

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
METALÚRGICA, MATERIAIS E DE MINAS

**Tese de Doutorado**

**Caracterização microestrutural e mineralógica de minérios de ferro itabiríticos com graus diferentes de complexidade**

Autor: Ana Cláudia Carioca

Orientador: Paulo Roberto Gomes Brandão

Fevereiro, 2014

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
METALÚRGICA, MATERIAIS E DE MINAS**

**Ana Cláudia Carioca**

**Caracterização microestrutural e mineralógica de minérios de  
ferro itabiríticos com graus diferentes de complexidade**

**Área de Concentração: Tecnologia Mineral**

**Orientador: Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão**

**Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG  
2014**

C277c

Carioca, Ana Cláudia.

Caracterização microestrutural e mineralógica de minérios de ferro itabiríticos com graus diferentes de complexidade [manuscrito] / Ana Cláudia Carioca. - 2014.

xx, 163 f., enc.: il.

Orientadora: Paulo Roberto Gomes Brandão.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 156-163.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses. 3. Hematita - Teses. 4. Quartzo - Teses. 5. Minérios de ferro - Teses. I. Brandão, Paulo Roberto Gomes. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia.

III. Título.

CDU: 669(043)

Dedico este trabalho a DEUS.  
A Ele toda honra e toda a glória!!  
À minha mãe, meu pai e meus irmãos.

“O Senhor é meu Pastor e  
nada me faltará” Sl23:1

# Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos a todos que, colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho em especial:

A Deus Todo Poderoso, que em todos os momentos da minha vida, tem me guiado, amparado e abençoado. Ao Senhor Deus seja dada toda honra por este trabalho.

A minha mãe Ana Maria pelo amor, carinho, encorajamento, paciência dos dias de tensão e confiança na minha profissão, ao meu pai Sebastião que mesmo distante tem me apoiado e amado. Amo muito vocês.

Aos meus irmãos Ana Cristina e Cristiano pelo amor, paciência e compreensão nos momentos mais estressantes e preocupantes durante a elaboração do trabalho.

Ao professor e orientador Paulo Roberto Gomes Brandão por sua confiança, pela troca do seu conhecimento, amizade, disponibilidade, compreensão e orientação.

Ao Alberto e Rangel por toda atenção, ajuda e ensinamento na preparação das amostras.

À Isabel e à Andréia pela presteza, atenção e execução das difrações de raios X das amostras.

À Vanessa pela preparação das pastilhas para as análises de microscopia.

Ao Itamar pela ajuda na preparação das pastilhas e das conversas intermináveis sobre os nossos trabalhos.

Ao Centro de Microscopia da UFMG nas pessoas de Paola e Roberto, pelas análises de MLA, pelas tardes de estudos, ensinamentos, conhecimentos e conversas sobre os mais variados assuntos.

Ao professor Geraldo Magela da Costa, pela amizade, estímulo, confiança e ensinamentos pelas análises de difração de raios X e análise de espectroscopia Mössbauer.

Aos amigos Stael, Rafael e Júnia, pela compreensão e ajuda nas mais variadas etapas no trabalho.

Aos profissionais dos laboratórios químicos da Samarco e da Vale, pela presteza de realizar as análises químicas das amostras.

A todos os amigos, pela valorosa amizade e compreensão nos momentos cruciais no trabalho.

À Faculdade Adjetivo CETEP, a todos os funcionários e alunos, pelo apoio e incentivo em todos os momentos.

A CAPES/PROEX e CNPq, pela ajuda financeira para o desenvolvimento do trabalho.

Ao PPGEM- UFMG, funcionários, professores e colegas de doutorado e mestrado, por toda a ajuda e incentivo.

## **Sumário**

<b>1–Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>2–Objetivos .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 – Objetivo Geral .....</b>	<b>4</b>
<b>2.2 – Objetivos específicos .....</b>	<b>4</b>
<b>3 – Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>5</b>
<b>3.1 – Minérios de Ferro Brasileiros .....</b>	<b>5</b>
<b>3.2 – Quadrilátero Ferrífero .....</b>	<b>10</b>
<b>3.3 – Caracterização Mineralógica .....</b>	<b>19</b>
<b>3.4 – Difração de Raios X– DRX .....</b>	<b>21</b>
<b>3.5 –Espectroscopia Mössbauer – EM .....</b>	<b>25</b>
<b>3.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....</b>	<b>35</b>
<b>3.6.1 – Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução – MEV-FEG .....</b>	<b>40</b>
<b>3.7 – Mineral Liberation Analyzer – MLA .....</b>	<b>41</b>
<b>3.7.1 – Sistema MLA .....</b>	<b>43</b>
<b>3.7.2 – Análise de imagem por BSE (BackScattering Electron).....</b>	<b>43</b>
<b>3.7.3 – Identificação de minerais com a análise de raios X .....</b>	<b>45</b>
<b>3.7.4 – MLA: apresentação de dados .....</b>	<b>46</b>
<b>4 – Metodologia .....</b>	<b>49</b>
<b>4.1 – Seleção das amostras .....</b>	<b>49</b>
<b>4.2 – Preparação das amostras–Análise granulométrica .....</b>	<b>49</b>
<b>4.3– Análises químicas .....</b>	<b>50</b>
<b>4.4 – Estudos de Caracterização .....</b>	<b>50</b>
<b>4.4.1 –Difração de raios X – DRX .....</b>	<b>50</b>
<b>4.4.2 – Espectroscopia Mössbauer – EM.....</b>	<b>51</b>
<b>4.4.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....</b>	<b>51</b>
<b>4.4.4 – Mineral Liberation Analyzer – MLA .....</b>	<b>52</b>
<b>5 – Resultados e Discussões.....</b>	<b>58</b>
<b>5.1 – Análise granulométrica .....</b>	<b>58</b>
<b>5.2 – Análise química .....</b>	<b>64</b>
<b>5.3 – Difração de raios X– DRX .....</b>	<b>67</b>
<b>5.4 – Espectroscopia Mössbauer–EM .....</b>	<b>72</b>

<b>5.5 – MLA– MEV/EDS</b>	<b>83</b>
5.5.1 – Tamanho de partícula e tamanho de grão	84
5.5.2 – Processamento de imagens	922
5.5.3 – Associação mineral	1200
5.5.4 – Mineral locking	1211
5.5.5 – Liberação por composição versus liberação por superfície	1300
5.5.6 – Análise modal	1432
5.5.7 – Análise mineralógica	14746
5.5.8 – Outros dados obtidos no MLA	14748
<b>6 – Conclusões</b>	<b>1510</b>
<b>7 – Contribuições originais ao conhecimento</b>	<b>1532</b>
<b>8 – Relevância dos resultados</b>	<b>15453</b>
<b>9 – Sugestões para trabalhos futuros</b>	<b>15554</b>
<b>10 – Referências bibliográficas</b>	<b>15655</b>

## **Lista de Figuras**

<b>Figura 3.1</b> - Foto de uma rocha BIF típica. _____	<b>9</b>
<b>Figura 3.2</b> - Itabirito com domínios ricos em quartzo (parte clara) intercalados com níveis ricos em hematita, configurando uma dobra. _____	<b>10</b>
<b>Figura 3.3</b> - Itabirito com bandas de quartzo (parte escura) e de minerais claros (hematita/martita); nicóis paralelos; visualização sob luz refletida; aumento 25x. _	<b>10</b>
<b>Figura 3.4</b> - Mapa geológico simplificado do QF com as associações de litofácies do Supergrupo Rio das Velhas (modificado de Baltazar & Zucchetti, 2005). _____	<b>12</b>
<b>Figura 3.5</b> - Coluna estratigráfica do Quadrilátero Ferrífero (modificada por Alkmim e Marshak, 1998). _____	<b>13</b>
<b>Figura 3.6</b> - Afloramento de itabirito compacto. Vasconcelos (2010). _____	<b>14</b>
<b>Figura 3.7</b> - Afloramento de itabirito anfíbolítico. Vasconcelos (2010). _____	<b>15</b>
<b>Figura 3.8</b> - Direita: Itabirito carbonático juntamente com o itabirito semicompacto. Esquerda: Afloramento de itabirito carbonático. Vasconcelos (2010). _____	<b>16</b>
<b>Figura 3.9</b> - Inter-relação entre os fatores condicionantes da geração de microestruturas em rochas. Jessel e Bons, 1998. _____	<b>18</b>
<b>Figura 3.10</b> - Representação da difração de raios X e da equação de Bragg. (Bleicher e Sasaki, 2000) _____	<b>22</b>
<b>Figura 3.11</b> - Ficha com dados de estrutura cristalina e picos difratados do quartzo, banco de dados do ICDD, International Center for Diffraction Data, PDF-2, file 88-2302. _____	<b>25</b>
<b>Figura 3.12</b> - Arranjo experimental simplificado da espectroscopia Mössbauer, na geometria de transmissão. Biondo, 2005. _____	<b>28</b>
<b>Figura 3.13</b> - (a) Desvio dos níveis energéticos, diferentes para o estado excitado e fundamental; (b) deslocamento isomérico ( $\delta$ ) em um espectro Mössbauer. Gütlich et al. (1978). _____	<b>30</b>

<b>Figura 3.14</b> - Efeito nos níveis nucleares do deslocamento isomérico e do desdobramento quadrupolar do $^{57}\text{Fe}$ , e os espectros resultantes. Gütlich et al. (1978).	31
<b>Figura 3.15</b> - Níveis nucleares desdobrados devido à interação hiperfina magnética (efeito Zeeman nuclear) no $^{57}\text{Fe}$ e o espectro Mössbauer resultante. Gütlich et al. (1978).	32
<b>Figura 3.16</b> - Espectro Mössbauer à temperatura ambiente de hematita, goethita e magnetita. Carioca (2010).	34
<b>Figura 3.17</b> - Interações hiperfinas no $^{57}\text{Fe}$ . Fonte: Pereira, 2010	34
<b>Figura 3.18</b> - Simulação de Monte-Carlo para o volume de interação de amostra de carbono (a), Ferro (b), prata (c) e ouro (d) com o feixe de elétrons primários de 20keV. Maliska (2006).	38
<b>Figura 3.19</b> - Simulação de Monte Carlo do espalhamento dos elétrons no ferro usando diferentes energias no feixe de elétrons primário. Maliska (2006).	38
<b>Figura 3.20</b> - Esquema da produção dos elétrons secundários (ES) e retroespalhados (BSE). Maliska (2006).	39
<b>Figura 3.21</b> - Representação do software MMIA. Fandrick et al. (2007).	42
<b>Figura 3.22</b> - MLA - processo desaglomeração: (a) Imagem original BSE. (b) Após a remoção de fundo, várias partículas estão aglomeradas. (c) Um dos aglomerados é realçado. (d) Depois da desaglomeração, o aglomerado é quebrado e uma partícula é destacada. Gu (2003).	44
<b>Figura 3.23</b> - Representação de um grão analisado pelo MLA. Gu (2003).	45
<b>Figura 3.24</b> - Identificação das fases a partir de análise de MLA através de raios X. Fandrich et al. (2007).	46
<b>Figura 3.25</b> - Representação de uma análise de MLA para uma partícula. Miranda e Anderson (2007).	47
<b>Figura 3.26</b> - Representação de uma análise de MLA para uma amostra geral. Miranda e Anderson (2007).	48

<b>Figura 4.1</b> - Ilustração da página do <i>MLA Measurements</i> para aquisição dos dados de análise. _____	<b>53</b>
<b>Figura 4.2</b> - Ilustração da página do <i>MLA Processing</i> para a amostra no nível de imagem BSE. _____	<b>54</b>
<b>Figura 4.3</b> - Ilustração da página do <i>MLA Processing</i> para a amostra já processada com base lista de minerais pré-determinada. _____	<b>55</b>
<b>Figura 4.4</b> - Ilustração da página do <i>MLA DataView</i> mostrando as análises possíveis de ser realizada no programa. _____	<b>56</b>
<b>Figura 4.5</b> - Análise da amostra no <i>MLA</i> de forma esquemática (Blaskovich, 2013). _____	<b>57</b>
<b>Figura 5.1</b> - Gráfico de distribuição granulométrica para a amostra <i>APR1</i> . _____	<b>62</b>
<b>Figura 5.2</b> - Gráfico de distribuição granulométrica para a amostra <i>APS1</i> . _____	<b>62</b>
<b>Figura 5.3</b> - Gráfico de distribuição granulométrica para a amostra <i>APS2</i> . _____	<b>63</b>
<b>Figura 5.4</b> - Gráfico de distribuição granulométrica para a amostra <i>APV3</i> . _____	<b>63</b>
<b>Figura 5.5</b> - Gráfico de distribuição granulométrica para a amostra <i>APV4</i> . _____	<b>64</b>
<b>Figura 5.6</b> - Difratoograma da amostra <i>APR1</i> utilizando o difratômetro com tubo de Fe. Hematita: H; Quartzo: Q. _____	<b>70</b>
<b>Figura 5.7</b> - Difratoograma da amostra <i>APS1</i> utilizando o difratômetro com tubo de Fe. Hematita: H; Goethita: G; Quartzo: Q. _____	<b>70</b>
<b>Figura 5.8</b> - Difratoograma da amostra <i>APS2</i> utilizando o difratômetro com tubo de Fe. Hematita: H; Goethita: G; Quartzo: Q. _____	<b>71</b>
<b>Figura 5.9</b> - Difratoograma da amostra <i>APV3</i> utilizando o difratômetro com tubo de Fe. Hematita: H; Goethita: G; Magnetita: Mt; Quartzo: Q; Gibbsita: Gb. _____	<b>71</b>
<b>Figura 5.10</b> - Difratoograma da amostra <i>APV4</i> utilizando o difratômetro com tubo de Fe. Hematita: H; Goethita: G; Magnetita: Mt; Quartzo: Q; Gibbsita: Gb. _____	<b>72</b>
<b>Figura 5.11</b> - Espectro Mössbauer para a amostra <i>APR1</i> . _____	<b>73</b>
<b>Figura 5.12</b> - Espectro Mössbauer para a amostra <i>APS1</i> . _____	<b>75</b>

<b>Figura 5.13</b> - Espectro Mössbauer para a amostra APS2.	76
<b>Figura 5.14</b> - Espectro Mössbauer para a amostra APV3.	78
<b>Figura 5.15</b> - Espectro Mössbauer para a amostra APV4.	80
<b>Figura 5.16</b> - Representação da distribuição de tamanho (A) na amostra APR1 +0,212mm; representação detalhada da maior (B) e da menor (C) partícula da amostra. Quartzo (azul), Hematita (vermelho) e Goethita (verde).	85
<b>Figura 5.17</b> - Representação da distribuição de tamanho (A) na amostra APS1 +0,212mm; representação detalhada da maior (B) e da menor (C) partícula da amostra.	86
<b>Figura 5.18</b> - Distribuição do tamanho de partícula para a amostra APR1 +0,300 mm e APR1 +0,212 mm. XBSE linha vermelha e GXMAP linha preta.	88
<b>Figura 5.19</b> - Distribuição do tamanho de partículas para a amostra APS1 +0,300 mm e APS1 +0,212 mm. XBSE linha vermelha e GXMAP linha preta.	89
<b>Figura 5.20</b> - Distribuição do tamanho de grãos para a amostra APR1 +0,300 mm e APR1 +0,212 mm. Go (Goethita); He (Hematita); Qz (Quartzo).	90
<b>Figura 5.21</b> - Distribuição do tamanho de grãos para a amostra APS1 +0,300 mm) e APS1 +0,212 mm. Go (Goethita); He (Hematita); Qz (Quartzo).	91
<b>Figura 5.22</b> - Imagem BSE geral (A) e imagem processada (B) para a amostra APR1+0,212 mm.	94
<b>Figura 5.23</b> - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para duas partículas da amostra APR1+0,212 mm.	95
<b>Figura 5.24</b> - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para cinco partículas da amostra APR1+0,212 mm.	96
<b>Figura 5.25</b> - Fotomicrografias de MEV/FEG de partículas da amostra APR1+0,212 mm. Quartzo (Qz), Dolomita (Dl), Hematita (Hm), Goethita (Go) e Magnetita (Mg).	97
<b>Figura 5.26</b> - Imagem BSE geral (A) e imagem processada (B) para a amostra APS1+0,212 mm.	98

<i>Figura 5.27 - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para uma partícula da amostra APS1+0,212 mm.</i>	<b>99</b>
<i>Figura 5.28 - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para uma partícula da amostra APS1+0,212 mm.</i>	<b>1000</b>
<i>Figura 5.29 - Fotomicrografias de MEV/FEG de partículas da amostra APS1+0,212 mm. Quartzo (Qz), Hematita (Hm), Goethita (Go) e Magnetita (Mg).</i>	<b>1011</b>
<i>Figura 5.30 - Imagem BSE geral (A) e imagem processada (B) para a amostra APS2+0,212 mm.</i>	<b>10303</b>
<i>Figura 5.31 - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para uma partícula da amostra APS2+0,212mm.</i>	<b>10404</b>
<i>Figura 5.32 - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para uma partícula da amostra APS2+0,212mm.</i>	<b>10505</b>
<i>Figura 5.33 - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para uma partícula da amostra APS2+0,212 mm.</i>	<b>10606</b>
<i>Figura 5.34 - Fotomicrografias de MEV/FEG de partículas da amostra APS2+0,212 mm. Quartzo (Qz), Hematita (Hm), Goethita (Go) e Magnetita (Mg).</i>	<b>10707</b>
<i>Figura 5.35 - Imagem BSE geral (A) e imagem processada (B) para a amostra APV3+0,212 mm.</i>	<b>10909</b>
<i>Figura 5.36 - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para uma partícula da amostra APV3+0,212 mm.</i>	<b>1100</b>
<i>Figura 5.37 - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para uma partícula da amostra APV3+0,212 mm.</i>	<b>1111</b>
<i>Figura 5.38 - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para uma partícula da amostra APV3+0,212 mm.</i>	<b>1122</b>
<i>Figura 5.39 - Fotomicrografias de MEV/FEG de partículas da amostra APV3+0,212 mm. Quartzo (Qz), Hematita (Hm), Goethita (Go), Gibbsita (Gb) e Magnetita (Mg).</i>	<b>11313</b>

<b>Figura 5.40</b> - Imagem BSE geral (A) e imagem processada (B) para a amostra APV4+0,212 mm. _____	<b>11515</b>
<b>Figura 5.41</b> - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para uma partícula da amostra APV4+0,212 mm. _____	<b>11616</b>
<b>Figura 5.42</b> - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para uma partícula da amostra APV4+0,212 mm. _____	<b>11717</b>
<b>Figura 5.43</b> - Fotomicrografias de MEV/FEG de partículas da amostra APV4+0,212 mm. Quartzo (Qz), Hematita (Hm), Goethita (Go) e Magnetita (Mg). _____	<b>11818</b>
<b>Figura 5.44</b> - Similaridade do EDS entre os minerais hematita e magnetita. __	<b>11919</b>
<b>Figura 5.45</b> - Representação das semelhanças e diferenças para liberação por superfície livre (FS) e por liberação por composição (PC). _____	<b>1311</b>
<b>Figura 5.46</b> - Representação gráfica da amostra APS2+0,300mm para a liberação por superfície livre dos minerais quartzo, hematita/magnetita e goethita por XBSE e GXMAP. _____	<b>1322</b>
<b>Figura 5.47</b> - Representação gráfica da amostra APS2+0,300mm para a liberação por composição dos minerais quartzo, hematita/magnetita e goethita para XBSE e GXMAP. _____	<b>13333</b>
<b>Figura 5.48</b> - Representação gráfica da amostra APS2+0,212mm para a liberação por superfície livre dos minerais quartzo, hematita/magnetita e goethita por XBSE e GXMAP. _____	<b>13334</b>
<b>Figura 5.49</b> - Representação gráfica da amostra APS2+0,212mm para a liberação por composição dos minerais quartzo, hematita/magnetita e goethita por XBSE e GXMAP. _____	<b>13435</b>
<b>Figura 5.50</b> - Representação gráfica da amostra APV4+0,300mm para a liberação por superfície livre dos minerais quartzo, hematita/magnetita e goethita por XBSE e GXMAP. _____	<b>13636</b>

**Figura 5.51** - Representação gráfica da amostra APV4+0,300mm para a liberação por composição dos minerais quartzo, hematita/magnetita e goethita por XBSE e GXMAP. \_\_\_\_\_ **13737**

**Figura 5.52** - Representação gráfica da amostra APV4+0,212mm para a liberação por superfície livre dos minerais quartzo, hematita/magnetita e goethita por XBSE e GXMAP. \_\_\_\_\_ **13938**

**Figura 5.53** - Representação gráfica da amostra APV4+0,300mm para a liberação por composição dos minerais quartzo, hematita/magnetita e goethita por XBSE e GXMAP. \_\_\_\_\_ **13939**

