrônica de Varredura associada à análise química (MEV/EDS).

Faça valer a pena

1. A difratometria de raios-X é uma das principais técnicas para identificação de fases cristalinas em amostras de minérios. Existem diversos métodos dessa técnica que devem ser aplicados de acordo com os objetivos dos estudos que serão realizados. Além dos métodos, a amostra deve apresentar características que permitam a utilização dessa técnica, de modo a obter resultados conclusivos.

Analise as assertivas a seguir e assinale aquela que contém informações corretas sobre a técnica de difração de raios-X (DRX).

a) A técnica se baseia na interação dos raios-X com os planos de simetria, formados pela organização dos átomos dos minerais em um dos retículos de Bravais.

b) A Lei de Bragg, $n\lambda = d\sin(2\theta)$, estabelece as condições em que ocorre a interferência das ondas que se deslocam de fora de fase para o detector.

c) São utilizados comprimentos de ondas de raios-X produzidos pelo aquecimento de placas de metais para radiação com comprimento de onda característicos.

d) Os raios-X característicos utilizados na técnica são, exclusivamente, de Cu e obtidos pelo bombardeamento de elétrons na placas do metal através de correntes elevadas (40A).

e) Os picos apresentados nos difratogramas estão relacionados à distância entre as partículas da amostra do minério analisado durante a análise.

2. A difratometria de raios-X requer a preparação de amostras para adequá-las às condições experimentais. Observe as assertivas a respeito da preparação de amostras e suas implicações nos resultados dos métodos de difratometria de raios-X.

I. O método do pó requer que o minério esteja cominuído com partículas de tamanho máximo inferior a $45\mu\text{m}$.

II. Partículas muito finas podem gerar resultados indesejados devido ao efeito de amorfização involuntária do minério.

III. Para aplicação do método de Laue, é necessária a utilização de cristais das fases minerais, sendo um método bastante utilizado em mineração.

IV. A preparação de amostras para análise quantitativa pelo método de Laue consiste na cominuição da amostra tendo como tamanho mínimo das partículas $45\mu\text{m}$.

Avalie as assertivas acima com base em seus conhecimentos e assinale a alternativa que contém a resposta correta.

- a) I é correta e para IV ficar correta deve-se substituir “método de Laue” por “método do pó”.
- b) II e IV são corretas e III é falsa porque não existe método de Laue, apenas de Rietveld.
- c) I e II são corretas, mas III e VI são incorretas.
- d) III e IV são corretas, mas I e II são falsas.
- e) Todas são incorretas.

3. A difratometria de raios-X é uma técnica utilizada para identificar as fases cristalinas presentes em uma amostra mineral. Mas pode também ser utilizada para avaliar qualitativamente a amorfização do material, levando-se em conta a preparação correta da amostra. Os dados para a técnica são coletados por um equipamento, o difratômetro de raios-X, que consiste de componentes básicos, como tubo de raios-X, porta-amostra, detector e sistema ótico.

Assinale a alternativa que contém a informação correta sobre esses componentes ou o papel que desempenham no equipamento.

- a) O sistema ótico é representado pelo conjunto que contém a amostra e funciona apenas como direcionador do feixe de raios-X da amostra para o tubo de raios-X.
- b) Os três componentes principais são configurados de forma que o detector deve varrer 180° para coletar um difratograma completo.
- c) Os tubos de raios-X são responsáveis por gerar a radiação utilizada no equipamento, permanecendo fixo em qualquer uma das configurações do equipamento.
- d) Os raios-X gerados no tubo são encaminhados pelo sistema ótico para a amostra e dela para o detector onde os raios-X difratados são contabilizados para cada ângulo de medida.
- e) O detector coleta os sinais de difração dos raios-X provenientes da amostra, contabilizando a intensidade para cada ângulo, sem necessidade de variação de sua posição.

Referências

ACERVO do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG (2015 e 2017). Imagens de difratograma de raios-X para amostra de mulita cristalina e cadinho de porcelana com domo de amorfização.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v48n305/a0848305.pdf>>. Acesso em: 31 out. 2017.

ALVES, V. K.; MAZZINGHY, D. B.; ROSA, M. A. N. et al. Aplicação de método simplificado de determinação de Wi na previsão de desempenho de moinhos de bolas da usina de Sossego. **Tecnologia em metalurgia, materiais e mineração**, São Paulo, v. 10, n. 4, p. 318-323. 2013. Disponível em: <<http://www.tecnologiammm.com.br/files/v10n4/v10n4a05.pdf>>. Acesso em: 23 out. 2017.

ARKIN, J. Heavy mineral sand analysis for industrial process control. **Used Screeners**, out. 2012. Disponível em: <<http://www.usedscreeners.com/news/heavymineralsandanalysisforindustrialprocesscontrol>>. Acesso em: 31 out. 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11376: **Moinho de bolas** – Determinação do índice de trabalho. Rio de Janeiro. 1990.

BARBATO, C. N.; SAMPAIO, J. A. Determinação experimental do índice de trabalho (Wi). In: SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. **Tratamento de minérios**: Práticas laboratoriais. Rio de Janeiro: CETEM, 2007. p. 179-189.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HELEND, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I computations from nitrogen isotherms. **Journal of American Chemical Society**, v. 73, p. 373-380, 1951.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

COD – **Crystallography Open Database**. Disponível em: <<http://www.crystallography.net/cod/>>. Acesso em: 31 out. 2017.

CRISTOFOLETTI, S. R.; MORENO, M. M. T. Granulometria por difração a laser e sua relação com a faciologia das rochas argilosas da formação Corumbatai-SP. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 60., 2016, Águas de Lindóia. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2016. Disponível em: <<http://metallum.com.br/60cbc/anais/PDF/01-060TT.pdf>>. Acesso em: 12 out. 2017.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of x-ray diffraction**. 3. ed. Upper Saddle River, N. J.: Prentice-Hall, 2001. 678 p.

ERDÓCIA, F. A. B. **Difração de raios-X em minerais de bauxita e análise através do refinamento pelo método de Rietveld**. 2011. 93 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Belém. 2013.

FRANÇA, S. C. A.; COUTO, H. J. B. Análise microgranulométrica – Malvern e Sedigraph. In: SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. **Tratamento de minérios**: Práticas laboratoriais. Rio de Janeiro: CETEM, 2007. p. 99-122.

GOMES, A. C. F. **Estudo de aproveitamento de rejeito de mineração**. 2017. 98 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2017.

GRAÇA, L. M.; LAGOEIRO, L. E.; GALÉRY, R.; PERES, A. E. C. Effects of hematite surface characteristics on filtration process. **Revista Escola de Minas**, v. 69, n. 2, p. 199-205, 2016

GUPTA, A.; YAN, D. S. **Mineral processing design and operation**: An introduction. Amsterdam: Elsevier, 2006. xiii, 693 p.

HATNEAN, M. C.; DECORSE, C.; LEES, M. R.; PETENKO, O. A.; KEEBLE, D. S.; BALAKRISHNAN, G. Structural and Magnetic Properties of Single Crystals of the Geometrically Frustrated Zirconium Pyrochlore, Pr₂Zr₂O₇. **Materials Research Express**, v. 1, n. 2, 2014.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1055 p.

HORIBA Scientific. **A guidebook to particle size analysis**. 2016. 32 p. Disponível em: <www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/eMag/PSA/Guidebook/pdf/PSA_Guidebook.pdf>. Acesso em: 28 nov. 2017.

HUBBARD, C.; SNYDER, R. RIR - Measurement and Use in Quantitative XRD. **Powder Diffraction**, v. 3, n. 2, p. 74-77, 1988.

JONES, M. P. **Applied mineralogy**: a quantitative approach. London: 1987. 259 p.

KONIG, U.; POLLMANN, H.; ANGELICA, R. S. O Refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 55, n. 2, p. 111-114, 2002.

LIMA, R. M. F.; LUZ, J. A. M. Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes. **Rem: Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 54, n. 2, p. 155-159, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0370-44672001000200014>>. Acesso em: 12 out. 2017.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder surface area and porosity**. 3. ed. London; New York: Chapman & Hall, 1991. 250 p.

LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (Eds.). **Tratamento de minérios**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. 965 p.

MANGABEIRA, A. P. A. **Avaliação do efeito da porosidade nas etapas de beneficiamento de minério de ferro da Samarco**. 2009. 149f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2009.

MALVERN Instrument Limited. **A basic guide to particle characterization**. 2015. 24p. Disponível em: <www.cif.iastate.edu/sites/default/files/uploads/Other_Inst/Particle%20Size/Particle%20Characterization%20Guide.pdf>. Acesso em: 28 nov. 2017.

PAPINI, C. J.; LEAL NETO, R. M. Análise granulométrica de pós metálicos por difração de laser via seca. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS,

17., 2016, Águas de Lindóia. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2006. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/2006/cbecimat/12576.pdf>>. Acesso em: 12 out. 2017.

RAWLE, A. Basic principles of particle size analysis. Surface coatings international. Part A, **Coatings Journal**, Switzerland, v. 86, n. 2, p. 58-65. 2003.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Acta Crystallographica**, v. 2, p. 65-71, 1969.

ROWLAND JUNIOR, C. A. Testing for the selection of comminution circuits to prepare concentration feed. Mill Operator's Conference. **The Australasian Institute of Mining and Metallurgy**, n. 289, 1982.

SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica**, v. 39, p. 11-16, 1993.

SANTOS, A. L. A. **Caracterização e lixiviação atmosférica com ácido sulfúrico de minério laterítico de níquel de depósito brasileiro**. 2017. 195f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2017.

SCHNEIDER, C. L.; ALVES, V. K.; MAZZINGHY, D. B. O Wi de Bond como parâmetro para a avaliação da variabilidade em projetos de plantas de moagem. In: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS-PRIMAS, 43. Belo Horizonte, 2014. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/images/congressos/2013/CAC00530013.pdf>>. Acesso em: 23 out. 2017.

VALADÃO, G. E. S.; ARAÚJO, A. C. (Orgs.). **Introdução ao tratamento de minérios**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2007. 234 p.

WARMAN International LTD. **Cyclosizer instruction manual**: Particle size analysis in the sub-sieve range. 3. ed. Austrália: Warman Internacional LTD, 1997. 45 p.

WEEB, A. P. The perseverance of the SediGraph method of particle sizing. **Micromeritics**, jan. 2004, 6 p. Disponível em: <http://www.micromeritics.com/Repository/Files/sedigraph_method.pdf>. Acesso em: 12 out. 2017.

WILLS, B. A; NAPIER-MUNN, T. **Wills' mineral processing technology**: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. 7. ed. Boston: Elsevier, 2006. xii, 444 p.

Microscopia ótica e fracionamento de minérios

Convite ao estudo

Caro aluno, começamos a verificar nas duas primeiras unidades quais as características, os métodos e técnicas que podemos utilizar para obter as características que desejamos. Mas para que utilizamos essas características? Em caracterização de minérios estamos interessados em utilizar essas características para poder diferenciar os minerais de interesse dos minerais de ganga e poder aplicar os métodos de concentração existentes. Assim, se um minério contém magnetita, por exemplo, provavelmente será utilizado um sistema de separação magnética, visto sua manifestação em campo magnético.

Para desenvolver essa unidade, intitulada Microscopia ótica e fracionamento de minérios, preparamos um contexto de aprendizagem com três situações relacionadas para que você as resolva. Cada uma das situações foi desenvolvida para que, ao final da unidade, você conheça os conceitos relacionados à microscopia ótica, liberação mineral e também conheça os fundamentos e técnicas de fracionamento mineral. Vamos conhecer esse contexto para já irmos pensando nas situações?

Imagine que uma nova ocorrência mineral foi detectada pela empresa na qual você acabou de ser contratado. Algumas caracterizações já foram realizadas e verificou-se que a ocorrência é composta principalmente por óxidos de ferro, alguns silicatos e também uma pequena fração de carbonatos. A caracterização prévia e a região de origem do minério indicam que seja um minério de ferro característico de formação ferrífera bandada (itabiritos). Seu supervisor

solicitou a você que realizasse um estudo de caracterização mineralógica por microscopia ótica para a identificação das fases e de propriedades que constituem o(s) mineral(is)-minério e os minerais de ganga. Ele solicitou ainda que fosse avaliado o comportamento do minério frente aos processos de concentração de minérios. Como sugestão, seu trabalho será dividido nas seguintes etapas:

- i. Avaliação das características mineralógicas da amostra.
- ii. Análise da concentração de minérios utilizando propriedades intrínsecas.
- iii. Análise da concentração de minérios utilizando propriedades induzidas.

Diante desse contexto, você começa a pensar em como caracterizar essa amostra para identificar novas informações. Quais outras características você precisaria identificar? Quais métodos/operações de concentração poderiam ser aplicados nesse trabalho? Quais as premissas para que um minério possa ser concentrado pelos métodos avaliados? Como induzir propriedades em um determinado mineral?

Para solucionar as situações decorrentes desse contexto, vamos estudar os conteúdos de cada seção e resolver os problemas apresentados nelas. Nesta unidade estudaremos sobre microscopia ótica de luz refletida, liberação mineral e os fundamentos e as técnicas de fracionamento mineral. Está preparado, curioso e interessado nos conteúdos? Vamos lá!

Seção 3.1

Microscopia ótica de luz refletida e liberação mineral

Diálogo aberto

Caro aluno, as características de um minério podem ser obtidas de diversas maneiras e cada uma delas enriquecem mais um projeto de caracterização à medida em que se tornam conhecidas. A caracterização mineralógica, além de identificar as fases, que é essencial para os trabalhos de concentração, também pode identificar propriedades diversas dentro da microscopia ótica. Outro aspecto que já havíamos citado na Unidade 1, e que agora veremos com mais detalhes, é um dos requisitos para a condição de concentração dos minérios. Trata-se do grau de individualização dos minerais no minério. Vejamos a que situação empregaremos os conteúdos trabalhados nesta seção. Lembre-se, ela está relacionada ao contexto de aprendizagem apresentado no início da unidade.

A empresa pela qual você foi recém-contratado detectou uma nova ocorrência mineral e agora está caracterizando o minério para verificar a viabilidade técnica e econômica de sua concentração. Como vimos, a ocorrência é característica de formação ferrífera bandada (itabiritos), onde foram verificadas a presença de óxidos de ferro, silicatos e carbonatos. Para complementar o estudo, você deve realizar agora a primeira etapa do serviço de sua responsabilidade. A primeira etapa consiste em fazer uma avaliação das características mineralógicas da amostra utilizando a microscopia ótica para descrição das fases e das propriedades dessas fases. Sabendo que o propósito do estudo é o processamento mineral, você começa também a investigar e a analisar os requisitos necessários à avaliação dos métodos de concentração do minério.

Uma caracterização satisfatória de minérios depende da identificação dos minerais de minério, da ganga, de suas texturas, formas e o tamanho de cada fase. A partir dessa situação, você se encontra desafiado a acessar as informações/características desse minério e precisa responder: quais técnicas utilizar? O que poderia acessado através de um estudo microscópico? Ainda, a partir do

conhecimento das texturas de seu minério, como você pensa em separar apenas as fases de interesse? Há algum requisito principal para a concentração de minérios e como avaliá-lo?

Para resolvermos essa situação devemos conhecer os fundamentos de microscopia ótica e quais as propriedades conseguimos identificar a partir dessa técnica. Além disso, precisamos entender o que é o grau de liberação de um minério, como ele implica nos resultados de concentração e também como medi-lo.

Vamos estudar esses conteúdos e nos capacitarmos para resolver essa situação? Dedique-se ao conteúdo a seguir para finalizarmos a seção com a resolução desse desafio.

Não pode faltar

A caracterização de minérios envolve um conjunto de técnicas que podem ser aplicadas de acordo com os interesses dos estudos a serem desenvolvidos. A identificação dos minerais que compõe uma rocha pode ser facilmente obtida pela aplicação de técnicas de difratometria de raios X. No entanto, por vezes, estamos interessados em observar aspectos texturais dos minerais, rochas ou minérios que são capazes de fornecer informações importantes sobre a gênese desse material e sobre seu comportamento frente a processos tecnológicos.

A microscopia ótica de luz refletida, técnica que identifica características morfológicas (clivagem, fratura, hábito de minerais) e físicas (refletividade, dureza) para a distinção de minerais, também é empregada na caracterização de minérios. Entretanto, informações a respeito da composição química dos minerais são mais restritas.

A identificação dos minerais através da microscopia ótica é realizada com a identificação de propriedades óticas e morfológicas, catalogadas para diversos minerais e a identificação é realizada mediante comparação das características da amostra com as características catalogadas. Vamos lembrar as características óticas e morfológicas que podem ser avaliadas pelo microscópio de luz refletida.

As propriedades óticas e morfológicas se manifestam de maneiras diferentes para minerais opacos e translúcidos. Em caracterização de minérios estamos mais interessados em minerais opacos, sendo utilizado com maior frequência o microscópio de luz refletida. Geólogos, no entanto, estão mais interessados na descrição de minerais e rochas, aplicados à microscopia de luz transmitida. No entanto, ambos podem ser aplicados à identificação de minerais.

Nesta seção, trabalharemos as propriedades óticas e morfológicas identificadas pela microscopia ótica de luz refletida. Algumas características são observadas com a utilização de um filtro azul, e outras, sem a utilização desse filtro se tornam mais evidentes. Veja algumas das propriedades que podem auxiliar na identificação dos minerais.

- **Cor de reflexão:** é a cor que o mineral apresenta quando iluminado, mais fácil de ser determinada quando um mineral de cor conhecida está nas proximidades, como a galena que representa o branco de reflexão.
- **Pleocroísmo:** corresponde a mudança de cor do mineral devido à modificação do ângulo da lâmina. Normalmente, é difícil distinguir o pleocroísmo de birrefletância para minerais opacos.
- **Refletividade:** representa a quantidade de luz que o mineral é capaz de refletir indicando o poder refletor do mineral.
- **Birrefletância:** corresponde à reflexão seletiva da luz gerando cores diferentes. É uma característica dependente da direção em que a luz incide no mineral e da posição da amostra no microscópio.
- **Fratura:** são rachaduras no mineral, importantes por conterem alterações do mineral fraturado para auxiliar na sua identificação.
- **Inclusões:** correspondem a grãos de minerais ou inclusões fluidas contidas em um grão de mineral.
- **Intercrescimento:** também conhecido como maclas, corresponde ao crescimento simultâneo em direções opostas de minerais divididos por um plano de crescimento.

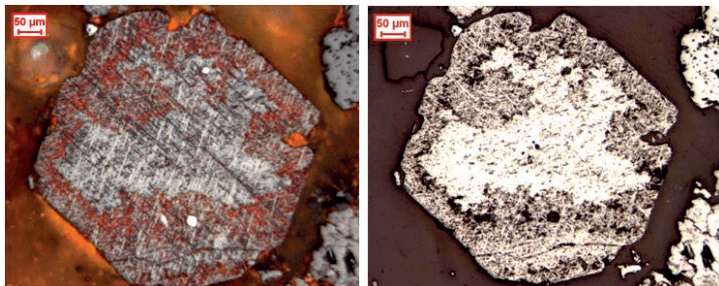
- **Dureza:** a dureza é uma característica que pode ser observada pela comparação dos sulcos deixados durante a preparação da lâmina/seção polida, sendo mais duro o mineral que apresentar menor número de sulcos do polimento. Essas características são observadas à nicóis descruzados – analisador orientado a 90° em relação a direção do polarizador –, com a utilização de filtro azul. As características a seguir são observadas à nicóis cruzados com remoção do filtro azul.
- **Isotropia e anisotropia:** corresponde a reflexão da luz ao longo de uma varredura de 360° . Os minerais isotrópicos permanecem pretos para todos os ângulos, enquanto que os minerais anisotrópicos apresentam duas cores que surgem a cada varredura de 90° .
- **Reflexões internas:** são cores mais diagnosticas que as cores de reflexão e surgem quando se utiliza a luminosidade máxima.
- **Extinção:** é o escurecimento do mineral observados para alguns ângulos. Não é uma propriedade diagnóstica, mas em alguns casos pode auxiliar.
- **Cor de polarização:** é a cor que o mineral apresenta, sem a utilização do filtro azul, quando o mineral não está na sua posição de extinção.



Exemplificando

A Figura 3.1 mostra dois exemplos de imagens feitas a nicóis cruzados e descruzados, para identificação de características por minerografia.

Figura 3.1 | Fotomicrografias em microscópio ótico de luz refletida a nicóis cruzados (esquerda) e descruzados ou paralelos (direita) de cristal de hematita martítica



Fonte: Ferreira (2013, p. 16).

A identificação dessas e outras características requer a preparação de lâminas, aplicadas com maior frequência em microscópios óticos de luz transmitidas (minerais translúcidos) e seções polidas, aplicadas frequentemente em microscópios óticos de luz refletida. No entanto, nos dias atuais, utiliza-se tanto lâminas delgadas como polidas para análise de minerais translúcidos e opacos simultaneamente. A diferença entre as preparações reside em que a seção polida pode ser mais espessa que a lâmina polida, que apresenta espessura da amostra de **30 μm** . A preparação de seções polidas é bastante delicada e requer muita destreza dos profissionais para não destruírem as amostras.

A preparação de amostras em seções é realizada com a deposição de partículas ou de uma fatia de rocha cortada com serra diamantada em uma mistura de resinas. Após o endurecimento da resina procede-se o polimento da rocha com abrasivos de granulometria decrescentes. A lâmina deve ser fosqueada com um abrasivo e limpa para colagem da fatia de rocha polida. Após a colagem e secagem natural a fatia de rocha na lâmina é cortada longitudinalmente, reduzindo o máximo a espessura. A fatia aderida à lâmina deve ser polida até atingir espessura de **30 μm** que é identificada, em geral, pela polarização cinza dos minerais quartzo e feldspato. Ao atingir essa espessura, a lâmina deve ser lavada e limpa para posterior análise.

A amostra preparada é analisada em um microscópio de luz refletida. Esses microscópios são conjuntos de sistemas ópticos que direcionam a luz para a amostra e conduzem os raios refletidos pela amostra para um conjunto ocular ou mesmo para uma câmera de captura de imagens. O caminho óptico para a luz refletida começa com raios que iluminam a amostra, originados na caixa da lâmpada. Esta luz passa pela lente do coletor e no iluminador vertical, onde é controlada pela abertura e diafragmas de campo. Depois de passar pelo iluminador vertical, a luz é então refletida por um cortador de feixes (um espelho de meia espessura ou um espelho de primeira superfície de forma elíptica) através da objetiva para iluminar a amostra. A luz refletida a partir da superfície do espécime volta a entrar na objetiva e passa para o binóculo, onde é direcionado para as oculares ou para uma porta para fotomicrografia.



Existem alguns guias práticos para caracterização de minerais por microscopia ótica de luz refletida e também de luz transmitida. Algumas referências, como as de Frank (2017), Raith, Raase e Reinhardt (2014) e o canal do YouTube do professor Henrich Theodor Frank são excelentes referências para caracterização de minérios. Sugiro que você consulte essas referências sempre que for preciso.

FRANK, H. T. **Guia de minerografia**: identificação dos minerais de minério mais comuns ao microscópio de luz refletida pelo método passo-a-passo. Porto Alegre: UFRGS, 2017.

HEINRICH FRANK. Disponível em: <<https://www.youtube.com/channel/UCVeEaFSYjWfoY35idMlqNCA/playlists>>. Acesso em: 12 dez. 2017.

RAITH, M. M.; RAASE, P.; REINHARDT, J. Guia para microscopia de minerais em lâminas delgadas. Tradução de Maria do Carmo Gastal e Márcia Elisa B. Gomes. 2014. Disponível em: <http://www.minsocam.org/msa/openaccess_publications/Thin_Sctn_Mcscpy_2_prnt_portugues.pdf>. Acesso em: 12 nov. 2017.

Um dos objetivos principais da caracterização de minérios é identificar características que permitam a diferenciação dos minerais de minério daqueles minerais de ganga. Entretanto, apenas a diferença de propriedades não garante que os minerais possam ser concentrados. É preciso que as partículas dos minerais estejam individualizadas para que as propriedades que os diferenciam possam conduzi-los a fluxos diferentes em um equipamento concentrador.

Dessa forma, a determinação do grau de liberação é importante em duas grandes áreas da mineração devido às suas funções. Uma das áreas é a mineralogia aplicada ou mineralogia de processo, a qual busca resolver problemas observados em unidades em operação. Podem ser avaliados processos durante toda a cadeia produtiva do minério, desde a lavra até processos metalúrgicos. Entretanto, o grau de individualização também é empregado em estudos anteriores a instalação e operação das unidades de produção. Nesse sentido, o grau de liberação, assim como outras características da caracterização mineralógica e tecnológica de

minérios, fornece subsídios para os profissionais trabalharem no aproveitamento otimizado dos recursos minerais.

Em ambas as aplicações da determinação do grau de liberação, para elevar o grau de individualização dos minerais, é necessário atuar na cominuição do minério, e, quanto maior o grau de liberação, melhor será a propriedade diferenciadora. Diversos autores destacam a liberação do mineral como um dos principais requisitos tanto para a mineralogia aplicada como para a caracterização de minérios.

Um dos primeiros estudiosos a tratar do assunto foi Gaudin, no final da década de 1940. Em sua metodologia, o minério deveria ser separado em faixas granulométricas e avaliado por microscopia ótica atribuindo a cada partícula do minério a porcentagem da partícula constituída pelo mineral de interesse. Embora outras metodologias tenham sido desenvolvidas desde a concepção por Gaudin, os princípios tendem a melhorar a avaliação da atribuição da porcentagem, por exemplo com a transformação da área da partícula em um volume, por correção estereológica (KING e SCHNEIDER, 1993 e 1998 apud WILLS, 2006).

A metodologia de Gaudin estabelece que o grau de liberação (**GL**) é dado pela relação entre a quantidade de partículas livres e a quantidade total da fase de interesse na amostra. Essa relação é expressa pela Equação 3.1.

$$GL = \frac{n(g_{\alpha} = 1)D}{\sum_{g_{\alpha}=0}^{g_{\alpha}=1} ng_{\alpha}D}$$

(Eq. 3.1)

Nessa relação, **D** representa o diâmetro da partícula analisado que pode ser expresso pelo diâmetro médio da faixa granulométrica avaliada; **g_α** é a porcentagem de mineral de interesse na partícula, que varia de 0 a 1 (ou 0 a 100%) e **n** é o número de partículas com aquela porcentagem de mineral de interesse. Para podermos estimar o grau de liberação precisamos ter conhecimento das formas de partículas mistas que podem existir.



Assimile

As partículas mistas constituem um grande dilema na determinação do grau de liberação da amostra, uma vez que não é possível estimar com precisão a quantidade de mineral de interesse na amostra. Além disso, em razão da configuração da partícula mista, sua liberação

requer partículas muito finas. Wills (2006) e Brandão et al. (2007) demonstraram algumas formas de classificação das partículas mistas e como elas se comportam em um meio de classificação (Figura 3.2).

Figura 3.2 | Formato de partículas mistas para mineral de interesse (preto) e minerais de ganga (branco)



Legenda: I – Justaposição; II – Inclusão vesicular; III – Envolvimento do mineral de interesse; IV – Disseminação.

Fonte: Brandão et al. (2007, p. 59).

Nessas configurações de partículas mistas, as partículas se deslocam para fluxos diferentes no equipamento de concentração. Wills (2006) indica que partículas com maiores conteúdos de mineral de interesse tendem a se deslocar para o concentrado. No entanto, quando o método de concentração envolve propriedades de superfície – se o mineral estiver envolvido pelos minerais de ganga –, o processo não será muito efetivo.

A análise do grau de liberação das partículas pode ser feita de maneira indireta também utilizando o próprio processo de concentração de minérios. Como a liberação é um requisito para resultados eficientes do método de concentração, resultados de recuperação (discutidos na Seção 1.2) melhores são obtidos quando as partículas do minério estão individualizadas. Em geral, é empregado o teste do líquido denso para determinação indireta do grau de liberação do minério, como veremos nas próximas seções.



Reflita

Os métodos de determinação do grau de liberação parecem bastante simples e factíveis. Imagine você trabalhando com um minério complexo, em que mais de duas fases estão presentes. Como essa metodologia seria aplicada? Seria possível utilizá-la para determinar o real grau de individualização das partículas? Se não, que tipo de análise seria mais indicada para esse caso a fim de determinar a individualização das partículas de interesse?

Em pesquisas atuais, o grau de liberação vem sendo determinado por equipamentos mais modernos capazes de realizar a avaliação a partir de uma fotomicrografia de microscópio eletrônico de varredura. O MLA (*Mineral Liberation Analyzer* – analisador de individualização mineral), assim como o QEMSCAN (*Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning Electron Microscopy* – avaliação quantitativa de minerais por microscopia eletrônica de varredura) são sistemas automatizados capazes de avaliações quantitativas.

O sistema QEMSCAN é um conjunto de software e hardware associado ao microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de raios X dispersivo em energia (MEV-EDS), que utiliza imagens geradas por elétrons retroespalhados para análise química e identificação de minerais. O sistema compara os sinais recebidos da amostra com um banco de dados para identificação das espécies, e quando a identificação não é possível, ele indica espécies semelhantes.

Esse sistema pode ser utilizado tanto para identificação como quantificação e determinação do grau de liberação das partículas. Ele é composto por um conjunto de softwares que realizam a análise mineralógica e o tratamento de dados para entregar os resultados desejados. No campo mineralógico, esse poderoso sistema é capaz de realizar uma análise mineralógica geral (*Bulk Mineralogy Analysis*) quantificando as fases, mas também é possível realizar a análise das partículas minerais (*Particle Mineral Analysis*) ideal para liberação mineral, caracterização de texturas, granulação e quantificação mineralógica por partícula. Existem ainda outros módulos de análise que buscam minerais específicos (*Specific Mineral Search*) e minerais traço (*Trace Mineral Search*) utilizados para análise de partículas. Esses métodos trabalham as imagens geradas pelo MEV-EDS transformando-a em pixels e analisando pixel por pixel.

O MLA também é um sistema de aquisição e análise de dados de raios-x. Esse sistema consiste em um software desenvolvido para controlar um espectrômetro de raios-X dispersivos em energia acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. O software MLA controla esse sistema de aquisição de imagens e as processa após sua aquisição através da combinação das imagens adquiridas de elétrons retroespalhados com os espectros de raios X característicos dos minerais.

Além de ser um analisador de liberação mineral, o MLA também é capaz de fornecer informações sobre a composição química de minerais e detalhes das associações mineralógicas existentes nas partículas mistas do minério. E ainda sobre a distribuição dos elementos de interesse nas partículas, tamanho das partículas e dos grãos das fases de interesse e de ganga. É importante ressaltar que a preparação das amostras para a obtenção desses resultados é a mesma utilizada para análise em MEV, que requer o embutimento da amostra em resina, seu polimento e recobrimento com material condutor, preferencialmente carbono.

Esses dois sistemas de análise têm sido empregados tanto na indústria quanto em pesquisas, pois é capaz de fornecer um conjunto de resultados mais precisos que os demais métodos aplicados individualmente. Além disso, esses sistemas tem uma capacidade de análise de dados muito elevada que nos permite aplicá-los no controle, na melhoria de processos e também na caracterização e avaliação de pesquisas minerais. Apesar de serem sistemas desenvolvidos há pouco tempo, datam de 2000 os primeiros equipamentos; essas análises já encontraram grande aplicabilidade na indústria e na pesquisa. Por isso, sugiro que pesquise mais sobre esses dois últimos métodos que são altamente inovadores.

Apesar de a liberação ser um requisito necessário ao processamento de minérios, algumas propriedades diferenciadoras podem se manifestar mesmo em graus de liberação não tão elevados. Mesmo que a partícula esteja envolvida por mineral de ganga, o magnetismo da magnetita, por exemplo, pode se manifestar e conduzir a partícula ao concentrado contaminando-o. Em geral, processos que envolvem a concentração por exploração de propriedades das interfaces requerem maior liberação, pois os reagentes, por vezes, são específicos para um determinado mineral. No entanto, processos que envolvem a densidade ou mesmo a magnetização são capazes de exibir elevados índices de recuperação. Em alguns casos, a cominuição excessiva, necessária para atingir a liberação do mineral, pode prejudicar esses sistemas de concentração de minerais, alterando a viscosidade da polpa, por exemplo.



O grau de liberação apresenta importante aspecto na mineração, uma vez que os produtos comercializados devem apresentar o menor índice de contaminação com outras fases. Além disso, o grau de liberação influencia no desempenho dos processos. Diversos autores têm pesquisado a respeito desse tema e utilizado diferentes metodologias para a determinação do grau de individualização das partículas. Para minérios mais simples a aplicação dos métodos de Gaudin e métodos automatizados fornecem resultados semelhante, mas para minérios mais complexos a aplicação de MLA e QEMSCAN tem sido mais frequente. Observe nos trabalhos abaixo a utilização desses métodos.

BARBOSA, D. H. B. M.; SILVA, A. C.; MARCOS, V. A. M. Caracterização granulométrica e automação do método de Gaudin através do ImageJ. **Enciclopédia biosfera**, v. 10, n. 19, p. 166-176. 2014. Disponível em: <<http://www.conhecer.org.br/enciclop/seminario/caracterizacao.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2017.

FERREIRA, R. F.; LIMA, R. M. F. Evolução do espectro de liberação na moagem de itabiritos em diferentes tamanhos e a resposta na flotação. **Tecnologia em metalurgia, materiais e mineração**, v. 13, p. 302-309. 2016. Disponível em: <<http://tecnologiамmm.com.br/files/v13n4/tmm1041.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2017.

RODRIGUES, R. S; BRANDÃO, P. R. G. Influencia da liberação mineral nas etapas de moagem e flotação de minério de ferro. **Tecnologia em metalurgia, materiais e mineração**, v. 14, p. 279-287. 2017. Disponível em: <<http://tecnologiамmm.com.br/files/v14n3/tmm1153.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2017

Sem medo de errar

Nesta seção estamos trabalhando no contexto de uma investigação de uma nova ocorrência mineral em depósitos de minérios característicos de formação ferrífera bandada (itabiritos) identificados pela presença de óxidos de ferro, silicatos e carbonatos. Como os estudos estão em fases iniciais, para complementar a caracterização do minério, você decidiu investigar o minério para avaliar características ópticas e morfológicas complementares. Sabendo que o propósito é a avaliação de métodos de concentração

que poderão ser aplicados ao minério para sua concentração, você deve aproveitar o estudo de caracterização óptica para determinação de requisitos básicos aos processos de concentração.

Para resolver a situação você deve ter conhecimentos dos aspectos destacados a seguir:

1. Características observadas ao microscópio óptico que auxiliam na identificação de fases minerais.
2. Técnicas de preparação e de análise de amostra.
3. Conceito de grau de liberação e suas técnicas de avaliação.

A caracterização ao microscópio óptico é de grande interesse para os geólogos nos momentos iniciais da descoberta de uma ocorrência. Com essa técnica esses profissionais são capazes de indicar os possíveis minerais que compõe a amostra mineral ou o fragmento de rocha a partir de suas propriedades. A caracterização em microscópio óptico envolve identificação de características que podem ser diagnósticas nas determinações das espécies minerais presentes. Dentre as características utilizadas para a identificação podem ser destacadas propriedades como pleocroísmo, birrefletância, fratura, intercrescimento, dureza, isotropia e anisotropia, reflexões internas, dentre outras que refletem características ópticas e morfológicas dos minerais.

Para o minério avaliado nessa situação, a preparação indicada é a de seção ou lâminas polidas que possuem procedimentos bastante semelhantes de confecção da amostra para a análise. A diferença reside em que a seção polida pode ser mais espessa que a lâmina polida, que apresenta espessura da amostra de **30 μm** . Como se tratam de minérios composto por minerais de interesse opacos (hematita, magnetita, goethita) e minerais de ganga translúcidos (quartzo, calcita, dolomita), a melhor técnica indicada para caracterização complementar é a microscopia óptica por luz refletida. No entanto, deve-se considerar também a utilização de microscopia óptica por luz transmitida para minerais minoritários, principalmente alguns silicatos.

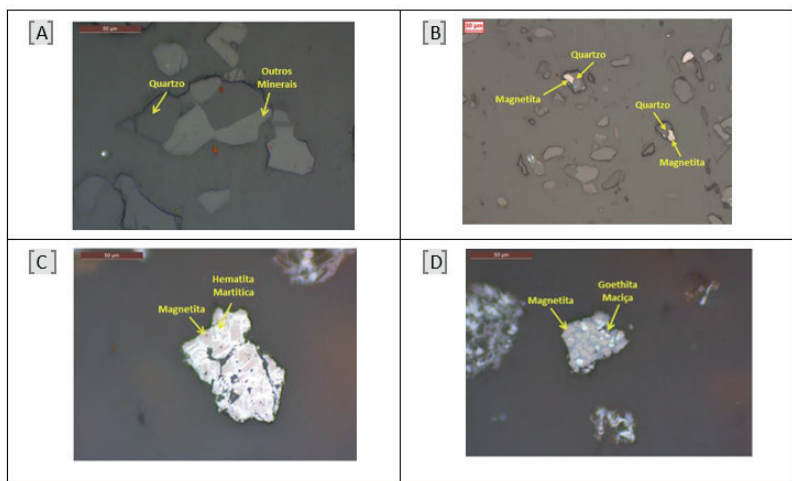
Para cada caso podem ser utilizados propriedades diferentes para a caracterização do minério. Como características complementares, seria interessante observar a forma da hematita (lamelar, tabular,

porosa, martítica, especularítica) na amostra que podem afetar os processos de cominuição e concentração do minério.

Em se tratando de concentração, deve-se avaliar também o grau de liberação da amostra, mesmo sabendo que em alguns processos de concentração elevados graus de individualização não são necessários para a manifestação de algumas propriedades. No entanto, graus de liberação mais elevados podem melhorar não só a recuperação como também o teor nos concentrados.

Na fase de caracterização de minérios, a liberação é utilizada para indicar a qual faixa granulométrica o minério deve ser reduzido. Para o minério avaliado nessa unidade, composto basicamente por óxidos de ferro (partículas escuro) e quartzo e carbonatos (partículas claras a transparentes), é possível estimar com bastante precisão o grau de liberação a partir de uma amostra de minério de cada faixa granulométrica. Para formalizar a resolução dessa situação, analise a Figura 3.3 e inicie a construção de um relatório a respeito da amostra de minério do contexto de aprendizagem abordado nessa unidade.

Figura 3.3 | Fotomicrografias de microscopia óptica de luz



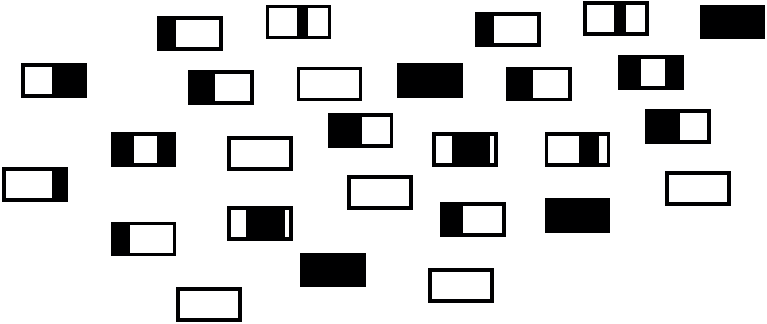
Legenda: microscopia refletida para minério de ferro itabirítico dolomítico bservados a nicóis paralelos para a faixa granulométrica $-75 + 45\mu\text{m}$ (A) e $-45\mu\text{m}$ (B) e de itabirito goethítico observados a nicóis

paralelos para a faixa granulométrica de $-75 + 45\mu\text{m}$ (C e D).

Fonte: Gonçalves (2015, p. 55-66).

Para a avaliação do grau de liberação da amostra, considere a Figura 3.4 que apresenta a composição de partículas hipotéticas para um minério binário utilizando da metodologia de Gaudin.

Figura 3.4 | Distribuição hipotética de partículas de um minério



Legenda: mineral de interesse (preto) e de ganga (branco).
Fonte: elaborada pelo autor.

Avançando na prática

Avaliação do grau de liberação pelo método de concentração

Descrição da situação-problema

Imagine que durante uma pesquisa de um minério você teve que avaliar o grau de individualização das partículas contendo hematita e quartzo. Não tendo equipamentos capazes de captar imagens de partículas de faixa granulométricas menores, não há outra maneira de avaliar a liberação pelo método de concentração utilizando a separação densitária. Para isso, você utilizou um sistema simples de separação, adicionou um líquido com densidade intermediária a de quartzo ($2,65\text{g/cm}^3$) e hematita ($5,00\text{g/cm}^3$) e 10g de amostra. A cada ensaio você coletava o sobrenadante e o afundado e analisava quimicamente. Os resultados são apresentados no Quadro 3.1.

Quadro 3.1 | Massa recuperada por faixa granulométrica para um ensaio densitário

Faixa granulométrica (μm)	Teor (%)	Massa média recuperada no afundado (g)
-300+150	40	1,0
-150+75	40	1,5
-75+38	40	5,0
-38	40	3,7

Fonte: elaborado pelo autor.

Discuta a utilização desse método para a avaliação do grau de liberação. Como esses resultados podem ser relacionados com o grau de liberação do minério estudado? Esses valores são valores absolutos de grau de liberação?

Resolução da situação-problema

A determinação do grau de liberação é um importante requisito para a utilização de métodos de concentração convencionais em tratamento de minérios. Quanto mais próximo da liberação total (100%) mais a propriedade diferenciadora pode ser manifestada na amostra. Ao avaliarmos os resultados dos ensaios densitários apresentado no Quadro 3.1 verificamos que a recuperação (em massa) do afundado aumenta até a faixa granulométrica de $-75 + 38\mu\text{m}$, com recuperação de 50% do minério no afundado. Esses resultados não indicam o grau de individualização absoluto da amostra. Entretanto, se os ensaios foram realizados da mesma forma, eles indicam que a propriedade que diferenciam os minerais (densidade) se manifesta melhor nas partículas nessa faixa pois a recuperação do mineral é maior. Com a diminuição do tamanho da partícula pode-se formar uma suspensão estável com densidade superior à do líquido denso o que explica a redução da recuperação de massa no afundado. Para essa situação não podemos indicar o grau de liberação do minério, mas sim que para a faixa $-75 + 38\mu\text{m}$ o grau de liberação é maior que nas faixas superiores.

Faça valer a pena

1. A microscopia óptica por luz refletida identifica algumas características que podem contribuir para a identificação de minerais opacos. Inicialmente essa técnica é utilizada por geólogos ainda na fase de campo para identificação dos minerais constituintes da amostra. Muitas são as características que podem ser observadas com essa técnica dentre elas, pleocroísmo, birreflectância e dureza que refletem características ópticas e morfológicas.

A respeito das características observadas ao microscópio óptico de luz refletida assinale a alternativa que contém a característica e sua correta definição.

a) A birreflectância corresponde a variação na cor do mineral com alteração

da polarização da luz.

b) O pleocroísmo corresponde a mudança de cor do mineral devido à modificação do ângulo da lâmina.

c) A dureza é identificada pelos sulcos nos minerais, sendo os minerais mais duros, mais susceptíveis a exibir esses sulcos.

d) O pleocroísmo corresponde a quantidade de luz refletida pela superfície de uma seção do mineral.

e) A dureza corresponde às rachaduras exibidas pelo mineral sendo importantes por conterem alterações do mineral fraturado que auxilia na sua identificação.

2. A concentração mineral requer três requisitos básicos que são identificados na caracterização do minério e também na existência de equipamentos capazes de executar a classificação das partículas de acordo com suas características. Os requisitos básicos para a concentração de um minério em relação a sua ganga são: existência de propriedade diferenciadora, separabilidade dinâmica (equipamentos) e que as partículas do mineral de interesse devem estar individualizadas.

Analise as assertivas a respeito do grau de liberação do minério e assinale aquela que contém informações verdadeiras sobre esse requisito para concentração.

a) O grau de liberação, também conhecido como grau de individualização de partículas, tem como base a avaliação do minério global para sua determinação.

b) Sistemas informatizados para determinação do grau de liberação fornecem resultados diferentes daqueles observados pelo método de Gaudin.

c) O objetivo da determinação do grau de liberação é a identificação da faixa granulométrica que o minério deve exibir para minimizar os resultados de recuperação do mineral de interesse.

d) Sistemas modernos de avaliação do grau de liberação incluem análise de imagens obtidas por microscopia ótica obtidas por lupas mineralógicas.

e) A determinação do grau de liberação indica a quantidade de partículas livres do mineral de interesse em relação as partículas mistas, sendo estudada inicialmente por Gaudin.

3. O grau de liberação pode ser determinado diretamente através da análise de amostras minerais. Entretanto, às vezes, os equipamentos necessários podem não estar disponíveis e torna-se necessário estimar o valor da

liberação, mesmo que de forma qualitativa, para indicar o quão fragmentado o minério deve estar para um processo de concentração.

A respeito do método indireto de avaliação do grau de liberação assinala a alternativa correta.

- a) O método indireto identifica, assim como o direto, a faixa granulométrica com maiores índices de liberação baseadas em valores absolutos.
- b) Apenas o método densitário deve ser utilizado para determinação indireta do grau de liberação do minério.
- c) Pelo método indireto a indicação do grau de liberação é realizada com base na recuperação do mineral de interesse no concentrado do processo de concentração.
- d) Processos que exploram as propriedades de superfície das partículas são menos susceptíveis a variações no grau de liberação das partículas.
- e) O método indireto indica que o grau de liberação é igual à recuperação do mineral minério no concentrado do processo utilizado para concentração do minério.

Seção 3.2

Fundamentos e técnicas de fracionamento mineral (parte I)

Diálogo aberto

Caro aluno, na seção anterior verificamos a utilização do microscópio ótico e sua aplicação na identificação de propriedades óticas dos minerais. Verificamos também uma das características essenciais à concentração do minério, a liberação. Naquela situação fictícia (Seção 3.1) foram caracterizados e identificados os principais minerais minério (hematita, magnetita, goethita) e minerais de ganga (quartzo, dolomita, calcita). A liberação foi avaliada para diversas granulometrias e será utilizada para a escolha do método de concentração.

As características dos minerais são essenciais para a indicação dos métodos de fracionamento mineral, sobretudo a diferença entre essas características dos minerais. Conhecendo as características e os minerais que compõe a amostra, vamos realizar agora a análise dos métodos de concentração que se baseia em propriedades intrínsecas, a segunda etapa do serviço proposto na unidade. Dentre as propriedades intrínsecas utilizadas, a densidade e a susceptibilidade magnética são propriedades de destaque empregadas em métodos de separação de minerais. Vejamos a situação que teremos de resolver nessa seção.

Imagine que durante a caracterização da amostra você identificou uma quantidade pequena de minerais de óxidos de ferro. Sua amostra é composta, majoritariamente, por minerais silicatados e carbonáticos. Nessa segunda etapa da nossa prestação de serviços estamos interessados em identificar os possíveis métodos de fracionamento de minérios. Com isso, você listou algumas técnicas que poderiam ser utilizadas. Ao apresentá-las a seu chefe, ele solicitou que você se baseie em duas delas, inicialmente, e que trabalhe com propriedades como densidade e susceptibilidade magnética.

Imagine também que você deve apresentar as técnicas e as variáveis operacionais de cada uma delas. Como explicar ao seu diretor que através das propriedades intrínsecas dos minerais

podemos separá-los? Quais dessas técnicas poderiam apresentar melhores resultados de concentração, mantendo-se as condições adequadas de individualização dos minerais de minério? Como a propriedade diferenciadora se manifesta nos equipamentos e conduz a separação dos minerais?

Para resolver essa situação você deve conhecer quais são os requisitos para utilização dos métodos de concentração de minérios, lembre-se que um deles já foi visto – o grau de individualização. Você deve ainda conhecer quais são os métodos possíveis de aplicação para essa amostra e, nessa seção, trabalharemos com alguns que se baseiam em propriedades intrínsecas. Encorajo você a pesquisar mais em outras fontes os diversos métodos existentes.

Vamos buscar as ferramentas nos conteúdos que serão apresentados e resolvermos o problema que foi proposto nessa seção? Estude, portanto, os conteúdos para verificar como resolvê-lo.

Não pode faltar

Caro aluno, vamos iniciar os estudos dos métodos de concentração ou fracionamento de amostras minerais. Alguns autores consideram apenas a separação em meio denso (Seção 3.3) como método de fracionamento de amostras para a caracterização tecnológica de minérios, pois esta é mais utilizada em laboratório. No entanto, o objetivo da caracterização é identificar características e propriedades que direcionem a seleção de métodos de concentração de minério. Consequentemente, a inclusão de vários métodos de concentração na caracterização permite a avaliação dos métodos aplicáveis, assim como a seleção de partículas individualizadas de uma espécie mineral.

A princípio, o objetivo dos métodos de concentração nessa fase é a obtenção de produtos (concentrados) com alto grau de pureza, sem muita preocupação com a recuperação dos minerais de interesse no concentrado. Porém, pode-se aplica-los também para a avaliação do método de concentração mineral para algumas condições, sendo estudos preliminares de condições operacionais.

A aplicação de métodos de concentração de amostras minerais para aplicação em processamento mineral apresenta três requisitos básicos. O primeiro deles é a existência de uma propriedade que diferencie os minerais de interesse dos minerais de ganga, conhecida como **propriedade diferenciadora**. Algumas dessas propriedades

podem ser de origem natural, como a densidade e a magnetização, mas podemos também induzi-las de acordo com os nossos interesses, como é o caso da hidrofobicidade/hidrofiliidade, utilizadas para flotação de minérios. A propriedade diferenciadora é a condição que fará com que as partículas de minerais minério descrevam comportamento diferente das partículas de minerais de ganga. Por exemplo, sabemos que a magnetita apresenta característica de ser atraída por um campo magnético, enquanto o quartzo não é atraído pelo campo magnético. Assim, as partículas de magnetita e quartzo descrevem trajetórias distintas, sendo a suscetibilidade magnética a propriedade diferenciadora utilizada.

O segundo requisito é a **liberação dos minerais** de interesse dos minerais de ganga. Esse aspecto foi discutido na Seção 3.1; caso tenha alguma dúvida, retorne àquela seção. O terceiro requisito é a **separabilidade dinâmica**, que consiste na separação dos minerais por um equipamento de operação contínua. Esse terceiro requisito é construído a partir dos outros dois. O equipamento separa o material que o alimenta em dois fluxos: um contendo, majoritariamente, o mineral de interesse e o outro os minerais de ganga. A manifestação da propriedade diferenciadora no equipamento conduz a partícula do mineral para o fluxo correto quando estas estão completamente individualizadas. Partículas mistas apresentam comportamento intermediário e podem concentrar em um ou outro fluxo.



Reflita

Os três requisitos acima são de suma importância para o funcionamento correto de um processo de concentração. Reflita sobre como a não observação de cada um desses requisitos implicaria no processo de concentração. Quais seriam os resultados observados? Qual a consequência da não observância desses requisitos? Se pudermos interferir nesses requisitos, como deveríamos fazê-lo?

Vejamos a partir de agora, nesta seção e na próxima, os principais métodos de fracionamento mineral utilizado para a concentração de minérios.

Concentração gravítica

A concentração ou separação gravítica é um dos métodos mais

antigos de concentração mineral, em que a densidade dos minerais de interesses e dos minerais de ganga apresenta-se como propriedade diferenciadora. Um minério de ferro, por exemplo, é composto por minerais que apresentam densidades diferentes; os óxidos de ferro (magnetita e hematita), por exemplo, apresentam densidade de, aproximadamente, 5g/cm^3 , a de goethita varia entre

3,3 e $4,3\text{g/cm}^3$, com média de $3,8\text{g/cm}^3$ e os minerais de ganga (silicatos e carbonatos) apresentam densidades que variam entre 2,6 a $2,9\text{g/cm}^3$. No entanto, como é usualmente empregada associada a um fluxo de água, o tamanho e a forma da partícula também são importantes na atuação dos mecanismos atuantes no processo.

Atuam nos diferentes métodos de concentração gravítica cinco tipos de mecanismos básicos que permitem separar as partículas mais densas das menos densas. Em geral, como as partículas que alimentam os concentradores gravíticos também é possível ocorrer a co-classificação pelo tamanho. Vejamos quais são e como atuam esses mecanismos.

A **aceleração diferencial** é um mecanismo atuante quando as partículas estão sujeitas a seguidas acelerações (desacelerações), provocado por mudanças contínuas na direção do fluxo de polpa – esses períodos constituem grande parte do período de classificação. Esse mecanismo é influenciado pela densidade da partícula e não pelo tamanho.

A **sedimentação retardada**, por outro lado, é um mecanismo que envolve a densidade, o tamanho e a forma da partícula como parâmetro. Esse mecanismo consiste, na verdade, em avaliar a velocidade terminal das partículas em sedimentação seguindo a Lei de Stokes. Assim, partículas maiores apresentam maior velocidade terminal e, dentre elas, as mais densas também possuem velocidades maiores.

Na **consolidação intersticial**, as partículas maiores formam interstícios (espaços vazios) e permitem a movimentação das partículas menores junto ao fluido. Com isso há uma classificação das partículas por tamanho, permanecendo as menores próximo à base do equipamento, e também por densidade, sendo as mais densas localizadas abaixo das partículas menos densas. As partículas, quando submetidas ao escoamento laminar, também podem ser classificadas devido à diferença de velocidade ao longo do perfil

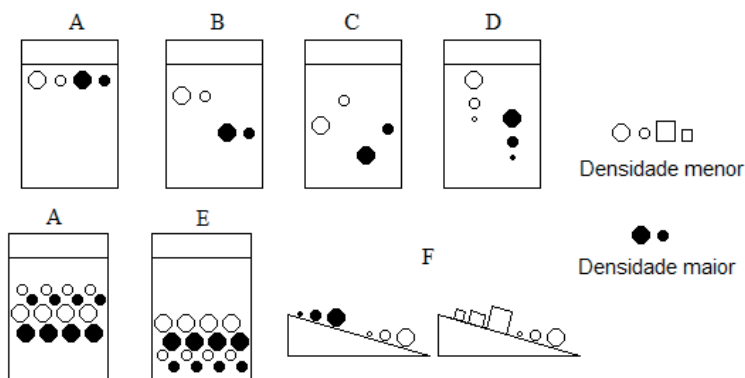
do escoamento laminar. Assim, as partículas são classificadas pelo tamanho, densidade e forma. Por fim, o último mecanismo que pode atuar na concentração gravítica é a ação de forças de cisalhamento. Esse mecanismo atua quando a polpa flui sobre uma superfície inclinada, quando há movimentação ou ainda por combinação dos dois fatores. A estratificação por esse mecanismo é oposta à da sedimentação retardada.



Assimile

A Figura 3.5 resume a classificação das partículas em meio denso de acordo com os mecanismos que podem atuar no processo de concentração.

Figura 3.5 | Principais mecanismos atuantes no processo de concentração gravítica



Legenda: A – condição inicial; B – aceleração diferencial; C – sedimentação retardada; D – ação de forças cisalhantes; E – velocidade diferencial em escoamento laminar; F – consolidação intersticial.

Fonte: adaptada de Lins (2010, p. 302) e Wills (2006, p. 228-229).

A identificação da facilidade de aplicação de um método de concentração gravítica pode ser avaliada pelo critério de concentração gravítica (CC), uma equação matemática que relaciona a densidade média dos minerais de interesse, dos minerais de ganga e a densidade do fluido (Equação 3.2). Essa relação expressa ainda se há facilidade para uma grande faixa de tamanhos. Com CC superior a 2,5 o processo será simples e aplicado a vasta faixa de tamanho de partículas, no entanto, para CC inferiores a 1,25 a separação gravítica será difícil para qualquer tamanho de partícula.

$$CC = \frac{\delta_h - \rho}{\delta_l - \rho}$$

(Eq. 3.2)

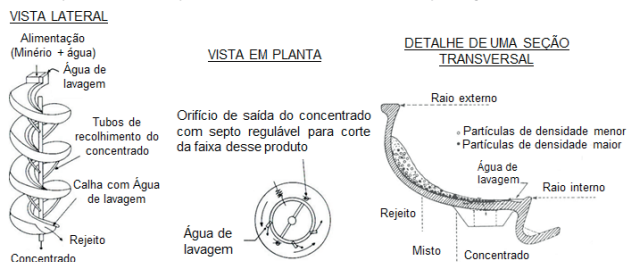
Nessa relação, δ_h representa a densidade do mineral mais denso, δ_l a densidade do mineral menos denso e ρ a densidade do fluido de classificação. A relação mostra ainda a dependência em relação à densidade do fluido, entretanto, a maioria dos métodos utiliza a água como meio fluido.

A separação gravítica é dividida em dois grandes grupos: aquele em que a separação ocorre devido à presença de correntes, representado pela mesa concentradora, jigue, calha simples e estranguladora, espiral concentradora e cone Reichert; e a separação por meios densos estático ou dinâmico (serão vistos na Seção 3.3). Nessa seção não há espaço suficiente para discutirmos todos os métodos de concentração gravíticos. Vamos trabalhar apenas com a espiral concentradora, por ser um método simples em que é possível observar a atuação dos mecanismos de separação. Entretanto, sugiro que você pesquise nas referências os outros métodos de concentração, principalmente aqueles que você tiver disponível para uso em laboratório.

A espiral concentradora é utilizada para concentração de minerais pesados com aplicação principal em minérios tipo aluvionar de ilmenita, rutilo, zircão e monazita. No entanto, esse método também já foi aplicado em minérios de ferro e para a recuperação de finos de carvão.

A espiral concentradora é um equipamento constituído por uma calha helicoidal com seção transversal semicircular modificada (Figura 3.6). Ao longo da calha são adicionados pontos de inserção de água de lavagem e, ao final do percurso, os fluxos do minério são separados em concentrado, misto e rejeito.

Figura 3.6 | Esquema de espiral concentradora (Humphreys)



Fonte: adaptada de Lins (2010, p. 317) e Wills (2006, p. 237).

Devido ao fluxo de água, a velocidade com que a polpa se desloca na espiral concentradora varia de zero na superfície da espiral e um valor máximo na interface com o ar. Essa condição, juntamente com a sedimentação retardada e a consolidação intersticial, promove uma estratificação no plano vertical do fluxo. A estratificação no plano horizontal concentra as partículas mais densas próximo ao eixo da espiral devido a ação da força centrífuga. As partículas mais densas tendem a expulsar as menos densas para a superfície do fluido que desloca a uma velocidade maior. Como elas são mais leves, sofrem maior ação dessas velocidades e forças que tendem a deslocá-las para o raio externo da espiral. Assim, as partículas mais densas tendem a se concentrar próximo ao eixo da espiral onde são recolhidas por orifícios na espiral ou corta fluxo.