**Figura 5.54** - Esboço da planilha de propriedade das partículas para a amostra APS1+0,212mm. \_\_\_\_\_ **14948**

**Figura 5.55** - Esboço da planilha de propriedade dos grãos para a amostra APS1+0,212mm. \_\_\_\_\_ **15049**

## ***Lista de tabelas***

<b><i>Tabela 3.1 - Reservas e produção mundial de minério de ferro</i></b>	<b>5</b>
<b><i>Tabela 3.2 - Reservas de minério de ferro por estados e principais municípios</i></b>	<b>7</b>
<b><i>Tabela 3.3 - Produtos de minério de ferro comercializados no mundo quanto à granulometria</i></b>	<b>8</b>
<b><i>Tabela 3.4 - Produtos de minério de ferro comercializados no mundo quanto às especificações químicas</i></b>	<b>8</b>
<b><i>Tabela 3.5 - Composição mineralógica média dos diferentes tipos de minério do QF</i></b>	<b>16</b>
<b><i>Tabela 3.6 - Mineralogia dos diferentes tipos de formação ferrífera</i></b>	<b>17</b>
<b><i>Tabela 3.7 - Características gerais dos ânodos utilizados para tubos de Raios X</i></b>	<b>23</b>
<b><i>Tabela 3.8 - Radiações características dos principais materiais utilizados em tubos de Raios X (Bleicher e Sasaki, 2000)</i></b>	<b>23</b>
<b><i>Tabela 3.9 - Parâmetros hiperfinos de hematita, goethita em diferentes temperaturas e magnetita em temperatura ambiente</i></b>	<b>34</b>
<b><i>Tabela 4.1 - Dados de aquisição para análise no MLA</i></b>	<b>53</b>
<b><i>Tabela 5.1 - Resultados das análises granulométricas das amostras de minério de ferro – (A) APRI; (B) APS1; (C) APS2; (D)APV3 e (E) APV4</i></b>	<b>59</b>
<b><i>(A) Amostra APRI</i></b>	<b>59</b>
<b><i>(B) Amostra APS1</i></b>	<b>60</b>
<b><i>(C) Amostra APS2</i></b>	<b>60</b>
<b><i>(D) Amostra APV3</i></b>	<b>61</b>
<b><i>(E) Amostra APV4</i></b>	<b>61</b>
<b><i>Tabela 5.2 - Resultados das análises químicas quantitativas das amostras</i></b>	<b>65</b>
<b><i>Tabela 5.3 - Identificações mineralógicas das amostras realizadas por difratômetros com tubo de Fe e tubo de Cu</i></b>	<b>68</b>
<b><i>Tabela 5.4 - Análise quantitativa das amostras</i></b>	<b>82</b>

<i>Tabela 5.5 - Resultados da associação mineral para a amostra APV4 nos modos de aquisição GXMAP e XBSE</i>	<b>1200</b>
<i>Tabela 5.6 - Resultados da análise de locking da amostra APR1 nos modos de aquisição XBSE e GXMAP</i>	<b>1222</b>
<i>Tabela 5.7 - Resultados da análise de locking da amostra APS1 nos modos de aquisição XBSE e GXMA</i>	<b>12323</b>
<i>Tabela 5.8 - Resultados da análise de locking da amostra APS2 nos modos de aquisição XBSE e GXMAP</i>	<b>12525</b>
<i>Tabela 5.9 - Resultados da análise de locking da amostra APV3+0,300mm nos modos de aquisição XBSE e GXMAP</i>	<b>12626</b>
<i>Tabela 5.10 - Resultados da análise de locking da amostra APV3+0,212mm nos modos de aquisição XBSE e GXMAP</i>	<b>12727</b>
<i>Tabela 5.11 - Resultados da análise de locking da amostra APV4+0,300mm nos modos de aquisição XBSE e GXMAP</i>	<b>12828</b>
<i>Tabela 5.12 - Resultados da análise de locking da amostra APV4+0,212mm nos modos de aquisição XBSE e GXMAP</i>	<b>12929</b>
<i>Tabela 5.13 - Resultados para a liberação por composição (%), liberação por superfície livre (%), o número de quadros e o número de partículas analisadas para as amostras nas análises de XBSE e GXMAP</i>	<b>1410</b>
<i>Tabela 5.14 - Resultado para análise modal da amostra APR1</i>	<b>14443</b>
<i>Tabela 5.15 - Resultado para análise modal da amostra APS1</i>	<b>14443</b>
<i>Tabela 5.16 - Resultado para análise modal da amostra APS2</i>	<b>14544</b>
<i>Tabela 5.17 - Resultado para análise modal da amostra APV3</i>	<b>14645</b>
<i>Tabela 5.18 - Resultado para análise modal da amostra APV4</i>	<b>14746</b>
<i>Tabela 5.19 -Análise mineralógica por análise modal (MLA)</i>	<b>14847</b>
<i>Tabela 5.20 -Análise mineralógica por análise intrumental</i>	<b>14848</b>

## ***Resumo***

A caracterização mineral é um tema amplo e importante no âmbito acadêmico, por ainda existirem lacunas sobre a estrutura e/ou microestruturas dos minérios encontrados. Devido à complexidade dos minérios itabiríticos existentes na região do Quadrilátero Ferrífero, têm sido exigidos estudos de caracterização microestrutural para o melhor aproveitamento do minério. Um dos principais instrumentos para um estudo microestrutural em minérios vem sendo o microscópio eletrônico de varredura (MEV), tendo acoplado o espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS). Recentemente, foram desenvolvidos softwares e sistemas de automação, usando MEV e EDS, para análise de identificação e quantificação, como também para a investigação microestrutural e análise do grau de liberação dos minerais de interesse num minério. Um desses sistemas é o MLA (Mineral Liberation Analyzer).

Combinações de técnicas analíticas e mineralógicas, como análise química, microscopia óptica, microscopia automatizada (MEV/EDS/MLA), espectroscopias (FTIR, Mössbauer) e difração de raios X são usadas para identificar e quantificar os minerais presentes no minério de interesse e nas suas frações granulométricas, bem como as respectivas microestruturas. Este trabalho visou estudar minérios de ferro com graus de complexidademicroestrutural crescente, utilizando essas técnicas, com ênfase na microscopia computadorizada. As amostras apresentaram composição mineralógica de simples a complexa, como itabiritos contendo quartzo, hematita em sua predominância e a coexistência de goethita, magnetita e gibbsita em algumas amostras, em concentrações baixas, resultados consistentes pelas técnicas usadas.

O sistema MLA consiste em vários programas, com os quais se pode adquirir os dados (MLA Measurements), analisar as imagens geradas (MLA Processing) e processar os dados gerados (MLA DataView). De todos os resultados fornecidos pelo sistema, o interesse maior está no estudo da liberação mineral, pois esta visa à continuidade no processo de beneficiamento do minério, analisada por associação mineral, justaposições de minerais, liberação por composição e por superfície livre. Comparando todas as análises, na maioria das amostras e suas faixas granulométricas estudadas, o quartzo já se encontrava praticamente liberado. Algumas vantagens notáveis do MLA são as

seguintes: poder analisar até quatorze amostras (secções polidas) em uma batelada, o que permite estudar milhares de partículas, com altíssimo significado estatístico.

Há vários meios de aquisição de dados (XBSE, GXMAP, XMOD), imagens de excelente qualidade, uso de aumentos significativos e uma gama grande de minerais pré-definidos em seu portfólio. Porém, apresenta algumas desvantagens como a análise ser demorada tanto para aquisição dos dados, podendo chegar até várias horas, como para o processamento dos mesmos, e a dificuldade de analisar minerais com composição química semelhante, mesmo tendo tons de cinza próximos, mas distintos, por exemplo, hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Para a quantificação da magnetita neste trabalho, utilizou-se uma técnica específica para Fe, espectroscopia Mössbauer, que identificou, dentro do seu limite de detecção, magnetita somente em uma amostra (APV3). Pelos resultados obtidos pelo MLA para as amostras estudadas, ficou evidenciada a validade do método para estudos de caracterização mineralógica, determinando as associações de minerais, liberação por composição e por superfície livre e análise modal. Também permite o estudo de cada partícula e de cada grão que compõem a amostra, além de focar partículas interessantes do ponto de vista mineralógico, podendo assim estudar tramas, texturas e aspectos estruturais nas mesmas.

## ***Abstract***

Mineral characterization is a broad and important topic in the academic context, because there are still gaps in the composition and/or microstructure of the ores found. Due to the complexity of existing itabirite ores in the Ferriferous Quadrangle region, microstructure characterization studies have been required for better utilization of the ores. One of the main tools for microstructure study of ores has been the scanning electron microscope (SEM) with a coupled X-ray energy-dispersive spectrometer (EDS). Recently, software and automation systems have been developed using SEM and EDS analysis for identification and quantification, as well as for research and microstructure analysis of the degree of liberation of minerals in an ore of interest. One such system is the MLA (Mineral Liberation Analyzer).

Combinations of analytical and mineralogical techniques such as chemical analysis, optical microscopy, automated microscopy (SEM/EDS/MLA), spectroscopy methods (FTIR, Mössbauer) and X-ray diffraction are used to identify and quantify the minerals present in the ore of interest and its size fractions and their microstructures. This work evaluates iron ores with a growing degree of microstructure complexity, using these techniques, with emphasis on computerized microscopy. Samples showed the complex mineralogical composition from simple to complex, such as itabirites containing quartz and hematite as major minerals and the coexistence of goethite, gibbsite and magnetite in some samples, at low concentrations; these results were consistent for the techniques used.

The MLA system consists of several programs, where one acquires the data (MLA Measurements), a second analyzes the generated images (MLA DataView) and a third processes the data generated (MLA Processing). Of all the results provided by the system, the greatest interest is in the study of mineral liberation, because it aims at the efficiency of the ore beneficiation process. This aspect is analyzed by means of mineral associations, locking, liberation by composition and by free surface. Comparing all analyzes, in most of the samples and their particle sizes studied, quartz was already practically liberated. Some notable advantages of the MLA are: to analyze up to fourteen samples (polished sections) in a batch, which allows studying thousands of particles, a very high statistical significance. There are various means of data

acquisition (XBSE, GXMAP, XMOD), excellent image quality, the use of significant magnifications, and a great number of mineral data in its portfolio. However, there are some disadvantages such as time-consuming analysis for data acquisition, lasting up to several hours, as well as for data processing, and the difficulty of analyzing minerals with similar chemical composition, even when grayscale image levels are close but distinct, e.g. hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). For quantification of magnetite in this study, a specific technique for Fe, Mössbauer spectroscopy was used, which identified, with in its detection limit, magnetite only in one sample (APV3).

The results obtained by the MLA technique for the samples analysed have emphasized the validity of the method for studies of mineralogical characterization, by means of minerals associations, liberation by composition and free surface and modal analysis. It also allows the study of each particle and each grain that make up the sample. Therefore, it is possible to focus on interesting mineralogical aspects of particles and on the study of fabrics, textures and structural aspects of them.

## ***1-Introdução***

O crescente aumento da demanda de produtos provenientes de minério de ferro fez deste um bem mineral importante para a economia mundial e do seu processo de caracterização, uma área de pesquisa que vem incorporando muitos avanços para que se obtenha uma melhor rota de processamento e por fim, um concentrado com teores de impurezas cada vez menores.

Na natureza, os minérios possuem composições mineralógicas, granulometria, teores de ganga e texturas diferentes, de acordo com sua localização e origem. Em um mesmo depósito podem-se encontrar vários tipos de minérios diferentes, de modo que processos tecnológicos adequados para certo tipo de minério raramente são efetivos para outra ocorrência similar. Dessa maneira, faz-se importante o estudo mais aprofundado e detalhado sobre a tipologia que se deseja explorar.

Devido à alta demanda de mercado para os bens minerais, frequentemente surgem novas técnicas de análise para a caracterização mineralógica. Para isso as técnicas empregadas devem ter respostas rápidas com o objetivo de indicar rotas adequadas para o beneficiamento, tendo como ênfase adequar-se às características dos minérios a serem concentrados e uma maior recuperação. Tal processo requer uma gama de informações, tais como tamanhos de grãos, grau de liberação dos minerais úteis, composição química qualitativa e quantitativa das fases mineralógicas, feições de intercrescimento, entre outras.

Os minérios de ferro do Quadrilátero Ferrífero decorrem de uma evolução complexa, passando por sedimentação, diagênese, metamorfismo, bem como vários tipos de deformação. Isto acarreta diferentes arranjos microestruturais, composições químicas, formas e tamanhos de grãos.

A grande variedade de microestruturas e de tramas encontradas nos minérios de ferro da tipologia itabirita do Quadrilátero Ferrífero gera uma ampla diversidade de propriedades físicas com grandes implicações para o seu beneficiamento. O vínculo entre geologia

depósito, mecanismos de deformação que atuaram na formação das microestruturas e tramas ou orientações cristalográficas preferenciais, fornecem resultados que podem ser aplicados para uma exploração estratégica dos diferentes tipos de minérios, implicando na melhoria de áreas alvos (Selmiet al., 2009).

Os estéreis e rejeitos de plantas de concentração dos minérios itabiritos têm sido alvo de várias pesquisas de caracterização. Estudos de Souza (2005) tiveram como objetivo caracterizar e concentrar diferentes tipologias de rochas itabiríticas estéreis da Mina de Conceição, localizada em Itabira. A partir desses dados, foi possível gerar concentrados dentro da especificação de pellet-feed redução direta, com teor de SiO<sub>2</sub> menor que 0,80% para todas as tipologias estudadas.

Há cada ano vem surgindo técnicas avançadas para a ampliação na área de caracterização mineralógica, visando obter resultados mais rápidos e confiáveis, por exemplo, espectroscopia de reflectância difusa que vem sendo estudada desde 2008 (Carioca, 2010). Porém a técnica mais utilizada para caracterização até o momento é a microscopia óptica. Atualmente, esta técnica vem sendo complementada e, mesmo parcialmente, substituída pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) tendo acoplado um microanalisador de raios X, principalmente o espectrômetro por dispersão de energia (EDS).

Sabe-se que a cor é uma propriedade distinta para muitos minerais e é usada na identificação dos mesmos quando se usa microscopia óptica. Também outras propriedades ópticas como reflectância, cores de interferência e comportamento de extinção, sob polarização, são muito importantes em microscopia óptica. Com o avanço na tecnologia de caracterização mineral houve o surgimento de sistemas de aquisição de imagens mais adequadas à análise digital dessas imagens e conseqüentemente à microscopia quantitativa, impulsionando a pesquisa na área (Piller, 1966; Pirard, 2004).

Em meados da década de 1990, a integração dessas técnicas de microscopia com a aquisição e análise digital de imagens, resultou na criação da microscopia digital, que

vem a ser uma técnica de análise que permite certo grau de automação e que abriu novas possibilidades para a caracterização microestrutural (Vander-Voort, 2004).

Para Paciornik e Maurício (2004), a técnica de microscopia digital vem ganhando espaço, por exemplo, na microscopia óptica e no MEV (microscopia eletrônica de varredura), por se tratar de técnica que utiliza instrumentos controlados por software e que permite realizar varreduras completas nas amostras. Um exemplo de software de aquisição e análises de imagens é o MLA (Mineral Liberation Analyzer). Esse instrumento de caracterização microestrutural é acoplado ao MEV com EDS e permite o estudo bem completo e detalhado das amostras, fornecendo informações importantes e específicas, como grau de liberação, composição química, associações mineralógicas, identificação e quantificação das fases mineralógicas e fraturas, em uma análise relativamente rápida e eficaz.

## ***2–Objetivos***

### ***2.1 – Objetivo Geral***

Caracterizar cinco amostras de minérios de ferro tipo itabirito, que apresentam características microestruturais distintas, através da integração de diversas técnicas instrumentais, desde as mais abrangentes e usuais, como análises química, granulométrica edifratometria de raios X (DRX), até outras de maior nível de detalhe como a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise por espectrometria de raios X dispersiva em energia (EDS) e a espectroscopia Mössbauer (EM).

A ênfase foi dada à caracterização feita por microscopia computadorizada: o sistema Mineral Liberation Analyzer (MLA), para estudos quantitativos da mineralogia, liberação mineral e microestrutura dos minérios.

### ***2.2 – Objetivos específicos***

- Analisar cinco amostras de minério de ferro, tipo itabirito por técnicas instrumentais;
- Identificar e quantificar os minerais presentes no minério por espectroscopia Mössbauer (EM), MEV/EDS e MLA;
- Identificar as fases mineralógicas por difração de raios X;
- Analisar quimicamente as amostras;
- Comparar e consolidar os resultados obtidos nas técnicas instrumentais;
- Propor uma nova rota de caracterização mineralógica otimizada para as amostras estudadas e para amostras de minério de ferro em geral.

### 3 – Revisão Bibliográfica

#### 3.1 – Minérios de Ferro Brasileiros

Na constituição da litosfera, o elemento *Fe* tem valor composicional em média de 4,2 % em massa. Este elemento metálico está presente na composição de aproximadamente 300 minerais. Entretanto, somente os óxidos/hidróxidos se apresentam com concentrações de *Fe* economicamente viáveis para exploração. Dentre estes, destacam-se hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) e a siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) (Selmi et al., 2009)

Na escala de reservas mundiais de minério de ferro, que são da ordem de 170 bilhões de toneladas, o Brasil é um dos maiores detentores de reservas, juntamente com a China, Austrália, Rússia e Ucrânia. A produção mundial de minério de ferro em 2012 foi em torno de 3,0 bilhões de toneladas, acréscimo de 13,4 % comparado com a produção de 2011, sendo o Brasil responsável por cerca de 11,7 % desta produção, como apresentado na Tabela 3.1. Os estados de Minas Gerais e Pará foram os principais produtores com cerca de 69,2 % e 26,8 % respectivamente, segundo o DNPM (2013).

**Tabela 3.1 - Reservas e produção mundial de minério de ferro**

Discriminação	Reservas (10 <sup>6</sup> t)		Produção (10 <sup>3</sup> t)	
	2012 <sup>(e)</sup>	2011 <sup>(e)</sup>	2012 <sup>(e)</sup>	%
<b>Brasil<sup>(1)</sup></b>	<b>19.948</b>	<b>398.131</b>	<b>400.822</b>	<b>13,4</b>
China <sup>(2)</sup>	23.000	1.330.000	1.300.000	43,3
Austrália	35.000	488.000	525.000	17,5
Índia	7.000	240.000	245.000	8,2
Rússia	25.000	100.000	100.000	3,3
Ucrânia	6.500	81.000	81.000	2,7
Outros países	53.552	302.869	348.178	11,6
Total	170.000	2.940.000	3.000.000	100,0

Fontes: DNPM/DIPLAM; USGS - Mineral Commodity Summaries – 2013.

Notas: (1) Reservas lavráveis; (2) Estimativa de produção da China baseada em minério bruto; (e) Dados estimados, exceto Brasil.

Segundo o DNPM (2013), as reservas brasileiras em 2012 totalizam 19,9 bilhões de toneladas, apresentando um teor de ferro de cerca de 50,3%, sendo que quase a totalidade deste valor está concentrada em três estados, Minas Gerais 70,0% (teor de ferro de 46,9%), Mato Grosso do Sul 15,3% (teor de Fe 55,4%) e Pará 13,1% (teor de Fe de 64,8%).

A produção nacional de minério de ferro em 2011 foi de 398,1 Mt (milhões de toneladas) e a produção de 2012 com um teor de ferro de 64,5 % foi de 400,8 Mt. Comparado ao ano anterior, houve um acréscimo de 0,7 % na produção interna, um acréscimo considerado pequeno em relação aos anos anteriores, devido as fortes chuvas decorrentes na região sudeste, o que dificulta a mineração no primeiro trimestre. Os principais tipos de produtos obtidos dos minérios foram: os granulados (10,5%) e os finos (89,5 %), sendo que os finos produzidos na forma de sinterfeed (61,7 %) e pelletfeed (27,8 %) (DNPM, 2013).

Na Tabela 3.2 está descrita a relação dos estados e municípios brasileiros com as maiores reservas de minério de ferro medida e lavrável, bem como o percentual de Fe na reserva. Destacam-se em Minas Gerais os principais municípios detentores de reservas; Itabirito; Mariana; Ouro Preto; Santa Bárbara; Nova Lima; Itabira, Barão de Cocais e Congonhas. No Estado de Mato Grosso do Sul, o município de maior destaque é o de Corumbá com 3.104 milhões e no Estado do Pará, Parauapebas destaca-se com reservas totais de 2.913 milhões.

Tabela 3.2-Reservas de minério de ferro por estados e principais municípios

Estados	Reservas (1000 t)			
	Medidas	%Fe	Lavrável	%Fe
<b>Alagoas</b>	<b>209</b>	<b>65,0</b>	<b>188</b>	<b>65,0</b>
Arapiraca	209	65,0	188	65,0
<b>Amapá</b>	<b>254.190</b>	<b>38,8</b>	<b>33.714</b>	<b>48,9</b>
Pedra Branca do Amapari	244.044	38,2	27.952	46,2
<b>Amazonas</b>	<b>11.804</b>	<b>65,9</b>	<b>3.829</b>	<b>70,0</b>
Urucará	6.556	73,8	3.829	70,0
<b>Bahia</b>	<b>172.294</b>	<b>40,0</b>	-	-
Caetitê	172.060	40,0	-	-
<b>Ceará</b>	<b>7.244</b>	<b>36,4</b>	<b>7.217</b>	<b>36,3</b>
Campos Sales	4.940	25,3	4.940	25,3
<b>Distrito Federal</b>	<b>1.181</b>	<b>16,8</b>	<b>1.181</b>	<b>16,8</b>
Brasília	1.181	16,8	1.181	16,8
<b>Goiás</b>	<b>4.265</b>	<b>50,1</b>	<b>4.265</b>	<b>50,1</b>
Vicentinópolis	4.265	50,1	4.265	50,1
<b>Mato Grosso</b>	<b>6.643</b>	<b>21,0</b>	<b>6.643</b>	<b>21,0</b>
Nobres	6.643	21,0	6.643	21,0
<b>Mato Grosso do Sul</b>	<b>3.137.834</b>	<b>55,6</b>	<b>692.166</b>	<b>57,3</b>
Corumbá	3.104.646	55,5	684.166	57,2
<b>Minas Gerais</b>	<b>14.342.413</b>	<b>49,9</b>	<b>8.821.044</b>	<b>50,7</b>
Barão de Cocais	833.120	52,1	149.370	64,8
Catas Altas	608.824	49,9	608.475	49,9
Itabira	1.344.325	52,1	837.027	54,4
Itabirito	954.213	52,8	583.922	53,0
Mariana	2.658.905	43,2	1.442.440	43,6
Nova Lima	549.992	61,5	818.867	61,3
Ouro Preto	1.355.238	48,8	755.804	47,8
Santa Bárbara	1.010.891	56,9	393.847	58,5
<b>Pará</b>	<b>2.934.579</b>	<b>67,4</b>	<b>906.336</b>	<b>64,2</b>
Parauapebas	2.913.880	67,5	885.852	64,5
<b>Paraíba</b>	<b>12911</b>	<b>54,4</b>	-	-
São Mamede	12.911	54,4	-	-
<b>Pernambuco</b>	<b>3.860</b>	<b>60,6</b>	-	-
São José do Belmonte	3.860	60,6	-	-
<b>Rio Grande do Norte</b>	<b>141.763</b>	<b>28,2</b>	<b>205.629</b>	<b>27,7</b>
Jucurutu	141.309	28,1	205.555	27,7
<b>São Paulo</b>	<b>226.205</b>	<b>29,6</b>	<b>117.042</b>	<b>6,6</b>
Santo Antônio do Pinhal	181.813	34,9	-	-
<b>TOTAL</b>	<b>21.257.400</b>	<b>52,6</b>	<b>10.799.258</b>	<b>51,3</b>

Fonte: Anuário Mineral Brasileiro – DNPM, 2011.

Para os processos siderúrgicos, o minério de ferro utilizado como matéria-prima encontra-se na forma de granulados e/ou aglomerados, sofrendo restrições quanto às características químicas e físicas devido às especificações exigidas, como teor elevado de ferro, normalmente acima de 64% e baixo teor de impurezas, que podem influenciar na qualidade do aço e/ou ferro-fundido, principalmente: *P*, *SiO<sub>2</sub>*, *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, *S* e álcalis (*K<sub>2</sub>O* e *Na<sub>2</sub>O*) (Viana, 1993).

Os estudos de Araújo (2005) e Nass (2006) estabeleceram a lista dos principais produtos comercializados quando relacionado à granulometria e as suas especificações químicas para os mesmos. Tais informações estão representadas nas Tabelas 3.3 e 3.4 respectivamente.

**Tabela 3.3 - Produtos de minério de ferro comercializados no mundo quanto à granulometria**

Tipo	Dimensões	-12 mm (1/2")	-6 mm (1/4")	-0,149 mm (100 Mesh)	-0,044 mm (325 Mesh)
Bitolado (Coarse)	12 – 50 mm (1/2" – 2")	10 % máx.			
Pellet Natural (Pellet Ore)	6 – 25 mm (1/4" – 1")		10 % máx.		
Sinterfeed	0,15 – 6 mm (100 Mesh – 1/4")		90 % mín.	16 % a 27 % máx.	
Pellet feed	Abaixo de 0,149 mm (100 Mesh)			92 % a 98 % mín.	35 % a 72 % mín.

Fonte: Araújo (2005); Nass(2006).

**Tabela 3.4-Produtos de minério de ferro comercializados no mundo quanto às especificações químicas**

Tipo	Dimensões	%Fe	%P	%Umidade
Bitolado (Coarse)	12 – 50 mm (1/2" – 2")	mín. 64	máx. 0,065	máx. 5
Pellet Natural (Pellet Ore)	6 – 25 mm (1/4" – 1")	mín. 64	máx. 0,065	máx. 5
SinterFeed*	0,15 – 6 mm (100 Mesh – 1/4")	mín. 64,5	máx. 0,070	máx. 5
PelletFeed**	Abaixo de 0,149 mm (100 Mesh)	mín. 65,80	máx. 0,040	máx. 8

\*Standard SinterFeed – sílica (%SiO<sub>2</sub>) entre 4 e 6%.

\*\*Pellet Feed Fines – sílica (%SiO<sub>2</sub>) menor que 2,0%.

Fonte: Adaptado de Schobbenhaus (1986); Nass (2006).

Os minérios de ferro do Brasil são normalmente encontrados em formações ferríferas bandadas (Banded Iron Formations–BIFs), conforme Figura 3.1. Segundo James (1954) e Aplingo e Bwalya (1997), o termo BIF é dado à rocha originalmente sedimentar, química, podendo conter um percentual mínimo de ferro de 15 %, tipicamente bandada e/ou laminada, apresentando alternância de camadas, com bandas de quartzo e óxidos de ferro. Os óxidos de Fe que podem ser incluídos são hematita e magnetita, silicatos ou carbonatos, usualmente intercrescidos, até certo grau, com chert (rocha composta principalmente de sílica, onde os cristais de quartzo apresentam tamanho microcristalino). O mineral goethita é encontrado apenas em rochas intemperizadas.

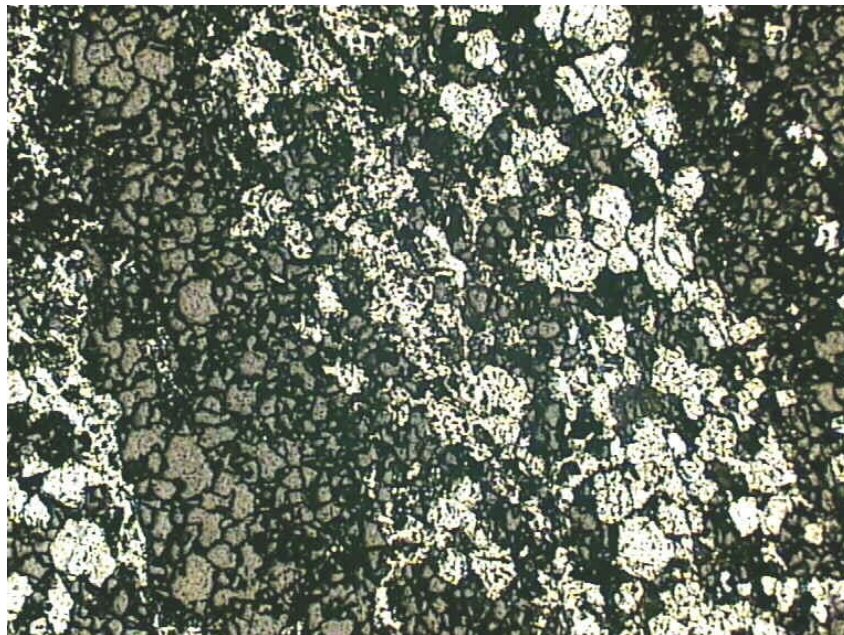


**Figura 3.1 - Foto de uma rocha BIF típica.**

Essa formação recebe o nome de itabirito, descrito por Eschwege (1883) e em Dorr e Barbosa (1963), para descrever rochas bandadas, ricas em ferro da região centro-sudeste de Minas Gerais, estas rochas apresenta alternância de bandas escuras, ricas em ferro (hematita e magnetita como os principais minerais) com bandas claras (constituídas de quartzo). Na Figura 3.2, está representada uma amostra de itabirito rico em quartzo ( $SiO_2$ ) e hematita ( $\alpha-Fe_2O_3$ ); na Figura 3.3 é mostrada uma fotomicrografia de um itabirito com uma ampliação de 25 vezes (Selmi et al., 2009).



**Figura 3.2 - Itabirito com domínios ricos em quartzo (parte clara) intercalados com níveis ricos em hematita, configurando uma dobra.**



**Figura 3.3 - Itabirito com bandas de quartzo (parte escura) e de minerais claros (hematita/martita); nicóis paralelos; visualização sob luz refletida; aumento 25x.**

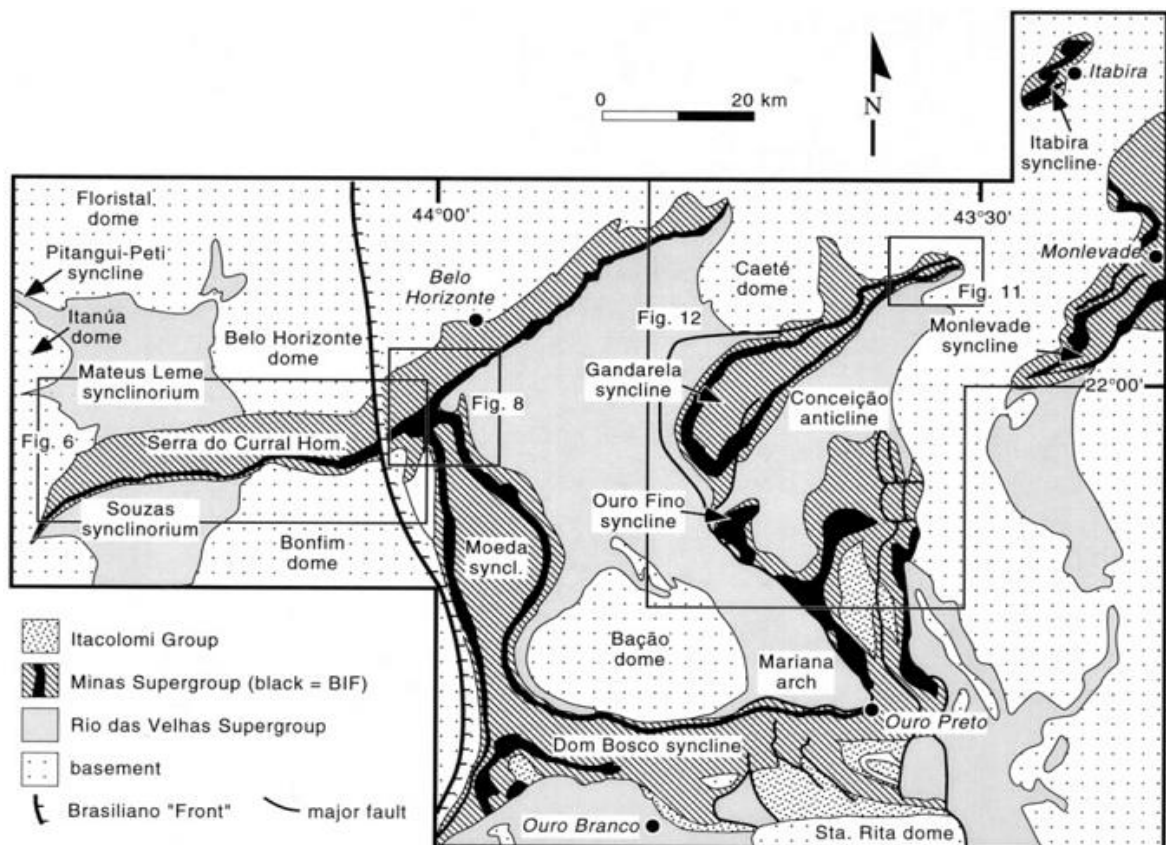
### ***3.2 – Quadrilátero Ferrífero***

Em Minas Gerais é encontrada uma das maiores jazidas de minério de Fe principalmente, na região centro-sudeste do estado. Nesta região foi observada a

existência de uma grande reserva de minérios, com teor de ferro capaz de ser comercializado, esta região ficou conhecida como Quadrilátero Ferrífero (QF). Ela detém mais de 50 % da produção brasileira.

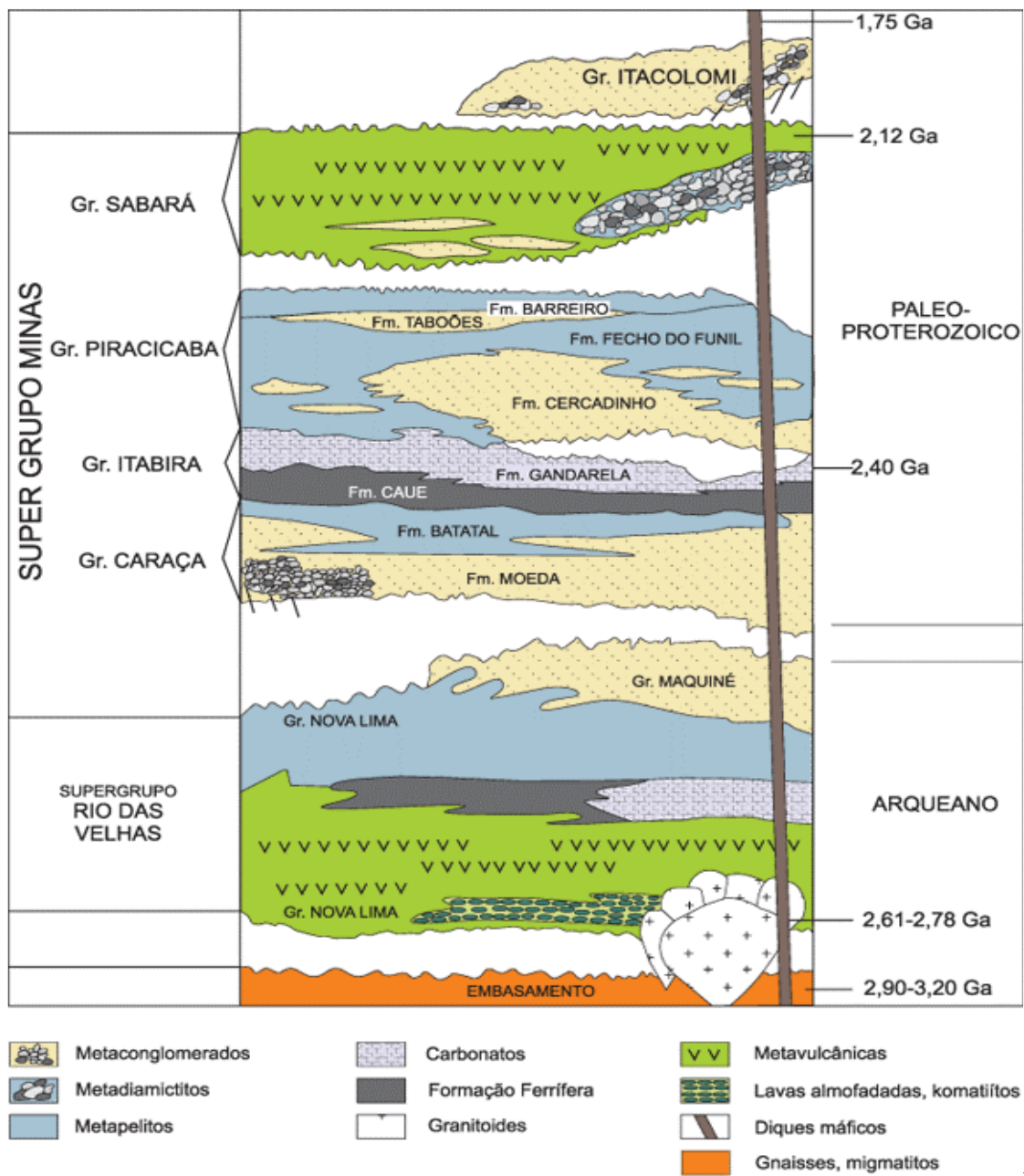
O Quadrilátero Ferrífero abrange uma área de cerca de 7000 Km<sup>2</sup>, sendo limitada ao sul, pelas Serras de Ouro Branco e Itatiaia, ao norte, pelas serras do Curral del Rei, da Piedade e do Cipó, limita-se ao leste pela serra do Caraça e a oeste pelo Rio Paraopeba, junto às cabeceiras dos rios São Francisco e Doce.

O mapa geológico do Quadrilátero Ferrífero com os principais supergrupos e as principais localizações existentes na região estão representados na Figura 3.4.



**Figura 3.4 -Mapa geológico simplificado do QF com as associações de litofácies do Supergrupo Rio das Velhas. Fonte: Baltazar e Zucchetti, 2005.**

Os minérios de ferro encontrados na região do QF são encontrados na Formação Cauê, do grupo Itabira, que é constituída por camadas itabiríticas (dolomíticos e anfibolíticos), que foram formadas através de metamorfismos e intemperismo. Esta constituição pertence ao Supergrupo Minas o qual inclui os quatro Grupos: Caraça, Itabira, Piracicaba e Sabará, segundo Dorr (1969), a coluna estratigráfica do QF está representado na Figura 3.5.



F

**Figura 3.5 - Coluna estratigráfica do Quadrilátero Ferrífero (modificada por Alkmim e Marshak, 1998).**

No QF, os minérios de ferro existentes são classificados em duas categorias: minério itabirítico com baixo teor de ferro e minério hematítico (hematita compacta) com alto teor de ferro. Dorr (1965), Aplingo e Bwalya (1997) e Varajão et al. (2002) definiram como hematita compacta, a hematita que se apresenta de forma maciça, laminada ou bandada e é conhecida como um tipo especial de minério de ferro de alto grau de pureza; este tipo apresenta características químicas e físicas especiais, tais como: alto

teor em ferro, baixo teor de sílica e textura maciça (arranjo geométrico), características estas, que permitem a utilização destes minérios como lump ore (granulado) nos processos de obtenção do ferro via redução direta (DRI).

Segundo Rosière et al. (1993), nos itabiritos são encontrados teores de ferro variando entre 20 e 55 % em alguns casos, o valor pode alcançar 60 % ou mais, quando intemperizados. As rochas ainda podem ser subdivididas nos tipos principais descritos a seguir e sua composição mineralógica é mostrada na Tabela 3.5.

- **itabirito compacto:** rocha extremamente dura, com coloração acinzentada escura, podendo variar a tonalidade com o grau de intemperismo; apresenta sílica microcristalina, com fratura conchoidal. Os itabiritos compactos normalmente contêm os níveis de sílica e hematita na mesma proporção, como apresentado na Figura 3.6.



**Figura 3.6 - Afloramento de itabirito compacto. Fonte: Vasconcelos (2010).**

- **itabirito anfibolítico:** itabirito de coloração ocre-amarelada a marrom-escuro, composto principalmente por leitos milimétricos a centimétricos alternados de goethita, quartzo e anfibólios (silicatos), que lhe confere aspecto bandado, porém menos nítido que o itabirito silicoso. Como minerais acessórios ou acidentais, podem ocorrer martita, hematita e sericita. Segundo Rosière e

Chemale Jr. (2000), estes itabiritos seriam resultantes da ação tectônica-metamórfica sobre um itabirito dolomítico/carbonático. Os itabiritos anfibolíticos apresentam baixa densidade, com teor de ferro decerca de 45 % e teor médio de fósforo acima de 0,050 % (Figura 3.7). Nos itabiritos ditos anfibolíticos do QF, o anfibólio já foi totalmente alterado, principalmente para goethita de hábito fibroso e um pouco de quartzo também fibroso.



**Figura 3.7 - Afloramento de itabirito anfibolítico. Fonte: Vasconcelos (2010).**

- **itabirito carbonático** – Apresenta como característica principal granulometria fina e argilosa, sílica praticamente liberada, como mostrado na Figura 3.8. Note-se que o carbonato original (dolomita principalmente) já foi alterado nos minérios superficiais, principalmente à goethita.



**Figura 3.8- Direita: Itabirito carbonático juntamente com o itabirito semicomacto. Esquerda: Afloramento de itabirito carbonático. Fonte: Vasconcelos (2010).**

**Tabela3.5 - Composição mineralógica média dos diferentes tipos de minério do QF**

Tipos de Minério	Componentes Principais		Acessórios**
Itabirito Comum (até 55 % de Fe)	Bandas Claras	Quartzo	Clorita, sericita, dolomita, pirofilita, óxidos de Mn
	Bandas escuras	Óxidos de Fe*	Sericita, pirofilita
Itabirito Dolomítico	Bandas Claras	Dolomita	Quartzo, óxidos de Fe, pirofilita, talco, óxidos de Mn
	Bandas escuras	Óxidos de Fe*	Dolomita, óxidos de Mn
Itabirito Anfibolítico	Bandas claras	Tremolita/actinolita, hornblenda, grunerita	Quartzo, dolomita, óxidos de Fe*
	Bandas escuras	Óxidos de Fe*	Quartzo, dolomita, anfibólios
Minério de alto teor (acima de 64 % de Fe)	Hematita		Magnetita, quartzo, pirofilita (rara)

\* Hematita é o mineral-minério dominante. Goethita e magnetita aparecem subordinadamente.

\*\* Fosfatos de Fe podem ocorrer em todos os tipos. Sulfetos estão ocasionalmente presentes.

Fonte: Rosière et al.(1993).

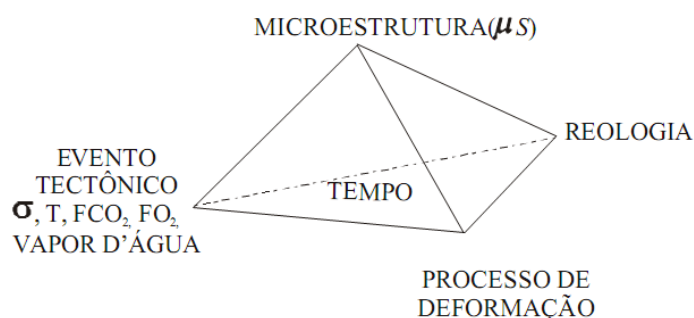
Na Tabela 3.6 mostra-se a constituição mineralógica dos itabiritos encontrados no Quadrilátero Ferrífero em relação aos seus constituintes mineralógicos principais e os minerais considerados de ganga.

**Tabela 3.6 - Mineralogia dos diferentes tipos de formação ferrífera**

<b>Tipo de Formação Ferrífera</b>	<b>Componentes principais</b>	<b>Componentes mineralógicos</b>	<b>Componentes mineralógicos da ganga</b>
Itabirito comum	Hematita, martita, kenomagnetita, quartzo, goethita		Clorita, sericita, dolomita ferroana, caulinita, cianita, óxidos de manganês, sulfetos, apatita, pirofilita
Itabirito dolomítico	Martita, hematita, kenomagnetita, dolomita ferroana		Calcita, grunerita-cummingtonita, clorita, stilpnomelana, biotita, tremolita, actinolita, quartzo, pirofilita, sulfetos
Itabirito anfibolítico	Martita, hematita, kenomagnetita, maghemita, cummingtonita, actinolita, quartzo.	grunerita-tremolita,	Carbonato, talco, dolomita ferrífera (ferroana), egrina, biotita, Mg-riebeckita, sulfetos.
Hematita-filito	Hematita, sericita		Quartzo, clorita
Filitopiritoso	Pirita, matéria carbonosa		

**Fonte: modificado de Rosière e Chemale Jr. (2000).**

Os itabiritos apresentam uma microestrutura complexa que se refere aos arranjos dos elementos mineralógicos e geométricos, devido aos vários mecanismos de deformação que atuaram nas rochas (Hobbset al., 1976). Segundo Jessel e Bons (1998), estes processos estão diretamente ligados a alguns fatores que envolvem a taxa de deformação ( $\sigma$ ), pressão (S), mineralogia, granulometria, temperatura (T), pressão do fluido de CO<sub>2</sub> (FCO<sub>2</sub>), pressão do fluido de O<sub>2</sub> (FO<sub>2</sub>) entre outros, como mostrado na Figura 3.9.