A operação de uma espiral concentradora é bastante simples, sendo possível alterar poucas condições operacionais, como a vazão da polpa de alimentação, vazão da água de lavagem e posição do corta fluxo. Entretanto, o passo da hélice – distância entre dois pontos com mesma posição angular – e o número de pontos de lavagem e coleta de material são variáveis de desenho de uma espiral concentradora.

As espirais concentradoras operam com fração de polpa entre 15 e 45% para a faixa granulométrica de **3 mm a 75 μ m** atingindo recuperações da ordem de 50 a 90% dependendo do minério a ser processado. A capacidade de uma espiral concentradora pode atingir até **3t/h**, semelhante a outros equipamentos gravíticos. Contudo, o espaço ocupado por uma espiral é menor e pode aumentar a capacidade de operação para uma mesma área.



Pesquise mais

Os processos de concentração gravítica apresentam vários equipamentos que podem ser utilizados industrialmente e, por isso, também podem ser avaliados durante a caracterização de minérios. Sugiro que você tenha como base para a concentração gravítica a referência de Lins (2010). Para conhecer os outros processos gravíticos e como eles são aplicados na indústria, pesquise mais nas referências a seguir:

ARENARE, D. S. et al. Espirais concentradoras no tratamento de minérios de ferro: uma breve revisão. **Tecnologia em metalurgia**,

materiais e mineração, São Paulo, v. 5, n. 4, p. 224-228, abr.-jun. 2009. Disponível em: <<http://tecnologiammm.com.br/files/v5n4/v5n4a07.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2017.

LINS, F. A. F. Concentração gravítica. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (eds.). **Tratamento de minérios**. 5ª. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 299-326.

REIS, E. L.; LIMA, R. M. F. Concentração de finos provenientes da planta de beneficiamento do minério de manganês da Mineração Morro da Mina/RDM por mesa oscilatória. **Revista escola de Minas**, Ouro Preto, v. 58, n. 3, p. 225-229, jul.-set. 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rem/v58n3/v58n3a08.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2017.

TOMÁZ, R. S. et al. Produção de concentrado de magnetita por jigagem a partir de rejeito de rocha fosfática. **Holos**, [S.l.], v. 7, p. 72-79, dez. 2015. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/3715/1272>>. Acesso em: 20 nov. 2017.

Concentração magnética

A concentração magnética possui como propriedade diferenciadora a suscetibilidade magnética, ou seja, o comportamento da partícula sob ação de um campo magnético. Os minerais podem ser classificados de acordo com a suscetibilidade magnética em minerais diamagnéticos e paramagnéticos. Os minerais diamagnéticos são repelidos pelo campo magnético para uma região onde a intensidade do campo é menor. Os paramagnéticos, por outro lado, tendem a se ajustar com as linhas de força do campo magnético e a se deslocarem em direção ao campo magnético mais intenso. Dentro dos minerais paramagnéticos, há aqueles que ainda possuem capacidade de armazenar o magnetismo mesmo quando afastado da ação do campo magnético, são os chamados ferromagnéticos.

A concentração magnética é um método consagrado em processamento mineral e também na purificação de substâncias minerais. A aplicação desse método é realizada principalmente para a separação de magnetita e hematita, minerais paramagnéticos, de quartzo, dolomita e calcita (minerais diamagnéticos) no processamento mineral. Elementos como Ni, Co, Mn, Cr e Ti, por exemplo, também conferem paramagnetismo ao mineral,

entretanto, a presença de ferro no mineral eleva essa característica.

A suscetibilidade magnética (K) está relacionada com a magnetização (**M**) sofrida pela partícula sob ação do campo magnetizante (H) e pode ser expressa pela Equação 3.3. Os minerais paramagnéticos assumem susceptibilidades magnéticas elevadas (positivas) enquanto os diamagnéticos exibem susceptibilidade magnética negativa.

$$K = \frac{M}{H}$$

(Eq. 3.3)

A concentração magnética, tanto em escala de laboratório como em escala industrial, pode ser realizada por equipamentos que operam a seco ou a úmido. A configuração desses equipamentos é bastante diversificada, mas eles podem ser agrupados em equipamentos de baixa intensidade, utilizado para separar minerais ferromagnéticos (magnetita), e de alta intensidade, para separar minerais de susceptibilidade magnética mais baixa.

A princípio, essa relação de necessidade entre um baixo campo para separar minerais ferromagnético e de campos mais elevados para separar minerais de menor suscetibilidade magnética pode parecer um contrassenso. No entanto, se analisarmos com mais cautela, e lembrar que minerais ferromagnéticos são mais susceptíveis ao campo magnético torna-se fácil verificar que, para separar minerais desse tipo, precisa-se de um baixo campo. Em baixo campo, o comportamento do mineral já será alterado suficientemente para separá-lo dos demais. Além disso, a utilização de campos magnéticos mais baixos tem menor custo para geração do que campos elevados e este pode ser um fator para tomada de decisão entre um ou outro sistema de separação.

Existem diferentes métodos de concentração de fases minerais paramagnética das diamagnéticas que operam em faixas granulométricas variadas desde que seja atingido o grau de liberação desejado para a operação. Em escala laboratorial, podemos investigar a presença de algumas fases mesmo com ímãs de mão. Em se tratando de equipamentos, os mais utilizados são os separadores magnético de tambor de terras raras (alto campo), separadores magnéticos de tambor (baixo campo) e o separador magnético de carrossel, conhecido como concentrador Jones. Os dois primeiros são equipamento com campo magnético fixo,

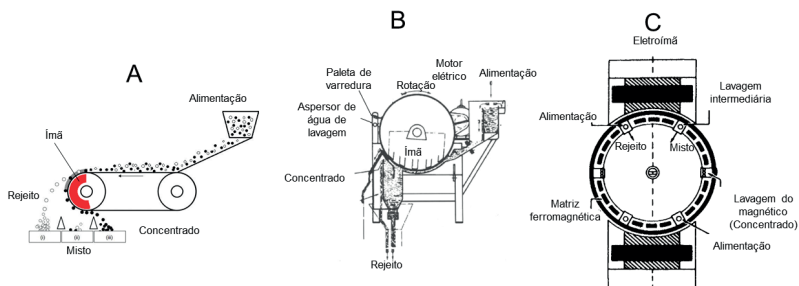
enquanto que o último é composto por um eletroímã, no qual pode-se alterar o campo magnético empregado na concentração das partículas.

Separadores de alta intensidade, como o caso do separador magnético de tambor de terras raras, é operado usualmente a seco. Como seu ímã possui um campo fixo, as variáveis operacionais são basicamente a taxa de alimentação, a velocidade da esteira e o posicionamento do cortador de fluxo. Nesse equipamento, o ímã ocupa cerca de 70% do tambor de classificação, pois o mineral magnético deve permanecer na superfície da esteira e ser direcionado para a direção oposta ao da fração magnética, que por inércia é enviado para a frente do equipamento (Figura 3.7 (a)).

Os separadores de baixo campo (Figura 3.7 (b)), que em geral operam a úmido, consiste em um tambor parcialmente imerso em um reservatório por onde entra a polpa. O material magnético (magnetita) é atraído pelo ímã permanente na base do tambor onde permanece atraída até sair do campo de ação do ímã. Nessa região o material magnético é lavado e direcionado para o fluxo do concentrado. O material não magnético é removido por uma saída na base do reservatório do equipamento. Aqui, a principal variável operacional é a vazão de polpa e a pressão de lavagem do concentrado.

O terceiro tipo de equipamento de separação magnética é o concentrador do tipo carrossel (Figura 3.7 (c)). Na versão industrial esse equipamento possui um carrossel que gira passando por quatro setores diferentes: a alimentação, em que a polpa é inserida na matriz do carrossel e pela presença do eletroímã, o material diamagnético é descartado. Ao sair da região de ação do eletroímã, uma lavagem é realizada e o produto recuperado é um produto misto; ao sair completamente da ação do campo a matriz ferromagnética é lavada novamente e os minerais paramagnéticos recuperados no concentrado magnético. A presença da matriz nesse tipo de equipamento maximiza a região do campo e fornece superfície para atração do material magnético. Na versão laboratorial, existe apenas uma célula, o campo é fornecido por um eletroímã que deve ser ligado e desligado durante a operação. Aqui nesse equipamento temos como variáveis operacionais o campo magnético aplicado, a matriz ferromagnética (esferas, placas e distância entre as placas), a pressão de alimentação e a pressão da água de lavagem dos produtos.

Figura 3.7 | Equipamentos de separação magnética



Legenda: Esquemas de concentradores magnéticos de alto campo operado a seco (A), de baixo campo operado a úmido (B) e Jones – eletroímã (C).

Fonte: adaptada de Pereira (2016, p. 19) e Wills (2006, p. 357 e 360).



Exemplificando

A existência de equipamentos de baixo e alto campo é essencial para a separação de alguns minerais e evitar a paralização dos equipamentos por entupimento das matrizes. Por exemplo, um minério que apresenta alto conteúdo de magnetita deve ser tratado primeiro com um equipamento de baixo campo para que essa magnetita seja removida. Posteriormente, o rejeito dessa operação pode ser tratado com um campo de maior intensidade, para concentração de outros minerais paramagnéticos. A não observação desses aspectos pode ser prejudicial tanto para a operação como para a caracterização de minérios.

Ambos os métodos de concentração podem ser avaliados dentro da caracterização tecnológica para investigação de formas de concentração de um minério. Por isso, conhecer as características e seus requisitos pode nos auxiliar a verificar quando um ou outro método pode ser avaliado.

Sem medo de errar

Nesta seção estudamos alguns dos métodos de concentração baseados em propriedades intrínsecas da amostra; vamos agora aplicar esse conhecimento para resolver a situação apresentada no início da seção, que surgiu do contexto de aprendizagem apresentado no início da unidade. Vamos relembra-la?

Você está investigando a amostra de uma nova ocorrência mineral que foi caracterizada por conter óxidos de ferro (magnetita, hematita e goethita), silicato (quartzo) e carbonatos (calcita e dolomita). Como o seu objetivo no trabalho é identificar opções de métodos de concentração, você listou alguns e seu chefe pediu que, primeiramente, avaliasse aqueles que utilizassem propriedades intrínsecas do mineral. Portanto, nessa segunda etapa da prestação de serviços, você deve conhecer as características do minério e selecionar métodos que podem ser utilizados para esse minério. Você deve apresentar ao seu chefe algumas opções de métodos de concentração e suas variáveis operacionais que podem alterar os resultados da concentração. Com isso você deve identificar quais propriedades diferenciadoras poderiam ser utilizadas e avaliar qual técnica poderia apresentar melhores resultados para esse minério.

Para resolver essa situação você deve estar atento aos seguintes tópicos:

1. Identificar as propriedades diferenciadoras corretamente.
2. Aplicar os critérios de avaliação preliminar dos métodos de concentração.
3. Conhecer as técnicas e suas variáveis operacionais.

A composição da amostra indica que podemos utilizar duas propriedades diferenciadoras para avaliar o comportamento do minério em processos de concentração. Com essa composição mineralógica podemos identificar a densidade como uma das propriedades que podem ser utilizadas. A densidade dos óxidos de ferro (magnetita e hematita) é de aproximadamente **5g/cm³** e a de goethita varia entre 3,3 e **4,3g/cm³**, com média de **3,8g/cm³**.

A densidade dos minerais de ganga (silicatos e carbonatos) varia de 2,6 a **2,9g/cm³**. Essa característica indica que podemos utilizar os métodos gravíticos para avaliar a concentração dos minerais de interesse.

A avaliação preliminar da aplicação de métodos gravíticos envolve a determinação do critério de concentração (CC) que, como vimos, é um índice que mede a facilidade da utilização de técnicas gravíticas (Equação 3.2). Considerando como meio fluido a água, o CC para esse minério é de 2,3 que indica que esse minério pode ser classificado pelos métodos gravíticos.

Os métodos gravíticos compreendem diversas técnicas, sendo a espiral concentradora uma das mais empregadas para a concentração de minérios de ferro. Nessa técnica a polpa é alimentada em uma calha helicoidal e descreve um movimento descendente. Durante o movimento as partículas são classificadas, permanecendo as mais densas próximas ao eixo do helicóide e as menos densas na porção externa da calha. Essa técnica, diferente das outras, possui poucas variáveis operacionais, dentre elas, a vazão de polpa e a concentração de sólidos, a granulometria, a pressão da água de lavagem e, em alguns equipamentos, a posição do corta fluxo dos produtos. Cada uma delas deve ser avaliada de modo a maximizar os resultados de recuperação e teor dos elementos/fases de interesse, lembrando-se sempre que a granulometria interfere no grau de liberação. Uma das vantagens desse método em relação aos outros é a ausência de partes móveis e a área que ele ocupa.

A concentração gravítica não é o único método que pode ser avaliada e apresentar resultados promissores. A amostra contém minerais paramagnéticos (magnetita e hematita) e minerais diamagnéticos (quartzo, dolomita, calcita), e ainda a goethita (óxido de ferro hidratado), resultado da alteração de magnetita e hematita que dependendo do processo pode se comportar como mineral minério ou ganga. É possível, portanto, explorar a diferença de susceptibilidade magnética através da concentração magnética.

A existência de minerais paramagnéticos é um importante indicativo de resultados promissores para essa técnica. No entanto, tem-se que levar em consideração a existência de magnetita e hematita. A primeira é fortemente magnética e, dependendo da quantidade, pode provocar o entupimento das matrizes de equipamentos que podem prejudicar os resultados da separação. A hematita, menos suscetível ao magnetismo, necessita de um campo magnético maior para a separação das fases não magnéticas.

Dentre as técnicas mais empregadas estão a separação de alta intensidade a seco (Terras raras), cujas variáveis operacionais são a taxa de alimentação, a velocidade da esteira e a posição dos corta-fluxos. Outro método que pode ser aplicado, mas para separação de magnetita é a concentrador a úmido de tambor de baixo campo, apresentando como variáveis operacionais a alimentação de polpa e a pressão da água de lavagem do tambor. Há ainda o concentrador

Jones, que corresponde a um sistema tipo carrossel em que o campo magnético é criado por um eletroímã. Nesse equipamento, são variáveis a serem exploradas a taxa e a pressão de alimentação, a pressão da água de lavagem em cada ponto, o tipo de matriz e o valor do campo magnético utilizado.

Entre esses dois métodos, a concentração magnética pode apresentar melhores resultados, uma vez que a diferença entre a suscetibilidade magnética entre os minerais paramagnéticos e os diamagnéticos é elevada, pois nos diamagnéticos não são compostos por ferro. Apesar da diferença de densidade ser elevada, o processo gravítico deve ser avaliado com mais cautela. Para comparação entre os dois métodos deve-se avaliar também as condições e custos de operação dos processos de concentração e quantas vezes é necessário repetir o processo para atingir amostras de minerais individualizados (caracterização de minérios).

A avaliação das opções de concentração de minérios é útil não só para a caracterização do minério, mas também para identificar o método que fornece os melhores resultados para extrapolá-los para a unidade industrial. No estudo de caracterização busca-se avaliar também as associações de minérios e, por isso, devem ser consideradas as várias opções aplicáveis e suas variáveis de operação.

Para formalizar essa segunda etapa do seu trabalho, prepare um documento contendo as opções de métodos de concentração que podem ser utilizados para concentração do minério estudado. Esteja à vontade para incluir outros métodos gravíticos, propondo alternativas à espiral concentradora. Apresente esse documento como sendo uma proposta de estudo a ser realizada. Bom trabalho!

Avançando na prática

Minério fosfático e separação dos óxidos de ferro

Descrição da situação-problema

Um colega de profissão lhe apresentou uma amostra de minério fosfático de origem carbonatítica da região de Araxá-MG para caracterização mineralógica. Durante a caracterização você identificou além de fosfatos e quartzo, uma pequena parcela de magnetita e hematita. Você precisa avaliar formas de concentração desse minério

fosfático para adequá-lo à condição comercial. Especificamente, há preocupação com o conteúdo de ferro na amostra que expresso em Fe_2O_3 deve ser inferior a 2%. O quadro a seguir apresenta as propriedades dos minerais constituintes da amostra.

Quadro 3.2 | Propriedades físicas dos minerais constituintes do minério fosfático

Mineral	Densidade média (g/cm ³)	Susceptibilidade magnética (x10 ⁻⁶)
Apatita	3,2	-10,6
Quartzo	2,64	-15,4
Hematita	5,3	1300-7000
Magnetita	5,1	3000000

Fonte: adaptado de Mineralogy Database (2012), Bleil e Petersen (1982) apud Hrouda, Chlupáková e Chadima (2009, p. 4).

Avalie como poderia ser removida a fração de óxido de ferro. Qual técnica poderia ser utilizada e qual seria a fração concentrada? Desenhe uma possível rota para concentração desse minério.

Resolução da situação-problema

É comum observar a associação de óxidos de ferro a minérios fosfáticos de origem magmática. Em geral, é possível observar a presença de magnetita e hematita como contaminantes desses minérios. Como o produto comercial exige concentrações baixas de ferro, é necessário remover o excedente ainda no processo de concentração da rocha fosfática. A utilização de métodos gravíticos pode não ser efetiva, pois, considerando como fluido de separação a água ($\rho = 1,0 \text{ g/cm}^3$), o critério de concentração (CC) calculado pela Equação 3.4 expressa facilidade de separação em relação ao quartzo, mas não em relação à apatita.

$$CC_{\text{quartzo}} = \frac{\delta_h - \rho}{\delta_l - \rho} = \frac{5,3 - 1,0}{2,65 - 1,0} = 2,6 \qquad CC_{\text{apatita}} = \frac{5,3 - 1,0}{3,2 - 1,0} = 1,9$$

(Eq. 3.4)

A presença dos óxidos de ferro é um forte indicativo de que o minério deve passar por uma etapa previa de separação magnética, dada a suscetibilidade magnética elevada dos minerais constituintes da amostra. Nesse processo, a separação magnética é vista como uma forma de purificação do minério

antes de sua concentração, visto que o objetivo é a concentração do minério fosfático.

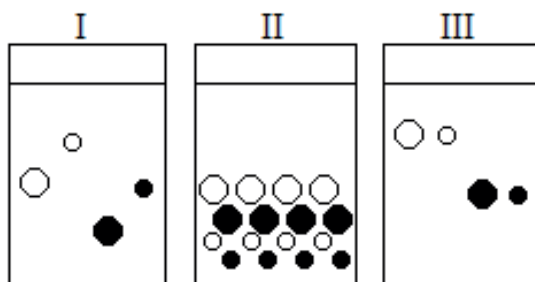
Como o minério possui pequena parcela de hematita e magnetita é possível efetuar a separação magnética por um método de alta intensidade. Nesse caso, ambos os óxidos de ferro serão separados por um único equipamento sendo o concentrado de interesse a porção não magnética (fosfatos e quartzo). O fosfato, que será concentrado, e o quartzo seguem para outro processo de separação.

Assim, uma rota possível para concentração desse minério compreenderia as etapas de fragmentação e classificação, seguida pela separação magnética (eliminando óxidos de ferro) e posteriormente a flotação do mineral de interesse para geração do concentrado fosfático.

Faça valer a pena

1. A concentração gravítica é um dos métodos de concentração mineral mais antigos empregado para concentrar minerais que apresentam diferenças entre suas densidades. A concentração é realizada, normalmente em meio líquido com alimentação de polpa nos equipamentos. A concentração do mineral mais denso é obtida pela atuação de até cinco mecanismos no processo de classificação. Os três exemplos da Figura 3.8 são resultado da atuação desses mecanismos.

Figura | Resultados da ação de alguns mecanismos do processo de concentração gravítica



Fonte: adaptada de Lins (2010, p. 302) e Wills (2006, p. 228).

Análise os resultados da atuação dos mecanismos do processo de concentração gravítica e assinale a opção que descreve corretamente um deles.

a) I é resultado da aceleração diferencial, que ocorre devido às variações de aceleração constantes e, por isso, é dependente do tamanho e da densidade das partículas.

b) II é resultado da consolidação intersticial, devido à estratificação das partículas ao longo do perfil do escoamento laminar.

c) III é resultado da sedimentação retardada, que consiste na avaliação da velocidade terminal de sedimentação (Lei de Stokes) e independe do tamanho da partícula.

d) II é resultado da aceleração diferencial, que permite as partículas menores transitarem junto ao fluido pelos espaços deixados pelas partículas maiores.

e) I é resultado de sedimentação retardada, mecanismo que obedece a Lei de Stokes e depende tanto do tamanho da partícula como da densidade.

2. Os métodos de concentração gravíticos são conhecidos da indústria mineral há bastante tempo, como o método de concentração que explora a diferença de densidade entre os minerais e separa os minerais mais densos dos menos densos. A polpa alimenta calhas em formato helicoidal e, durante o movimento de descenso, atuam sobre as partículas os mecanismos de sedimentação retardada, consolidação intersticial. Há ainda atuação da força centrífuga que impele as partículas menos densas para a parte externa da calha mantendo as partículas mais densas próximas ao eixo do helicóide.

A descrição acima corresponde a de um equipamento de concentração gravítica. Assinale a alternativa que contém o nome desse equipamento.

a) Parafuso classificador.

b) Cone concentrador.

c) Espiral concentradora.

d) Hidrociclone.

e) Concentrador Terras Raras.

3. Em uma caracterização de minérios buscou-se individualizar os minerais da amostra para caracterização mineralógica. A análise por difratometria de raios X indicou a presença de magnetita, hematita, quartzo, calcita e dolomita. Foram estabelecidas três rotas principais para a separação dos minerais que são apresentadas no quadro a seguir. A etapa subsequente é alimentada pelo rejeito da etapa anterior (não magnético, menos denso).

Quadro | Métodos de concentração e ordem de realização

Rota	Espiral concentradora	Separação magnética de alto campo	Separação magnética de baixo campo
I	1	2	3
II	3	2	1
III	3	1	2

Fonte: elaborado pelo autor.

Apenas uma dessas rotas apresentou separação entre os óxidos de ferro e os minerais de ganga.

Considerando a composição do minério, avalie as três rotas indicadas e assinale a alternativa que contém a avaliação correta da rota, sendo uma crítica ou não.

- a) A rota III apresenta problemas já no primeiro estágio ao concentrar os óxidos de ferro em uma mesma fração ficando a segunda e terceira etapas para melhorar a qualidade do não magnético.
- b) Na rota I, não foi possível individualizar os óxidos de ferro devido à aplicação da espiral concentradora em primeiro lugar, pois estes concentraram-se no rejeito não magnético.
- c) Na rota II houve primeiro a concentração da hematita, seguida da magnetita e a espiral foi utilizada para melhorar a condição do rejeito não magnético.
- d) Na rota I, a utilização do separador magnético de baixo campo é necessária pois o de alto campo não é capaz de remover a hematita da amostra.
- e) A rota III separa primeiro os óxidos de menor suscetibilidade magnética na primeira etapa, mesmos estando na presença de minerais mais suscetíveis sendo, portanto, a rota correta.

Seção 3.3

Fundamentos e técnicas de fracionamento mineral (parte II)

Diálogo aberto

Caro aluno, estamos finalizando a nossa terceira unidade do livro. Ao concluí-la, espera-se que você tenha adquirido como competência conhecer os principais conceitos relacionados à microscopia ótica e liberação mineral, bem como os fundamentos e as técnicas de fracionamento mineral. Nesta seção, assim como na anterior, trabalharemos os métodos de concentração que podem ser aplicados para o fracionamento de minerais ou mesmo para avaliação do comportamento do minério frente ao processo de concentração. Finalizaremos o estudo de métodos que utilizam propriedades intrínsecas e introduziremos o método para que possamos induzir a propriedade desejada nos minerais.

Para aplicar os tópicos que serão discutidos nessa seção veja a situação que teremos que resolver após o estudo do conteúdo. Lembre-se de que essa situação foi desenvolvida a partir do contexto de aprendizagem, apresentado no início da unidade.

Ao realizar os estudos de caracterização mineralógica por microscopia ótica (Seção 3.1) você identificou as fases presentes no minério. A partir da caracterização foram avaliados métodos gravíticos e magnéticos de separação (Seção 3.2). Você e seu chefe acreditavam que os resultados seriam bons, mas esses métodos não foram promissores. Imagine que ocorreu a concentração do minério, mas ainda houve muita perda de óxidos de ferro no rejeito. Em discussão com seu chefe, vocês decidiram investigar a flotação desse minério como alternativa para separação dos óxidos de ferro dos silicatos e carbonatos, constituindo a última etapa do serviço proposto na unidade.

Imagine que para realizar a essa última etapa, os seguintes tópicos deverão ser explorados durante a resolução: é possível separar minerais hidrofílicos, pois eles não flutam naturalmente? Seria possível induzir a propriedade diferenciadora requerida para que os minerais fossem diferenciados? Considerando a composição

mineralógica, quais minerais deveriam flotar e quais deveriam permanecer afundados? Qual delas seria o concentrado?

Com a resolução dessa situação, derivada do contexto de aprendizado, finalizaremos a prestação de serviços proposta na unidade. A prestação de serviços envolve o estudo de caracterização mineralógica por microscopia ótica e a avaliação de métodos de concentração para um minério itabirítico.

Nessa última etapa, devemos conhecer os aspectos relacionados a flotação. Vamos aprofundar nossos estudos a respeito da flotação e também da separação em meio denso? Convido você a estudar o conteúdo dessa seção e a desenvolver os itens pedagógicos propostos ao longo do texto. Aproveite esse conteúdo para pesquisar diversos exemplos de aplicação industriais dos métodos de concentração estudados na unidade.

Não pode faltar

Caro aluno, nesta unidade vamos finalizar o estudo dos métodos de concentração mineral abordando duas outras técnicas empregadas para concentração em escala de laboratório e em escala industrial. O primeiro dos métodos estudados nesta seção é a separação em líquidos densos que esta inclusa dentro dos métodos de separação gravítica. Entretanto, como o fluido de concentração pode ser variado, nem sempre o método é apresentado junto aos demais métodos gravíticos. O último método é um dos mais desenvolvidos e empregados atualmente para a concentração de minérios. A flotação é um dos métodos mais estudados no campo de tratamento de minérios. Vejamos então o que são esses métodos e suas características.

Separação em meio denso

A separação em meio denso (DMS – Dense Medium Separation) possui a densidade dos minerais como propriedade diferenciadora dos minerais minério e dos minerais de ganga. Esse método é aplicado à separação dos minerais mediante a utilização de líquidos orgânicos, soluções de sais inorgânicos ou ainda utilização de suspensões estáveis de minérios. Seu princípio de separação dos minerais é o mais simples dentre os processos gravíticos e ocorre

devido à utilização de um líquido com densidade intermediária às dos minerais que se desejam separar.

O minério em contato com o meio denso é classificado (concentrado) em uma porção com densidade superior ao do líquido que ficará concentrada na fração afundada. A outra porção, o flutuado, contém os minerais com densidade menor que a do líquido empregado. A separação em meio denso apresenta como grande vantagem a separação de minerais com densidades muito próximas, que não pode ser conseguido com outros métodos gravíticos.

Os líquidos utilizados para a separação são normalmente líquidos orgânicos e, por isso, são caros e muitas vezes tóxicos. Se manuseados de maneira incorreta pode causar danos ao operador. Dessa maneira, deve ser utilizado o menor volume possível e em condições de segurança de operação. O Quadro 3.3 mostra os principais líquidos densos aplicados a esse método em escala laboratorial.

Quadro 3.3 | Principais substâncias e suspensões empregadas na separação em meio denso

Líquido	Fórmula química	Densidade (g/cm ³)	Solvente
Tetracloroetano	$\text{CCl}_2.\text{CCl}_2$	1,631	Etanol
Tetrabromoetano	$\text{CHBr}_2.\text{CHBr}_2$	2,964	Aguarrás ou tetracloreto de
Iodeto de metileno	CH_2I_2	3,310	Propanona (acetona)
Solução Clerici	$\text{Ti}(\text{HCO}_2) + \text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)$	4,280-4,800	Água
Suspensão de magnetita	-	2,5	
Suspensão de Fe-Si	-	3,3	

Fonte: adaptado de Wills (2006, p. 247;248); Jones (1987, p. 31); Campos; Luz; Braga (2010, p. 332).

Como dito, a aplicação de líquidos densos orgânicos que são caros e tóxicos em escala industrial não é viável. Equipamentos como o cone Wenco, LARCODEMS e Dyna Whirlpool utilizam suspensões como as de magnetita e Fe-Si como fluido denso. O primeiro é um equipamento que faz a separação sem utilização de forças centrífugas externas, porém, está baseado apenas na diferença de densidade. Os dois outros são cilindros com alimentações de polpa e líquido densos

tangenciais e de maneira oposta, minimizando a classificação das partículas por tamanho e permitindo a manifestação da densidade como característica principal da separação. Aqui não cabe a descrição completa desses equipamentos, pois eles devem ser estudados em uma disciplina de tratamento de minérios.

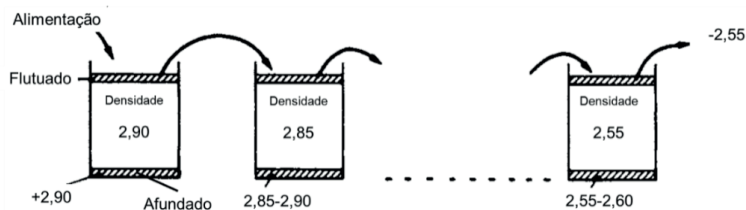
No laboratório, no entanto, a separação ocorre de maneira estática em béqueres contendo o líquido denso e, para esses casos, podemos aplicar esses líquidos orgânicos tendo cautela para evitar contato com a pele. Ainda assim, temos limitações ao aplicar esse método em laboratório, uma vez que os volumes de amostras separados são pequenos, e claro, com alta toxicidade das soluções empregadas – sobretudo da solução Clerici. Caso contrário, a densidade máxima atingida pelos orgânicos é de **3,310 g/cm³** do iodeto de metileno.