**Figura 3.9 - Interrelação entre os fatores condicionantes da geração de microestruturas em rochas. Fonte: Jessele Bons, 1998.**

Nos minérios com baixo teor de ferro, são necessárias etapas de concentração para adequá-los às especificações exigidas pelo mercado. Um método que pode ser utilizado para esse fim é o método gravítico, realizado após a britagem e a classificação por tamanho. Após a análise do grau de liberação em relação às faixas granulométricas que, no caso de minérios de ferro itabiríticos, são as mais finas, a sequência utilizada no processo de concentração é: a separação magnética de alta intensidade a úmido e a flotação catiônica reversa, que é uma operação barata, conveniente e que fornece concentrados de excelente qualidade.

Na região sudeste do QF, centralizadas nos municípios de Mariana e Ouro Preto atuam duas das maiores mineradoras do Brasil: VALE e SAMARCO S.A.

### ***Vale***

Esta empresa produtora brasileira possui complexos de mineração no Estado do Pará, no Estado de Minas Gerais e no Estado de Mato Grosso do Sul, subdividindo o seu sistema em sul e norte. Em cada um dos complexos pode-se notar uma diversidade no seu minério, características distintas, como: à composição, características químicas e físicas, resultado assim em processos de beneficiamento mineral distintos para cada um dos seus sistemas.

**Sistema Norte:** O beneficiamento na unidade de tratamento de minério (UTM) consiste em britagem, peneiramento, ciclonação, desaguamento, moagem e filtragem, sem necessidade de concentração, devido ao alto teor do minério de Carajás, que é em torno de 67% Fe.

**Sistema Sul:** O beneficiamento é composto das etapas: britagem, classificação e concentração – por separação magnética de alta intensidade e/ou flotação e métodos gravíticos: jigagem e espirais.

### ***Samarco Mineração S/A***

A outra empresa na região sudeste, que se destaca no complexo mineral é SAMARCO Mineração S/A. Empresa esta formada pela parceria da VALE (50%) e da BHPBilliton (50%), tem como principal alvo o fornecimento de minério de ferro pelletizado para a indústria siderúrgica mundial. Possui duas unidades industriais – em Anchieta (ES) e Mariana/Ouro Preto (MG), interligadas por um mineroduto. Mantém integrados os processos da mina ao porto, que contemplam lavra, beneficiamento, transporte, pelletização e exportação.

O minério de ferro da Samarco é do tipo pobre (itabirito) com aproximadamente 45% de teor de ferro. O processo de beneficiamento para a concentração do mineral minério de interesse tem como etapas principais: britagem; moagem e flotação.

### ***3.3–Caracterização Mineralógica***

Nos últimos anos, tem ocorrido considerável acúmulo de conhecimento científico e tecnológico desenvolvido e aplicado para os métodos utilizados na área mineral, principalmente nos processos de lavra e concentração de minério de ferro.

A caracterização mineralógica é um processo que envolve a utilização e a integração de vários equipamentos para a obtenção de resultados satisfatórios sobre os minerais estudados, principalmente para os minérios de ferro complexos, devido à grande variabilidade que eles apresentam, podendo assim auxiliar na melhor escolha da rota de beneficiamento pela qual irão passar os constituintes de um minério. A caracterização bem elaborada e bem realizada permite entender o possível comportamento dos minerais frente às etapas de processamento, bem como prever problemas prováveis ou dificuldades encontradas durante o processo.

Santos e Brandão (2002) e Santos (2002) estudaram com detalhes os aspectos mineralógicos e microestruturais dos constituintes mineralógicos de amostras de minérios de ferro do QF. Porém como os minérios da região do QF apresentam em quase toda a sua totalidade um grau de complexidade, a área de tecnologia mineral vem realizando análises de caracterização multi-instrumentais para as abordagens clássicas como granulometria, conceitos físicos e químicos das amostras bem como o estudo de liberação.

Santos e Brandão (1999) investigaram a presença de fases aluminosas em amostras de minério de ferro, em função da existência destas fases nos minérios brasileiros e considerando efeitos indesejáveis nas diferentes etapas de concentração industrial para posterior utilização na siderurgia.

Os pesquisadores dividiram o trabalho em duas etapas. Na primeira etapa, realizaram um estudo mineralógico e microquímico das amostras, com a finalidade de investigar a presença ou a ausência de materiais aluminosos e/ou argilosos no minério, isto é, fases mineralógicas, morfologia, microestruturas associadas e determinação de sua composição química. Já na segunda etapa, objetivou-se a identificação das fases mineralógicas que contêm alumínio presentes em minérios de ferro em diferentes etapas de seu processamento. Como produto da pesquisa, pode-se observar através dos resultados obtidos nas várias técnicas de caracterização utilizadas, a identificação de uma fase mineralógica portadora do elemento alumínio encontrada nos microporos das hematitas martíticas e em crostas associadas a estas. Nos microporos, estas se apresentaram como uma fase ferruginosa com elevados teores de alumínio (6 a 33 % de  $Al_2O_3$ ) e silício, já nas crostas aluminosas associadas a estas hematitas martíticas, os teores de alumínio atingiram até 27 %.

Um detalhe importante na caracterização é o tamanho da partícula a ser estudada, por tal importância há estudos realizados com relação à granulometria. Por exemplo, Silva et al. (2008) estudaram a possibilidade de se obter diferentes rotas para o processo de cominuição de diferentes minérios de ferro do tipo itabiríticos da região do QF,

objetivando a produção de pellet feed e a geração de menor energia específica de moagem.

As análises instrumentais mais utilizadas na caracterização são: difração de raios X, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e microanálise EDS. Essas análises bem como espectroscopia Mössbauer são tratadas a seguir.

### ***3.4 – Difração de Raios X– DRX***

A técnica de difratometria de raios X corresponde hoje a uma das principais técnicas de caracterização mineralógica de materiais cristalinos (materiais que apresentam arranjos internos ordenados de seus átomos constituintes). A técnica de difração de raios X encontra aplicações em diversos campos do conhecimento, por exemplo, ciências de materiais, engenharias de minas, metalúrgica e química, além de geociências, e outros.

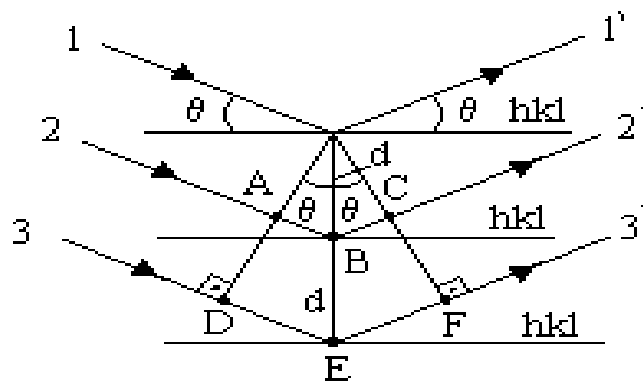
Entretanto, nem todas as substâncias encontradas apresentam cristalinidade em seu sistema são consideradas substâncias amorfas, por apresentarem carência de periodicidade nos arranjos atômicos. Sendo assim não podem ser caracterizadas por DRX ou o são com grande dificuldade. Contudo, neste caso, a DRX tem o mérito de provar a existência de substâncias amorfas, sendo que os materiais devem apresentar uma quantidade do mineral acima do limite de detecção pelo seu típico domo de amorfização (Santos, 2002).

Segundo Jenkins e Snyder (1996) uma das condições da ocorrência de difração de raios X é quando dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, depende diretamente da diferença de caminho percorrida pelos raios X emitidos, como também do comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação incidente. Esta condição foi estudada por Bragg e seu filho em 1913, correlacionaram todas as variáveis dependentes na difração; esta expressa é conhecida como lei de Bragg (Figura 3.10).

### Equação da Lei de Bragg $n\lambda = 2d \sin\theta$

Onde:

- $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente,
- “n” é um número inteiro (ordem de difração),
- “d” à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina e
- $\theta$  ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).



**Figura 3.10 - Representação da difração de raios X e da equação de Bragg. Fonte: Bleicher e Sasaki, 2000.**

O número de elétrons em um átomo afeta diretamente a intensidade dos picos. Dentre outros fatores, isso acontece devido ao fato dos átomos serem distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos.

Um dos métodos mais utilizados na DRX é o método do pó que foi inventado independentemente em 1916 por Debye e Scherrer na Alemanha e em 1917 por Hull, nos Estados Unidos, para se estudar a estrutura de cristais. Esse método fornece informações estruturais, tais como, parâmetros de rede, grau de simetria, determinação de fase, dentre outras características importantes da estrutura cristalina do material que está sendo investigado.

No método de pó, o cristal a ser examinado está na forma de um pó muito fino, o qual é colocado no feixe de raios X monocromático. Cada partícula é um pequeno cristal, orientado aleatoriamente em relação ao feixe incidente. A seleção para o material a ser utilizado como ânodo tem como base o menor coeficiente de absorção de massa (relação ânodo/amostra) e resolução versus intensidade dos picos obtidos, para a faixa de ângulo  $\theta$  (ou  $2\theta$ ) de interesse; no entanto o primordial é a natureza do material a ser analisado. Os elementos mais usados para os anodos dos tubos são *Cu* (cobre), *Cr* (cromo), *Fe* (ferro), *Co* (cobalto) e *Mo* (molibdênio), estão listados na Tabela 3.7. Algumas características destes ânodos como número atômico, potencial crítico de excitação e voltagem estão relacionados na Tabela 3.8, bem como os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) para cada tubo de raios X. A escolha do tipo de tubo a ser empregado na DRX depende da amostra a ser analisada e está relacionada também à aplicação a ser efetuada.

**Tabela 3.7 - Características gerais dos ânodos utilizados para tubos de Raios X**

Ânodo	Número Atômico	Potencial (keV)	Voltagem (kV)
Cr	24	5,99	40
Fe	26	7,11	40
Cu	29	8,98	45
Mo	42	20,00	80

**Tabela 3.8 - Radiações características dos principais materiais utilizados em tubos de Raios X (Bleicher e Sasaki, 2000)**

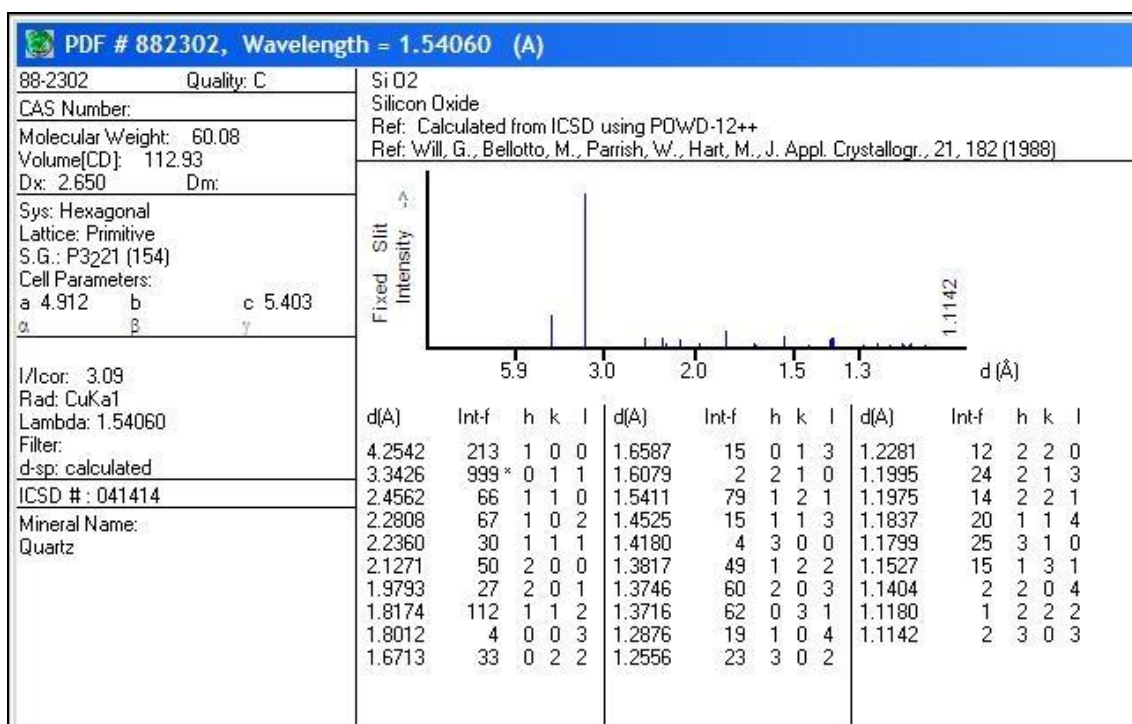
Elemento	$K_{\alpha 1}(\text{Å})$	$K_{\beta 1}(\text{Å})$
Cr	2,28970	2,08487
Fe	1,93604	1,75661
Co	1,78897	1,62079
Ni	1,65791	1,50013
Cu	1,54056	1,39222
Mo	0,70930	0,63229
W	0,20901	0,18437

Um adaptador utilizado na DRX para que não ocorram interferências de radiação durante a detecção é um filtro monocromador, situado na passagem dos raios X entre a

amostra e o detector e/ou entre o tubo e amostra, o qual, através do princípio da difração de Bragg, permite exclusivamente a passagem da radiação com o comprimento de onda de interesse ( $K_{\alpha}$ ). Usualmente este monocromador é um monocristal de grafita. A utilização de filtro monocromador após a amostra apresenta ainda a vantagem adicional de remover radiações oriundas de espalhamentos não coerentes, resultantes da interação dos raios X com a amostra.

Cada material apresenta características específicas e únicas, como por exemplo, os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares e densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino. Por isso, ao se realizar a análise por DRX, podem ser obtidos difratogramas padrão para cada material. Um banco de dados contendo informações cristalográficas básicas e propriedades físicas de compostos cristalinos são mantidos e continuamente atualizado pelo ICDD (2011) (International Center for Diffraction Data), com sede nos EUA. Atualmente encontram-se disponíveis informações referentes a milhares de compostos minerais e compostos inorgânicos artificiais, sendo que as mais importantes, para fins de identificação de um composto cristalino, são as distâncias interplanares e as intensidades difratadas normalizadas (relativas a 100%) para os vários planos (hkl) que difratam construtivamente os raios X.

Um exemplo de ficha do banco de dados do ICDD, que compreende os dados importantes para identificação do mineral quartzo é apresentado na Figura 3.11.



**Figura 3.11- Ficha com dados de estrutura cristalina e picos difratados do quartzo, banco de dados do ICDD, International Center for Diffraction Data, PDF-2, file 88-2302.**

Algumas amostras de minério e/ou outros materiais apresentam mais dificuldades de identificação e quantificação das fases por difração de raios X do que outras. Isto é observado quando se trabalha com amostras complexas que apresentam um número grande de fases cristalinas presentes. Esta situação é ainda mais complexa quando algumas dessas várias fases forem minoritárias.

### 3.5 –Espectroscopia Mössbauer – EM

Outra técnica que vem ganhando espaço com relação à caracterização mineralógica é a espectroscopia Mössbauer (EM), que é utilizada para identificação e quantificação das fases minerais que contenham ferro em sua estrutura. A técnica teve como ponto de partida o exótico efeito de ressonância nuclear observado pela primeira vez pelo cientista Rudolph Ludwig Mössbauer e hoje é uma técnica espectroscópica perfeitamente estabelecida. O fenômeno de emissão ou absorção de um fóton de raios  $\gamma$ , sem perda de energia devido ao recuo do núcleo e sem alargamento térmico, é conhecido como **efeito Mössbauer**. Este fenômeno foi descoberto em 1958 por

Rudolph Ludwig Mössbauer ao observar que o núcleo de  $^{191}\text{Ir}$  ligado a uma rede cristalina de um sólido tem absorção ressonante sem perda de energia por recuo. Desde então, a técnica da espectroscopia Mössbauer desenvolveu-se rapidamente e devido a sua versatilidade, é aplicada a uma ampla variedade de problemas químicos e de estado sólido (Vandenbergh, 1991).

Biondo (2005) afirma que o movimento térmico é outra consideração relevante na absorção ressonante nuclear. Como se sabe, em uma temperatura finita, os átomos na rede vibram, oscilando em torno de uma posição de equilíbrio. Com isto, têm uma distribuição de velocidades que provoca o alargamento das linhas devido ao efeito Doppler. Nos estudos de absorção ressonante, realizados até o fim da década de 50, os pesquisadores utilizavam-se deste efeito para a obtenção de uma maior superposição das linhas, aumentando a temperatura dos átomos da fonte ou do absorvedor.

No entanto, para uma observação efetiva da absorção ressonante nuclear, há a necessidade de uma significativa área de superposição dos espectros, o que só foi obtido após as pesquisas realizadas pelo cientista R. L. Mössbauer.

A técnica de espectroscopia de Mössbauer (EM) consiste no uso do efeito Mössbauer na identificação de espécies químicas usando radiação gama. A técnica envolve emissão e absorção ressonante de raios gama pelos núcleos de diversos elementos da tabela periódica, sendo, portanto, uma espectroscopia 'nuclear', uma técnica que apresenta semelhança da ressonância magnética nuclear (RMN).

A EM fornece uma poderosa ferramenta para o estudo estrutural, químico e magnético da matéria condensada, permitindo a diferenciação entre estados de oxidação de átomos, estados eletrônicos de *spin* e vizinhança estrutural. É de particular interesse, em estudos mineralógicos e de caracterização, pela possibilidade de derivar os estados de oxidação e coordenação, efeitos morfológicos, substituição isomórfica e de ocupação de sítios dos elementos (isótopos) sensíveis à técnica. Do ponto de vista da mineralogia, o  $^{57}\text{Fe}$  é sem dúvida o isótopo mais importante, uma vez que vários minerais são portadores de ferro. A obtenção de todas essas informações geralmente requer a obtenção de espectros em

diferentes temperaturas e/ou com a aplicação de um campo magnético externo. A identificação é baseada na comparação dos parâmetros hiperfinos derivados com os listados na literatura para amostras bem caracterizadas, visto que a quantificação é baseada nas áreas relativas dos picos obtidas para cada componente apresentados nos espectros em forma de sextetos e/ou dubletos (De Grave, 1991).

A EM pode ser utilizada no estudo da associação do íon ferro com argilominerais. Por meio dessa técnica, são obtidas medidas quantitativas de parâmetros como o deslocamento isomérico ( $\delta$ ), o desdobramento quadrupolar elétrico ( $2\epsilon Q$ ) e o campo magnético hiperfino ( $H_{hf}$ ). Com base nesses dados, é possível identificar: o íon ferro contido em óxidos ou hidróxidos, o estado de valência dos átomos de ferro, a natureza dos sítios ocupados e as quantidades relativas de cada estado ou fase estrutural (Perez e Salum, 2004).

Na espectroscopia Mössbauer de absorção, que é sua forma mais usada, uma amostra sólida é exposta à radiação gama e um detector mede a intensidade da radiação transmitida através da amostra. A energia da radiação gama é variada alterando-se a aceleração da fonte de radiação com um motor linear. O movimento relativo entre a fonte e a amostra resulta em um desvio energético devido ao efeito Doppler.

Quando os fótons emitidos por uma fonte radioativa atingem uma amostra contendo o elemento com núcleo idêntico ao emissor, eles podem ser absorvidos, ou não, dependendo das condições da ressonância. Quando o fóton não é absorvido, atravessa a amostra e atinge o detector. Quando o fóton é absorvido, é reemitido, não necessariamente na direção do detector. Assim quando há ressonância, a taxa de contagem de fótons lida pelo detector é sensivelmente menor do que o observado quando a amostra não absorve os fótons. Essa geometria do espectrômetro é conhecida como *geometria de transmissão* e é a mais utilizada na obtenção dos espectros.

No espectro resultante, a intensidade dos raios gama é representada graficamente em função da velocidade da fonte. Para velocidades correspondentes aos níveis de energia ressonantes da amostra, parte dos raios gama é absorvida, resultando em uma quebra da

intensidade medida e uma correspondente depressão no espectro (picos). O número, posição e intensidade dos picos fornecem informação sobre o ambiente químico dos núcleos que absorvem a radiação gama, podendo o espectro resultante ser utilizado para a caracterização estrutural da amostra.

Na Figura 3.12 ilustra-se um arranjo experimental simplificado da espectroscopia Mössbauer, na geometria de transmissão, que é a mais utilizada. A fonte radioativa é fixada na ponta de um eixo ligado a um transdutor de velocidade, que executa um movimento oscilatório longitudinal, de velocidade máxima ajustável. Uma fina camada da amostra absorvedora é posta no caminho da radiação colimada e atrás da mesma um detector para os fótons  $\gamma$  transmitidos. Quando o fóton chega à amostra pode ou não ser absorvido ressonantemente. No caso de ter a energia requerida para a ressonância, o fóton é absorvido e, posteriormente, a reemissão ocorre sem direção preferencial, tal que somente uns poucos fótons incidem no detector (Biondo, 2005)



**Figura 3.12 - Arranjo experimental simplificado da espectroscopia Mössbauer, na geometria de transmissão. Fonte: Biondo, 2005.**

O resultado obtido é o espectro Mössbauer, que é um gráfico definido pela energia transmitida relativa versus a velocidade Doppler, mostra a máxima ressonância e, portanto, a mínima transmissão relativa a velocidades onde as linhas de emissão e absorção se sobrepõem (Villegas, 2006).

De acordo com Biondo (2005), a espectroscopia Mössbauer apresenta várias características e propriedades interessantes. Entre elas, pode-se citar:

- Alta sensibilidade, possibilitando efetuar medidas em intervalos extremamente pequenos de energia, com altíssima precisão;

- Não-destrutividade da amostra em estudo;
- Possibilidade de medidas qualitativas e quantitativas de fases cristalizadas, amorfas ou com nível de cristalização pobre;
- Alta seletividade para compostos ou fases contendo o isótopo Mössbauer.

Campos elétricos e magnéticos que se originam nos elétrons e cargas das vizinhanças mais próximas do núcleo ou do próprio átomo produzem perturbações nos níveis nucleares, chamadas de “interações hiperfinas nucleares” (Bancroft, 1973).

Como a absorção ressonante nuclear é muito sensível a qualquer variação da energia dos níveis nucleares, a espectroscopia Mössbauer permite a análise da vizinhança eletrônica do núcleo, através das principais interações hiperfinas, que são:

➤ **Deslocamento isomérico ( $\delta$ )**

Parâmetro relacionado com o estado de oxidação ou valência dos átomos que compõem a amostra (átomos Mössbauer). Origina-se da interação eletrostática entre a carga distribuída no núcleo com os elétrons da nuvem eletrônica que penetram a região nuclear, principalmente os elétrons *s*, cuja probabilidade é finita na região nuclear. A magnitude do deslocamento isomérico depende do total da densidade de elétrons *s* ressonante sobre o núcleo do ferro, a qual está relacionada ao grau de covalência das ligações metal-ligante. O aumento da densidade de elétrons *s* está vinculado, por sua vez, com as ligações *s* e *p* existentes entre o átomo de ferro e seus ligantes (Muraoka, 2004).

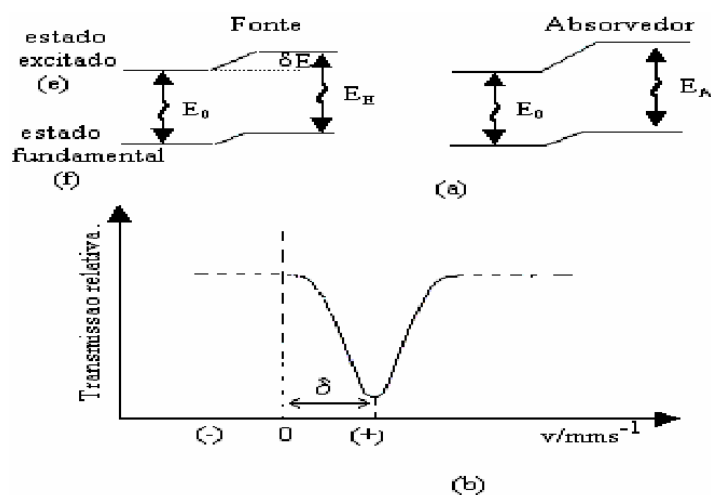
Assim,  $\delta$  é uma medida de densidade eletrônica no núcleo absorvedor. Sendo a densidade eletrônica no núcleo uma função do estado de valência e da ligação química, o deslocamento isomérico (Figura 3.13) também é chamado de desvio químico.

Segundo Fabris (2005), o valor do deslocamento isomérico ( $\delta$ ) é comumente expresso em relação a um padrão mais geral, como o ferro metálico ( $\alpha$ -Fe). Usa-se, assim, a medida da calibração de  $\alpha$ -Fe (ou, eventualmente, outra referência, como o

nitroprussiato de sódio,  $Na_2Fe(CN)_5NO$ ), para se converter os valores de deslocamento isomérico à escala padrão, como da do  $\alpha\text{-Fe}$ , da seguinte maneira:

$$\delta(\alpha\text{-Fe}) = \delta_{\text{amostra}} - \delta_{\text{calibração}}$$

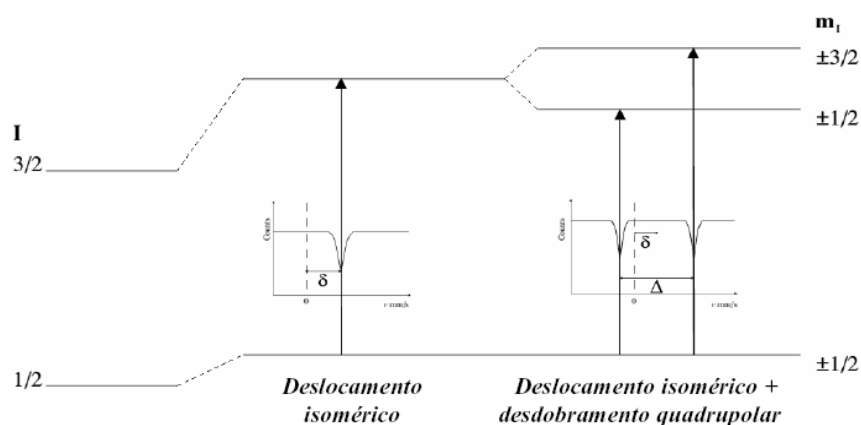
onde:  $\delta_{\text{amostra}}$  = deslocamento isomérico da amostra, em relação à fonte usada na medida e  $\delta_{\text{calibração}}$  = deslocamento isomérico do  $\alpha\text{-Fe}$ , em relação à mesma fonte, usada na medida.



**Figura3.13 - (a) Desvio dos níveis energéticos, diferentes para o estado excitado e fundamental; (b) deslocamento isomérico ( $\delta$ ) em um espectro Mössbauer. Fonte: Gütlich et al. (1978).**

### ➤ Desdobramento quadrupolar ( $2\varepsilon Q$ )

Parâmetro relacionado com o potencial eletrostático local dos átomos. Mede o desvio da simetria cúbica ou esférica, das cargas externas ao núcleo e resulta da interação do momento quadrupolar nuclear com o gradiente de campo elétrico (GCE) na região do núcleo (Muraoka,2004) (Figura 3.14).



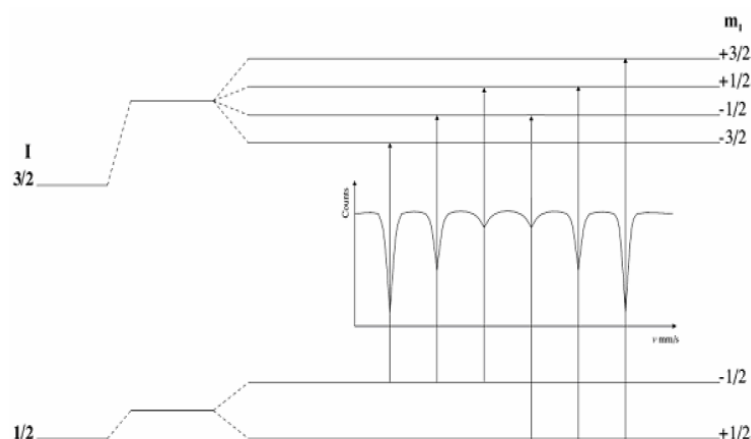
**Figura 3.14 - Efeito nos níveis nucleares do deslocamento isomérico e do desdobramento quadrupolar do  $^{57}\text{Fe}$ , e os espectros resultantes. Fonte: Gütlich et al. (1978).**

O estado fundamental tem spin  $1/2$ , que não se desdobra, pois  $Q = 0$  (momento de quadrupolo elétrico). Já no primeiro estado excitado, o spin é  $3/2$  e se separa em dois subníveis com separação  $2\epsilon Q$ . À distância  $\Delta$  entre as duas linhas de ressonância correspondem à diferença de energia  $2\epsilon Q$  e é chamada de desdobramento quadrupolar.

### ➤ Interação hiperfina magnética ( $H_{hf}$ )

É um parâmetro relacionado com os momentos magnéticos dos átomos envolvidos na ressonância.

A Figura 3.15 representa o diagrama de níveis de energia e o respectivo espectro Mössbauer para um núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  que, quando na presença de campo magnético, tem o nível excitado ( $I_e=3/2$ ) desdobrado em quatro subestados e o estado fundamental ( $I_f=1/2$ ) em dois subestados.



**Figura 3.15 - Níveis nucleares desdobrados devido à interação hiperfina magnética (efeito Zeeman nuclear) no  $^{57}\text{Fe}$  e o espectro Mössbauer resultante. Fonte: Gütlich et al. (1978).**

Para ocorrerem a absorção de radiação gama e o efeito Mössbauer, a radiação deve ter a energia apropriada para as transições nucleares dos átomos a serem analisados. A energia da radiação deve também ser relativamente baixa; do contrário, o sistema terá uma pequena fração livre de recuo, um fenômeno que resulta em uma fraca razão sinal/ruído. Apenas alguns isótopos preenchem estes requisitos, pelo que a espectroscopia de Mössbauer pode ser aplicada somente a um pequeno grupo de átomos, tais como:  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ , e  $^{121}\text{Sb}$ .

O isótopo  $^{57}\text{Fe}$  é o mais bem estudado. Ele se mostra de grande importância pelo fato de apresentar propriedades nucleares favoráveis à espectroscopia, ser abundante na natureza (o ferro é o quarto elemento químico mais abundante da crosta terrestre) e o núcleo-pai principal ter meia-vida relativamente longa.

A radiação gama provém, neste caso, de uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  em decaimento radioativo; a fonte de  $^{57}\text{Co}$  transmuta (decai), por emissão radioativa, para um dos estados excitados do  $^{57}\text{Fe}$ ; em seguida, o núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  decai para o estado fundamental. É esta última transição a utilizada neste tipo de espectroscopia, com energia igual a 14,4 keV (Bancroft, 1973).

Toda a amostra contendo ferro tem na sua composição cerca de 2% de  $^{57}\text{Fe}$ ; o isótopo mais comum do  $\text{Fe}$  é o  $^{56}\text{Fe}$ . Assim, qualquer amostra contendo ferro na sua composição é passível de análise por espectroscopia de Mössbauer. No entanto, e

devido a esta mesma percentagem, é necessário acumular várias medições na mesma amostra (acumulação de espectros) para obter resultados com uma boa razão sinal/ruído.

O espectro de um composto puro de Fe pode apresentar uma única linha de ressonância (singleto), duas linhas (dubleto), seis linhas (sexteto magnético, com ou sem uma pequena interação quadrupolar), ou, muito mais raramente, oito linhas (caso de interações magnéticas e quadrupolar de intensidades comparáveis).

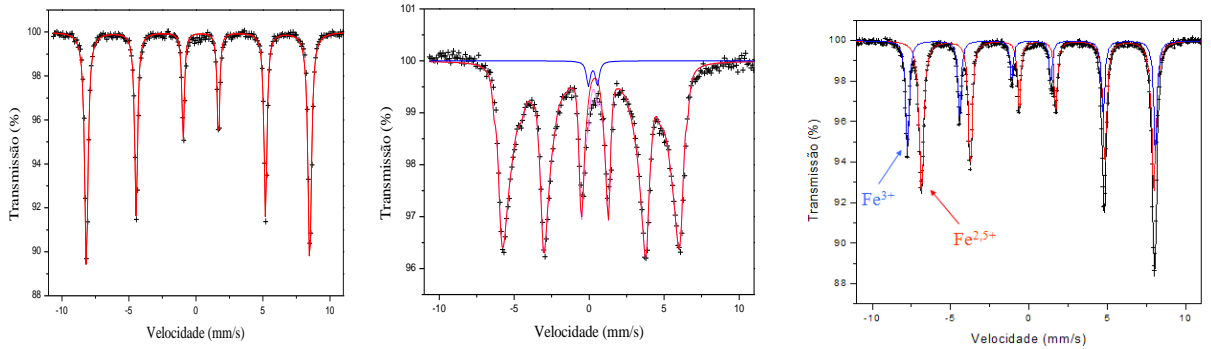
Os espectros podem ser coletados à temperatura ambiente (RT) ou em baixa temperatura com um espectrômetro operando no modo de aceleração constante, e intervalo de velocidade variando -11 a +11 mm/s.

A quantidade de material usado para a preparação do absorvedor é da ordem de 10 a 100mg. A quantidade depende da área do absorvedor e da concentração do elemento Mössbauer no material. Para obtenção de um espectro com melhor qualidade, o absorvedor deve ser o mais homogêneo e fino possível, menor que 0,150 mm. Logo, é imperativo que o material absorvedor se apresente com uma granulometria fina e uniformemente disposta na área do absorvedor (Vandenberghe, 1991).

No caso do material conter um alto teor de ferro (maior que 30 %) deve-se diluir a amostra (diminuir a concentração de ferro total), de modo a não saturar o sistema e provocar erros na análise. A diluição da amostra deve ser feita com produtos que não contenham ferro, não reajam com a amostra e não sejam detectados no Mössbauer, como, por exemplo, a “glicose PA” e o nitrato de boro. Para amostras com teores de ferro até a ordem de 30 %, não se faz necessária à diluição da amostra.

Para uma melhor fixação do material no porta-amostra, faz-se uso de uma cola de benzeno + polipropileno. Esta cola fixa a amostra e evita que a mesma se solte durante a análise.

A seguir, são mostrados os espectros característicos de alguns minerais ferrosos (Figura 3.16). Os valores dos principais parâmetros Mössbauer para os mesmos minerais puros estão listados na Tabela 3.9 e um resumo das interações hiperfinas para o  $^{57}\text{Fe}$  (Figura 3.17).



Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Goethita ( $\text{FeOOH}$ )

Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

Figura 3.16 - Espectro Mössbauer à temperatura ambiente de hematita, goethita e magnetita. Fonte: Carioca, 2010.

Tabela 3.9 - Parâmetros hiperfinos de hematita, goethita em diferentes temperaturas e magnetita em temperatura ambiente

Hematita				Goethita				Magnetita			
T (K)	$H_{\text{hf}}$ (kOe)	$\delta$ (Fe) (mm/s)	$2\epsilon Q$ (mm/s)	T (K)	$H_{\text{hf}}$ (kOe)	$\delta$ (Fe) (mm/s)	$2\epsilon Q$ (mm/s)	$H_{\text{hf}}$ (kOe)	$\delta$ (Fe) (mm/s)	$2\epsilon Q$ (mm/s)	
4	542	0,48	0,38	4	507	0,49	-0,26	$\text{Fe}^{3+}$	491	0,28	0
80	541	0,47	0,37	80	500	0,48	-0,26	$\text{Fe}^{2,5+}$	460	0,66	0
295	517	0,36	-0,2	295	381	0,37	-0,28				

Fonte: Vandenberghe (1991).

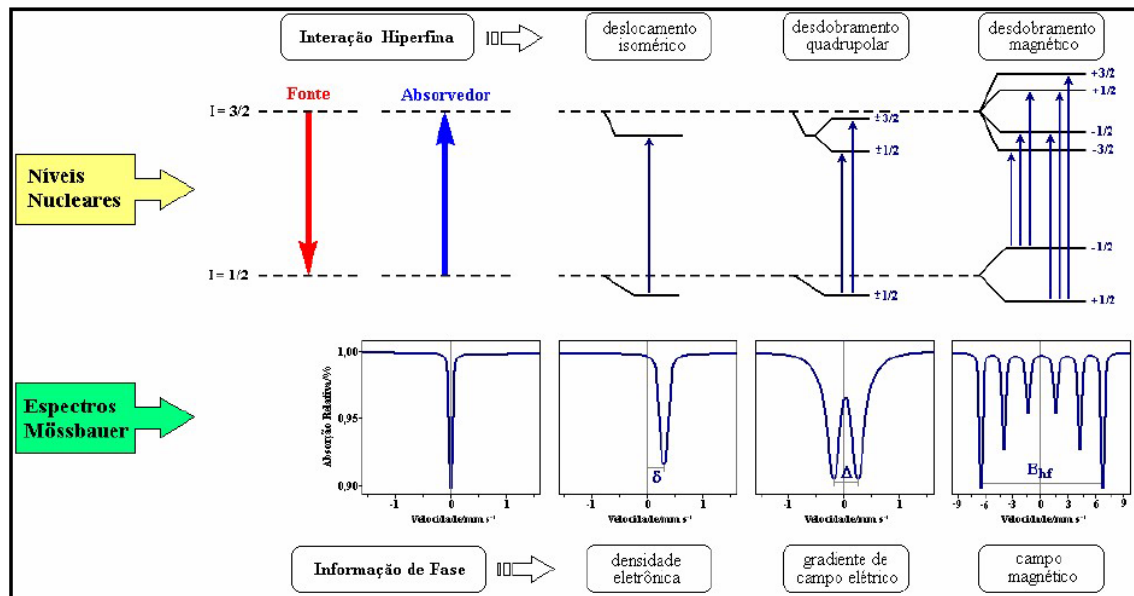


Figura 3.17 - Interações hiperfinas no  $^{57}\text{Fe}$ . Fonte: Pereira, 2010

### ***3.6 –Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV***

A microscopia é uma ferramenta fundamental na caracterização de minérios e conseqüentemente na indústria mineral. A identificação e quantificação das espécies minerais presentes, a determinação de suas associações e a medição do espectro de liberação estão entre as principais características obtidas a partir da observação ao microscópio.

De fato, nas últimas décadas, a pesquisa e desenvolvimento da microscopia na área mineral concentraram-se no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Este microscópio forma imagens a partir da interação de um feixe de elétrons finamente colimado com a superfície de uma amostra. Suas imagens apresentam intensidade proporcional a algum sinal oriundo da interação do feixe de elétrons com a amostra (Reimer, 1998).

Através do detector de elétrons retroespalhados (BSE), o MEV forma imagens em que a intensidade de cada pixel é proporcional ao número atômico médio da região atingida pelo feixe, sendo, portanto, indiretamente imagens composicionais. Caso tenha acoplado a si um espectrômetro por dispersão de energia de raios X (EDS), o MEV torna-se ainda mais versátil, podendo também realizar análise química elementar com resolução de até aproximadamente 1µm na superfície (Goldstein et al., 1992). Baseados nestas duas técnicas foram desenvolvidos sistemas automatizados de identificação e caracterização mineralógica quantitativa (Petruk, 1988; Sutherland e Gottlieb, 1991). Assim, este formidável instrumento tornou-se padrão na área mineral, tanto na academia quanto na indústria.

Durante a fase de produção ou análise de materiais, quase sempre se torna necessário analisar a sua microestrutura. Esta análise microestrutural é muito importante, pois permite:

- Entender as correlações microestrutura-defeitos-propriedades;
- Predizer as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas.

As técnicas mais utilizadas para este tipo de análise são a microscopia óptica e a microscopia eletrônica. No caso da microscopia óptica, o contraste da imagem é resultado da diferença de reflectividade da luz nas diversas fases componentes da microestrutura, uma vez que o sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e pelo sistema de lentes.

A microscopia eletrônica de varredura, por outro lado, se apresenta como a técnica mais adequada, pois permite alcançar aumentos muito superiores aos da microscopia óptica. Segundo Goldstein et al. (1992), o aumento na sua resolução pode variar de 50 a 200.000 vezes com resolução de 100 Å, mas para a análise de materiais normalmente o aumento é da ordem de 10 000 vezes.

No caso da microscopia eletrônica de varredura, o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons, etc (Reed, 1996). Estas radiações, quando captadas corretamente, irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição química, cristalografia, etc.). A versatilidade da microscopia eletrônica de varredura e da microanálise se encontra na possibilidade de captar e medir as diversas radiações provenientes das interações elétron-amostra.

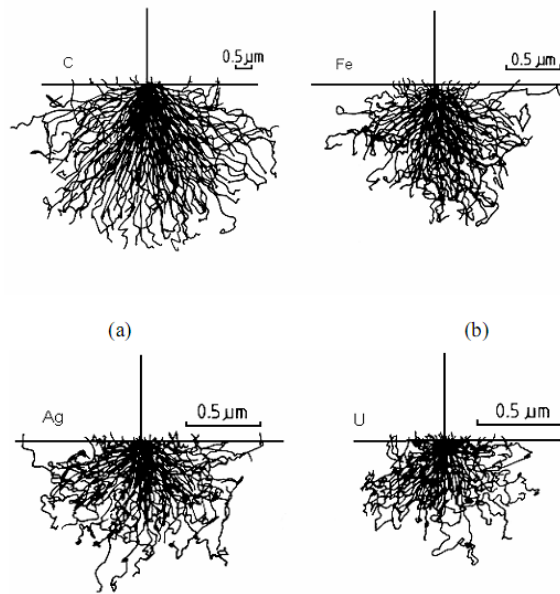
Na microscopia eletrônica de varredura, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície, inclusive as fases presentes. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

Entretanto, não é apenas estas características que fazem do MEV uma ferramenta tão importante e tão usada na análise dos materiais. A elevada profundidade de foco

(imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise morfológica com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica. A observação e análise de fratura tiveram um grande avanço com o uso do microscópio eletrônico de varredura.

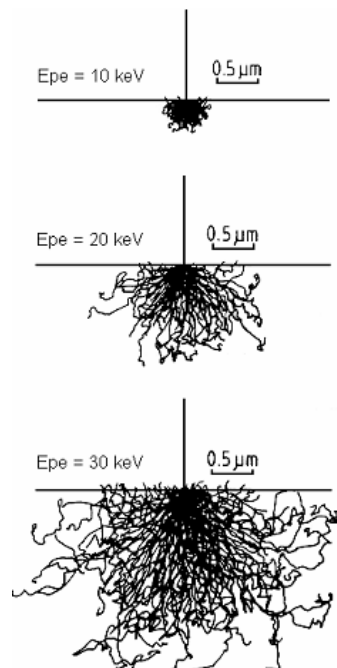
A profundidade de penetração dos elétrons depende da composição do material a qual influencia tanto o espalhamento elástico (interações nas quais ocorre a mudança na trajetória do elétron, sem que ocorra variação na sua energia cinética) quanto o inelástico (interações em que há transferência de energia do elétron primário (ep) para os átomos da amostra). Em particular, o espalhamento inelástico, que causa a redução da velocidade, é mais intenso para materiais com elevado  $Z$  (número atômico) do que para materiais com baixo  $Z$ .