Exemplificando

A separação em meio denso em escala de bancada pode ser realizada através da utilização de líquidos densos em ordem decrescente de densidade. Assim, inicia-se a separação com um líquido mais denso e o material que flutuar deve ser lavado e transferido para o líquido denso com densidade inferior. O afundado é coletado, lavado e analisado. Com isso para cada líquido é provável que tenha uma parcela afundada e outra flutuante e cada uma delas deve ser caracterizada. A Figura 3.8 mostra um exemplo simples de separação em meio denso.

Figura 3.8 | Esquema de separação em meio denso



Fonte: adaptada de Wills (2006, p. 257).

A separação em meio denso pode ainda auxiliar na avaliação de outros métodos gravíticos de concentração, indicando aqueles que são mais apropriados com base na porcentagem de material ao redor daquele em que se deseja a separação. Esse método qualifica a separação em nível de facilidade (Quadro 3.4).

Quadro 3.4 | Indicação de processos gravíticos de separação a partir de ensaios de DMS

Porcentagem de massa próximo a densidade de interesse ($\pm 0,1$)	Facilidade de separação	Processo recomendável	Tipo
0-7	Fácil	Qualquer processo	Jigue, mesas, espirais
7-10	Dificuldade moderada	Processos eficientes	calha, cones, DMS
10-15	Difícil	Processos e operação eficiente	
15-25	Muito difícil	Processos e operação muito eficiente	DMS
+25	Extremamente difícil	Limitado a poucos processos com eficiência de operação elevadas	DMS com controle elevado

Fonte: adaptado de Mills (1978); Bird (1931) apud Wills (2006, p. 260); Gupta; Yan (2006, p. 543).

A separação em meio denso, apesar de não apresentar grandes aplicações industriais devido à maioria dos líquidos densos serem tóxicos, possui algumas aplicações com suspensões de minerais. Além disso, ela é importante para auxiliar na indicação dos métodos que desempenharam melhores performances. Por isso, sua aplicação em escala de laboratório é importante, tanto para separação de fases como para caracterização dessas fases.

Separação por flotação

A flotação é um dos métodos mais modernos de separação e concentração de minerais. Patenteada no início do século XX, o processo e os mecanismos têm sido estudados até hoje para compreensão e descoberta de novas facetas. A flotação, também conhecida como flotação em espuma (froth flotation), é um processo físico-químico de separação de partículas sólidas que explora diferenças das propriedades de superfícies dos minerais. Diferentemente dos outros processos de concentração, a teoria envolvida que envolve esse método é complexa e foge ao escopo desse livro.

Os processos de concentração mineral dependem da existência de três características básicas, que já foram estudadas ao longo das

unidades desse livro: liberação mineral, que para a flotação é um requisito, já que depende da superfície da partícula; separabilidade dinâmica, contemplada pela utilização de equipamentos que operam em regime contínuo; e propriedade diferenciadora que, para a flotação, não necessariamente é intrínseca aos minerais como nos métodos gravíticos e magnéticos.

A separação na flotação utiliza como propriedade diferenciadora a hidrofobicidade ou molhabilidade das partículas para transportá-las a diferentes fluxos. A hidrofobicidade consiste na afinidade que as partículas têm de serem carregadas pelo ar em função de sua característica apolar. Em contrapartida, partículas que apresentam maior afinidade com água (hidrofilicas) tendem a não interagir com substâncias apolares.

A maioria dos minerais quando em suspensão aquosa (polpa) adquirem cargas e se tornam hidrofílicos. Poucos são os minerais naturalmente hidrofóbicos, por exemplo: grafita, molibdenita, talco, pirofilita e carvões. Com isso, a flotação deveria ter aplicação muito restrita, mas este é um método que permite a indução da propriedade diferenciadora nos minerais naturalmente hidrofílicos para transformá-los em hidrofóbicos e possibilitar sua separação. Os fundamentos das técnicas que exploram as diferenças de características de superfícies e a utilização de modificadores de superfície são estudadas no campo da ciência conhecido como propriedade das interfaces.

Os sólidos quando imersos em água tendem a formar uma superfície carregada. A presença de íons na solução é capaz de modificar essa carga através de mecanismos de adsorção, que variam desde uma atração fraca (eletrostática) com íons hidratados, até mesmo adsorção em sítios específicos (adsorção química) mesmo quando há repulsão eletrostática. Uma das grandezas diretamente mensuráveis e de grande importância para a flotação é o potencial zeta (propriedade elétrica) que pode ser identificado através do modelo de dupla camada elétrica.

O modelo da dupla camada elétrica mostra que partículas em suspensão adquirem carga que atrai os íons presentes na solução para sua proximidade, sobretudo os contraíons. Alguns desses íons são capazes de penetrar e ficar mais próximos à superfície da partícula constituindo os planos de Stern. As demais partículas

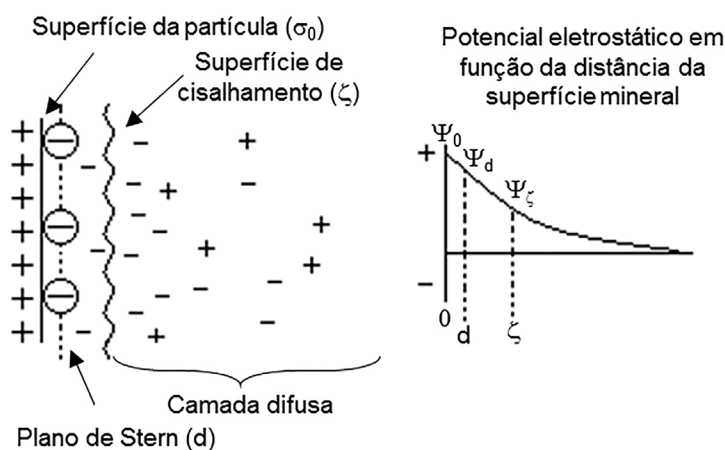
ficam na camada difusa e podem se mover livremente com a movimentação da partícula. Ao se mover, a partícula carrega consigo um pouco dos íons que estavam na camada difusa, criando o plano de cisalhamento. É nesse ponto que o potencial zeta é medido.



Assimile

A Figura 3.9 mostra o modelo de dupla camada elétrica (DCE) com o potencial eletrostático associado.

Figura 3.9 | Modelo da Dupla Camada Elétrica e localização do plano de medição do potencial zeta



Fonte: elaborada pelo autor.

Entender o modelo da dupla camada elétrica é muito importante para a flotação, pois diversos são os reagentes aplicados aos sistemas que modificam a superfície e atuam na interface sólido-líquido/gás e líquido-gás. Para transformar a superfície carregada de um mineral em uma superfície apolar é necessário utilizar os reagentes chamados coletores. Esses reagentes são substâncias orgânicas compostas por duas partes: uma cabeça polar, responsável por interagir com a partícula mineral, e uma cauda apolar, responsável por interagir com o gás de flotação que é apolar. Dentre os coletores destacam-se as aminas (eteraminas), aplicadas a minérios de ferro como coletor de quartzo, os xantatos, aplicados aos sulfetos, sais de

ácidos graxos aplicados a sistemas de flotação de silicatos e fosfatos.

Muitas das vezes os coletores não se adsorvem de maneira seletiva, sendo necessário a utilização de outra classe de reagentes, os depressores, que adsorvem em alguns minerais e impedem a atuação do coletor nesses minerais. Dentre os depressores, destacam-se o amido (minério de ferro), sulfato de zinco (esfalerita) e óxido de cálcio (pirita). Apesar de ter a superfície carregada, alguns minerais não interagem com os coletores e precisam ser ativados, normalmente, por substâncias inorgânicas que torna a partícula mais visível para os coletores. Um caso clássico de ativadores é a utilização de (hidrogênio)sulfeto de sódio para ativação de óxidos de chumbo, zinco e cobre e utilização de xantatos como coletores.

Os coletores, depressores e ativadores atuam na superfície da partícula e na sua interação com as interfaces. Em flotação ainda é preciso atuar na superfície líquido-gás para que seja formada uma espuma estável o suficiente para transportar o material hidrofóbico para fora do equipamento de flotação, e que seja dispersada rapidamente para não causar problemas em equipamentos de separação sólido líquido. No laboratório esse aspecto não é crítico, mas deve ser considerado quando trabalhado para plantas industriais.

Os reagentes que atuam na interface líquido-gás são conhecidos como tensoativos (espumantes), pois permitem a geração de uma espuma estável capaz de transportar os minerais para fora da célula de flotação. Os tensoativos que atuam como espumantes são substâncias orgânicas remanescentes dos grupos dos álcoois e éteres responsáveis por reduzir a tensão superficial da água, ao se concentrarem na interface líquido-gás, mantendo a espuma estável. Alguns coletores, dadas as condições de pH, podem atuar também como espumantes (eteraminas), mas é comum observar a aplicação de metil-isobutil-carbinol (MIBC) dentre outras substâncias orgânicas (óleos) como espumante.

Os modificadores de pH também são importantes reagentes para a flotação. A carga da superfície e o potencial zeta dependem do pH da solução em que o mineral se encontra. Há uma tendência de que em pH's ácidos a carga do mineral (potencial zeta) seja positiva devido a maior quantidade de íons H^+ para interagir com a superfície do mineral. A medida que o pH aumenta os minerais tendem a adquirir carga negativa. A flotação, além de todos esses

reagentes e requisitos, requer ainda que as partículas estejam dispersas, o que é conseguido primariamente quando as partículas possuem mesmo sinal de carga pois, assim, tendem a se repelir. Isso pode ser conseguido pelo ajuste do pH.

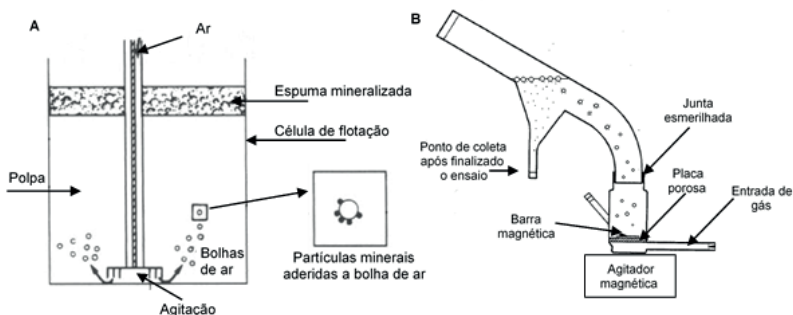


Refleta

Como podemos observar, diversos são os reagentes necessários para a flotação. Cada um desses reagentes é aplicado com dosagens específicas, geralmente expresso em gramas do reagente por tonelada de minério. Todavia, nem todos são necessários para todo tipo de flotação, alguns inclusive podem desempenhar dois papéis. Conhecendo as funções dos reagentes empregados, reflita um pouco a respeito da ordem em que eles devem ser adicionados à polpa. Há um requisito a seguir? Qual seria ele se não houvesse seletividade do coletor? E se o mineral necessitasse de ativação?

Agora que conhecemos os requisitos e os fundamentos de flotação vamos ver como ocorre o processo de separação por esse método de concentração mineral. O processo de flotação ocorre de maneira semelhante tanto na indústria como em laboratório, mudando apenas a escala e o sistema de contínuo (indústria) para batelada (laboratório). A Figura 3.10 mostra uma célula de flotação e um tubo de Hallimond onde podem ser desenvolvidos estudos de flotação.

Figura 3.10 | Esquema de uma célula de flotação (a) e do tubo de Hallimond (b)



Fonte: adaptada de Wills (2006, p. 268) e Oliveira (2007, p. 59).

O mecanismo de flotação consiste na agitação de uma polpa pré-condicionada com os reagentes necessários (coletor,

depressor, ativador, espumante, modificador de pH, etc). Sob agitação, injeta-se ar na polpa (substância apolar) que se desloca da base do equipamento para a superfície. As partículas do sólido, com ou sem modificação da superfície para hidrofóbica, colidem com a interface líquido-gás da bolha e dependendo das condições hidrodinâmicas. As partículas hidrofóbicas permanecem aderidas a bolha e são transportadas para a superfície. Ao chegar à superfície, a bolha se associa a espuma estável e consegue transportar o sólido hidrofóbico para fora da célula de flotação.



Assimile

A flotação, como descrita acima, é considerada direta, uma vez que o material flotado representa o concentrado do minério trabalhado. Entretanto, alguns minérios, por apresentarem teores dos elementos (mineralógicos/químicos) de interesse em maior quantidade que os contaminantes, e também quando um reagente pode apresentar mais de uma função, ocorre a flotação dos minerais de ganga, ao invés dos minerais de interesse. O concentrado, nesse caso encontra-se no afundado e não no flotado.

O minério de ferro é o maior exemplo de flotação reversa, pois a eteramina (coletor de quartzo) desempenha também a função de espumante para o pH de 9-11. No início da aplicação da flotação em minérios de ferro, os minérios apresentavam teores bastante elevados que justificavam a sua aplicação. Nos minérios atuais, no entanto, já é possível observar pesquisas buscando a flotação dos minerais de ferro como a hematita.

O processo de flotação sofre influência também do tamanho de partículas. Como você deve ter percebido, para que o sistema partícula bolha flote é necessário que a densidade do conjunto seja inferior à da polpa. Com isso, a granulometria de aplicação do método varia de acordo com o tipo de minério, usualmente utilizada a faixa de 300 a **10 μm** . Fora dessa faixa, o processo começa a apresentar dificuldades em concentrar o mineral. Acima do limite superior, as partículas se tornam muito pesadas para serem transportadas pela bolha de ar. Abaixo do limite começa a surgir um fenômeno de recobrimento das partículas maiores pelas menores até mesmo do mineral que não será flotado, mascarando as partículas – esse

fenômeno é conhecido como slimes coating. Para evitar o slimes coating, é necessário que seja realizado um processo de remoção de partículas finas – deslamagem – que pode ser realizado de diversas formas, por exemplo, hidrociclonagem ou decantação.

Em menor escala, pode-se avaliar também o comportamento do minério ou um mineral frente a outros tipos de coletores – não só para a caracterização mineralógica e tecnológica. Para esses estudos fundamentais, aplica-se uma espécie de mini-célula de flotação conhecida como tubo de Hallimond, que apresenta um mecanismo muito semelhante ao da célula, porém em menor escala. No tubo de Hallimond (Figura 3.10 (b)), a agitação é realizada por uma placa magnética sobre uma placa de sílica porosa. Após o condicionamento, o ar é injetado pela placa porosa e as partículas hidrofóbicas são transportadas para a interface líquido-gás, se desprendem da bolha e caem em outro compartimento onde são recolhidas. Nesse sistema não são empregados espumantes.

Antes mesmo de avaliar o processo de flotação em si, é possível verificar se é possível separar algumas fases com um teste simples em tubo de ensaio. Para esse teste, adiciona-se a polpa e os reagentes condicionantes. Com agitação vigorosa haverá formação de bolhas que podem ou não conter o sólido na superfície. Caso o sólido esteja presente na espuma é um indicativo de que a amostra e os reagentes podem apresentar sucesso na flotação em escala de bancada.



Pesquise mais

Agora que você conhece um pouco sobre flotação pesquise mais nas referências a seguir sobre os estudos de flotação e microflotação que vem sendo desenvolvidos. Busque ainda outros artigos para que possa discutir com o professor e com os seus colegas.

GUIMARÃES, G. C.; LIMA, R. M. F.; OLIVEIRA, M. L. M. Flotação de diferentes tipologias de minério fosfático de Tapira/MG, usando coletor óleo de soja hydrogenado. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 57, n. 3, p. 203-207, jul.-set. 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rem/v57n3/v57n3a11.pdf>>. Acesso em: 3 dez. 2017.

MAMEDE, C. R. S.; GALERY, R.; PERES, A. E. C. Flotação catiônica reversa de minério de ferro na presença de cátions Ca^{2+} . **Tecnologia em metalurgia, materiais e mineração**, São Paulo, v. 13, n. 2, p. 181-187,

abr./jun. 2016. Disponível em: <<http://tecnologiammm.com.br/files/v13n2/tmm1052.pdf>>. Acesso em: 3 dez. 2017.

NASCIMENTO, D. R.; SOUZA, T. F.; LIMA, R. M. F. Flotação de minério de ferro com oleato de sódio e silicato de sódio. **Holos**, [S.l.], ano 30, v. 4, p. 110-117, 2014. Disponível em: <http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/viewFile/1872/pdf_55>. Acesso em: 3 dez. 2017.

RODRIGUES, O. M. S.; ARAÚJO, A. C.; PERES, A. E. C. Microflotação de caulinita utilizando aminas. **Revista Escola de Minas** Ouro Preto, v. 63, n. 4, p. 661-666, out.-dez. 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rem/v63n4/a10v63n4.pdf>>. Acesso em: 3 dez. 2017.

Sem medo de errar

Caro aluno, estamos finalizando o serviço proposto pela unidade desenvolvido sob o contexto de investigação de uma nova ocorrência de minério itabirítico da qual foi realizada a caracterização complementar por microscopia ótica de luz refletida e a avaliação de métodos gravíticos e magnéticos de separação. Nesta última seção, finalizaremos o estudo da caracterização tecnológica com a discussão da flotação, pois durante os estudos dos métodos magnéticos e gravíticos, você verificou que os resultados não foram tão bons quanto o esperado.

Para investigar a flotação como forma de separação e concentração, precisamos conhecer os seguintes aspectos do processo de concentração:

1. Fundamentos do processo de flotação.
2. Como induzir a propriedade diferenciadora nos minerais.
3. Identificar por qual saída é recolhido o fluxo concentrado.

Como vimos, a maioria dos minerais quando imersos em água, adquirem carga superficial que os tornam hidrofílicos. Se todos os minerais se tornassem hidrofílicos, eles não poderiam ser separados através do processo de flotação, pois nenhum apresenta afinidade com substâncias apolares. Para a ocorrência mineral estudada, todos

os minérios possuem cargas positivas em pH mais baixos, e a medida que o pH aumenta, a carga dos minerais de interesse (óxidos de ferro) e dos minerais de ganga (silicatos e carbonatos) reduzem e invertem de sinal.

A flotação é um processo físico-químico de concentração mineral que utiliza diferenças de hidrofobicidade/hidrofilicidade da superfície da partícula mineral. Como a maioria dos minerais apresenta comportamento hidrofílico, em especial os minerais que compõe nossa amostra, é necessário induzir essa característica na interface sólido-líquido dos minerais que se deseja flotar. A seleção de qual tipo de flotação será desenvolvida indicará quais serão os reagentes necessários à indução da hidrofobicidade no mineral que irá flotar.

Minérios de ferro apresentam quantidades variadas de minerais de interesse e tem se mostrado melhor à execução da flotação reversa, ou seja, aquela em que os minerais de interesse em vez de flotar é deprimido. A flotação ocorre, então, para os silicatos, principalmente o quartzo. Esse sistema consiste em ajustar o pH da polpa para a região entre 10-11 com hidróxido de sódio (NaOH), seguido de condicionamento com amido de milho gelatinizado, para depressão dos minerais de interesse. A polpa deve ser então condicionada com o reagente coletor de silicatos, é comum observar o emprego de eteraminas, por apresentar nas condições de pH da flotação também a função de espumante. O minério de ferro itabirítico pode ser flotado apenas com esses dois reagentes, mas dependendo da tipologia do minério, outros reagentes podem ser requeridos.

A dinâmica da flotação em bancada ou em equipamentos industriais divide a alimentação em dois fluxos: o fluxo que contém as fases hidrofóbicas removidas pela espuma, e a fração deprimida recolhida no afundado da flotação. O conceito inicial de flotação seria a concentração dos minerais de interesse na espuma; entretanto, por questões relacionadas aos custos e a disponibilidade de reagentes, o concentrado também pode ser removido na fração afundado.

Apesar de termos observado a flotação direta de minerais de ferro no item Pesquise mais, a flotação reversa de minério de ferro, ou flotação de quartzo em minério de ferro, é um dos métodos mais largamente aplicados para concentração dessa tipologia. Assim, os minerais de ferro que formam deprimidos pelo amido gelatinizado representam o concentrado de ferro, e devem ser recolhidos no afundado. Em uma

célula de flotação convencional que não opera em fluxo contínuo, recolhe-se primeiro o flotado (silicato) até a exaustão da espuma e, posteriormente, com a célula desligada recolhe-se o afundado.

Com a resolução dessa situação, finalizamos a realização do serviço de investigação de uma ocorrência de minério itabirítico. Para formalizar os aspectos discutidos nessa seção, desenvolva agora um procedimento indicando quais reagentes devem ser utilizados para a flotação, sua ordem e a dosagem, ou seja a quantidade que deve ser aplicada por tonelada de minério. Indique ainda intervalos de dosagens que devem ser avaliados para otimização da dosagem, pois lembre-se que nem sempre os processos estão otimizados. Para isso, faça uma pequena pesquisa para identificar o intervalo de dosagens e reagentes que vem sendo empregados na indústria e se você trabalha com flotação aproveite para observar a dosagem empregada ao seu sistema.

Para completarmos a unidade, compile a resolução dos problemas desenvolvidos nas três seções preparando um documento para ser entregue ao seu chefe como resultado do estudo de caracterização microscópica e tecnológica de minérios. Faça um bom trabalho!

Avançando na prática

Separação em meio denso para fracionamento mineral

Descrição da situação-problema

Você está participando de uma investigação de uma amostra mineral que foi caracterizada pela presença de hematita, goethita, quartzo, dolomita, caulinita e outras fases mineralógicas que ainda não foram identificadas. As amostras foram recebidas com granulometria inferior a **75 μm** , e como solicitação da equipe de mineralogia, essas fases devem ser separadas para que seja possível evidenciá-las melhor e também poder identificar outras fases em minoria, além da associação aos minerais identificados. Considerando que os elementos de interesse são os óxidos de ferro e que você está interessado em identificar as associações a esses minerais, explore um método de separação que permita a individualização dos minerais. Para isso, qual método seria o mais indicado? Como ocorreria uma ordem de separação? E mais, como identificar as associações das fases não identificadas aos minerais de interesse ou de ganga? Considere, se

necessário, as informações de densidade dos minerais apresentadas a seguir: hematita ($5,0 \text{ g/cm}^3$), goethita ($3,8 \text{ g/cm}^3$), dolomita ($2,8 \text{ g/cm}^3$), quartzo e caulinita ($2,6 \text{ g/cm}^3$).

Resolução da situação-problema

Como foi solicitado a individualização de cada fase mineral, o método mais indicado é a separação em meio denso, pois os componentes apresentam diferentes densidades. Observando ainda as densidades dos minérios é possível indicar que a separação em meio denso não pode ser realizada para quartzo e caulinita que apresentem densidades semelhantes, no entanto, para os demais é possível separar.

A separação deve usar uma sequência de líquidos com densidades decrescentes, utilizando o sobrenadante de cada líquido como alimentação do líquido seguinte. Para conseguir a separação efetiva deve ser empregada a sequência de líquidos densos: solução Clerici ($4,5 \text{ g/cm}^3$), solução de iodeto de metileno ($3,3 \text{ g/cm}^3$) e solução de tetrabromoetano e tetracloreto de carbono ($2,7 \text{ g/cm}^3$). A Figura 3.11 ilustra a sequência de remoção das fases e os líquidos correspondentes:

Figura 3.11 | Esquema de separação de fases de um minério de ferro utilizando líquidos densos



Fonte: elaborada pelo autor.

Complementando o estudo, para a identificação das associações (sobretudo das fases ainda não identificadas), um estudo com amostras dos afundados e flutuados de cada líquido pode ser avaliado

por microscopia ótica. Assim, além de observar as fases separadas, pode ser possível identificar aquelas que não foram reconhecidas, bem como se há associação aos minerais de interesse.

Faça valer a pena

1. A caracterização mineralógica requer a individualização das fases mineralógicas para que as características dessas fases sejam analisadas e forneçam melhores resultados. A separação das fases pode ser feita com base em algumas propriedades diferenciadoras dos minerais, estendida para escalas maiores chegando até a proporção de plantas industriais. As propriedades diferenciadoras podem ser intrínsecas e até mesmo induzidas. A separação por meios gravíticos utiliza como propriedade diferenciadora a densidade e encontra-se dividida em meio denso e os demais processos.

Analise as assertivas a respeito da separação em meio denso e assinale aquela que contém informações corretas.

- a) A separação em meio denso não pode ser aplicada em escala industrial, pois não existem equipamentos resistentes a quantidade de material processado.
- b) A maioria dos líquidos densos utilizados são substâncias orgânicas e tóxicas, que dificultam a aplicação industrial, mas apresentam boa resolução em escala de bancada.
- c) Os líquidos densos devem ser escolhidos de modo que sua densidade seja sempre maior que a densidade do sólido mais denso para que o material seja separado no afundado.
- d) O emprego de líquidos denso divide uma amostra em duas frações, uma com densidade inferior à do líquido (afundado) e outra com densidade superior à do líquido (flutuado).
- e) A separação em meio denso não possui boa resolução, ou seja, não é capaz de separar sólidos com diferença de densidade da ordem de 1 g/cm_3 .

2. A flotação é um método físico-químico de concentração mineral, no qual podemos induzir a propriedade diferenciadora nas partículas que desejamos flotar e também reforçar a ausência dessa propriedade nas fases que desejamos concentrar no afundado. A indução das propriedades diferenciadoras nas partículas e o processo de flotação requerem a utilização de reagentes com características específicas capazes de modificar a superfície das fases minerais. A seguir estão listados os principais tipos de reagentes e algumas características/funções:

- | | | |
|-------------------|--------------------------|--|
| (1) Espumante | ☐ | Substância capaz de interagir com o sólido e com a bolha de gás por possuir uma cabeça polar e uma cauda apolar. |
| (2) Ativador | ☐ | Substância orgânica que atua na interface líquido-gás mantendo-a estável para o transporte de sólidos. |
| (3) Coletor | ☐ | Reagente utilizado para inibir a atuação dos coletores nas partículas de interesse. |
| (4) Depressor | ☐ | Substância utilizada para alterar as condições da polpa, como o pH. |
| (5) Modificadores | ☐ | |

Analise as funções e características dos reagentes empregados na flotação e assinale a alternativa que contém a sequência correta e a função/característica do reagente que não está presente na descrição.

- 4-1-3-2. Modificadores são substâncias utilizadas para melhorar a dispersão das partículas.
- 3-5-4-2. Espumantes são substâncias que apresentam caráter polar e apolar dependendo das condições de pH.
- 1-5-3-4. Ativadores são substâncias que reagem com os depressores evidenciando a espécie orgânica a ser flotada.
- 3-1-4-5. Ativadores são substâncias que evidenciam aos coletores as espécies que devem ser flotadas.
- 2-4-3-5. Espumantes são substâncias utilizadas para reduzir a estabilidade da espuma.

3. A flotação reversa de minério de ferro, ou flotação de quartzo, é uma das flotações mais empregadas na indústria mineral. Utiliza-se para essa flotação os seguintes reagentes: eteramina, hidróxido de sódio e amido gelatinizado. Um grupo de estudantes na realização de um teste de bancada utilizou uma dosagem muito inferior ao praticado na indústria e observou que o flotado (rejeito) apresentava teor considerável de óxido de ferro. Em discussão eles resolveram fazer um outro teste com a dosagem correta e comparar os resultados. Para esse novo teste os teores de ferro no flotado diminuíram.

Considerando o caso descrito acima e seus conhecimentos sobre flotação de minério de ferro e seus reagentes, indique a alternativa que contém o reagente cuja dosagem alterada no segundo teste e sua motivação é explicada corretamente.

- a) Eteramina, pois é um reagente controlador de pH e, em condições de dosagem menor, as partículas minerais tendem a se agregar sendo arrastadas pelo coletor para o flotado.
- b) Hidróxido de sódio, um reagente ativador e a deficiência em sua dosagem dificulta a ação do depressor.
- c) Amido gelatinizado, pois é um reagente depressor e dosagem deficiente permite a ação do coletor sobre os óxidos de ferro arrastando-o para o flotado.
- d) Amido gelatinizado, pois é um reagente espumante e sua menor dosagem aumenta a retenção de partículas hidrofílicas na espuma.
- e) Eteramina, pois é um reagente coletor que também possui função espumante sua dosagem em menor quantidade contribui para a depressão dos óxidos de ferro.

Referências

ARENARE, D. S. et al. Espirais concentradoras no tratamento de minérios de ferro: uma breve revisão. **Tecnologia em metalurgia, materiais e mineração**, São Paulo, v. 5, n. 4, p. 224-228, abr.-jun. 2009. Disponível em: <<http://tecnologiagmmm.com.br/files/v5n4/v5n4a07.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2017.

BARBOSA, D. H. B. M.; SILVA, A. C.; MARCOS, V. A. M. Caracterização granulométrica e automação do método de Gaudin através do ImageJ. **Enciclopédia biosfera**, Goiânia, v. 10, n. 19, p. 166-176, 2014. Disponível em: <<http://www.conhecer.org.br/enciclop/seminario/caracterizacao.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2017.

BRANDÃO, P. R. G. et al. Caracterização mineralógica e tecnológica. In: VALADÃO, G. E. S.; ARAÚJO, A. C. (org). **Introdução ao tratamento de minérios**. Belo Horizonte: UFMG, 2007. p. 27-60.

CAMPOS, A. R.; LUZ, A. B.; BRAGA, P. F. A. Separação em meio denso. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (editores). **Tratamento de minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 327-363.

CARMO, S. S. **Avaliação de procedimentos de preparação de amostras e rotinas de análises de imagem automatizada por microscopia eletrônica de varredura**. 2015. 152f. Dissertação (Mestrado em Engenharia mineral) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

CHAVES, A. P.; LEAL FILHO, L. S.; BRAGA, P. F. A. Flotação. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (editores). **Tratamento de minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 463-513.

FERREIRA, R. F.; LIMA, R. M. F. Evolução do espectro de liberação na moagem de itabiritos em diferentes tamanhos e a resposta na flotação. **Tecnologia em metalurgia, materiais e mineração**, São Paulo, v. 13, p. 302-309, out./dez. 2016. Disponível em: <<http://tecnologiagmmm.com.br/files/v13n4/tmm1041.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2017.

FERREIRA, R. F. **Estudo de liberação de fases minerais em minérios de ferro**. 2013. 228f. Dissertação (Mestrado em Tratamento de Minérios) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.

FRANK, H. T. **Guia de minerografia**: Identificação dos minerais de minério mais comuns ao microscópio de luz refletida pelo método passo-a-passo. Porto Alegre: UFRGS, 2017. 33 p.

GONÇALVES, T. A. R. **Técnicas de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura automatizada (QEMSCAN®) e análise de imagens aplicadas a diferentes tipologias de minério de ferro**. 2015. 182f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

GUIMARÃES, G. C.; LIMA, R. M. F.; OLIVEIRA, M. L. M. Flotação de diferentes tipologias

de minério fosfático de Tapira/MG, usando coletor óleo de soja hidrogenado. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 57, n. 3, p. 203-207, jul.-set. 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rem/v57n3/v57n3a11.pdf>>. Acesso em: 3 dez. 2017.

GUPTA, A.; YAN, D. S. **Mineral processing design and operation: an introduction**. Amsterdam: Elsevier, 2006. 693 p.

HROUDA, F.; CHLUPÁČOVÁ, M.; CHADIMA, M. The use of magnetic susceptibility of rocks in geological exploration. **Terraplus geophysical equipment supplier**, Brno. 2009. 27p.

JONES, M. P. Fractioning of mineral particles. In: _____. **Applied mineralogy: a quantitative approach**. Londres: Graham & Trotman, 1987. p. 27-45.

LINS, F. A. F. Concentração gravítica. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (eds.). **Tratamento de minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 299-326.

MAMEDE, C. R. S.; GALERY, R.; PERES, A. E. C. Flotação catiônica reversa de minério de ferro na presença de cátions Ca^{2+} . **Tecnologia em metalurgia, materiais e mineração**, São Paulo, v. 13, n. 2, p. 181-187, abr./jun. 2016. Disponível em: <<http://tecnologiamm.com.br/files/v13n2/tmm1052.pdf>>. Acesso em: 3 dez. 2017.

MINERALOGY DATABASE. 2012. Disponível em: <<http://webmineral.com/>>. Acesso em: 6 dez. 2017.

MONTE, M. B. M.; PERES, A. E. C. Química de superfície na flotação. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (editores). **Tratamento de minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 396-461.

NASCIMENTO, D. R.; SOUZA, T. F.; LIMA, R. M. F. Flotação de minério de ferro com oleato de sódio e silicato de sódio. **Holos**, [S.l.], ano 30, v. 4, p. 110-117, out.-dez. 2014. Disponível em: <http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/viewFile/1872/pdf_55>. Acesso em: 3 dez. 2017.

OLIVEIRA, M. S. **Minério fosfático silico-carbonatado: Estudo fundamental**. 2007. 223 f. Tese (Doutorando em Tecnologia mineral) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

PEREIRA, H. M. T. B. **Remoção de biotita em areias de brita utilizando separador magnético de alta intensidade a seco**. 2016. 77 f. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Metalúrgica) – Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

PERES, A. E. C.; ARAÚJO, A. C. A flotação como operação unitária no tratamento de minérios. In: CHAVES, A. P. (editor). **Teoria e prática no tratamento de minérios: A flotação no Brasil**. 2. ed. São Paulo: Signus, 2009. p. 1-29.

PERES, A.E.C.; SALUM, M.J.G.; VALADÃO, G.E.S.; ARAÚJO, A.C. Métodos de concentração. In: VALADÃO, G.E.S.; ARAÚJO, A.C. (org.). **Introdução ao tratamento de minérios**. Belo Horizonte: UFMG, 2007. p. 105-139.

RAITH, M. M.; RAASE, P.; REINHARDT, J. Guia para microscopia de minerais em lâminas delgadas. Tradução de Maria do Carmo Gastal e Márcia Elisa B. Gomes.

2014. Disponível em: <http://www.minsocam.org/msa/openaccess_publications/Thin_Sctn_Mcrscopy_2_prnt_portugues.pdf>. Acesso em: 12 nov. 2017.

REIS, E. L.; LIMA, R. M. F. Concentração de finos provenientes da planta de beneficiamento do minério de manganês da Mineração Morro da Mina/RDM por mesa oscilatória. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 58, n. 3, p. 225-229, jul.-set. 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rem/v58n3/v58n3a08.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2017.

RODRIGUES, O. M. S.; ARAÚJO, A. C.; PERES, A. E. C. Microflotação de caulinita utilizando aminas. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 63, n. 4, p. 661-666, out.-dez. 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rem/v63n4/a10v63n4.pdf>>. Acesso em: 3 dez. 2017.

RODRIGUES, R. S.; BRANDÃO, P. R. G. Influência da liberação mineral nas etapas de moagem e flotação de minério de ferro. **Tecnologia em metalurgia, materiais e mineração**, São Paulo, v. 14, n. 3, p. 279-287, jul./set. Disponível em: <<http://tecnologiammm.com.br/files/v14n3/tmm1153.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2017.

SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; FRANÇA, S. C. A. Separação magnética e eletrostática. In: SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B (editores). **Tratamento de minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010, 2007. p. 365-395.

TOMÁZ, R. S. et al. Produção de concentrado de magnetita por jigagem a partir de rejeito de rocha fosfática. **Holo**, [S.l.], v. 7, p. 72-79, dez. 2015. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/3715/1272>>. Acesso em: 20 nov. 2017.

VALADÃO, G. E. S.; ARAÚJO, A. C. (org.). **Introdução ao tratamento de minérios**. Belo Horizonte: UFMG, 2007. 234 p.

WILLS, B. A. **Wills' mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery**. 7. ed. Boston: Elsevier, 2006. 444 p.

Caracterização química de minérios

Convite ao estudo

Caro aluno, ao longo desse livro, verificamos os métodos e as técnicas utilizados na caracterização mineralógica, bem como a utilização de técnicas de separação de minerais (gravítica, magnética, meio denso e flotação). A avaliação apenas de características mineralógicas e físicas qualitativas não é suficiente para podermos avaliar, quantitativamente, o conteúdo dos elementos de interesse, nem mesmo a eficiência/recuperação dos processos de concentração tecnológicos. Torna-se necessário, portanto, a utilização de informações a respeito do conteúdo químico, não só dos elementos de interesse, como também dos elementos de ganga e, sobretudo, daqueles prejudiciais à comercialização dos concentrados de minérios.

No estudo dessa unidade, preparamos um contexto de aprendizagem para que você possa verificar como e onde a caracterização química está associada à caracterização mineralógica e tecnológica de minérios. A partir desse cenário, como de costume, três situações surgirão em cada uma das três seções com o objetivo de, ao final da unidade, você conseguir realizar, conduzir e interpretar, por meio das principais técnicas, estudos de caracterização e composição química de minérios. Vamos então conhecer esse contexto de aprendizagem e imaginarmos as situações que dele surgirão.

Imaginemos, nessa última unidade, que a empresa em que você trabalha recebe constantemente demanda para análises químicas. O Departamento de Caracterização de Minerais e Materiais (DCMM) recebeu amostras que demonstraram ser

complexas em termos de composição mineralógica. Para completar as informações da caracterização mineralógica e tecnológica e auxiliar na identificação dos minerais, é necessário conhecer a composição química dessas amostras. Você foi designado pelo DCMM para compor a equipe que irá analisar as amostras, realizando os testes necessários para suprir tal demanda da caracterização mineralógica e tecnológica. Seu estudo de composição e caracterização química de minérios será dividido em três etapas e, como sugestão de quem o indicou para a composição de equipe, o trabalho deve contemplar:

- i. Identificação qualitativa das técnicas capazes de suprir as necessidades da caracterização mineralógica de amostras de minério fosfático, ouro, níquel e argilominerais.
- ii. Avaliação da composição química de amostras por técnicas de análise elementar.
- iii. Utilização de técnicas analíticas para complementar as informações químicas quali ou quantitativas.

Mesmo sem conhecer as amostras, você começa a refletir sobre a caracterização química, então surgem alguns questionamentos: quais resultados as técnicas de caracterização fornecem? Qual a aplicabilidade dessas técnicas em amostras de diversos minerais? Como essas técnicas podem complementar os estudos de caracterização mineralógica e tecnológica de minério?

Estudaremos os conteúdos da unidade e resolveremos as três situações apresentadas. Siga em frente e continue estudando o conteúdo do livro didático e fazendo as atividades propostas. Aguardamos você ao longo da seção e principalmente na resolução das situações.

Seção 4.1

Fundamentos de caracterização química de minérios

Diálogo aberto

Caro aluno, chegamos à última unidade desse livro e como você deve ter notado, ainda não abordamos as características químicas do minério. Essa será a oportunidade de conhecermos um pouco mais sobre esse universo. Você já deve ter percebido que a maioria dos minérios é comercializada, ou melhor, os concentrados são especificados em termos do teor de um elemento ou molécula e, para isso, é necessário determinar o conteúdo químico dos produtos. O conteúdo pode ainda ser especificado em termos do limite máximo de contaminante, que, assim como o conteúdo dos elementos de interesse, precisam ser quantificados. Vejamos agora a situação derivada do contexto de aprendizagem apresentada no início da unidade.

Você é membro do DCMM de uma empresa e, juntamente com uma equipe de engenheiros, técnicos e analistas, está trabalhando na caracterização química de amostras de minérios complexos recebidas recentemente pela empresa. Imagine que há quatro amostras pertencentes a diferentes tipos de minérios (fosfato, ouro, níquel e argilominerais) e, para complementar os estudos de caracterização mineralógica do minério, você deve concluir a primeira etapa do trabalho proposto, que consiste em uma avaliação qualitativa da identificação de técnicas capazes de suprir as necessidades da caracterização das amostras de minérios.

Uma caracterização química satisfatória deve ser capaz de quantificar os elementos de interesse, sejam eles conteúdo dos concentrados ou dos contaminantes, bem como indicações dos tipos de ligações presentes nas fases minerais. Conhecendo as carências de informações para complementar a caracterização de minérios e considerando que a empresa dispõe de alguns equipamentos de caracterização (Fluorescência de raios X - FRX, Espectrometria de Absorção Atômica - EAA, Espectrometria de Absorção por Indução de Plasma Acoplado - ICP, Microscopia

eletrônica de varredura com análise química por espectrometria de raios X dispersiva em energia - MEV/EDS, Termogravimetria - TG e Infravermelho por transformada de Fourier - FTIR), você deve responder para a equipe como suprir essas lacunas, elencando as técnicas que podem ser aplicadas e em quais situações. Todas as amostras necessitam da mesma informação? Quais técnicas podem ser aplicadas para complementar a caracterização dessas amostras?

Para resolver essa situação, devemos conhecer os fundamentos de caracterização química, sua importância para a caracterização de minérios e como inseri-las nesse contexto. Além disso, é importante termos noção das técnicas e de seus resultados para podermos indicar o tipo de análise que deve ser feita.

Vamos estudar esses conteúdos e nos preparar para resolver essa situação?

Não pode faltar

A caracterização de minérios só é completa e assertiva quando consideramos a química dos minerais que compõem a amostra. Entenda como química dos minerais não só a identificação dos elementos que compõem o minério, mas também a proporção relativa dos elementos no mineral e na amostra. Ao longo desse livro, trabalhamos apenas com a identificação de fases sem a utilização de análises químicas e, a partir da caracterização mineralógica, os elementos constituintes da amostra foram inferidos. Por exemplo, se a amostra é constituída de hematita e quartzo, é constituída por ferro, silício, oxigênio e elementos minoritários, dependendo da origem da amostra.

A caracterização química é umas das ferramentas da caracterização de minérios que apresenta uma infinidade de funções. Dentre as principais contribuições com origem na caracterização química, pode-se destacar a composição química das amostras em termos quantitativos que expressam o teor dos elementos de interesse e de ganga na amostra. A caracterização química semiquantitativa (Fluorescência de raios X e Espectrometria de raios X dispersiva em energia) também pode auxiliar na identificação de fases durante a caracterização mineralógica. Outras análises químicas, como o infravermelho, também podem contribuir para a identificação de tipos de ligações

entre elementos que auxiliam na constatação de algumas fases minerais. Para compreender melhor o conteúdo dessas últimas seções, vamos trabalhar e rever alguns conceitos químicos relacionados à caracterização de amostras diversas.



Exemplificando

Dependendo do grau de exatidão que se deseja na caracterização mineralógica, pode ser necessária a identificação mais detalhada dos minerais e de suas associações, auxiliada pela caracterização química do minério. Em alguns casos, os minerais constituem séries isomórficas, ou seja, apresentam a mesma estrutura organizacional com alterações relativas à proporção de elementos. A série albita-anortita (plagioclásio), que possui densidade dos minerais semelhante, deve ser identificada pela análise química da composição elementar de sódio (Na) e de cálcio (Ca), visto que na Difractometria de raios X, os picos de maiores intensidades são muito semelhantes. Outro exemplo da utilização da caracterização química para minérios consiste em avaliar o teor dos elementos de interesse, por exemplo, teor de ferro em minério de ferro. Nesse último caso, não se busca determinar o conteúdo de ferro em um mineral específico, mas sim na amostra como um todo, incluindo a fração sem interesse econômico, mesmo que o ferro tenha origem em apenas uma fase mineral.

Conceituamos, na unidade inicial, mineral como sendo uma substância sólida, de origem inorgânica, com propriedades físicas e químicas constantes e bem definidas. Os minerais são formados por entidades menores, também conhecidas como átomos, que representam os elementos de sua composição. Esses átomos permanecem coesos, organizados de acordo com uma das 14 células unitárias de Bravais, através do estabelecimento de ligações químicas que podem ser metálicas (minerais/elementos nativos), covalentes (Si-O nos silicatos, C-C no diamante e na grafita) e iônicas (NaCl - halita, **CaCO₃** - calcita, **BaSO₄** - barita), e também de forças de interação entre esses grupos de ligações.

As análises químicas buscam, em sua maioria, informações quantitativas ou que comprovem ou não hipóteses suspeitas. Dentro da química ou dos métodos de caracterização química existem alguns conceitos que precisamos entender melhor, inclusive para poder solicitar uma análise a ser utilizada.

A realização de uma análise química requer uma amostra para ser avaliada. Em algumas metodologias, essas amostras precisam se tornar líquidas para que a análise seja feita. A análise quantitativa de elementos químicos que constituem a amostra, por exemplo, requer que os elementos principais e os traços não voláteis sejam dissolvidos.

O ataque (abertura) da amostra é o procedimento que permite a dissolução das amostras minerais. Os ataques podem acontecer de diversas formas, desde uma simples dissolução com ácido clorídrico ou nítrico, até uma dissolução precedida de fusão da amostra, em que o minério é fundido na presença de catalisadores e posteriormente diluído com ácidos. Esses procedimentos podem ser perigosos e precisam de vários equipamentos de proteção. Com a amostra dissolvida, os constituintes não voláteis podem ser analisados. Quando está sendo feita uma análise quantitativa de minérios, busca-se principalmente a determinação de elementos metálicos ou não voláteis, que constituem os analitos das técnicas de caracterização.



Reflita

Você deve ter observado que a maioria dos minérios é formada por mais de uma fase mineral. Imagine agora que, para um minério complexo, além das fases minerais, ainda existem elementos que podem estar associados a diferentes fases mineralógicas. Quando o minério é atacado quimicamente, toda essa complexidade é transportada para a solução. Como esses elementos poderiam não reagir entre si e formar novas espécies? Em que condições as soluções devem ser mantidas para evitar sua alteração de modo a garantir que o conteúdo dissolvido do minério permaneça o mesmo?

Os analitos em si não podem ser quantificados, pois os equipamentos e as técnicas não têm capacidade de identificá-los por si só. Os equipamentos medem, portanto, alguma propriedade relacionada ao analito. Para tornar mais claro esse conceito, imagine que você queira caracterizar e contar mesas de um determinado tamanho. Para isso, utilizamos as dimensões da mesa (largura, altura e comprimento) para identificar uma mesa e as mesas semelhantes a elas. Do mesmo modo, os elementos ou a presença de ligações químicas são identificadas pelas propriedades do elemento ou da

ligação. Alguns métodos usam, por exemplo, a emissão de raios X característicos dos elementos para identificá-los e quantificá-los em uma amostra, outros usam a capacidade de absorção de comprimentos de ondas e há, ainda, aqueles que utilizam a energia de vibração das ligações químicas para identificar a ligação e auxiliar na caracterização mineralógica.



Assimile

Como já verificamos no início dessa seção, os objetivos da caracterização química são bastante diversos e, por isso, apresentam também significância e importância variada para a caracterização de minérios. O grande destaque da caracterização química fica a cargo da quantificação dos elementos de interesse e dos elementos de ganga, tanto para controle de processos, como na especificação de produtos concentrados. Na especificação de concentrados, a caracterização química de minério é importante também para a quantificação dos contaminantes, pois a não conformidade de contaminantes pode inviabilizar a comercialização do produto. Além desse aspecto com foco comercial, a caracterização química quantitativa permite verificar como está a distribuição do mineral de interesse na alimentação, no concentrado e no rejeito, contribuindo para a avaliação e a indicação de que o processo precisa ser melhorado.

A caracterização química é importante também na identificação de minerais. Ainda que de forma semiquantitativa, existem metodologias de identificação de elementos que acompanham a caracterização mineralógica, e, mesmo dessa maneira, a presença ou não de elementos pode descartar ou indicar a existência de uma fase mineral.

Análises qualitativas também podem ser usadas na caracterização de minérios. Algumas técnicas utilizam-se da identificação de picos de absorção de energia que representam tipos de ligação e a vibração dessas ligações (deformações axiais e angulares). As ligações químicas absorvem energias específicas para cada tipo de movimentação e tipo de ligação química covalente (simples, dupla, tripla).

A caracterização química de minérios pode suprir uma infinidade de lacunas e dúvidas oriundas da caracterização mineralógica, por isso elas são feitas em conjunto. As análises químicas podem ser

realizadas também em sólidos, sem necessidade de destruição da amostra. Entretanto, nesse caso, a análise quantitativa requer que uma curva de calibração no equipamento seja executada, em que a identificação de uma amostra padrão requer sua análise destrutiva (via úmida – dissolução da amostra).

As principais técnicas de caracterização química que serão estudadas ao longo dessa unidade envolvem a parte de análise (semi) quantitativa (Fluorescência de raios X – FRX –, Espectrometria de absorção atômica – EAA –, Espectrometria de absorção por indução de plasma acoplado – ICP –, Microscopia eletrônica de varredura com análise química por espectrometria de raios X dispersiva em energia – MEV/EDS). Outros tipos de análises com aspectos químicos são o infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e a termogravimetria (TG). O último fornece aspectos da decomposição da amostra com o aumento da temperatura. O Quadro 4.1 resume as técnicas estudadas nas duas próximas seções.

Quadro 4.1 | Resumo dos principais métodos de caracterização química de minérios/minerais

Técnica	Abertura	Meio de análise	Propriedade analisada
FRX	Não	Sólido prensado em pastilhas	Emissão de raios X específicos do elemento
EAA	Sim. Ácida, fusão + ácida, etc.	Solução da dissolução do minério	Absorção de radiação eletromagnética específica
ICP			Emissão de energia pelos átomos a altas temperaturas
MEV/EDS	Não	Sólido embutido em resina ou depositado em fitas de carbono	Emissão de raios X característicos
FTIR	Não	Sólido	Absorção de radiação para movimentos vibracionais e rotacionais
TG	Não	Sólido	Perda de massa com aumento de temperatura

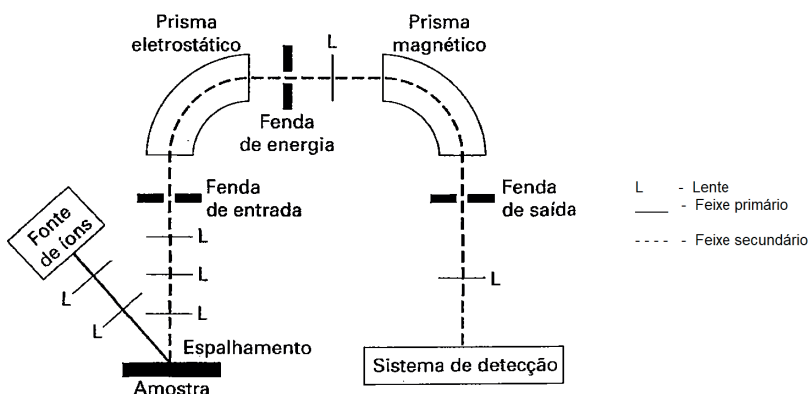
Fonte: elaborado pelo autor.

As técnicas listadas no quadro são as mais empregadas para caracterização química de minerais e minérios. No entanto, existem atualmente técnicas bastante avançadas de caracterização química e morfológica. Nessa seção, vamos trabalhar com duas delas: a Espectrometria de Massas por Íons Secundários (EMIS – *Secondary Ion Mass Spectrometry*) e a Microscopia de Força Atômica (MFA – *Atomic Force Microscopy*).

A EMIS é uma técnica de alta sensibilidade, capaz de identificar elementos, desde o hidrogênio ao urânio, com elevada precisão. As análises podem identificar concentrações da ordem de partes por milhão (ppm = 1:1000000), podendo atingir até partes por bilhão (ppb = 1:1000000000). Seu principal destaque, além desses limites de detecção baixos, reside na capacidade de registrar elementos leves (H, Li, Be) que não podem ser detectados pelos métodos eletrônicos (MEV/EDS). Essa técnica também é utilizada para análise de elementos terras raras, que ocorrem em pequenas quantidades nos minérios desse tipo, e também para identificação de isótopos.

O equipamento de EMIS, representado pela Figura 4.1, consiste em uma fonte que bombardeia íons primários, sendo utilizados principalmente os íons O^- e Cs^+ . O feixe de íons é direcionado para a amostra por um conjunto de lentes. Ao entrar em contato com a amostra, o feixe de íons interage com os elementos na superfície da amostra e, com tamanha energia que carregam, são capazes de ejetar da amostra átomos e moléculas, desde o estado neutro até o iônico. Nessa técnica, são captados apenas os átomos da amostra ejetados em estado iônico. Esses íons secundários são extraídos, direcionados e focalizados para o sistema de detecção através de um conjunto de lentes, fendas e prismas. Esse sistema torna o equipamento muito sensível, capaz de detectar inclusive isótopos de elementos.

Figura 4.1 | Esquema de um equipamento de Espectrometria de Massas por Íons Secundários (EMIS)

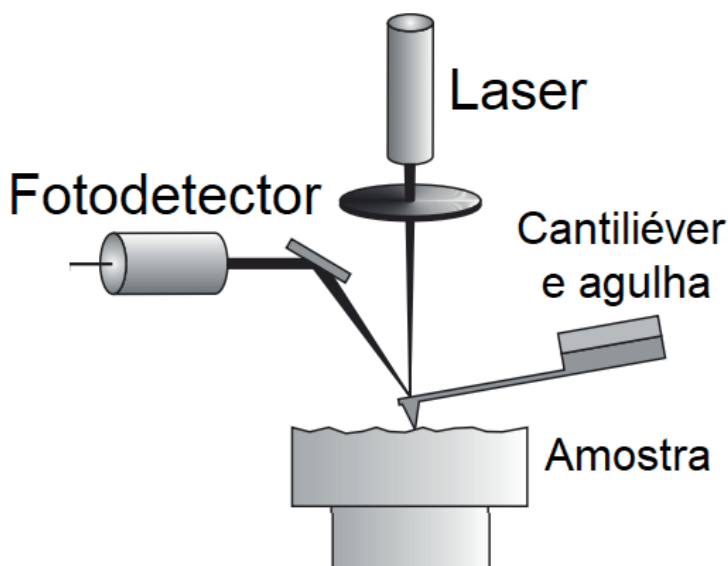


Fonte: adaptada de Klein e Dutrow (2012, p. 354).

A EMIS é importante para caracterização mineralógica, sobretudo na detecção de elementos leves que fornecem informações a respeito da formação geológica do mineral. No campo de análises de elementos terras raras, elementos indicadores da origem e da formação de uma rocha e de minérios, o limite de detecção desses elementos pelo MEV/EDS é mais elevado que em EMIS, por isso essa técnica tem melhorado a detecção dos elementos terras raras. Além de todas essas capacidades, a datação de minerais, possível com a EMIS, auxilia na identificação do período de formação de um depósito, por exemplo.

A MFA é uma técnica de análise morfológica que se baseia na interação dos átomos da superfície com uma sonda de investigação. A sonda é formada por uma ponta acoplada a uma haste e mantém contato com a superfície da amostra. O contato entre a amostra e a sonda é feito através de uma alavanca na ponta e mantido pela aplicação de pequenas forças em direção ao contato amostra-ponta (Figura 4.2).

Figura 4.2 | Princípio do funcionamento do Microscopia de Força Atômica (MFA)



Fonte: adaptada de Hermann et al. (1997, p. 53).

Durante a análise de MFA, a ponteira desloca-se (horizontal) sobre a superfície da amostra, e qualquer deslocamento vertical na ponteira é detectado e medido. Esses deslocamentos refletem a topografia da amostra em escala microscópica, medida pela deflexão do feixe de laser que irradia sobre a alavanca da ponteira. A medida do deslocamento da alavanca pode ser feita também por interferômetros a laser, indicando que o deslocamento é muito pequeno. A vantagem da MFA é a possibilidade de analisar a amostra sem preparações especiais, como o seu embutimento em resinas. Além do caráter topográfico, a MFA permite a análise química com mapeamento de elementos intra-mineral com boa precisão.

Essas duas técnicas são exemplos que podem ser aplicados na caracterização química e morfológica de minérios e, como podemos perceber, são técnicas mais complexas e que possuem aplicações mais específicas na caracterização de minérios. As demais técnicas apresentadas no Quadro 4.1 são frequentemente

observadas no desenvolvimento de trabalhos industriais e também em pesquisas, e, em cada um dos trabalhos, os métodos são aplicados com objetivos específicos. Por isso, é importante termos conhecimento dessas técnicas, para compreendermos os estudos e também para solicitar alguns tipos de análises. Aproveite as próximas seções para fixar o conteúdo das técnicas mais comuns.



Pesquise mais

Antes de avançarmos para o final dessa seção, sugerimos que você leia as referências a seguir para entender a importância da caracterização química, não só para a caracterização de mineralógica, como também para a caracterização de processos.

AQUINO, T. F. et al. **Caracterização físico-química e mineralógica da bauxita de Santa Catarina para a produção de refratários com baixo teor de óxido ferro**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17. 2006, Águas de Lindóia, São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2006. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/2006/cbecimat/12530.pdf>>. Acesso em: 13 dez. 2017.

FARIA, G. L. et al. Caracterização química, física e mineralógica do produto granulado de manganês proveniente da Mina do Azul. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 1, p. 901-908. 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rmat/v17n1/03.pdf>>. Acesso em: 13 dez. 2017.

MICELI, A. P. M. R.; SCHNEIDER, C. L.; MICELI, R. S. D. **Aplicação de microscopia de força atômica ao estudo de inclusões na muscovita**. In: JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INTERNA – CETEM, 4. 2015, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: CETEM. 2015. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1795/1/1%20-%20Ana_Miceli_JPCI_2015%20impresso.pdf>. Acesso em: 13 dez. 2017.

TAVARES, S. T. P et al. A importância da caracterização química e mineralógica do feldspato para a sua utilização na indústria cerâmica e vidreira. **Cerâmica Industrial**, São Carlos, v. 10, n. 4, p. 22-27. 2005. Disponível em: <http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v10n04/publicado_v10n4a04.pdf>. Acesso em: 13 dez. 2017.

Prezado estudante, nesta sessão, algumas técnicas de caracterização química estão sendo apresentadas a você. Para isso, trabalharemos no problema derivado do contexto de aprendizagem da unidade. Vamos relembrar a situação?

Você é membro do Departamento de Caracterização de Minerais e Materiais da empresa na qual trabalha e recebe, constantemente, demanda por caracterização química de amostras. Você e uma equipe de engenheiros, técnicos e analistas devem trabalhar com a caracterização de quatro amostras para complementar a caracterização mineralógica. Nesta primeira etapa do trabalho, você precisa identificar as carências das amostras e verificar quais técnicas podem solucionar essa situação.

Para resolver essa questão, é necessário estar familiarizado com os seguintes aspectos destacados a seguir:

1. Identificar a carência das amostras.
2. Associar a técnica ou as técnicas que podem suprir essas demandas.
3. Compreender como o resultado da técnica complementa a caracterização de minérios.