Isso significa que, apesar do espalhamento elástico aumentar para materiais com elevado  $Z$ , a profundidade de penetração é menor do que para baixo número atômico. Com base em modelos de probabilidade de ocorrência de espalhamentos elásticos e inelásticos, foi criada a simulação de Monte-Carlo, onde são definidos os ângulos de espalhamento e transferência de energia. Através desta simulação as direções aleatórias dos elétrons no interior da amostra são calculadas e os caminhos estatisticamente mais prováveis são obtidos, resultando em uma boa aproximação do volume de interações. Alguns desses tipos de simulação são mostrados na Figura 3.18 para o *C*, *Fe*, *Ag* e *Au*. (Maliska, 2006)



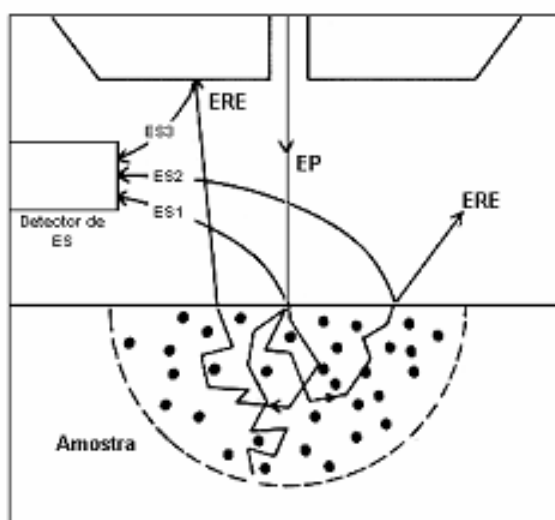
**Figura 3.18 - Simulação de Monte-Carlo para o volume de interação de amostra de carbono (a), ferro (b), prata (c) e ouro (d) com o feixe de elétrons primários de 20keV. Fonte: Maliska (2006).**

A influência da energia inicial do feixe de elétrons primários pode ser observada na Figura 3.19 para o caso do ferro. Como pode ser visto, a profundidade de penetração aumenta com o aumento da energia do feixe primário.



**Figura 3.19 - Simulação de Monte Carlo do espalhamento dos elétrons no ferro usando diferentes energias no feixe de elétrons primário. Fonte: Maliska (2006).**

Os elétrons produzidos deixam o material com uma energia média de 2 a 5 eV. Esses elétrons são chamados de elétrons secundários (ES) e são provenientes de uma região de muito pouca profundidade, cerca de 1nm para os metais e 10nm para o carbono. São ejetados de átomos da amostra devido a interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos da banda de condução nos metais ou de valência nos semicondutores e isolantes; assim, são gerados bem próximos à superfície. É importante observar que os elétrons retroespalhados (BSE) produzidos em regiões mais profundas na amostra, também têm energia suficiente para originar elétrons secundários quando estão voltando para a superfície (Figura 3.20).



**Figura 3.20 - Esquema da produção dos elétrons secundários (ES) e retroespalhados (BSE). Fonte: Maliska (2006).**

Dependendo do mecanismo de formação, os elétrons secundários podem ser divididos em 3 tipos: ES<sub>I</sub>, ES<sub>II</sub> e ES<sub>III</sub>. Os ES<sub>I</sub> são produzidos diretamente pelos elétrons primários do feixe quando estes estão penetrando na amostra e os do tipo ES<sub>II</sub> são resultantes da interação dos elétrons retroespalhados quando da sua saída da amostra. Somente os ES do tipo I é que contêm as informações da superfície. O terceiro tipo de sinal de elétrons secundários ES<sub>III</sub> origina-se dos elétrons retroespalhados emitidos pela amostra a partir da interação com partes do microscópio, tais como a base da lente objetiva e as paredes da câmara (Maliska, 2006).

O sinal de elétrons retroespalhados resulta de uma sequência de colisões elásticas e inelásticas, no qual a mudança de direção é suficiente para ejetá-lo da amostra. Os elétrons retroespalhados produzem um sinal muito importante para a obtenção de imagens no MEV. Por definição, possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Quanto maior o número atômico dos elementos presentes no material, menor o volume de interação e, conseqüentemente, menor a resolução, (maior o número atômico médio, maior o espalhamento em superfície resultando em uma menor resolução).

Para uma eficiência maior e resultado mais satisfatório pode-se acoplar ao MEV o sistema de EDS (Energy-Dispersive System), o qual tem função de possibilitar a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1 % e este valor varia de acordo com as especificações estabelecidas durante a análise, por exemplo, tempo de contagem. O mapa químico obtido na análise MEV/EDS quantifica a composição de uma área do mineral exposta ao feixe de elétrons, porém apresenta a desvantagem da limitação da análise pelo Z da região ionizada, pois apenas os elementos com Z superior a 4 são detectados e quantificados por esta técnica. (Duarte et al., 2003)

### ***3.6.1 – Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução – MEV-FEG***

A mais importante inovação no campo da microscopia eletrônica de varredura, nos últimos anos, foi à introdução do MEV de alta resolução. A parte chave para este feito foi a fonte do feixe de elétrons, com o sistema denominado de field-effect-gun – FEG ou canhão por emissão de efeito de campo, em português. Nesta variante do MEV, agora denominado MEV-FEG, este canhão substituiu o filamento convencional. O FEG consiste de uma ponta de tungstênio extremamente fina, o que conduz a uma resolução muito melhor que a do filamento convencional.

Assim, com o MEV-FEG consegue-se resolução nominal de, pelo menos, 1,8 nm, porém com a evolução dos instrumentos pode chegar a 0,8 nm. Além disto, tem-se uma

grande emissão de elétrons e conseqüente uma elevada densidade de corrente, cerca de 105 A/cm<sup>2</sup>, quando comparada com a do filamento de tungstênio que é de 3 A/cm<sup>2</sup> (Maliska, 2006).

A fonte de emissão por efeito de campo tem como princípio básico de funcionamento a criação de campos elétricos intensos em formas pontiagudas. Permite a ampliação da superfície em dezenas de milhares de vezes com uma pequena voltagem de aceleração de elétrons, reduzindo efeitos de acúmulo de cargas na superfície de materiais isolantes e a profundidade de penetração do feixe em algumas dezenas de nanômetros. Esta última característica é particularmente útil no estudo de filmes finos, pois faz com que a imagem de elétrons secundários seja formada por elétrons arrancados predominantemente das camadas superficiais do material (Sena, 2004).

Com o MEV-FEG, podem-se conseguir aumentos válidos de 100.000 a 300.000 vezes, com excelente resolução e contraste e, praticamente, com as mesmas facilidades de preparação de amostras do MEV convencional (Maliska, 2006).

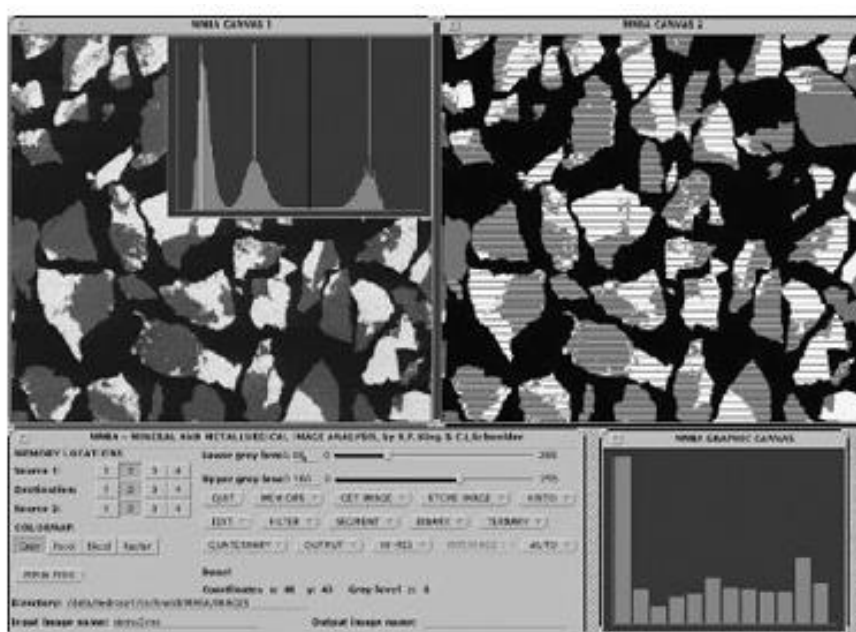
Segundo Goldstein et al. (1992), o MEV-FEG deve ser operado com vácuo na casa de 10<sup>-10</sup> Torr, a fim de se obter a emissão de elétrons estáveis com um feixe bem colimado, da ordem de 1 a 2 nm. Isso permite trabalho com a tensão de operação mais baixa e com melhor resolução do que o MEV convencional. A tensão de operação é a tensão de aceleração dos elétrons que pode variar de 1 a 40 kV, e quanto menor a tensão de aceleração, mais fino torna-se o feixe de elétrons, o que resulta em uma melhor resolução.

### ***3.7 – Mineral Liberation Analyzer – MLA***

Quando se trata de caracterização mineral, um dos pontos importantes é o estudo do grau de liberação do mineral de interesse em relação aos minerais de ganga. Em reconhecimento a isso, diversos sistemas de medição vêm sendo desenvolvidos, principalmente tendo como base a técnica do microscópio eletrônico de varredura (MEV) para estudo de seções polidas de amostras de partículas, usualmente em frações

granulométricas definidas (Jones, 1987; King, 1993; Lastra et al., 1998; Petruk, 2000; Petruk, 2002; Gu, 2003).

Um dos softwares projetados para os estudos foi o Mineral and Metallurgical Image Analysis (MMIA), software esse desenvolvido pela Universidade de Utah, onde são obtidos histogramas de escala de cinza das imagens dos BSE em seções polidas de partículas para a discriminação de fase (Figura 3.21) (King e Schneider, 1993).



**Figura 3.21 - Representação do software MMIA. Fonte: Fandrick et al., 2007.**

Um dos primeiros sistemas automatizados para uso intensivo de espectros de raios X foi QEMSCAN (quantitative evaluation of materials by scanning electron microscopy). Neste sistema, as imagens digitais de resposta das seções das partículas são construídas pixel por pixel, de modo que são necessários milhares de medições de espectros de raios X (EDS) no processo, para o mapeamento da gama de partículas (Miller et al., 1982). Atualmente, o QEMSCAN é produzido e vendido pela FEI Company. Trata-se de um instrumento completo, com MEV-EDS e programa computacional dedicado.

### **3.7.1 – Sistema MLA**

O Mineral Liberation Analyser (MLA) é um sistema de software e hardware add-on para um microscópio eletrônico de varredura (MEV) como instrumento de medição automatizado nas pesquisas minerais. Foi desenvolvido pelo Dr. YingGu do JKTechou Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre (JKMRC), anexo à Universidade de Queensland-Austrália (Gu e Napier-Munn, 1997). Na época, representou um método eficiente de combinar a análise de imagens de BSE e de raios X (EDS) na identificação do mineral para a caracterização quantitativa de liberação mineral. Hoje, a técnica de análise MLA, além de fornecer o grau de liberação dos minerais, também é usada como meio para se obter várias outras características do material, como composição química, identificação e quantificação das fases mineralógicas existentes e os intercrescimentos entre essas fases. Atualmente, o programa computacional MLA é produzido e vendido pela FEI Company.

### **3.7.2 – Análise de imagem por BSE (Backscattering Electrons)**

Imagens obtidas por BSE podem facilmente ser analisadas e são fundamentais para a análise de liberação mineral. Os pré-requisitos para a identificação e quantificação mineral são um baixo nível de ruído e as imagens serem de alta resolução. É necessário haver diferença sensível entre os números atômicos ( $Z$ ) médios das fases presentes.

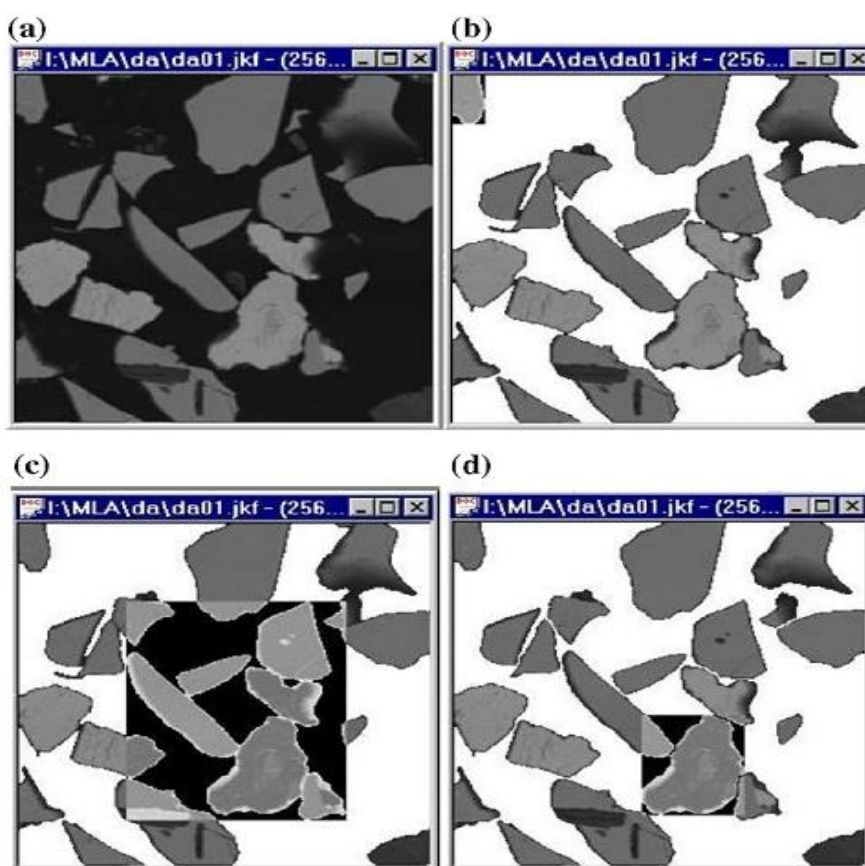
Segundo Fandrich et al. (2007), os sinais estáveis emitidos pelos BSEs, a partir de um equipamento moderno de MEV, podem gerar imagens de qualidade de alta resolução (0,1-0,2  $\mu\text{m}$ ). Essas imagens permitem ao MLA, através de suas técnicas avançadas de análise de imagem, discriminar com precisão as fases minerais existentes em uma partícula.

#### **➤ Desaglomeração de partículas**

Uma análise de liberação usando o MLA consiste na impregnação das partículas em um molde (tipicamente 30 milímetros de diâmetro) com resina epóxi para formar um bloco

endurecido. Os tamanhos de partículas típicas variam de 10 $\mu$ m de 1 mm, de acordo com a fração granulométrica estudada. Este corpo de prova cilíndrico é cortado, para expor uma parte representativa das partículas, e posteriormente é polido e revestido com carbono antes de ser apresentado ao MEV (Gu, 2003).

Algumas partículas se apresentam em um grau de aglomeração ou em contato com outras partículas, o que leva a obter resultados tendenciosos para a liberação. No sistema MLA há uma ferramenta (função desaglomeração), com a qual são detectados estes grupos de partículas aglomeradas e que, em seguida, pode-se separá-los, de acordo com um conjunto de parâmetros pré-determinados. Na Figura 3.22, mostra-se o processo de desaglomeração de partículas (Fandrich et al., 2007).

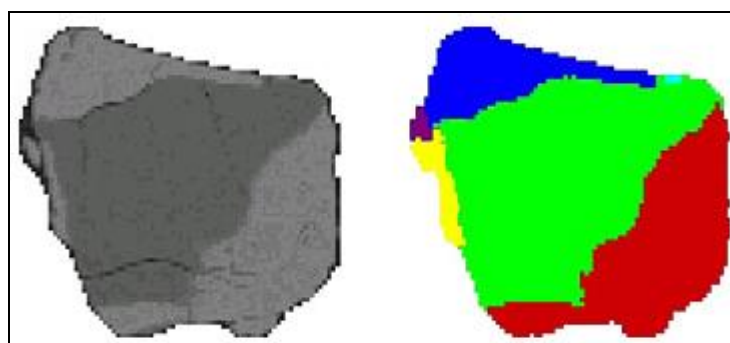


**Figura 3.22 - MLA - processo desaglomeração: (a) Imagem original BSE. (b) Após a remoção de fundo, várias partículas estão aglomeradas. (c) Um dos aglomerados é realçado. (d) Depois da desaglomeração, o aglomerado é quebrado e uma partícula é destacada. Fonte: Gu, 2003.**

### ➤ *Segmentação das fases*

Depois das partículas se tornarem individuais (desaglomeradas), o próximo passo da análise de liberação é identificar todas as fases minerais distintas (ou grãos) e definir seus limites com precisão. Este processo é chamado de segmentação de fases e é executado em cada partícula individualmente. A função de segmentação de fases do MLA discrimina as regiões de níveis de cinza homogêneos dentro de uma imagem BSE da partícula.

Os resultados do estágio de segmentação de uma imagem BSE ampliada de uma partícula composta são mostrados na Figura 3.23. Seis regiões de níveis de cinza homogêneos foram observadas e/ou grãos minerais foram identificados, quando cada grão mineral em uma partícula é atribuída uma única cor.



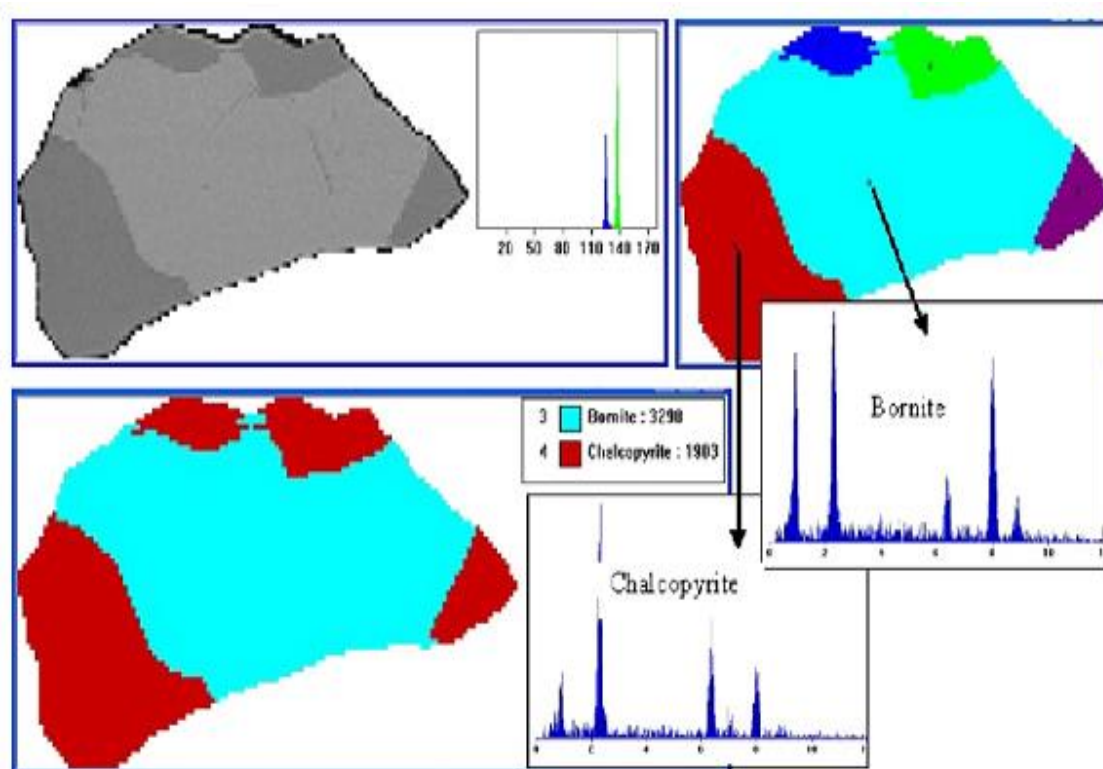
**Figura 3.23 - Representação de um grão analisado pelo MLA. Fonte: Gu,2003.**

### ***3.7.3 – Identificação de minerais com a análise de raios X***

Para identificar as espécies de minerais por meio de análise química de raios X, o MLA usa três técnicas: a análise por ponto, a análise por área e o mapeamento por análise.

Quando se utiliza o método dos pontos de análise por raios X, usa-se geralmente mais que 2000 contagens, para cada região de nível de cinza identificado em uma partícula segmentada. Os espectros armazenados são então comparados com os espectros padrões de uma lista predefinida ou a biblioteca padrão dos minerais, para completar o processo

de identificação e produzir uma imagem classificada. (Fandrich et al., 2007) (Figura 3.24).



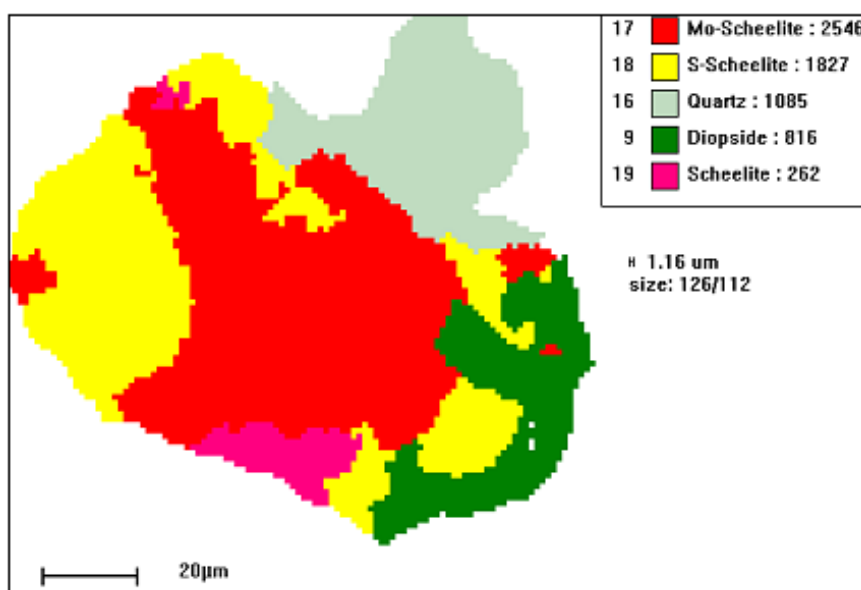
**Figura 3.24 - Identificação das fases a partir de análise de MLA através de raios X. Fonte: Fandrich et al., 2007.**

#### **3.7.4 – MLA: apresentação de dados**

O DataView é um software componente do MLA para apresentação de dados, que permite ao operador examinar, processar, armazenar e mostrar dados quantitativos mineralógicos gerados pelo software de medição do MLA. Dados de pixels são combinados com a composição química e densidade dos minerais identificados, para produzir uma variedade de dados mineralógicos: análise mineralógica modal, distribuições elementares, grau de liberação, distribuições de densidade de partículas, associações minerais, composição das partículas e superfície livre (Fandrich et al., 2007).