As informações no início da seção indicam que amostras de diferentes minérios serão estudadas e, portanto, é necessário conhecer a carência de cada uma delas. Os métodos de caracterização química são muitos e podem trazer resultados diferentes ou até mesmo não serem aplicados a determinados tipos de necessidades. Nessa situação, sabe-se que a carência de informações das amostras são a identificação e quantificação de contaminantes e a perda de elementos de interesse no rejeito, além da necessidade de verificar as ligações químicas covalentes presentes na amostra e de identificar as associações de minerais e elementos em minérios.

Para suprir as necessidades de cada amostra, podemos aplicar algumas técnicas de caracterização química. A identificação e quantificação de elementos em concentrados e rejeitos podem ser realizadas através de técnicas (semi)quantitativas, como a Fluorescência de raios X, em que os raios X característicos de

cada elemento serão detectados. No entanto, a quantificação dos elementos por esse método é mais trabalhosa, e deve-se optar por uma metodologia mais simples e de fácil aplicação.

Amostras que requerem a quantificação de elementos minoritários apresentam melhores resultados quando são dissolvidas (atacadas) e analisadas através de soluções. A espectrometria de absorção atômica e a espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado analisam os elementos presentes, quantificando-os, sendo a primeira uma análise monoelementar, enquanto a segunda analisa os elementos simultaneamente.

Em situações em que a caracterização mineralógica não é possível ou completa por difratometria de raios X, por exemplo, devido ao sólido ser amorfo ou aos raios X serem muito parecidos uns com os outros, é possível aplicar técnicas complementares.

Nesse caso, devemos investigar em escala menor, ou seja, observar a estrutura da fase a nível de suas ligações. Em alguns minerais, é possível observar a presença de ligações covalentes importantes que os caracterizam em relação aos demais. Ligações do tipo C-O para carbonatos, S-O para sulfatos, O-H para hidróxidos e outras como Si-O e Si-O-Al podem ser detectadas através da absorção de energia do infravermelho e contribuir para a caracterização de fases amorfas presentes na amostra.

Por fim, para buscarmos a associação de elementos químicos em minerais, sobretudo quando esse elemento é um contaminante ou é o nosso elemento de interesse, é necessário que seja analisada a superfície de cada partícula com o objetivo de detectar os elementos presentes. Existem métodos que se baseiam na emissão de raios X característicos dos elementos da amostra para identificá-los e mapeá-los. Com auxílio da caracterização mineralógica, ligada à análise de partículas, é possível caracterizar as associações de elementos minoritários.

As técnicas de caracterização química associadas constituem uma grande ferramenta para complementação da caracterização mineralógica, mas sozinha também desempenha um papel importante na quantificação de elementos de interesse e de ganga, apresentando,

portanto, uma aplicação prática, tanto para a caracterização mineralógica e tecnológica, quanto para processos industriais.

Para finalizarmos esta primeira etapa do serviço, apresente um pequeno resumo compilando os assuntos discutidos não só na resolução desse problema, mas também na seção, indicando as principais técnicas de caracterização química e morfológicas normalmente empregadas em caracterização de minérios.

Avançando na prática

Elementos Terras Raras: caracterização em minérios

Descrição da situação-problema

Os elementos terras raras (ETR) apresentam-se distribuídos na crosta terrestre em pequenas quantidades, mesmo quando concentrados em depósitos minerais. É comum observar esses elementos associados a diversos minerais. Imagine que você recebeu uma amostra de minério com indícios da presença de elementos terras raras, mas antes de quantificá-los, visto que esta é uma análise mais cara, é preciso certificar-se de que eles realmente estão presentes. Para isso, você deve indicar a técnica apropriada para detecção de ETR e explicar o seu funcionamento. Então, responda aos seguintes questionamentos: Qual a técnica apropriada para se certificar da presença de ETR? Qual o princípio dessa técnica? Como a identificação de ETR pode auxiliar na caracterização como um todo?

Resolução da situação-problema

Os elementos terras raras são incorporados na estrutura de minerais do depósito de origem, e esse incremento depende do relacionamento que os ETRs possuem com os elementos do mineral no qual se encontram. Como se tratam de concentrações baixíssimas, a quantificação dos ETRs deve ser feita por Espectrometria Indutiva por Plasma Acoplado. No entanto, antes de quantificar, é necessário certificar-se de que os elementos estão presentes. Nesse sentido, a técnica com melhor sensibilidade para elementos terras raras é a Espectrometria de Massas por Íons Secundários (EMIS).

A EMIS é uma técnica que identifica os íons gerados pela amostra após seu bombardeamento com um feixe de íons primários gerados intencionalmente. A energia dos íons que bombardeiam a amostra é suficiente para remover moléculas, átomos e íons da superfície da amostra, e os íons secundários são conduzidos a um sistema de detecção de elementos. O sistema de detecção capta, como dado para análise, a energia do íon e sua massa, identificando-o.

No estudo de ETR, a identificação dos elementos presentes é importante, pois indicam a formação das rochas. Normalmente, esses elementos estão presentes em concentrações que o MEV/EDS não consegue detectar. Dada sua importância para estudos geológicos, como é o caso da nossa situação, deve-se optar pela EMIS para certificação da presença dos ETRs.

Faça valer a pena

1. A caracterização química de minérios é uma etapa muito importante para a caracterização de minérios. Com objetivos variados, a caracterização química emprega diversas técnicas para suprir as carências da caracterização mineralógica e tecnológica. Considere as assertivas abaixo:

- I. Os métodos de caracterização química utilizam propriedades dos elementos químicos e/ou das ligações químicas.
- II. As análises químicas qualitativas (semiquantitativas) raramente contribuem para a caracterização de minérios.
- III. O analito, em vias úmidas, corresponde ao elemento a ser analisado pelo equipamento ou metodologia.
- IV. A análise química em sólidos não é possível, pois os elementos precisam constituir uma fase uniforme.

Assinale a alternativa que contém a opção correta dentre as afirmações.

- a) I e III são falsas, mas II torna-se verdadeira se removermos o termo “qualitativa”.
- b) II e III são falsas, mas IV é verdadeira desde que a abertura da amostra não seja possível.
- c) II e IV são verdadeiras, mas I é falsa, pois a caracterização química emprega apenas propriedades dos elementos.

- d) I e III são verdadeiras, mas II torna-se verdadeira se removermos o termo “raramente”.
- e) I e IV são falsas, mas III torna-se verdadeira se removermos os termos “em vias úmidas”.

2. A caracterização química de minerais é uma importante ferramenta para a caracterização de minérios. Devido às suas inúmeras metodologias e versatilidade, a análise química é realizada com diversos objetivos, dependendo da necessidade de cada situação. Em um grupo de discussão, uma das propostas era definir a caracterização química de minérios. Um dos integrantes começou a definir com os seguintes termos:

A caracterização química se insere no contexto de caracterização mineralógica de minérios compreendendo um conjunto de técnicas que objetivam _____. As análises são realizadas por meio de diversas técnicas analíticas químicas, dentre as quais podem ser citadas a FRX, EAA, ICP, MEV/EDS, FTIR, TG, EMIS e MFA.

Selecione a opção que completa corretamente a lacuna na definição do discente e que relaciona os objetivos da aplicação da caracterização química.

- a) A determinação do teor dos elementos e a contribuição para identificação de minerais, seja pela presença de determinado elemento ou de suas ligações.
- b) A quantificação dos elementos de interesse, visando a determinação dos teores dos elementos de interesse sem se preocupar com os elementos de ganga.
- c) Apenas determinar os elementos presentes na amostra de forma quantitativa, sem interferir na caracterização mineralógica.
- d) A aplicação de métodos modernos de análises químicas que envolvem apenas a evidência qualitativa da presença dos elementos.
- e) A determinação dos teores dos elementos de interesse, sem contribuir para a identificação de minerais, mesmo quando qualitativa.

3. Técnicas avançadas de caracterização química são aplicadas também em caracterização de minérios. Duas dessas técnicas correspondem a espectrometria de massa por íons secundários (EMIS) e a microscopia de força atômica (MFA). Essas técnicas contribuem para a identificação de elementos químicos com elevada resolução, sendo possível a identificação

de elementos leves e também a topografia em escala atômica.

Em relação a essas duas técnicas de caracterização química, assinale a alternativa que contém a informação correta.

- a) Na MFA, a ponteira se desloca apenas na posição horizontal e o relevo da amostra é observado pela pressão sofrida pela amostra.
- b) Na EMIS, um feixe de íons primários é direcionado para a amostra, ejetando dela íons secundários direcionados a um detector para análise.
- c) A MFA se baseia na interação entre a superfície e os raios X emitidos pela ponteira que refletem a topografia da amostra.
- d) Na EMIS, a amostra é bombardeada por um feixe de raios X que excitam os elementos da amostra, emitindo raios X secundários detectados e quantificados.
- e) EMIS e MFA são técnicas semelhantes capazes de evidenciar tanto a composição química como a topografia da amostra analisada.

Seção 4.2

Técnicas de caracterização química: FRX, EAA e ICP

Diálogo aberto

Prezado aluno, na seção anterior começamos a trabalhar alguns conceitos de caracterização química de minérios, introduzindo algumas das principais técnicas de caracterização avançadas. No entanto, as técnicas apresentadas na seção anterior possuem objetivos bastante específicos e representam os avanços tecnológicos em caracterização química de minérios. Contudo, existem tipos de análises químicas que são frequentemente empregados no ramo de caracterização mineralógica e tecnológica de minérios.

Existem técnicas capazes de fornecer, de maneira ágil, as informações que buscamos. Mas que tipo de informações procuramos ao fazer uma caracterização química? Quando se trata desse assunto, busca-se a composição e a quantificação dos elementos que compõem a amostra. Com o intuito de escolher a técnica adequada para cada necessidade, vejamos a próxima situação preparada para que possamos resolvê-la utilizando os conteúdos abordados nesta seção.

O Departamento de Caracterização de Minerais e Materiais (DCMM) da empresa na qual você trabalha recebeu algumas amostras para caracterização química. Na primeira etapa do serviço (Seção 4.1), você identificou de maneira qualitativa algumas técnicas que poderiam ser aplicadas para a caracterização dessas amostras e agora precisa conhecer melhor as amostras e as técnicas para indicar a técnica adequada. Lembre-se de que você faz parte de uma equipe de engenheiros, técnicos e analistas que realizarão a caracterização dessas amostras.

Como vimos anteriormente, uma das amostras é de minério fosfático, da região de Araxá (MG), onde foi detectada a presença de ferro, mesmo após a separação magnética. O conteúdo de ferro em rocha fosfática deve ser inferior a 4% para evitar efeitos indesejáveis no processo de preparação de fertilizantes. Uma segunda amostra que necessita de caracterização química corresponde a um rejeito

de minério de ouro, sendo necessária a avaliação da perda de ouro que acompanha o rejeito, pois o ouro possui um valor de mercado muito elevado.

Para resolver essa situação, você deve explorar os métodos de caracterização química, buscando responder qual ou quais são mais adequados para cada caso. Para as situações apresentadas, os resultados qualitativos de análise são suficientes para indicar as perdas? Se não forem, quais análises químicas são necessárias? Por que a técnica selecionada é a mais indicada na situação apresentada? Como as amostras devem ser preparadas?

A solução dessa situação contempla o conhecimento das três principais técnicas de análises químicas em sólidos e solução. As principais técnicas empregadas são Fluorescência de raios X (FRX), Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) e Espectrometria de Absorção por Indução de Plasma Acoplado (ICP) e, para compreender o que são essas técnicas, seus princípios de funcionamento e a aplicação de cada uma delas, estude os conteúdos dessa seção. Ao finalizar a seção, você terá concluído a segunda etapa do serviço proposto nessa unidade, que consiste na avaliação da composição química de amostras utilizando análise elementar.

Não pode faltar

Caro estudante, a partir desta seção, vamos trabalhar com os métodos mais empregados na caracterização química de minérios. Serão discutidos os princípios de funcionamento das técnicas selecionadas, alguns tipos de equipamentos e análises que podem ser realizadas com essas técnicas, tendo como foco a caracterização de minérios.

Você já deve ter percebido, pela composição de um mineral, que os elementos que o compõem nem sempre são representados pelas mesmas proporções. Por exemplo, a muscovita – $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ – um filossilicato do grupo das micas apresenta diferentes elementos em sua composição e também com proporções distintas. Se expandirmos esse raciocínio para um minério, composto por mais de uma fase mineral, os elementos presentes podem ser os mais diversos possíveis, e as proporções entre eles não necessariamente obedecem a composição química de uma única fase. Por isso, a caracterização química é importante

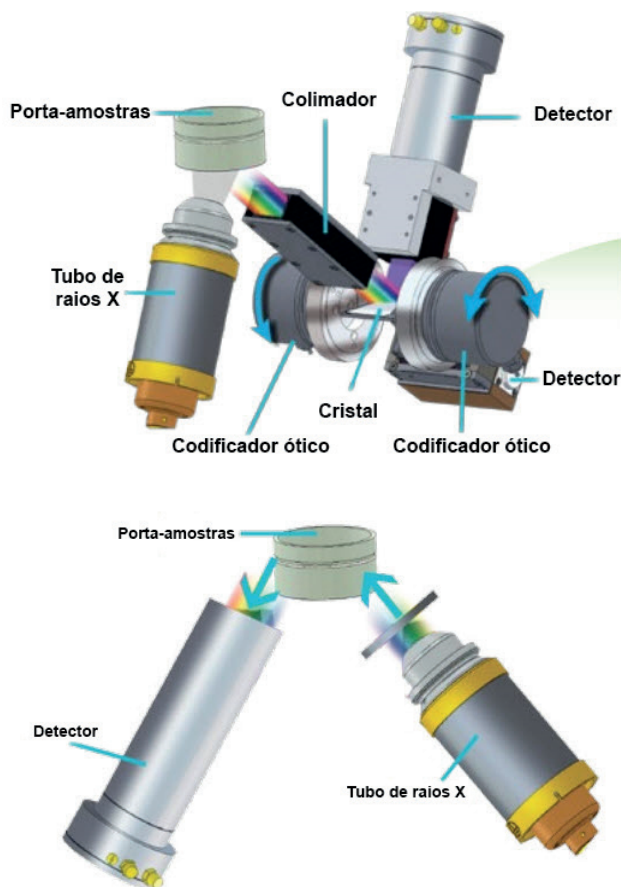
quando está sendo realizado um estudo de caracterização de minérios ou de minerais específicos. Vejamos agora as três principais técnicas empregadas para a caracterização de minérios.

Fluorescência de raios X (FRX)

A fluorescência de raios X é uma técnica que se baseia na emissão, captação e interpretação de espectros de raios X dos elementos constituintes da amostra. A excitação dos raios X da amostra é provocada pela irradiação de um feixe de raios X primários gerados em um tubo de raios X, de maneira semelhante àquela observada para os métodos de difratometria de raios X (Seção 2.3). Partículas radioativas também podem ser empregadas para excitação de elementos, mas não são muito utilizadas em equipamentos de análise devido às perdas de radiação. Os elementos da amostra absorvem os raios X primários e emitem suas próprias linhas de raios X ou um espectro de raios X característico dos elementos que a compõe. Os raios X emitidos pela amostra são direcionados para um sistema de detecção e interpretação dos dados.

A FRX está dividida em dois tipos de sistemas ou equipamentos (Figura 4.3): os equipamentos com mecanismo de detecção de comprimentos de onda dispersivos (WDXRF – *Wavelength Dispersive X-ray*) e os mecanismos que se baseiam na dispersão da energia dos raios X (EDXRF – *Energy-Dispersive X-ray*). Os equipamentos WDXRF possuem configurações que permitem a análise de elementos por monocanal e multicanal, sendo sempre empregados para esses equipamentos os tubos de emissão de raios X monocromáticos (um único comprimento de onda), em vez de partículas radioativas. Esses equipamentos (WDXRF) são maiores e estão configurados com uma orientação da amostra e do detector (transdutor) em $\theta - 2\theta$. Em aparelhos automáticos, os arranjos de $\theta - 2\theta$ são sincronizados para permitir a varredura completa dos elementos identificáveis por essa técnica.

Figura 4.3 | Esquema de equipamentos de fluorescência de raios X: (A) WDXRF e (B) EDXRF



Fonte: adaptada de Keng (2015a; 2015b)

Os equipamentos do tipo EDXRF são constituídos por fontes de raios X policromáticas (vários comprimentos de onda), porta amostras, detector e componentes eletrônicos necessários à discriminação da energia dos raios X recebidos. Como não existem partes móveis para detectar o sinal de fluorescência, esse sistema é mais simples que o anterior. De modo geral, o sistema EDXRF permite uma aproximação maior da fonte de raios X e do detector da amostra, já que eles são partes fixas. Com isso, podem ser utilizadas fontes radioativas para a emissão de raios X. No entanto,

por questões de segurança, os equipamentos de laboratório utilizam tubos geradores de raios X.

Comparando ainda o sistema EDXRF com o WDXRF, em comprimentos de ondas maiores ($>1\text{ \AA}$), a resolução dos equipamentos de dispersão de energia é menor. Entretanto, em comprimentos de ondas menores, em que a energia é mais elevada, a resolução melhora. Com essa restrição, a FRX é capaz de analisar elementos a partir do flúor.

A técnica de fluorescência de raios X permite a identificação dos elementos constituintes da amostra, mas possibilita também ir um pouco além, sendo possível realizar análises semiquantitativas e quantitativas. A análise qualitativa apenas identifica os elementos constituintes de uma amostra. De modo comparativo, podemos estabelecer a variação na composição entre dois espectrogramas de amostras semelhantes. No entanto, se tivermos a intenção de avaliar o espectro de maneira semiquantitativa, é possível através da transformação dos dados captados.



Exemplificando

Uma informação qualitativa pode ser transformada em semiquantitativa a partir da medição cuidadosa dos picos de raios X detectados. A estimativa das concentrações pode ser obtida através da Equação 4.1, em que P_x é a intensidade relativa da linha de medida em relação ao número de contagens, mantendo-se um período fixo; W_x é a fração em peso do elemento em estudo na amostra; P_s é a intensidade relativa da linha se a fração em peso do elemento de estudo na amostra fosse unitária, sendo P_s determinado com base em uma amostra pura do elemento ou em um padrão.

$$P_x = P_s W_x \quad (4.1)$$

Essa forma de transformação de dados qualitativos em semiquantitativos desconsidera a interferência dos outros elementos na faixa de análise do elemento de interesse. Isso nem sempre é verdadeiro e deve-se estar atento, sobretudo nos casos de análise quantitativa, pois pode haver absorção de raios X pela amostra e pela matriz (elementos que compõem a amostra) e, às vezes, a remissão, intensificando o sinal detectado.

Em equipamentos mais modernos é possível obter análises quantitativas, mesmo de minérios complexos, mas a precisão dos resultados depende da composição da curva de calibração dos equipamentos. A curva de calibração é composta por padrões com concentrações conhecidas dos elementos de interesse e o mais semelhante possível da amostra a ser analisada, preparados de maneira semelhante. Em geral, é aplicada na preparação da amostra a confecção de pastilhas de mistura de ácido bórico com o material a ser analisado, em proporções específicas para o método. Mesmo tendo cuidado com os padrões de calibração, alguns efeitos indesejáveis podem ocorrer durante a análise, por isso, é necessário estar atento.



Reflita

Uma amostra pode ser composta por diversos elementos diferentes. Como estamos tratando de raios X, parte deles pode ser absorvida pelos elementos da amostra, reduzindo o sinal recebido pelo equipamento. Em FRX, é possível detectar apenas elementos de número atômico maior que o flúor, sendo necessário minimizar a interferência dos elementos. Isso significa que os elementos de menor número atômico (O, N, C, B, Li e H) não interferem na análise? Pense a respeito e discuta sobre como as interferências que ocorrem para elementos de número atômico maior podem ser minimizadas.

O efeito da matriz é o resultado da absorção, provocando uma redução do sinal, pois parte dos raios X emitidos será absorvida pela amostra e pela matriz. Também podemos obter o aumento do sinal através da excitação secundária da linha analítica do elemento. Para evitar esses efeitos, diversas medidas podem ser tomadas.

A calibração com padrões externos com composição semelhante à das amostras é uma alternativa, uma vez que os efeitos de absorção e intensificação serão iguais em padrões e amostras. Outra medida para observar os desvios é a utilização de padrões internos, ou seja, a introdução de uma quantidade definida em padrões e amostras e, então, observar os resultados indicados para ambos. É possível, também, diluir a amostra utilizando um solvente composto por

elementos de baixo número atômico (O, N, C, B, Li e H). A adição de um solvente em excesso minimiza os efeitos de absorção dos raios X pela matriz da amostra, visto que em menor quantidade esse efeito torna-se praticamente equalizado. Esse tipo de manipulação é muito útil para análise de minerais em que as amostras devem ser preparadas em pastilhas e prensadas com o solvente ou fundidas.

A FRX é um método de análise capaz de fornecer, de maneira rápida, informações químicas qualitativas e até mesmo quantitativas sobre uma amostra, envolvendo a análise de diversos elementos, com exceção dos elementos leves. Além disso, a interferência entre as linhas espectrais é mínima, e o método não é destrutivo e requer pequenas quantidades de amostras. Os inconvenientes do método ficam a cargo da sensibilidade e da dificuldade de detecção dos elementos leves. No entanto, para a aplicação em caracterização de minérios, esse é um método muito prático que auxilia inclusive na identificação de fases através dos resultados de composição elementar da amostra.

Espectrometria de absorção atômica (EAA)

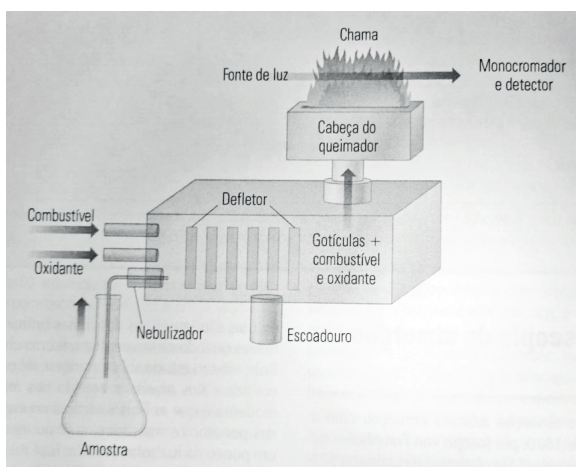
A EAA é um método de análise química quantitativa dos elementos de uma amostra mineral. Diferentemente da fluorescência de raios X, a espectrometria de absorção atômica requer a destruição da amostra, através de seu ataque, de modo a dissolvê-la. Em geral, os métodos de diluição de amostras envolvem o ataque por ácidos e, em casos mais extremos, a fusão prévia ao ataque ácido.

O método se baseia na absorção de comprimentos de ondas específicos de cada metal ao ser submetido ao processo de atomização. Na atomização, os elementos provenientes de uma solução são aspirados para o equipamento e transformados em pequenas gotículas que passam próximo a uma fonte de calor, onde o solvente é evaporado/queimado, restando um aglomerado de partículas. Essas partículas são aquecidas por uma fonte de calor a uma temperatura mais elevada, sendo capaz de transformá-las em átomos no estado fundamental e, em alguns casos, em íons também, o que é indesejável para a aplicação da técnica.

Os átomos em seu estado fundamental são capazes de absorver energias específicas para excitar os elétrons que o constituem para níveis mais elevados de energia. Cada átomo é capaz de absorver somente quantidades específicas de energia para elevá-los do estado fundamental ao estado excitado. Após absorver essa energia quantizada, o elétron do átomo retorna ao seu estado fundamental com a emissão de luz.

Os equipamentos de EAA são constituídos por uma fonte luminosa com emissão de radiação com comprimento de onda específico para o elemento a ser analisado, um sistema de seleção do comprimento de onda em função da faixa de concentração do elemento analisado, um sistema de atomização da amostra e um de processamento do sinal (Figura 4.4). A fonte luminosa desses equipamentos é uma lâmpada de catodo oco, constituída por um anodo de tungstênio e de um catodo cilíndrico selado em tubo de vidro e preenchido com um gás inerte (Ne ou Ar). O catodo contém ainda uma placa do metal que se deseja analisar, sendo essa a responsável por emitir a radiação nos comprimentos de onda do metal. A liberação de radiação na lâmpada ocorre da mesma forma que no átomo, por excitação e retorno do elétron do átomo ao seu estado fundamental.

Figura 4.4 | Esquema de um equipamento de espectrometria de absorção atômica por chama



Fonte: adaptada de Hage; Carr (2012, p. 466).

Como toda técnica de análise, a EAA apresenta seu limite de detecção dependente das configurações do aparelho e também do elemento a ser analisado. Além disso, o equipamento pode ser composto por um atomizador de chama ou de forno de grafite, que também reflete o limite de detecção do analito. Em geral, os equipamentos com forno de grafite são empregados quando se trabalha com concentrações menores do analito.

A análise por EAA, apesar de possuir comprimentos de ondas específicos para cada elemento, também sofre com a interferência durante a análise. As interferências espectrais, apesar de raras, acontecem quando o comprimento de onda de um elemento está muito próximo ao de outro, entretanto, isso ocorre em poucos casos, pois a resolução entre os comprimentos de ondas é de $0,1 \text{ \AA}$. A interferência espectral pode ser observada ainda na presença de produtos da combustão que absorvem ou espalham a radiação nesse comprimento de onda. Para minimizar esses efeitos, uma alternativa é utilizar outras linhas, claro que observando a sensibilidade e a faixa de detecção.

Outro tipo de interferência que ocorre em equipamentos de absorção é a química. A EAA se baseia na absorção de comprimentos de onda pela espécie atômica. Portanto, a presença de espécies iônicas, moleculares, óxidos ou ainda de espécies não voláteis provoca uma redução da absorção dos elementos analisados, fornecendo falsos resultados.

A análise química de um elemento requer, assim como na FRX, a geração de uma curva de calibração para determinações quantitativas. A curva é gerada com padrões do analito, mas deve-se ter em consideração que a matriz da amostra e dos padrões são diferentes. Para minimizar esse efeito, devemos aproximá-las ao máximo possível, realizando a preparação de padrões múltiplos, por exemplo, para evitar que as interferências presentes na amostra também estejam nos padrões. Além desse cuidado, quando a amostra apresenta pequeno conteúdo do analito, pode-se aplicar o método de adição no qual são adicionadas quantidades conhecidas de solução padrão (com concentração definida) nas amostras e nos padrões.

Embora seja um método bastante assertivo, a caracterização química por EAA requer a destruição total da amostra, transformando-a em solução. Esse processo pode ser demorado e requer a experiência do operador. Além disso, a análise é realizada para um elemento por vez, o que pode ser trabalhoso quando se objetiva a quantificação de vários elementos. No entanto, o método apresenta boa aplicabilidade para análise de minérios pouco complexos (minério de ferro).

Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

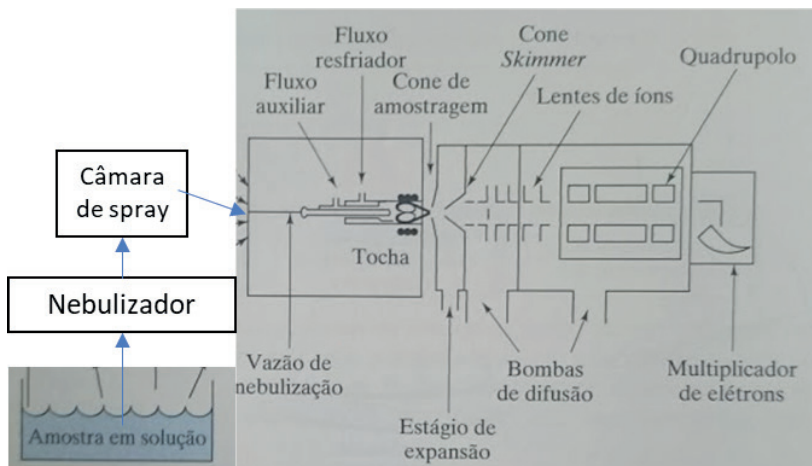
A espectrometria de massa atômica, diferentemente da EAA, se baseia na detecção, identificação e quantificação de íons atômicos dos elementos. A análise por ICP-MS envolve uma etapa de atomização da amostra e de conversão desses átomos atomizados em uma corrente de íons (geralmente positivos), pois a geração é feita a elevada temperatura, uma etapa de separação desses íons formados através do parâmetro conhecido como razão de massa/carga e, por fim, de contagem desses íons para quantificá-los posteriormente.

A razão massa/carga é um importante parâmetro de análise para essa técnica. Com ela, é possível distinguir até mesmo íons formados por isótopos de um elemento, pois afetam a massa do sistema. Aqui, deve-se entender como massa a unidade de massa atômica (U.M.A.) definida a partir da massa de um átomo de carbono ($1 \text{ uma} = 1,992646 \times 10^{-23} \text{ kg}$). Devido à alta sensibilidade na detecção do equipamento, ele consegue identificar íons com diferenças na quarta casa decimal de razão massa/carga.

O espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (Figura 4.5) é um sistema que gera íons aspirando e nebulizando uma solução que passa por uma tocha de plasma que atomiza e ioniza, a elevadas temperaturas, a solução aspirada pelo equipamento. Os íons no estado gasoso são direcionados através de expansores para um sistema de aceleração de partículas através de diferenças

de potencial, em que são separados dos elétrons. A baixa pressão é mantida nesse sistema de aceleração para evitar colisão entre elétrons e íons. Os íons acelerados entram em um sistema de detecção que os identifica e contabiliza em função da sua razão massa/carga.

Figura 4.5 | Esquema de espectrômetro de plasma indutivamente acoplado



Fonte: adaptada de Holler; Skoog; Crouch (2009, p. 306).