Miranda e Anderson (2007) definem o MLA como um instrumento capaz de tanto analisar quanto quantificar as fases minerais, tornando-se o “Sherlock Holmes” da indústria de mineração e metalurgia. Eles apresentam uma desvantagem do MLA quando se trabalha com elementos onde os picos apresentam energias próximas; o exemplo mostrado é quando se realiza a análise do molibdênio ( $L_{\alpha} = 2,307$  keV) e do enxofre ( $K_{\alpha} = 2,297$  keV), pois os picos ocorrem aproximadamente na mesma região espectral; assim, é muito difícil diferenciar entre os dois elementos. A solução discutida no trabalho foi que deve ser realizada a medição em potenciais mais elevados (por exemplo, 30 keV e acima), pois o molibdênio é encontrado em 17,48 ( $K_{\alpha}$  do Mo) e 19,61 ( $K_{\beta}$  do Mo) keV, e o enxofre não emite nesta região espectral.

Nas figuras a seguir, estão representados exemplos de resultados obtidos no MLA, para identificação de cada fase mineral (Figura 3.25) e mineralogia geral (Figura 3.26).



**Figura 3.25 - Representação de uma análise de MLA para uma partícula. Fonte: Miranda e Anderson, 2007.**

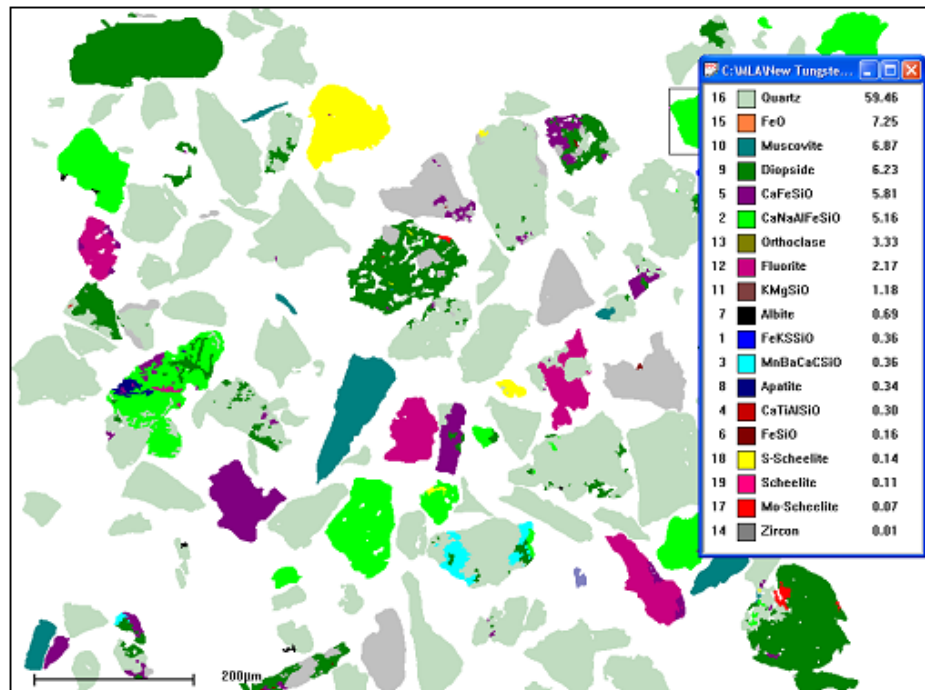


Figura 3.26 - Representação de uma análise de MLA para uma amostra geral. Fonte: Miranda e Anderson, 2007.

## ***4 – Metodologia***

Neste capítulo, descreve-se a metodologia utilizada neste trabalho. Estase inicia com a amostragem dos materiais, que após serem devidamente preparados são submetidos à análise granulométrica, análises químicas, difratometria de raios-X (método do pó), espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica de varredura e MLA.

### ***4.1 – Seleção das amostras***

As amostras foram cedidas gentilmente por empresas produtoras de minérios de ferro e seus concentrados. Todas provêm do Quadrilátero Ferrífero, sendo três amostras (APR1, APS1, APS2) oriundas da região de Mariana/Ouro Preto e duas provenientes da região de Itabirito (APV3, APV4). A escolha destas amostras foi guiada pelo desejo de se estudar minérios com graus crescentes de complexidade mineralógica, microestrutural e de composição química.

### ***4.2 – Preparação das amostras–Análise granulométrica***

A preparação constou inicialmente de uma britagem em um britador de mandíbulas primário, de abertura de saída de 1,5” (~ 38mm), seguida de nova britagem em britador de mandíbulas secundário, de abertura de saída de 0,5” (~ 12,7mm). Após a britagem, o material foi homogeneizado e quarteado sucessivamente, de forma que a quinta parte foi separada para o prosseguimento do trabalho, sendo submetida ao peneiramento e o restante foi guardado como amostra reserva. Foi realizada uma combinação de peneiramento úmido/seco.

Primeiramente, foi realizado o peneiramento a úmido com um dispositivo de vibração suspenso por um conjunto mola/tirante e o corte feito na faixa de 0,038 mm (400 #), no período de 10 minutos. A fração passante foi secada em estufa por duas horas a 50°C.

A fração retida no peneiramento a úmido foi submetida à classificação granulométrica através do peneiramento a seco por dez minutos. Foi utilizada a série de peneiras com as seguintes aberturas: 1,700; 1,200; 0,850; 0,600; 0,500; 0,300; 0,212; 0,150; 0,106; 0,075; 0,053; 0,045; 0,038 mm.

As frações de interesse foram pulverizadas, no moinho de panela, para a continuação das análises.

#### **4.3– Análises químicas**

1 – As mesmas frações usadas na difração de raios X foram submetidas à análise química quantitativa. As amostras foram prensadas em pastilhas com ácido bórico e em seguida analisadas no espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) PHILIPS PW2400. Através de análise gravimétrica foi determinada a perda por calcinação (PPC).

2 – Análise via úmida (dicromatometria) para a determinação do Fe total. Amostras solvatadas foram submetidas ao espectrômetro de emissão atômica a plasma (ICP) modelo Cirrus CCD da Spectro Instruments, para a determinação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, P. Para a determinação dos valores de SiO<sub>2</sub> foi utilizada para o cálculo a equação:

$$\text{SiO}_2 = 100 - \% \text{Fe} * 1,4297 - \% \text{Al}_2\text{O}_3 - \% \text{P} * 2,2913 - \% \text{PPC} - \% \text{MnO}.$$

#### **4.4 – Estudos de Caracterização**

##### **4.4.1 – Difração de raios X – DRX**

1 – As frações granulométricas escolhidas para as análises de DRX foram pulverizadas previamente e analisadas em um difratômetro de raios X (DRX) para amostras em pó modelo PHILIPS (PANALYTICAL), sistema X'Pert-APD, controlador PW3710/31, gerador PW1830/40, goniômetro PW3020/00. Este instrumento estava equipado com tubo de Cu e monocromador curvo de grafita. As condições de análise foram: intervalo de 2-theta (2θ) de 2,96 a 80° e velocidade de 0,06 graus por minuto. O programa de interpretação qualitativa foi o High Score Plus. Estas análises realizaram-se no laboratório do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

2 – Redundantemente, difratogramas das mesmas amostras foram coletados em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000, equipado com tubo de Fe e monocromador de grafita. As varreduras foram feitas entre 7-70° (2-theta) com velocidade do goniômetro de 2° por minuto. Foi utilizado o software JADE para a identificação das fases nas amostras. As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto.

#### ***4.4.2 – Espectroscopia Mössbauer – EM***

Os espectros foram coletados à temperatura ambiente (RT) com um espectrômetro operando no modo de aceleração constante e a acumulação dos dados feita com um analisador multicanal com 1024 canais e intervalo de velocidade -11 a +11 mm/s. Os absorvedores foram preparados misturando-se cerca de 30 a 40 mg da amostra com glicose, a fim de se obter cerca de 10 a 20 mg de *Fe* por centímetro quadrado. Os ajustes foram realizados computacionalmente com sextetos e/ou dubletos simétricos ou com um modelo independente de distribuição do campo hiperfino. Os desvios isoméricos são dados em referência ao ferro metálico ( $\alpha$ -*Fe*) (Bancroft, 1973). A partir dos sextetos e dubletos obtidos foram determinadas as áreas relativas de cada componente mineral contendo ferro em sua estrutura. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto.

#### ***4.4.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV***

Os estudos microestruturais iniciais foram realizados em microscópios eletrônicos de varredura com microanalisadores de raios X dispersivos em energia (MEV-EDS), a saber: MEV marca Jeol modelo JSM-5410 com EDS Noran TN-M3055, do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG e MEV marca Jeol modelo JSM-6360LV com EDS marca Thermo Noran Quest, do Centro de Microscopia da UFMG. Para as etapas de recobrimento com película condutora, foi utilizado o equipamento Sputter SPI-Module.

#### ***4.4.4 – Mineral Liberation Analyzer – MLA***

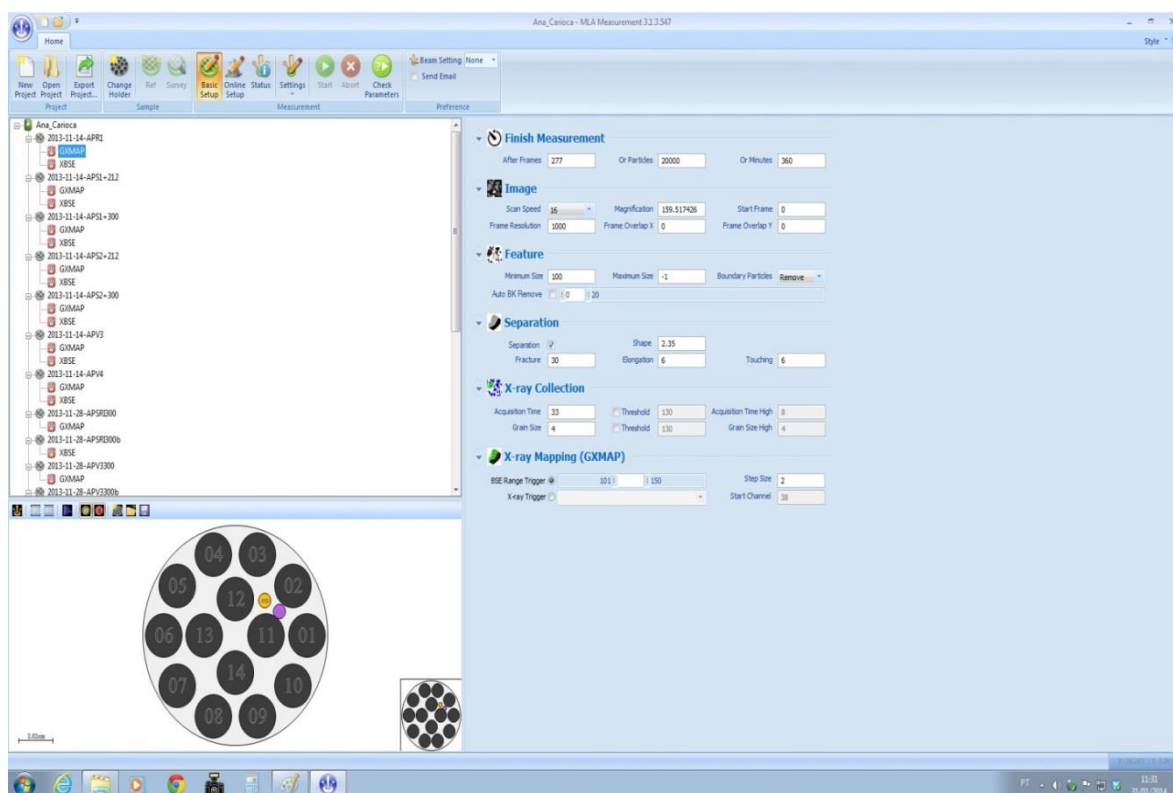
##### ***Preparação das amostras***

Foram preparadas pastilhas impregnadas e embutidas com resina das amostras da faixa granulométrica retidas em 0,300 mm e 0,212 mm. As amostras foram impregnadas em resina epóxi e deixadas endurecer; em seguida, foi realizado o polimento e recobrimento por carbono.

##### ***Aquisição dos dados***

As aquisições dos dados foram feitas no equipamento MLA 650F System, MEV-FEG FEI Quanta 650F, espectrômetro Bruker Quantax com software Esprit. Estas análises foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

No programa MLA Measurement (Figura 4.1) foram coletados os parâmetros para análises de XBSE (analisa cada fase mineral com apenas um único ponto de raios X) e GXMAP (mapeamento de raios X na faixa de cinza do mineral de interesse). Os parâmetros estabelecidos para o trabalho estão relatados na tabela 4.1.



**Figura 4.1 - Ilustração da página do MLA Measurements para aquisição dos dados de análise.**

**Tabela 4.1 - Dados de aquisição para análise no MLA**

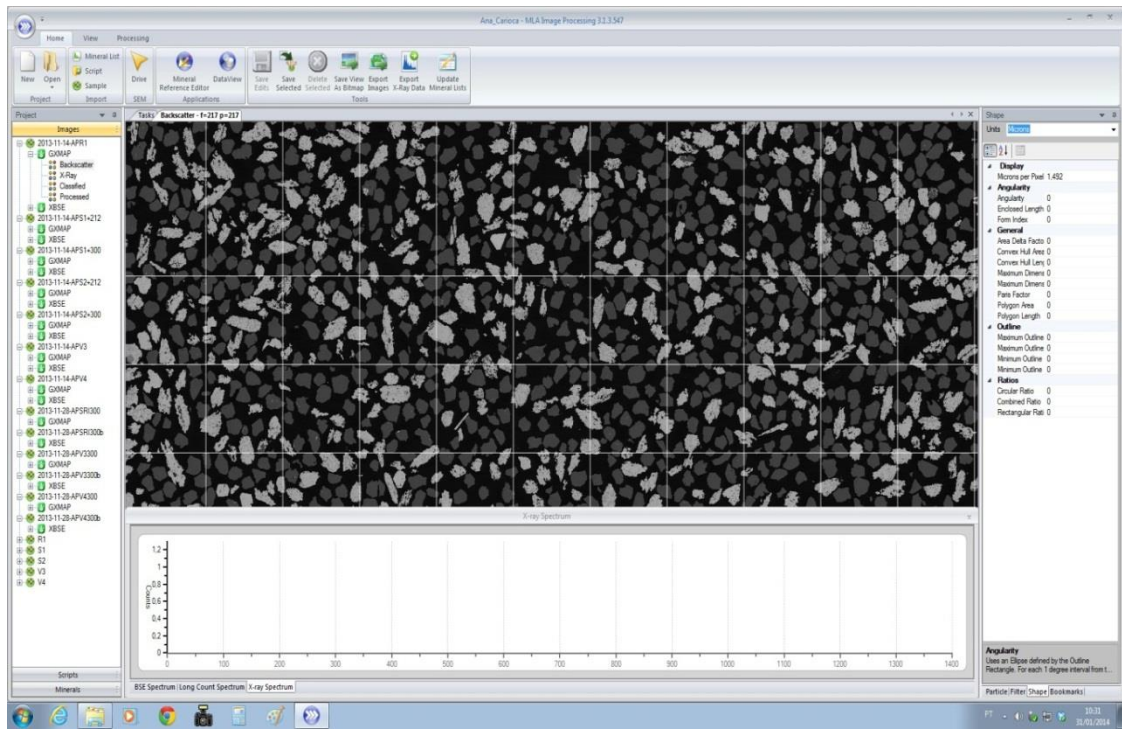
Contraste	30*	Aumento	100xe75x
Brilho	80*	Frames	277e145
Spot Size	5,5	Nº de partículas	20000
Voltagem	25 KV	Tempo	360 minutos
Distância de Trabalho	12	Tamanho mínimo	100 pixels
GXMAP (Goethita)	101-150**	Resina	0 -20**
Pontos de Raios X	33 milissegundos	Speed	16

\* Padrão de Cobre\*\* Tom de cinza

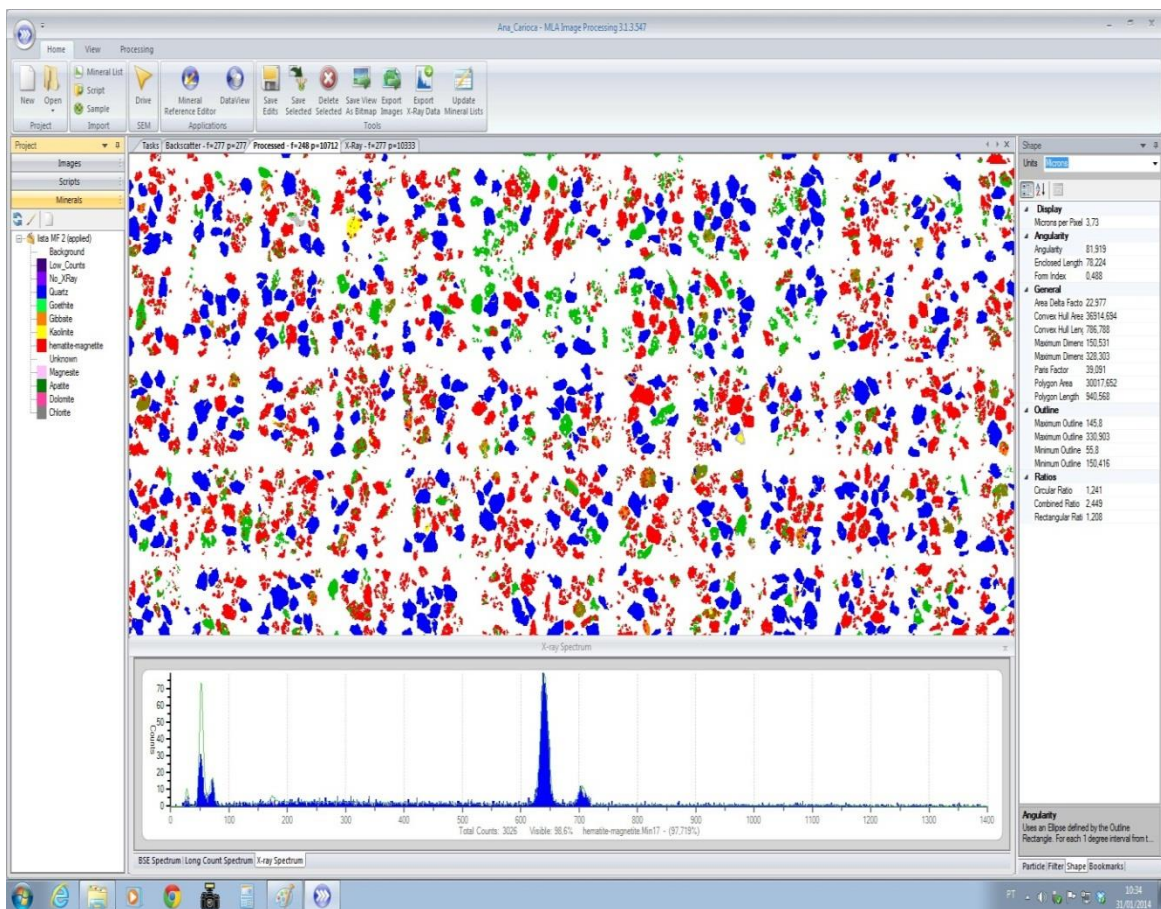
### ***Aquisição dos resultados***

Nomódulo MLA Processing (Figuras 4.2 e 4.3) foram realizadas as análises de identificação e classificação das fases mineralógicas referentes ao script previamente

montado dos possíveis minerais encontrados nas amostras. A aquisição das imagens foi registrada nos modos gráfico (imagem BSE) e já pré-processada (segmentação).