Apesar de ter uma resolução de identificação bastante elevada, o ICP-MS não fica livre de interferências espectroscópicas e não-espectroscópicas, sendo a última relacionada à matriz, sobretudo em elevadas concentrações de outros elementos (**500 – 1000 mg/L**). As interferências espectroscópicas se manifestam de três formas: interferências isobáricas, por íons poliatômicos, por espécies óxidos e hidróxidos. As duas últimas são mais significativas e ocorrem quando espécies poliatômicas são geradas, formadas pelos constituintes do plasma, da matriz ou da atmosfera, que apresentam razões massa/carga semelhantes ($^{40}\text{ArO}^+$ interfere em $^{56}\text{Fe}^+$).

Assim como na EAA, o ICP-MS pode realizar análises qualitativas/semiquantitativas e quantitativas. Para a caracterização de minérios, é necessário transformar a amostra sólida em uma solução que será atomizada. A análise quantitativa depende da geração de padrões na faixa de concentração da amostra e com condições semelhantes.

Como esse método é mais sensível, a concentração de sólidos totais não deve ser superior a **2000 µg/ml** e, para verificar a situação da curva de calibração ao longo da análise, é necessário introduzir um padrão de checagem de leitura.

A técnica de ICP-MS possui como grande trunfo a capacidade de realizar análises multielementares de maneira rápida e simples, tanto para a caracterização química dos elementos que compõem amostras, quanto para a determinação quantitativa de composição de amostras. Com um limite de detecção muitas vezes menor que os de equipamentos de absorção atômica, é possível analisar amostras com concentrações da ordem de 0,1 ppb (partes por bilhão).



Assimile

Nesses últimos dois métodos de caracterização química de amostras, a dissolução de todo o sólido contido na amostra é essencial. A diluição parcial, sobretudo de amostras contendo silicatos, pode afetar os resultados de maneira significativa. Os sólidos em suspensão adquirem carga, em geral, para pHs baixos, e a carga da superfície dos sólidos é negativa. A dissolução dos metais torna evidente a sua carga positiva. Esses íons podem então ser adsorvidos pelo silicato não dissolvido.

A abertura de amostras com ácido fluorídrico e a aplicação em plasma podem danificar partes desse equipamento, constituídas por quartzo. Nessa situação, a dissolução deve ser precedida de uma fusão do material e de solubilização em ácido sulfúrico ou clorídrico que não danifica o equipamento.



Dica

As técnicas analíticas normalmente apresentam os resultados em termos do elemento químico analisado. No entanto, podemos estar interessados em resultados referentes aos óxidos desses elementos, e quando o equipamento não fornece a conversão, temos que utilizar uma ferramenta de conversão chamada análise dimensional, que consiste na conversão de uma forma de expressar o resultado em outra.

Tomemos como exemplo a análise de alumínio (Al) e que queiramos expressá-la em termos de Al_2O_3 . O equipamento analítico

provavelmente informará a concentração (c) do Al contido na diluição (F) da amostra de massa m preparada através da sua abertura para um volume de solução V. Para converter a informação de concentração para %Al₂O₃, basta saber a relação mássica molar (M) entre Al₂O₃ e Al e relacionar essas grandezas de acordo com a Equação 4.2.

$$\%Al_2O_3 = \frac{cF}{Vm} \times \frac{M_{Al_2O_3}}{M_{Al}} \times 100 \quad (4.2)$$

Essas técnicas de caracterização podem ser empregadas a diversos estudos de caracterização mineralógica e tecnológica de minérios, sobretudo na determinação de teores das frações concentrado e rejeito de uma operação de concentração de minérios. Além da determinação dos teores, a fluorescência qualitativa auxilia também na identificação de minerais.



Pesquise mais

Veja nas referências a seguir a aplicabilidade da caracterização química por essas técnicas e como elas podem ser empregadas em estudos de caracterização de minérios e concentrados/rejeitos de operações de fracionamento.

BLANCO, A. L. P.; ALCOVER NETO, A. Caracterização química de minérios, concentrados e rejeitos por espectrometria de absorção atômica. In: JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INSTITUCIONAL DO CETEM, 4. Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2015. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1812>>. Acesso em: 10 abr. 2018.

PAIVA, M. P. et al. Caracterização e flotação de minério de fosfato do Chile. **Holos**, v. 5, p. 30-38. 2011. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/viewFile/790/483>>. Acesso em: 20 dez. 2017.

SILVA, L.; CARNEIRO, M. C. Caracterização de minérios de terras raras utilizando diferentes métodos. In: JORNADA DO PROGRAMA DE

CAPACITAÇÃO INSTITUCIONAL DO CETEM, 6. Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2017. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/2071/1/Lilian%20da%20Silva.pdf>>. Acesso em: 20 dez. 2017.

TAVARES, M. M. et al. Análise comparativa entre dois métodos de obtenção de sílica e alumina em minério de ferro. In: Seminário de Redução de Minérios de Ferro e Matérias-Primas, 45. Rio de Janeiro, **Anais...** Rio de Janeiro: ABM, 2015. Disponível em: <<https://abmproceedings.com.br/ptbr/article/analise-comparativa-entre-dois-metodos-de-obtencao-de-silica-e-alumina-em-minerio-de-ferro>>. Acesso em: 20 dez. 2017.

Sem medo de errar

Caro estudante, nesta seção trabalhamos com três das principais técnicas de caracterização química qualitativa/semiquantitativa e quantitativa. No início da seção, foi proposta uma situação para que pudéssemos aplicar os conteúdos trabalhados na seção. Vamos lembrá-la?

Você faz parte do Departamento de Caracterização de Minerais e Materiais (DCMM) da empresa em que trabalha e foi designado pelo seu chefe para compor uma equipe de engenheiros, técnicos e analistas, para caracterizar quimicamente amostras de minérios. Uma das amostras é de minério fosfático da região de Araxá (MG), onde foi detectada a presença de ferro mesmo após a separação magnética, e deseja-se que o teor de ferro na forma de óxido seja inferior a 4%. Uma segunda amostra corresponde a um rejeito de minério de ouro associado a arsênio, sendo importante a avaliação da perda de ouro e a eliminação de arsênio.

Para resolver essa situação, você deve explorar os tópicos listados abaixo.

1. Aprender sobre a carência de análise das amostras.
2. Conhecer as técnicas, preparações e análises químicas instrumentais.

3. Indicar a técnica mais correta à necessidade de sua análise.

Como vimos, a amostra da região de Araxá apresenta como requisito tolerável uma quantidade máxima de ferro expressa em termos de óxidos <<Eqn020.eps>> de 4%, pois quantidades maiores prejudicam a composição de fertilizantes. Influências na viscosidade e a geração de resíduos após a precipitação são os malefícios que acompanham teores mais elevados de ferro. Já a amostra de rejeito de ouro, caso contenha ouro em quantidades acima do tolerável, pode indicar perdas não só no processo, mas também em termos financeiros, visto que o ouro apresenta elevado valor de mercado.

Tomemos primeiro a situação do minério fosfático. Para esse caso, a análise qualitativa não é suficiente para qualificarmos o concentrado como alto ou baixo teor de ferro. Com uma análise qualitativa, identificaríamos apenas a presença ou não do elemento e, para isso, poderíamos aplicar a fluorescência de raios X. No entanto, como queremos identificar o teor de ferro presente na amostra para classificar o concentrado, uma análise quantitativa será necessária.

A análise pode ser realizada pela aplicação de métodos quantitativos de fluorescência de raios X, método que requer padrões sólidos, e essa é uma de suas grandes vantagens. No entanto, conseguir elaborar uma curva de calibração para FRX quantitativa pode não ser tão fácil. Por outro lado, promover a dissolução da amostra e simular uma matriz dissolvida em padrões para absorção atômica pode ser mais simples.

Para esse caso em que estamos interessados apenas no teor de ferro (óxido de ferro) no concentrado de rocha fosfático, a técnica mais apropriada para a análise é a Espectrometria de Absorção Atômica. Para aplicá-la, é necessário dissolver a amostra através do ataque ácido e elaborar padrões de calibração com uma matriz semelhante à da amostra. O equipamento de EAA nos fornecerá a concentração da solução preparada com o ataque ácido da amostra. Entretanto, para isso, devemos expressá-la em termos do óxido do elemento e, nos casos em que o equipamento não permita

a conversão automática, devemos aplicar a análise dimensional. Como vimos, empregaremos uma relação de unidades desde a preparação até a leitura do equipamento, utilizando a relação entre as massas molares do óxido de ferro e do ferro para a conversão, conforme Equação 4.2 reescrita abaixo (Equação 4.3) para o óxido de ferro.

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{cF}{V_m} \times \frac{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Fe}}} \times 100 \quad (4.3)$$

A amostra de rejeito de ouro, por sua vez, requer um cuidado especial. A concentração de ouro em depósitos desse elemento já apresenta concentrações baixas, da ordem de gramas de ouro por tonelada de minério (ppm). Já podemos então verificar que o teor de ouro em um rejeito do processo apresenta-se menor ainda. Assim, não podemos aplicar mais a técnica de fluorescência de raios X, nem para detectar a presença de ouro, pois o limite de detecção não atinge os teores esperados.

Nessa situação, observa-se a necessidade de quantificação de dois elementos que podem ser medidos de forma simultânea pelo ICP-MS ou de maneira individualizada em EAA. A técnica que melhor atende aos requisitos (baixa concentração, análise rápida e prática) é o ICP-MS. Da mesma maneira que na EAA, é necessário diluir as amostras, mas deve-se estar atento à forma de diluição, evitando-se a utilização de ácidos muito fortes, capazes de danificar o equipamento. Na presença de alguns silicatos, é recomendada a utilização de métodos que envolvam a fusão para a abertura da amostra.

No ICP-MS, também é necessário criar uma curva de calibração de preferência múltipla (contendo os dois elementos de interesse) e que reflita a matriz de dissolução da amostra. Assim, o equipamento capta a leitura simultânea dos elementos de interesse. Com o resultado expresso em concentração, deve-se avaliar a perda e a possível liberação de arsênio.

Agora que temos selecionada a técnica apropriada para cada uma das amostras apresentadas nesta seção, compile os assuntos discutidos na resolução dessa situação, propondo e justificando a técnica selecionada. Faça isso como parte integrante do trabalho a ser entregue ao final da unidade.

Caracterização química qualitativa, uma importante ferramenta para a caracterização mineralógica

Descrição da situação-problema

A sua empresa foi contratada para caracterizar uma amostra de minérios de origem desconhecida. O requisitante da análise, um proprietário rural, não conhece a geologia de sua região, mas encontrou um tipo de rocha bastante diferente das demais rochas da fazenda. Segundo a descrição do proprietário, na região onde esse material está exposto há uma vegetação de maior porte e, ao redor, o solo parece duro, como uma crosta, apresentando vegetação de pequeno porte. O requisitante trouxe uma amostra dessas duas regiões para análise. Diante desse contexto simples e fictício, qual seria a técnica indicada para caracterizar esse material? Como proceder à análise? Para verificar se o material pode constituir uma jazida, que tipo de análise química inicial deveria ser feita?

Resolução da situação-problema

A situação ilustrada no problema trata-se de uma caracterização química inicial de amostras de rochas/minérios. Como a amostragem não utilizou um plano de amostragem predefinido, a caracterização a ser feita envolve apenas aspectos qualitativos, para identificação dos constituintes majoritários. A presença de vegetação de maior porte pode sinalizar que a região é mais rica em nutrientes para plantas, pois no local ocorre o desenvolvimento de plantas de maior porte, assim como ao redor existe uma região escassa de nutrientes, podendo-se tratar de um escudo cristalino ou ainda de um processo de laterização, tornando a superfície pobre em nutrientes para plantas.

A caracterização química inicial, que inclusive pode preceder a difratometria de raios X, consiste na análise qualitativa dos elementos majoritários presentes na amostra através da fluorescência de raios X. Com essa modalidade da técnica, busca-se verificar os elementos que constituem as amostras e, para isso, ambas as amostras de

rocha, onde há e onde não há vegetação, devem ser preparadas em pastilhas com um solvente, normalmente ácido bórico, e analisadas. A análise apontará diferenças na composição elementar das amostras, ainda que de maneira qualitativa. É provável que sejam observados na região onde a vegetação é de maior porte elementos como fósforo, magnésio e cálcio. Para a região de vegetação rasteira, esses elementos devem estar em pequenas concentrações e podem nem ser detectados, sendo mais provável a identificação de ferro e silício.

Com esses indícios, pode-se verificar a existência de uma ocorrência/jazida com um estudo mais sistemático, tanto de minérios de ferro como de fosfato. Inicialmente, para verificar essa possibilidade, o teor desses elementos deve ser determinado e, posteriormente, deve ser realizado um estudo sistemático de avaliação da área. A determinação dos teores dos elementos em ambas as amostras pode ser realizada por espectrometria de absorção atômica, mas lembre-se de que essa técnica requer a dissolução completa da amostra.

Assim, o estudo completo necessita da identificação dos elementos constituintes da amostra por FRX e da quantificação dos elementos de interesse (minério/ganga) por EAA.

Faça valer a pena

1. A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica de caracterização química que se baseia na emissão de raios X característicos dos elementos que compõem a amostra a partir da excitação desses elementos. A respeito dessa técnica, listamos alguns aspectos abaixo:

(1) Os equipamentos podem ser divididos em dois seguimentos que analisam os raios X de maneira diferente: pela dispersão do comprimento de onda – equipamentos com partes móveis de análise – e pelos dispersivos em energia – equipamentos com partes fixas que permitem maior aproximação da fonte e do detector da amostra.

(2) Algumas das vantagens da FRX são a identificação e a quantificação de fases mineralógicas sem a necessidade de destruir a amostra, sendo, portanto, um método que preserva a amostra.

(3) A FRX permite realizar análises qualitativas e quantitativas multielementares de maneira simples e rápida, pois não carece de padrões de calibração.

(4) Por se tratar da emissão de raios X característicos, a técnica está sujeita à absorção dos raios X pela matriz da amostra. Uma maneira de minimizar esse efeito é a utilização de solvente em excesso para padrões e amostras em análises quantitativas.

Analise as assertivas a respeito da FRX e indique a alternativa que contém o valor correto da soma e a justificativa.

- a) 5, sendo corretos os conteúdos das alternativas 2 e 3.
- b) 4, sendo corretos os conteúdos das alternativas 1 e 3.
- c) 3, sendo correto apenas o conteúdo da assertiva 3.
- d) 5, sendo corretos os conteúdos das assertivas 1 e 4.
- e) 4, sendo correto apenas o conteúdo da assertiva 4.

2. A espectrometria de absorção atômica (EAA) é um método de análise adequado para caracterização química de minérios. Diferentemente dos métodos de fluorescência de raios X, a EAA necessita, na maioria dos equipamentos, que a amostra esteja dissolvida por completo para a análise. A respeito da dissolução da amostra, observe o trecho a seguir:

A análise de sólidos por EAA é realizada empregando-se amostras líquidas. Normalmente, as amostras são dissolvidas através de um ataque ácido ao sólido. Como alguns minerais são muito resistentes ao ácido clorídrico e ao ácido sulfúrico, todo o procedimento de preparação de amostras deve utilizar ácido fluorídrico para garantir a dissolução dos minerais. A dissolução completa é necessária para evitar perdas do analito nos sólidos não dissolvidos.

Considerando o trecho acima e os conhecimentos sobre os requisitos da técnica de espectrometria de absorção atômica, assinale a alternativa correta sobre o conteúdo desse trecho.

- a) O trecho está correto e apresenta uma justificativa para o requisito da dissolução total da amostra, que é a perda de analito no sólido não dissolvido.
- b) O trecho está parcialmente correto, pois os procedimentos de dissolução de amostras devem evitar o uso de ácido fluorídrico devido aos danos que podem ser causados no equipamento.
- c) O trecho está correto e, adicionalmente, pode-se citar a utilização de

fusão de amostras seguida por dissolução em ácido fluorídrico como forma de preparação das amostras.

d) O trecho está parcialmente correto, sendo a perda de analito relacionada apenas ao analito presente no interior da partícula que não foi dissolvida.

e) O trecho está incorreto, pois a preparação de amostras para EAA é realizada com a prensagem do sólido com solvente, sem necessidade de diluição.

3. As técnicas de caracterização química apresentam resoluções de identificação de elementos bastante elevadas. Entretanto, mesmo nessas condições, podem ocorrer interferências diversas durante a análise, desde as características dos métodos analíticos até devido ao surgimento de espécies que interferem no sinal transmitido da amostra para o detector. Como consequência dessas interferências, os valores obtidos pela análise química podem não representar a quantidade real do elemento na amostra.

A respeito das interferências que podem ocorrer nos métodos de análise química por FRX, EAA e ICP-MS, assinale a alternativa correta.

a) A atenuação de sinal em EAA por efeito de matriz é pouco significativa, pois as amostras estão diluídas, formando soluções homogêneas semelhantes aos padrões preparados para a análise. b) O efeito da matriz na fluorescência de raios X provoca sempre um efeito de atenuação dos raios X secundários pela absorção da amostra, não sendo possível observar a magnificação do sinal.

c) Interferências significativas ocorrem no ICP-MS quando são gerados, no detector, íons óxidos e hidróxidos com razão carga/massa distintas dos íons monoatômicos.

d) A interferência química na EAA é uma das principais formas de atenuação do sinal, pois a formação de espécies químicas moleculares e ionizadas pode não ser capaz de absorver comprimentos de onda específico daquele elemento.

e) A atenuação de sinal observado na FRX por efeito de matriz não pode ser minimizada, pois a preparação da amostra não é capaz de minimizar esses efeitos, sendo necessário a utilização de outra técnica analítica.

Seção 4.3

Técnicas complementares: MEV/EDS, IR (FTIR) e TG

Diálogo aberto

Prezado aluno, na seção anterior trabalhamos com as principais técnicas de quantificação de elementos em amostras minerais, sobretudo de metais. Algumas das técnicas podem ser aplicadas à análise qualitativa também, como é o caso da fluorescência de raios X. No entanto, apenas quantificar os elementos pode não ser suficiente para suprir a caracterização química.

Por vezes, podemos estar interessados em localizar a associação de um elemento específico às partículas minerais e identificar se ela se encontra na superfície ou disseminada no interior da partícula. Podemos estar interessados também na presença de ligações químicas que indiquem a presença de um mineral, ou conhecer suas transformações químicas que ocorrem sob mudanças de temperaturas. Diante disso, vamos relembra o contexto de aprendizagem e verificar a situação que teremos que resolver nessa seção.

Você foi designado pelo chefe do Departamento de Caracterização de Minerais e Materiais (DCMM) da empresa em que trabalha para compor uma equipe de engenheiros, técnicos e analistas para caracterização química de algumas amostras especiais de minério. Na seção anterior, você complementou a caracterização de amostras de fosfato e ouro. Agora, vocês receberam duas novas amostras de depósitos diferentes, mas lembre-se de que estamos complementando a caracterização mineralógica e tecnológica dessas amostras.

Uma delas apresenta indícios de baixa cristalinidade, evidenciada pelos picos abaulados da difratometria de raios X e da baixa intensidade, que pode ser resultado da presença de argilominerais. A segunda amostra é de minério laterítico de níquel no qual processos físicos/físico-químicos não foram capazes de concentrar as espécies de níquel e suspeita-se, neste caso, que o níquel esteja associado a mais de uma fase mineral.

Para resolver essa situação, você deve trabalhar buscando técnicas que evidenciem e comprovem ou não as suspeitas observadas. Com isso, deve responder a questões como: Quais os fatores que podem evidenciar a presença de argilominerais? Qual técnica pode ser utilizada para confirmar a presença dos argilominerais? Como poderíamos verificar a associação de elementos às fases minerais e através de qual técnica? E como avaliar a distribuição de níquel nas partículas?

A resolução dessa situação passa pelo conhecimento da caracterização complementar de amostras minerais utilizando técnicas de MEV/EDS, IR (FTIR) e TG. A primeira tem sido empregada com bastante frequência, uma vez que permite, além da caracterização química, a caracterização morfológica de partículas. As demais são empregadas com menor frequência e, por isso, são ditas complementares. Vamos conhecer os princípios dessas técnicas e verificar o que elas podem nos fornecer de resultados? Avance no estudo do conteúdo dessa seção para resolver a situação. Aguardamos você ao longo da unidade, até breve!

Não pode faltar

Caro estudante, a caracterização mineralógica e tecnológica é um universo amplo e, como verificamos ao longo desse livro, há diferentes técnicas para efetuar a caracterização de minérios, cada uma devendo ser empregada para ser capaz de solucionar uma lacuna de conhecimento sobre a amostra. Nesta última seção, vamos conhecer uma das técnicas de caracterização que ganhou muita importância para a caracterização de minérios por associar análises de imagem com análise química, a microscopia eletrônica de varredura por feixe de elétrons associada à análise química por espectrometria de raios X dispersivo em energia (MEV/EDS).

Vamos trabalhar ainda com duas técnicas complementares, espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e a análise termogravimétrica (TG). Apesar de serem tidas como complementares, são técnicas importantes em alguns minérios, tanto para identificar minerais, como avaliar transformações ocorridas sob aquecimento.

Microscopia eletrônica de varredura por feixe de elétrons

A microscopia eletrônica de varredura por feixe de elétrons normalmente está associada a algum tipo de análise química, mineralógica ou morfológica. As análises químicas e mineralógicas são feitas através da varredura do feixe e da captação de raios X característicos. A análise morfológica, por sua vez, é realizada através da imagem gerada pelos elétrons secundários e retroespalhados.

Os microscópios eletrônicos são compostos por um conjunto de peças e sistemas complexos. De maneira simplificada, são partes integrantes desse equipamento: a fonte de emissão de elétrons, o sistema de focalização (digital ou analógico), o porta-amstras, o sistema de vácuo, para evitar oxidação e aumento da temperatura da amostra, e os detectores. O canhão de elétrons é a fonte dos elétrons que serão acelerados por uma diferença de potencial da ordem de **30 keV**, fornecendo energia suficiente para que os elétrons penetrem na amostra. No entanto, os elétrons precisam ser colimados e direcionados para a amostra, executando a varredura de uma determinada região. Um conjunto de lentes magnéticas (bobinas) conduz o feixe para a amostra, reduzindo o seu diâmetro entre **2 – 10 nm**. Com isso, o feixe é capaz de percorrer toda a amostra, gerando imagens e análises químicas.

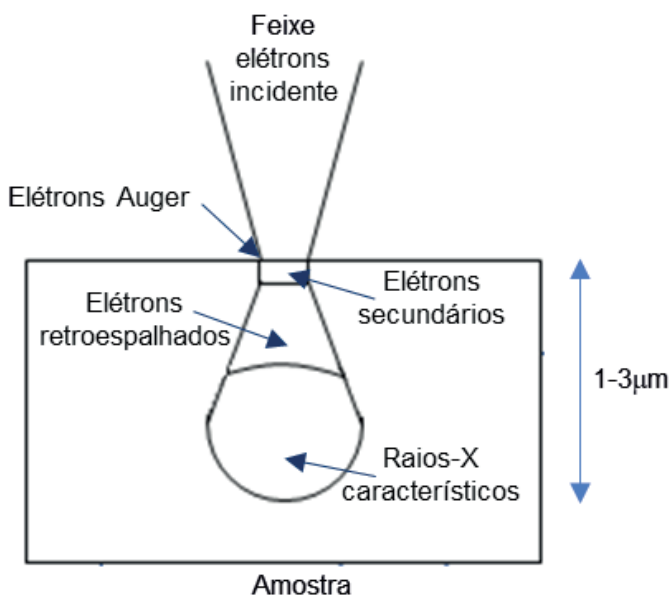
Como estamos tratando de cargas elétricas, pois os elétrons possuem cargas, é necessário que elas migrem para um aterramento, evitando o seu acúmulo na amostra e para não prejudicar a geração de imagens. No entanto, as amostras minerais analisadas nem sempre são condutoras que permitem o fluxo de cargas, sendo necessário o recobrimento das amostras. Independentemente da forma de preparação, por deposição em fita de carbono ou embutidas em resinas, o recobrimento é realizado utilizando a deposição de um filme (10 nm) por vaporização a vácuo de carbono ou ouro, o que torna a amostra condutora, mas também pode interferir nas análises, por isso o recobrimento deve ser bem avaliado.

A análise em MEV/EDS se baseia na interação do feixe de elétrons incidente com as amostras. Dessa interação podem surgir diferentes efeitos, por exemplo, elétrons retroespalhados, elétrons secundários, raios X característicos e contínuos, além dos elétrons

Auger. Esses tipos de interações demonstram a versatilidade para as análises em que os microscópios eletrônicos de varredura podem ser empregados.

As interações dos elétrons com o sólido podem ser interpretadas de maneira semelhante à da mecânica clássica. Há, portanto, colisões elásticas que alteram apenas a trajetória dos elétrons e colisões inelásticas, onde parte ou toda a energia do elétron é transferida para o sólido. As colisões elásticas dão origem aos elétrons retroespalhados, enquanto as interações inelásticas dão origem a sinais de raios X, elétrons Auger e secundários. A Figura 4.6 mostra a região de origem dos sinais na amostra. Observe que o feixe de elétrons penetra na amostra, mas devemos considerar que a penetração é pequena ($1-3\ \mu\text{m}$), sendo as análises químicas consideradas como análise de superfície.

Figura 4.6 | Origem dos sinais emitidos pela amostra após interação com os elétrons



Fonte: adaptada de Holler; Skoog; Crouch (2009, p. 626).



Refleta

Sabemos que átomos de carbono e de ouro apresentam configurações eletrônicas, tamanhos e pesos diferentes e, por isso, podem afetar as

análises em MEV. Conhecendo as interações entre o feixe de elétrons e o sólido, como o recobrimento com ouro interfere negativamente na análise? Por outro lado, o ouro é um elemento metálico, então em que tipo de análise ele é mais indicado?

Os sinais emitidos pela amostra são detectados por diferentes sistemas e interpretados por um conjunto eletrônico que fornece informações sobre a topografia, a composição e a morfologia da amostra. Os elétrons retroespalhados, por conterem energia mais elevada, são ricochetados pela amostra em direção ao feixe incidente, no entanto, com um ângulo de abertura maior que o feixe incidente. Como os elétrons retroespalhados são oriundos da subsuperfície das partículas, é possível identificar mudanças de composição da amostra pela alteração na escala de cinza da imagem. Os elétrons secundários são detectados na lateral da câmara de análise e, por conter menor energia, sua trajetória pode ser modificada com maior facilidade. Esses elétrons carregam consigo maiores informações topográficas sobre a amostra, como a rugosidade ou ainda a justaposição de partículas.

O terceiro sinal de maior interesse em microscopia eletrônica de varredura são os feixes de raios X característicos dos elementos que constituem as amostras. Os detectores dos raios X característicos estão próximos aos de elétrons secundários, visto que são sinais de alta energia. Esses fótons são oriundos de uma região abaixo daquela dos elétrons retroespalhados e, por isso, a análise química feita por fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDS) deve ser tomada com cuidado e não de maneira generalizada. A análise química pode ser feita de maneira pontual, indicando o ponto de coleta de dados para o sensor ou para uma área apresentada na imagem gerada pelo MEV.



Exemplificando

Dada a versatilidade de sinais captados pelo conjunto MEV/EDS, podem ser gerados diversos tipos de análises e de imagens. A seguir temos alguns exemplos de resultados de análises em MEV/EDS para amostras de diversos estudos (KAHN; MANO; TASSINARI, 2002; CARVALHO,

2017; DUARTE et al, 2003):

A – Imagem de elétrons retroespalhados de minérios parcialmente intemperizados de Zn e Pb.

B – Imagens de elétrons secundários de minério fosfático evidenciando partículas de apatita.

C – Imagem de elétron retroespalhado de esmeraldas verdes e incolores, identificadas pela zonação.

D – Mapa químico de raios X indicando a presença de Cr na esmeralda verde (borda) e menor quantidade na esmeralda incolor (centro).

Os três tipos de sinais mais comuns empregados no MEV auxiliam não só na caracterização química como também na caracterização mineralógica identificando as partículas pela sua composição química. Para esse tipo de estudo, é importante conhecer a mineralogia da amostra para identificação das partículas a partir da análise química por EDS.

As análises utilizando o MEV consistem primariamente de uma exploração da amostra em busca de informações adequadas para a complementação da caracterização do minério. A partir dessa análise exploratória na amostra, os pontos que corroboram as hipóteses devem ser analisados com mais detalhes, seja caracterizando-os química ou morfológicamente para identificação ou sugestão de espécies minerais e associações de elementos químicos em partículas. Em caracterização mineralógica e tecnológica de minérios, o MEV/EDS colabora na explicação de diversos fenômenos que ocorrem com a mineralogia da amostra e com seu comportamento frente a processos de concentração mineral.

Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O infravermelho (IR) corresponde a um tipo de radiação que varia de 0,78 a 1000 μm em comprimento de onda, bem maior que os raios X empregados em diversos equipamentos de caracterização de minérios, como podemos observar. Apresentando comprimento de onda maior, consequentemente a energia carregada por essa

radiação é menor que os raios X e não é suficiente para produzir transições eletrônicas. Normalmente, a radiação infravermelho é tratada através do seu número de onda, que nada mais é do que o inverso do comprimento de onda, expresso em cm^{-1} . O infravermelho é dividido ainda em IR-próximo (12800 a 400 cm^{-1}), IR-médio (4000 a 200 cm^{-1}) e IR-distante (200 a 10 cm^{-1}), de acordo com os números de onda da radiação, sendo a região mais utilizada na faixa de 4000 a 670 cm^{-1} .

A técnica de infravermelho é mais empregada para identificação de substâncias orgânicas em soluções. No entanto, ela tem se demonstrado uma boa técnica também para a caracterização de minérios, de fases amorfas e de minerais que possuem ligações químicas do tipo covalente, ou seja, que compartilham elétrons. O infravermelho tem sido empregado frequentemente para identificação de grupos hidroxilas e outros compostos relacionados à presença de água nos minerais. Essas indicações permitem avaliar a presença de substâncias orgânicas nas amostras e também de substâncias amorfas que não têm sua identificação obtida pela difratometria de raios X. Sendo assim, a grande área de aplicação é para minérios supergênicos, parcialmente oxidados, formados pelos processos de intemperismo por longos períodos.

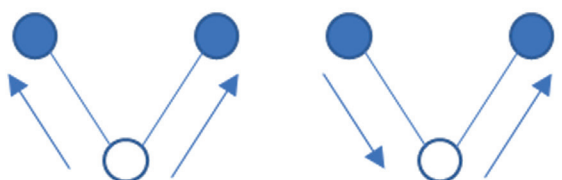
Apesar de estarem em estado sólido, os elementos que compõem os minerais não se encontram estáticos. As nuvens eletrônicas ao redor dos átomos permanecem em constantes transformações, e quanto maior a nuvem, mais sujeita a deformações ela está. Algumas dessas deformações podem ser quantizadas e detectadas por uma absorção de energia na região do infravermelho.

Dois átomos que compartilham uma ligação covalente podem apresentar diversas formas de deformação de sua nuvem eletrônica. Para moléculas mais complexas, essas alterações tornam-se inúmeras e difíceis de serem descritas. Nos minerais, a maioria das ligações químicas covalentes não é tão complexa como em algumas substâncias orgânicas e pode ser discretizada pelas suas simetrias. As transições de nuvens eletrônicas refletem vibrações ou rotações de moléculas ou de tipos de ligações. Mesmo que essas ligações estejam associadas a substâncias sólidas, é possível identificar essas vibrações e relacioná-las a vibrações específicas.

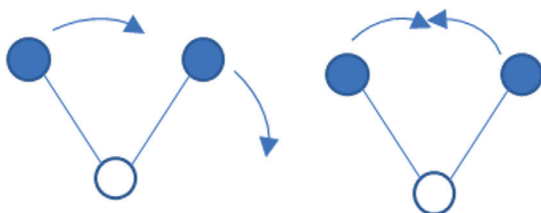
Uma ligação química pode sofrer seis tipos básicos de vibrações

ou deformações (Figura 4.7). As vibrações são definidas a partir de um centro fixo e da movimentação relativa entre os átomos ligados a esse centro. Vibrações de estiramento, simétrico ou assimétrico podem ser observadas, por exemplo, em ligações **C—O** de carbonatos, como calcita. Outros tipos de deformações, como angulares simétricas e assimétricas, e mais complexas, como deformações simétricas e assimétricas fora do plano de análise, também podem ser identificados para vibrações de **O—H** e **P—O** (fosfato) em minerais, como fosfato.

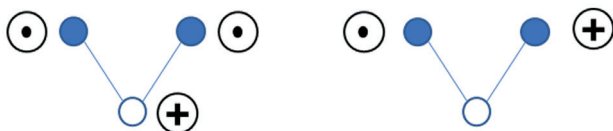
Figura 4.7 | Tipos de vibrações e deformações com energia na região do infravermelho



Estiramentos simétrico e assimétrico



Deformação simétrica e assimétrica no plano



Deformação simétrica e assimétrica fora do plano



Cada tipo de vibração ou deformação ocorre de maneira regular e repetida, o que permite a criação de campos elétricos com essas variações. Lembre-se sempre de que os átomos e os elétrons, principalmente, são constituídos por cargas elétricas. Os equipamentos de análise por infravermelho aproveitam dessa característica para analisar as ligações presentes.

Os equipamentos de FTIR realizam uma varredura em números de onda. Para interações de número de ondas que entrem em ressonância, ou seja, que apresentarem frequência semelhante à frequência de uma vibração ou deformação, o movimento é amplificado pela absorção da radiação infravermelho. Com a absorção da radiação, a transmitância, ou seja, a energia que é transmitida pela amostra, diminui, criando um vale em torno do número de onda da radiação absorvida.

As diversas vibrações de ligações são analisadas e catalogadas para futuras consultas. Assim, fases mineralógicas que apresentam ligações covalentes podem ser caracterizadas de maneira complementar pela técnica de infravermelho.

Os equipamentos mais modernos são integrados por um conjunto que utiliza para análise o artifício matemático da transformada de Fourier, para computar os dados. Nesses equipamentos, o feixe de radiação é dividido em dois subfeixes que percorrem caminhos ópticos que podem ser variados periodicamente para fornecer padrões de interferências. A transformada de Fourier é utilizada no processamento dos dados coletados durante a análise. Equipamentos desse tipo apresentam como principal vantagem razões sinal/ruído melhores que os instrumentos de análise baseados em dispersão de energia, sobretudo para a região do infravermelho médio.

Apesar de ser um equipamento mais voltado para a análise de substâncias orgânicas, o infravermelho é também uma técnica aplicada a amostras inorgânicas sólidas, como nos minerais. Através dela, é possível identificar as ligações covalentes presentes nos minerais, a partir dos picos de absorção de radiação. Com base nessas informações, nos tipos de ligações (simples, dupla e tripla) e na composição química do minério/mineral, é possível complementar a caracterização mineralógica.

Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica corresponde à avaliação do comportamento de uma amostra frente ao aquecimento. Alguns tipos de minerais e outras substâncias inorgânicas podem sofrer alterações quando submetidas a aumentos de temperaturas e a condições de atmosferas diferentes. Baseada na perda de massa de uma amostra conforme o aquecimento, a termogravimetria pode nos indicar as temperaturas nas quais um mineral do minério começa a se transformar em outra fase. Por exemplo, os carbonatos (calcita, dolomita, estroncianita, etc.) são fases que apresentam decomposições conhecidas, transformando-se nos óxidos através da perda de CO_2 que ocorre para diferentes temperaturas em função da composição. A goethita (FeOOH) também sofre uma transformação de fase para hematita (Fe_2O_3) em temperaturas de **300 °C**.

Os equipamentos térmicos de análises consistem em uma termobalança associada a um suporte para amostras. Em geral, as amostras para esse tipo de análise são de miligramas a gramas, pois a preparação consiste em criar uma pastilha com o material do tamanho aproximado de um comprimido. Isso é possível também porque as balanças são capazes de detectar alterações da ordem de **0,1 µg**. Outra parte integrante desses equipamentos é o forno de aquecimento, que permite uma taxa controlada de elevação da temperatura para identificação das transformações. Como você deve ter imaginado, o porta-amostras deve ficar dentro do forno, e, de fato, isso ocorre. No entanto, para evitar alterações das condições de operação da balança, a conexão entre o porta-amostras e a balança deve estar termicamente isolada, uma vez que a temperatura pode atingir até **1600 °C**.

A análise termogravimétrica pode ser acompanhada de análises térmicas diferenciais e por calorimetria diferencial. A primeira é uma análise entre a diferença de temperatura de um corpo que não sofre transformações e, portanto, apresenta um aquecimento linear, com a temperatura da amostra onde ocorrem as transformações. Essa técnica identifica a temperatura em que determinada transformação ocorreu e pode ainda indicar se a transformação foi do tipo endo ou exotérmico ou ainda se representa uma decomposição, sendo a base para comparação com outras transformações que ocorrem com as

amostras. A calorimetria diferencial também identifica eventos endo e exotérmicos. No entanto, a identificação por essa técnica é realizada com base em medidas de diferença de energia entre uma amostra e um material de referência, enquanto na análise térmica diferencial os resultados se baseiam em diferenças de temperatura.



Pesquise mais

Para finalizarmos essa seção, aproveite esse momento para analisar como essas técnicas (MEV/EDS, FTIR e TG) têm sido empregadas na caracterização mineralógica de minérios e de minerais. Aproveite para verificar a quais técnicas estudadas anteriormente elas estão associadas. Fique à vontade para pesquisar em novas referências, afinal, com o passar do tempo, as técnicas podem apresentar inovações e ser aplicadas de diferentes formas, e conhecer essas capacidades é necessário para aplicá-las.

DUARTE, L. C. et al. Aplicações de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre, v. 30, n. 2, p. 3-15. 2003. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/igeo/pesquisas/Sitenovo/3002/01-3002.pdf>>. Acesso em: 6 abr. 2018.

REIS, J. L. M.; PEREIRA, C. A.; SAMPAIO, N. P. Análise de partículas mistas em rejeitos de concentração magnética. **Holos**, Ouro Preto, v. 1, p. 57-65. 2017. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/5481>>. Acesso em: 6 abr. 2018.

LIMA JUNIOR, L. G. et al. Caracterização geoquímica, mineralógica, termogravimétrica, e por espectrometria de infravermelho de argilominerais representativos da porção central da Província Borborema. **Geochímica Brasiliensis**, Ceará, v. 25, n. 1, p. 7-16. 2011. Disponível em: <<http://www.geobrasiliensis.org.br/ojs/index.php/geobrasiliensis/article/view/327/pdf>>. Acesso em: 6 abr. 2018.

MENEZES, R. R. et al. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. **Cerâmica**, São Paulo, v. 55, n. 334, p. 163-169. 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v55n334/08.pdf>>. Acesso em: 6 abr. 2018.

REIS, E. L. et al. Caracterização de uma tipologia de minério de manganês do Brasil. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 63, n. 3, p. 517-521. 2010. Disponível em: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=56416593014>>. Acesso em: 6 abr. 2018.

Ao longo deste livro, você foi apresentado ao universo da caracterização mineralógica e tecnológica de minérios. Abordamos aspectos conceituais, de caracterização física, tecnológica e agora finalizamos com a caracterização química e complementar de amostras de minérios. Nesta última seção foi apresentada uma nova situação para a qual devemos emitir uma solução ou a indicação de soluções possíveis. Vamos lembrá-la?

Você é membro do Departamento de Caracterização de Minerais e Materiais (DCMM) da sua empresa e compõe uma equipe formada por engenheiros, técnicos e analistas que realizam caracterizações químicas e complementares de amostras minerais. Nessa última seção você está trabalhando com uma amostra que apresenta baixa cristalinidade, sugerindo se tratar de argilominerais, e com uma amostra de minério laterítico de níquel. Para essa última, os resultados de concentração tecnológicos não incrementaram o teor de níquel no concentrado, sugerindo que o níquel possa estar associado a duas fases mineralógicas distintas.

Para resolver essa situação, você deve trabalhar nos tópicos listados a seguir:

1. Compreender melhor as lacunas da caracterização das amostras a serem solucionadas.
2. Conhecer as técnicas e suas respostas para a informação requerida.
3. Indicar a técnica que pode complementar a caracterização dessas duas amostras.

Vamos trabalhar de maneira individualizada. Os argilominerais são constituídos por silicatos hidratados de alumínio e ferro que podem conter ainda metais alcalinos e terrosos (Na, K, Ca e Mg). A estrutura desses minerais é constituída por tetraedros de ligações covalentes do tipo **Si—O—Si** e também por ligações covalentes do tipo **O—H**. Fases minerais que contêm ligações covalentes em sua estrutura podem ser caracterizadas, complementarmente, com o auxílio da espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

As ligações covalentes, mesmo em amostras sólidas, não se encontram imóveis. Elas são capazes de executar movimentos vibracionais e rotacionais, porém com menor amplitude. Esses

movimentos são resultados de alterações das nuvens eletrônicas das ligações e, por isso, geram campo elétrico. Essa característica pode ser aproveitada para a caracterização de amostras por infravermelho utilizando a técnica de FTIR.

Com essa técnica, uma radiação do tipo infravermelho, com número de onda variável de **4000 – 200 cm^{-1}** , é irradiada na amostra. Em números de onda em que a ligação executa suas vibrações e deformações, a radiação é absorvida e a amplitude do movimento aumenta. Como mencionado anteriormente, cada tipo de deformação e vibração ocorre em números de ondas específicos e, com isso, as ligações covalentes principais podem ser identificadas.

É importante estar ciente que a caracterização por FTIR não é diagnóstica como o caso de uma caracterização por DRX, mas auxilia na verificação e na sugestão de fases presentes através de suas ligações químicas covalentes. A FTIR tem sido empregada para identificar grupos fosfatos, carbonatos, hidroxilas, silicatos, etc. que possuem ligações covalentes.

Para a amostra de argilominerais, deve-se utilizar, portanto, a técnica de infravermelho para a caracterização complementar, indicando os grupos característicos dessa fase e comparando-os a um banco de dados para sua identificação. A utilização do infravermelho requer conhecimentos prévios da amostra, como os tipos de vibrações/deformações esperadas e quais tipos de ligação poderiam estar presentes. Isso facilita a identificação dos picos de absorção de energia e, conseqüentemente, a existência de tais ligações.

Na segunda amostra, um minério laterítico de níquel, precisamos determinar a quais fases o níquel encontra-se associado. Em geral, a própria formação dos depósitos lateríticos de níquel permite a associação desse metal às matrizes oxidadas (hematita e cromita) e silicatadas (lizardita e clorita). Nessa situação, não é possível obter a concentração do elemento de interesse do minério, e, para entender porquê, devemos recorrer à análise de imagens associadas à caracterização química.

Nessa situação, é necessário encontrar a quais fases o níquel está associado. Uma das maneiras de caracterizar essas associações é a utilização do MEV/EDS. Com a preparação de seções polidas ou deposição em fita de carbono e sua devida metalização (recobrimento por carbono ou ouro), a análise deve buscar partículas

com composições de Fe, Cr, Si e Mg diferentes e identificar ou não a presença de Ni nessas partículas. Se estivermos interessados na região onde o níquel pode ser encontrado, superfície ou interior da partícula, deve-se proceder à análise de forma semelhante, porém utilizando as seções polidas, pois, assim, conseguimos analisar a partícula em corte.

Um recurso interessante que o MEV proporciona é a identificação da origem dos raios X característicos dos elementos que permitem a geração de mapas elementares de partículas ou amostras. Com esses mapas, se estamos interessados em verificar a associação do níquel aos minerais, é possível gerar mapas contendo Fe-Ni (goethita e hematita) e Mg-Ni (lizardita e clorita), comprovando as associações se as partículas contiverem esses elementos marcados. Caso não haja associações de níquel a um desses elementos, as partículas que contêm o elemento não conterão o níquel.

Discutimos nesta seção as técnicas de caracterização complementares apropriadas para suprir a caracterização mineralógica das amostras de argilominerais e minério laterítico de níquel. Compile as discussões levantadas na seção atual e anteriores da unidade e prepare um documento indicando quais técnicas devem ser empregadas para essas amostras, o porquê do emprego dessas técnicas e as informações que podem ser retiradas dessas técnicas que corroborem ou não as hipóteses sobre as amostras. Lembre-se de que esse documento deve ser entregue como parte integrante da realização dos trabalhos da unidade.

Avançando na prática

Análise térmica como técnica complementar à caracterização de rejeitos de minérios caulíníticos

Descrição da situação-problema

Em unidades de produção de caulim diversos resíduos são gerados. Uma forma de aproveitamento de resíduos do caulim é o emprego na indústria cimentícia como parte da carga de calcário a ser utilizada. O processo de produção do chamado metacaulim de alta reatividade consiste na calcinação em temperaturas moderadas e moagem de argilas com alto teor de caulinita. Imagine que

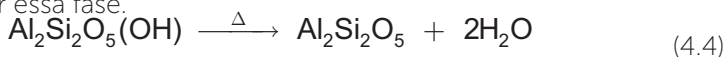
you received a sample of this waste from the kaolin industry and you need to characterize it chemically for the transformations that can occur during the process. Mineralogical (DRX) and chemical (FTIR) techniques have already been applied, but now it is necessary to correlate the process with techniques that predict changes in the sample as a function of the operating conditions of the processes. Knowing the process, you can indicate which technique could be applied to predict possible changes? What are the results of this technique and how to verify the occurrence of transformations at determined temperatures?

Resolução da situação-problema

The calcination process applied in the production of cements occurs with the submission of the sample to furnaces for calcination that can reach temperatures of the order of **1000 °C**. The minerals that compose the sample for calcination undergo transformations at various times depending on the temperature and the atmosphere present in the furnaces. Many of these transformations emit a gaseous residue, consequently, the mass of the sample that enters at the beginning of the furnace is not the same as the one that leaves after calcination.

The study of these transformations must be carried out previously, to identify the mass losses of the solid and, subsequently, the proportion between the kaolin load and the cementitious load. The evaluation of the mass loss in relation to the temperatures must be carried out with the aid of thermogravimetric analysis (TG). With this technique, it is possible to identify the temperatures where mass losses occur, and, from there, to search for the transformations that can occur.

For the material in question, kaolin, two characteristic mass loss events can be identified. The first of them, which also occurs in various thermogravimetric analyses, is the loss of water (humidity) up to approximately **150 °C**. The other event is the desilication of kaolinite, transforming it into metakaolinite (Equation 4.4), which occurs in the range of **450 – 600 °C**. In samples containing gibbsite it is also possible to observe a mass loss around **300 °C**, which corresponds to the transformations suffered by this phase.

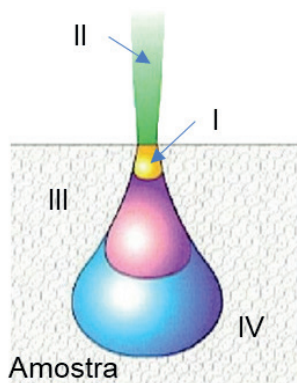


Para confirmar as transformações, o tratamento térmico pode ser realizado nas temperaturas de transformação e, em seguida, realizar uma difratometria de raios X para comprovar a ocorrência das modificações com a temperatura. Isso se torna necessário, pois com a TG, identifica-se apenas as perdas de massa e sugere-se as transformações. A confirmação só é possível com a DRX.

Faça valer a pena

1. A microscopia eletrônica de varredura por feixe de elétrons é uma técnica bastante versátil em função dos diferentes sinais que podem ser obtidos com o bombardeamento da amostra pelo feixe de elétrons. Ao interagir com a amostra o feixe de elétrons é capaz de originar diversos sinais a partir da amostra. A Figura 4.9 mostra a localização dos sinais e os nomes dados a eles.

Figura | Origem dos sinais captados pelo MEV a partir da interação da amostra como feixe de elétrons



Feixe de elétrons incidente
Raios-X característicos
Elétrons secundários
Elétrons retroespalhados

Fonte: adaptada de <<http://fap.if.usp.br/~lff/mev/volumeinter.jpg>>. Acesso em: 10 abr. 2018.

Com base na localização e no tipo de análise que pode ser realizada, avalie as alternativas abaixo e selecione a que contém uma informação verdadeira.

- a) O sinal emitido pela região III corresponde aos elétrons secundários que, por possuir maior energia, permite a avaliação da superfície das partículas.
- b) A análise química elementar por EDS tem origem no sinal de raios X característicos emitidos pela região IV.
- c) A análise de elétrons retroespalhados originários da região I permite a análise da composição química das partículas, tendo como resultado a mineralogia da partícula.

- d) A região II corresponde à origem dos raios X característicos da amostra que são utilizados para análise química de elementos tóxicos.
- e) Os elétrons retroespalhados da região III são utilizados para análise químico-mineralógica das espécies minerais presentes na amostra.

2. Um minério fosfático deve ser caracterizado também pela técnica de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) como forma complementar para verificação da presença de apatita em um concentrado utilizando flotação direta como método de concentração do minério. O minério inicial é composto por apatitas – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$ – e deseja-se comprovar a presença de hidroxiapatita – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ no concentrado, sabendo que pode conter carbonato-apatita, que nada mais é que a substituição do fosfato pelo carbonato (CO_3^{2-}).

Considere a utilização da FTIR para analisar e comprovar a presença de hidroxiapatita e/ou de carbonato-apatita no concentrado fosfático e assinale a alternativa correta.

- a) A FTIR não pode indicar a presença de hidroxiapatita, uma vez que apenas o fosfato (PO_4^{3-}) na estrutura das apatitas possui ligações covalentes, requisito básico para a técnica.
- b) Não é possível diferenciar carbonato-apatita de apatitas, apesar da substituição do PO_4^{3-} pelo CO_3^{2-} , porque as ligações covalentes com oxigênio possuem absorção de infravermelho em mesmo número de onda.
- c) A FTIR permite a identificação tanto da hidroxiapatita, como da carbonato-apatita pela avaliação das ligações do cálcio ao grupamento carbonato, fosfato e hidróxido, mas não é possível diferenciar a flúor-apatita e a cloro-apatita.
- d) A hidroxiapatita é identificada através dos picos de absorção de radiação infravermelho das ligações OH que foram identificados, principalmente por estiramentos, enquanto a carbonato-apatita é identificada pelas vibrações das ligações no CO_3^{2-} .
- e) A amostra de concentrado apatítico não possui os requisitos necessários para aplicação da técnica do infravermelho, pois é um mineral que possui somente ligações iônicas.

3. As técnicas de caracterização química complementares podem ser empregadas com diferentes objetivos. Abaixo estão listadas algumas situações que necessitam de caracterização por técnicas físicas e/ou tecnológicas e também por técnicas complementares.

- I. Uma amostra de minério laterítico de níquel passou por diversos métodos de concentração, mas não foi possível elevar o teor de níquel no concentrado, suspeita-se que o níquel esteja associado a mais de um mineral.
- II. Amostras de minérios calcíticos serão submetidas ao tratamento térmico para a produção de cimento, sendo necessário identificar as mudanças de fase e constatar-las.
- III. Amostras de rochas fosfáticas com presença de óxidos de ferro devem ser separadas sem que haja contaminação dos óxidos pelas apatitas.

Avaliando as três situações propostas acima, assinale a alternativa que contém as técnicas de caracterização cujos resultados podem explicar, comprovar as suspeitas ou verificar as condições necessárias aos concentrados. Lembre-se de identificar também uma técnica associada à caracterização física, mineralógica ou tecnológica, além da técnica complementar.

- a) Em I é necessário utilizar a difratometria de raios X acompanhada de infravermelho para identificação das fases mineralógicas portadoras de níquel que dificultam a aplicação de métodos de concentração do níquel.
- b) Em II deve ser utilizada a difratometria de raios X para identificação das perdas de massa da amostra e a microscopia eletrônica de varredura para constatar as mudanças, identificando as fases mineralógicas.
- c) Em III pode se aplicar a separação magnética para separar os óxidos de ferro das apatitas, e a constatação da presença de apatitas na fração magnética deve ser feita por infravermelho, que indicará as fases mineralógicas presentes.
- d) Em II deve-se utilizar a análise termogravimétrica para identificação das perdas de massa, sendo a comprovação das transformações obtidas pela fluorescência de raios X através da identificação dos elementos presentes na amostra.
- e) Em I é necessário aplicar a difratometria de raios X para identificação das fases e microscopia eletrônica por feixe de elétrons com análise química por espectrometria de raios X dispersivo em energia para verificar a associação do níquel a partículas de mais de uma fase mineral.

Referências

- AQUINO, T. F. et al. **Caracterização físico-química e mineralógica da bauxita de Santa Catarina para a produção de refratários com baixo teor de óxido ferro.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17. 2006, Águas de Lindóia, São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2006. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/2006/cbecimat/12530.pdf>>. Acesso em: 13 dez. 2017.
- BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S. Caracterização de resíduos cauliniticos das indústrias de mineração de caulim da amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. **Cerâmica**, São Paulo, v. 58, n. 345, p. 36-42. 2012. Disponível em: <http://repositorio.ufpa.br/jspui/bitstream/2011/6117/1/Artigo_CaracterizacaoResiduosCauliniticos.pdf>. Acesso em: 9 abr. 2018.
- BLANCO, A. L. P.; ALCOVER NETO, A. Caracterização química de minérios, concentrados e rejeitos por espectrometria de absorção atômica. In: JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INSTITUCIONAL DO CETEM, 4. Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2015. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1812>>. Acesso em: 10 abr. 2018.
- CARVALHO, J. A. F. **Caracterização dos minerais micáceos presentes em minérios fosfáticos do Centro-Sudeste do Brasil.** 2017. 103f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2017.
- DUARTE, L. C. et al. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre, v. 30, n. 2, p. 3-15. 2003. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/igeo/pesquisas/Sitenovo/3002/01-3002.pdf>>. Acesso em: 9 abr. 2018.
- FARIA, G. L. et al. Caracterização química, física e mineralógica do produto granulado de manganês proveniente da Mina do Azul. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 1, p. 901-908. 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rmat/v17n1/03.pdf>>. Acesso em: 13 dez. 2017.
- GIALANELLA, S. et al. On the goethite to hematite phase transformation. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Netherlands, v. 102, n. 3, p. 867-873. 2010.
- GOLDSTEIN, J. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis.** 3. ed. EUA: Springer. 689 p., 2003.
- HAGE, D. S.; CARR, J. D. Espectroscopia atômica. In: _____. **Química analítica e análise quantitativa.** 1. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2012. p. 460-477.
- HERRMANN, P. S. P. et al. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 7, n. 4, p. 51-61. 1997. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14281997000400009&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 16 dez. 2017.

- HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1055 p.
- KAHN, H.; MANO, E. S.; TASSINARI, M. M. L. Image analysis coupled with a SEM-EDS applied to the characterization of a partially weathered Zn-Pb ore. **Journal of Minerals, Materials Characterization and Engineering**, [S.l.], v. 1, n. 1, p. 1-9. 2002.
- KENG, N. **WDXRF**: How does it work? ThermoFisher Scientific. 2015a. Disponível em: <<https://www.thermofisher.com/blog/metals/wdxf-how-does-it-work/>>. Acesso em: 5 abr. 2018.
- _____. **EDXRF**: How does it work? ThermoFisher Scientific. 2015b. Disponível em: <<https://www.thermofisher.com/blog/metals/edxrf-how-does-it-work/>>. Acesso em: 5 abr. 2018.
- KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais**. Porto Alegre: Bookman, 2012. 706 p.
- _____. Métodos analíticos e de imagem na ciência dos minerais. In: _____. **Manual de ciência dos minerais**. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. p. 333-356.
- LIMA JUNIOR, L. G. et al. Caracterização geoquímica, mineralógica, termogravimétrica, e por espectrometria de infravermelho de argilominerais representativos da porção central da Província Borborema. **Geochimica Brasiliensis**, Ceará, v. 25, n. 1, p. 7-16. 2011. Disponível em: <<http://www.geobrasiliensis.org.br/ojs/index.php/geobrasiliensis/article/view/327/pdf>> Acesso em: 9 abr. 2018.
- MENEZES, R. R. et al. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. **Cerâmica**, São Paulo, v. 55, n. 334, p. 163-169. 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v55n334/08.pdf>> Acesso em: 9 abr. 2018.
- MICELI, A. P. M. R.; SCHNEIDER, C. L.; MICELI, R. S. D. **Aplicação de microscopia de força atômica ao estudo de inclusões na muscovita**. In: JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INTERNA – CETEM, 4. 2015, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: CETEM. 2015. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1795/1/1%20-%20Ana_Miceli_JPCL_2015%20impresso.pdf>. Acesso em: 13 dez. 2017.
- OSÓRIO NETO, E. **Espectrofotometria de absorção atômica**. Belo Horizonte: [s.n.], 1996. 146 p.
- PAIVA, M. P. et al. Caracterização e flotação de minério de fosfato do Chile. *Holos*, v. 5, p. 30-38. 2011. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/viewFile/790/483>>. Acesso em: 5 abr. 2018.
- REIS, E. L. et al. Caracterização de uma tipologia de minério de manganês do Brasil. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 63, n. 3, p. 517-521. 2010. Disponível em: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=56416593014>> Acesso em: 9 abr. 2018.
- REIS, J. L. M.; PEREIRA, C. A.; SAMPAIO, N. P. Análise de partículas mistas em rejeitos de concentração magnética. **Holos**, Ouro Preto, v. 1, p. 57-65. 2017. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/5481>>. Acesso em: 9 abr. 2018.
- SILVA, L.; CARNEIRO, M. C. Caracterização de minérios de terras raras utilizando

diferentes métodos. In: JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INSTITUCIONAL DO CETEM, 6. Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2017. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/2071/1/Lilian%20da%20Silva.pdf>>. Acesso em: 5 abr. 2018.

TAVARES, S. T. P.; CASTAÑEDA, C.; SOARES, A. C. P. A importância da caracterização química e mineralógica do feldspato para sua utilização na indústria cerâmica e vidreira. **Cerâmica Industrial**, Belo Horizonte, v. 10, n. 4, p. 22-27. 2005. Disponível em: <http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v10n04/publicado_v10n4a04.pdf>. Acesso em: 13 dez. 2017.

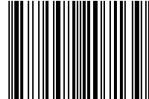
TAVARES, M. M. et al. Análise comparativa entre dois métodos de obtenção de sílica e alumina em minério de ferro. In: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO E MATERIAS PRIMAS, 45. Rio de Janeiro, **Anais...** Rio de Janeiro: ABM, 2015 Disponível em: <<https://abmproceedings.com.br/ptbr/article/analise-comparativa-entre-dois-metodos-de-obtencao-de-silica-e-alumina-em-minerio-de-ferro>>. Acesso em: 5 abr. 2018.

Anotações

[illegible]



ISBN 978-85-522-0713-9



9 788552 207139 >