**Figura 4.2 - Ilustração da página do MLA Processing para a amostra no nível de imagem BSE.**

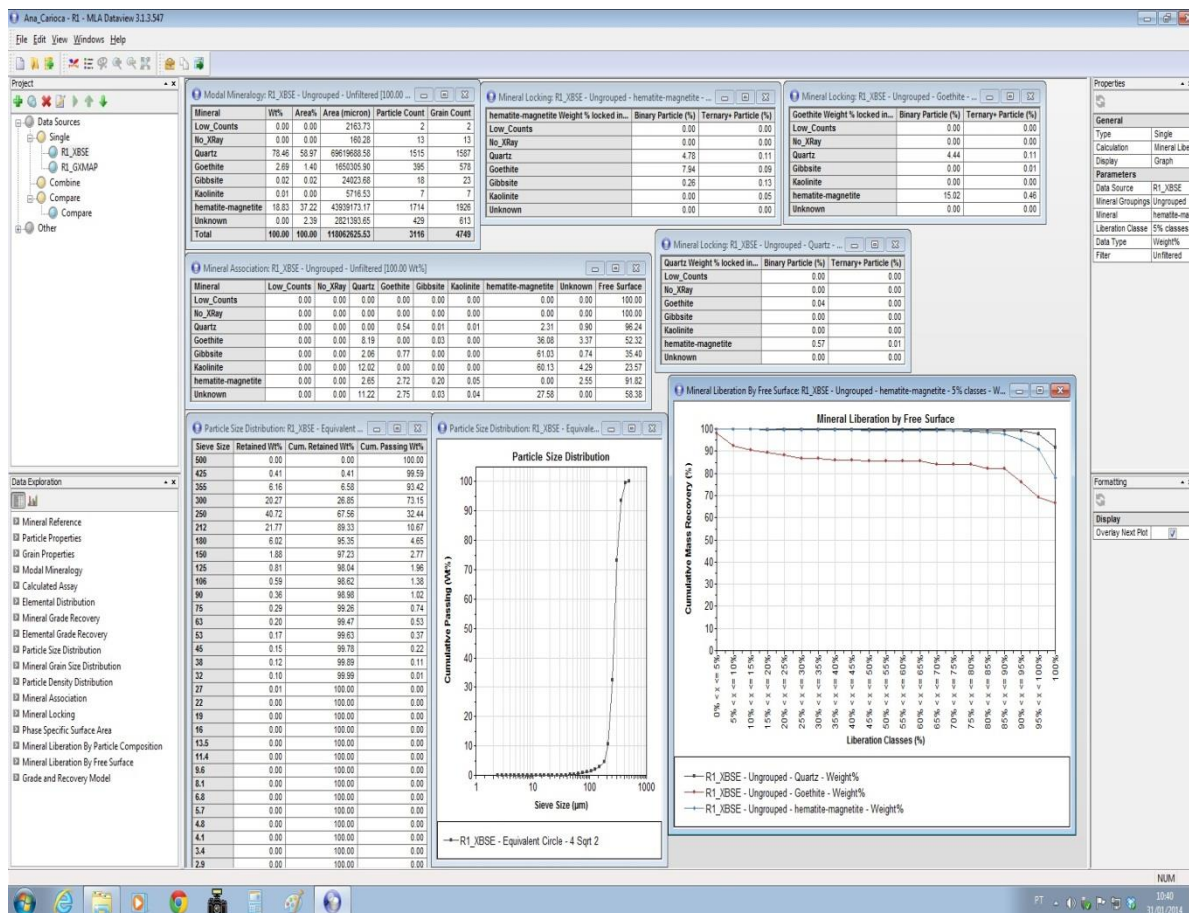


**Figura 4.3 - Ilustração da página do MLA Processing para a amostra já processada com base na lista de minerais pré-determinada.**

No módulo MLA DataView (Figura 4.4), fez-se a transformação dos dados adquiridos na etapa anterior em tabelas e gráficos.

Foram obtidosos seguintes resultados:

- Análise modal;
- Associação mineralógica;
- Mineral locking (intercrescimento ou justaposição de minerais);
- Liberação por composição;
- Liberação por superfície;
- Propriedades das partículas;
- Propriedades dos grãos.

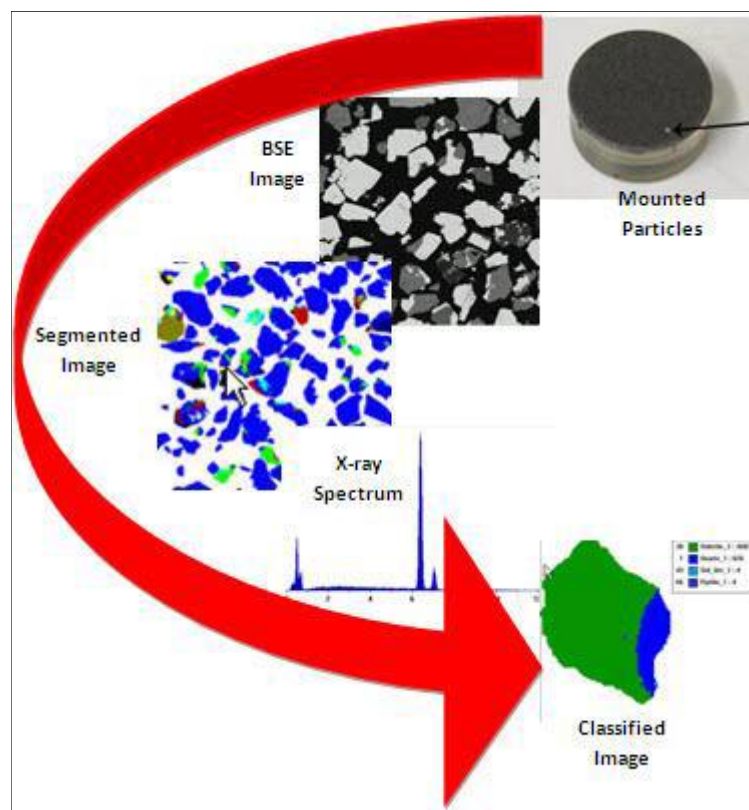


**Figura 4.4 - Ilustração da página do MLA DataView mostrando as análises possíveis de serem realizadas no programa.**

Está representado na Figura 4.5, de uma forma esquemática e didática, o procedimento básico para análise de uma amostra (secção polida) com um número muito grande de partículas. Esse procedimento foi realizado pelo software MLA versão 2.9, e é descrito a seguir:

O feixe de elétrons incide em um quadro (frame) selecionado ao longo da face da secção polida para gerar uma imagem (BSE) das partículas incorporadas na resina. O software MLA elimina a resina da imagem e mantém as partículas. Cada tom de cinza de cada partícula é segmentado e atribuído a ele uma cor falsa provisória. Cada área em cor falsa é comparada a um espectro de raios X da biblioteca do MLA definido ou criado pelo usuário previamente para os minerais prováveis de serem encontrados na

amostra e assim é atribuída a cor definitiva da fase mineral determinada (Blaskovich, 2013).



**Figura 4.5 - Análise da amostra no MLA de forma esquemática. Fonte:Blaskovich, 2013.**

## ***5 – Resultados e Discussões***

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados das análises efetuadas nas cinco amostras de minério de ferro. Primeiramente, são tratados os resultados da análise granulométrica, em seguida a análise química e por fim as análises instrumentais difração de raios X, espectroscopia Mössbauer e MLA/MEV.

### ***5.1 – Análise granulométrica***

Nota-se pelos dados da Tabela 5.1, que as distribuições granulométricas das amostras são distintas entre si. A amostra APV3 se apresenta bem mais fina que as demais em relação ao todo da distribuição; entretanto, a amostra APS2 apresenta poucas partículas grossas (acima de 0,500mm). A amostra que tem a granulometria mais grossa de todas é APV4, apresentando mais de 50% do material que a compõe com tamanho maior que 0,500mm ( $d_{50}=0,500\text{mm}$ ). As demais amostras apresentam  $d_{50}$  de: APS1 ( $d_{50}=0,106\text{mm}$ ), APV3 ( $d_{50}$  entre 0,075 e 0,053mm), APS2 ( $d_{50}=0,075\text{mm}$ ) e APSR1 ( $d_{50}$  entre 0,106 e 0,150mm).

Os resultados da análise granulométrica das cinco amostras estão listados nas Tabelas 5.1 (A), (B), (C), (D) e (E).

**Tabela 5.1 - Resultados das análises granulométricas das amostras de minério de ferro –  
(A) APR1; (B) APS1; (C) APS2; (D) APV3 e (E) APV4**

**(A) Amostra APR1**

<b>APR1</b>				
<b>Peneira Tyler (#)</b>	<b>Abertura (mm)</b>	<b>% Retida simples</b>	<b>% Retida acumulada</b>	<b>% Passante</b>
12	1,700	6,4	6,4	93,6
16	1,200	3,9	10,3	89,7
20	0,850	6,1	16,4	83,6
30	0,600	2,4	18,8	81,2
35	0,500	2,3	21,1	78,9
50	0,300	6,0	27,1	72,9
70	0,212	6,9	33,9	66,1
100	0,150	8,3	42,2	57,8
140	0,106	9,7	52,0	48,0
200	0,075	6,4	58,4	41,6
270	0,053	4,0	62,4	37,6
325	0,045	5,2	67,6	32,4
400	0,038	4,9	72,5	27,5
< 400	<0,038	27,5	100,0	0,0

(B) Amostra APS1

<b>APS1</b>				
<b>Peneira Tyler (#)</b>	<b>Abertura (mm)</b>	<b>% Retida simples</b>	<b>% Retida acumulada</b>	<b>% Passante</b>
12	1,700	9,2	9,2	90,8
16	1,200	3,8	13,0	87,0
20	0,850	4,5	17,5	82,5
30	0,600	1,8	19,3	80,7
35	0,500	1,8	21,1	78,9
50	0,300	5,0	26,1	73,9
70	0,212	5,4	31,5	68,5
100	0,150	7,0	38,5	61,5
140	0,106	10,3	48,7	51,3
200	0,075	7,6	56,3	43,7
270	0,053	5,8	62,1	37,9
325	0,045	6,1	68,1	31,9
400	0,038	4,9	73,1	26,9
< 400	<0,038	26,9	100,0	0,0

(C) Amostra APS2

<b>APS2</b>				
<b>Peneira Tyler (#)</b>	<b>Abertura (mm)</b>	<b>% Retida simples</b>	<b>% Retida acumulada</b>	<b>% Passante</b>
12	1,700	0,0	0,0	100,0
16	1,200	0,1	0,1	99,9
20	0,850	0,1	0,2	99,8
30	0,600	0,2	0,4	99,6
35	0,500	0,4	0,8	99,2
50	0,300	1,9	2,7	97,3
70	0,212	5,7	8,3	91,7
100	0,150	9,0	17,3	82,7
140	0,106	17,2	34,5	65,5
200	0,075	12,4	46,9	53,1
270	0,053	12,1	59,0	41,0
325	0,045	8,3	67,3	32,7
400	0,038	7,5	74,8	25,2
< 400	<0,038	25,2	100,0	0,0

(D) Amostra APV3

<b>APV3</b>				
<b>Peneira Tyler (#)</b>	<b>Abertura (mm)</b>	<b>% Retida simples</b>	<b>% Retida acumulada</b>	<b>% Passante</b>
12	1,700	9,1	9,1	90,9
16	1,200	3,7	12,8	87,2
20	0,850	4,3	17,1	82,9
30	0,600	2,4	19,5	80,5
35	0,500	1,2	20,8	79,2
50	0,300	2,2	22,9	77,1
70	0,212	3,3	26,2	73,8
100	0,150	3,4	29,6	70,4
140	0,106	6,7	36,3	63,7
200	0,075	8,3	44,6	55,4
270	0,053	7,6	52,2	47,8
325	0,045	10,0	62,2	37,8
400	0,038	6,9	69,1	30,9
< 400	<0,038	30,9	100,0	0,0

(E) Amostra APV4

<b>APV4</b>				
<b>Peneira Tyler (#)</b>	<b>Abertura (mm)</b>	<b>% Retida simples</b>	<b>% Retida acumulada</b>	<b>% Passante</b>
12	1,700	28,9	28,9	71,1
16	1,200	8,1	37,0	63,0
20	0,850	7,3	44,3	55,7
30	0,600	3,5	47,8	52,2
35	0,500	1,3	49,1	50,9
50	0,300	2,4	51,5	48,5
70	0,212	1,5	53,1	46,9
100	0,150	1,9	54,9	45,1
140	0,106	3,8	58,7	41,3
200	0,075	4,0	62,7	37,3
270	0,053	3,1	65,8	34,2
325	0,045	4,6	70,4	29,6
400	0,038	4,7	75,1	24,9
< 400	<0,038	24,9	100,0	0,0

As Figuras (5.1, 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5) mostram os gráficos das distribuições granulométricas para as cinco amostras. Pode-se notar que as amostras não apresentam similaridades em relação às faixas granulométricas escolhidas.

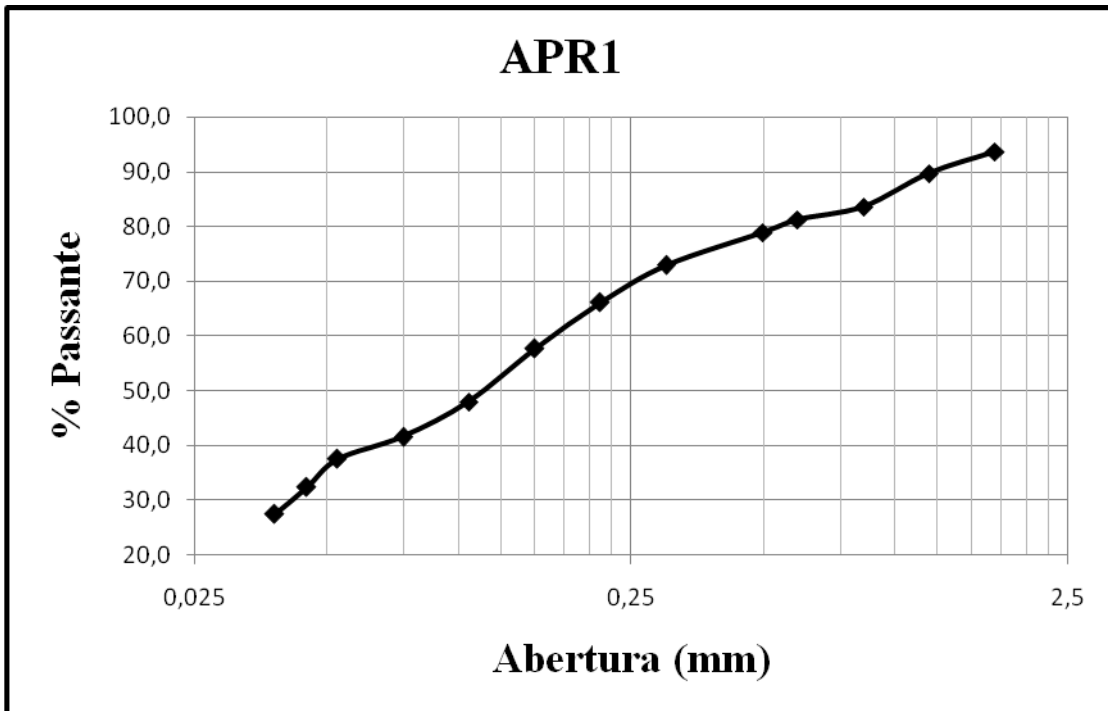


Figura 5.1 - Distribuição granulométrica para a amostra APR1.

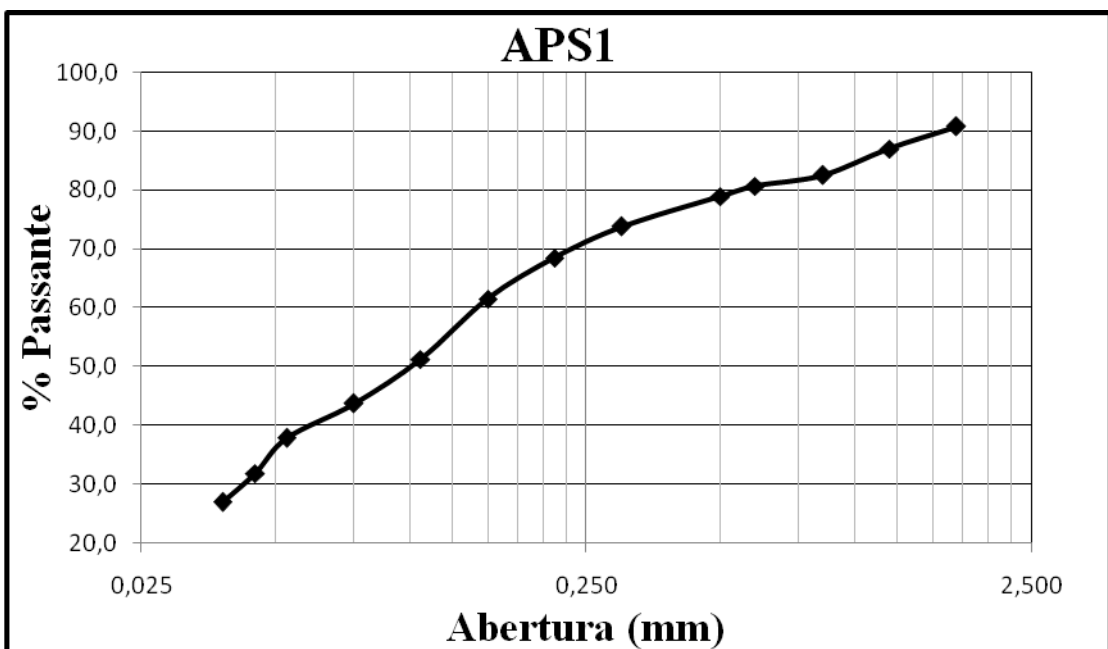


Figura 5.2 - Distribuição granulométrica para a amostra APS1.

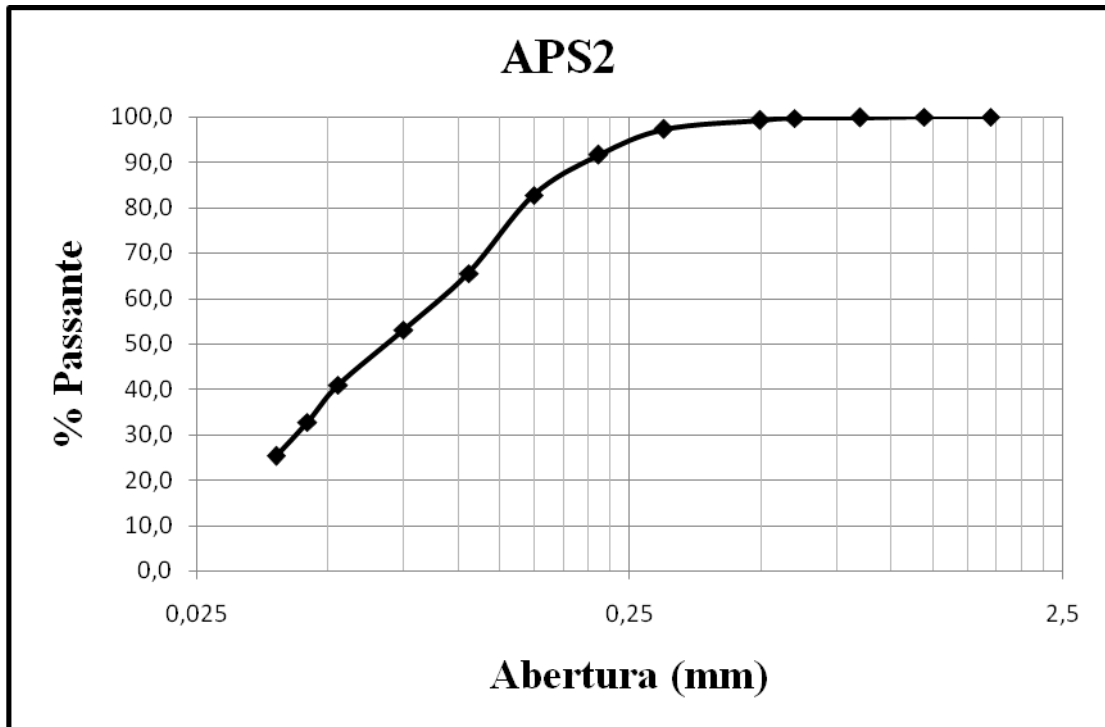


Figura 5.3 - Distribuição granulométrica para a amostra APS2.

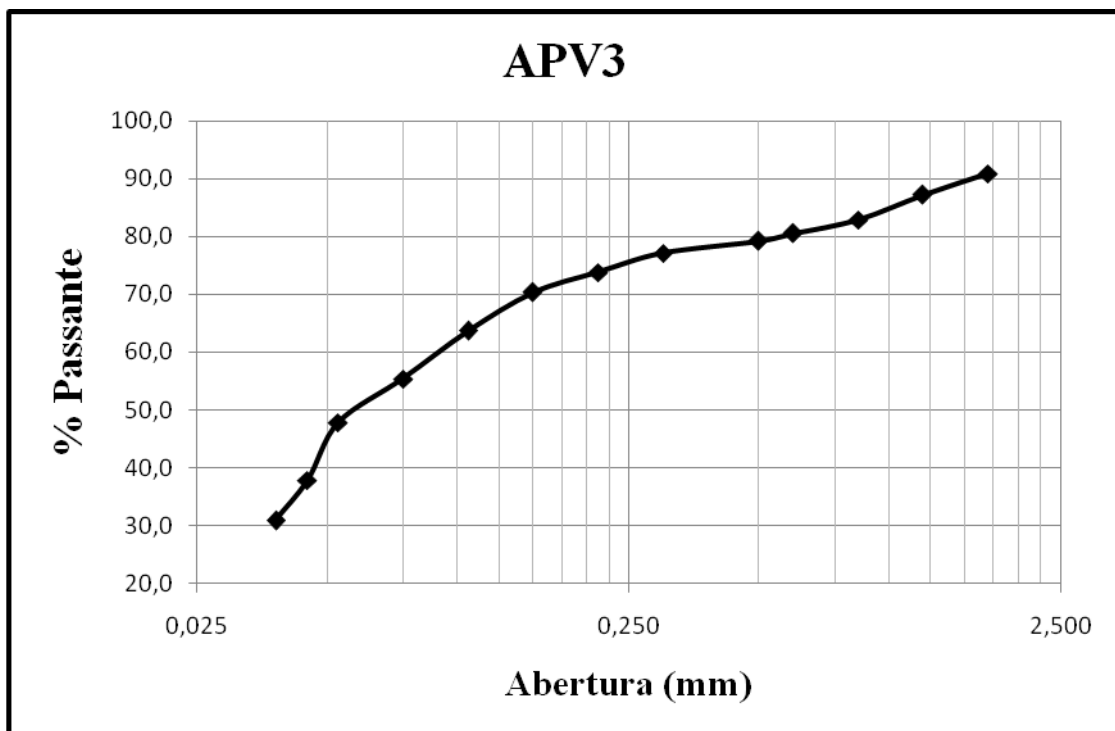
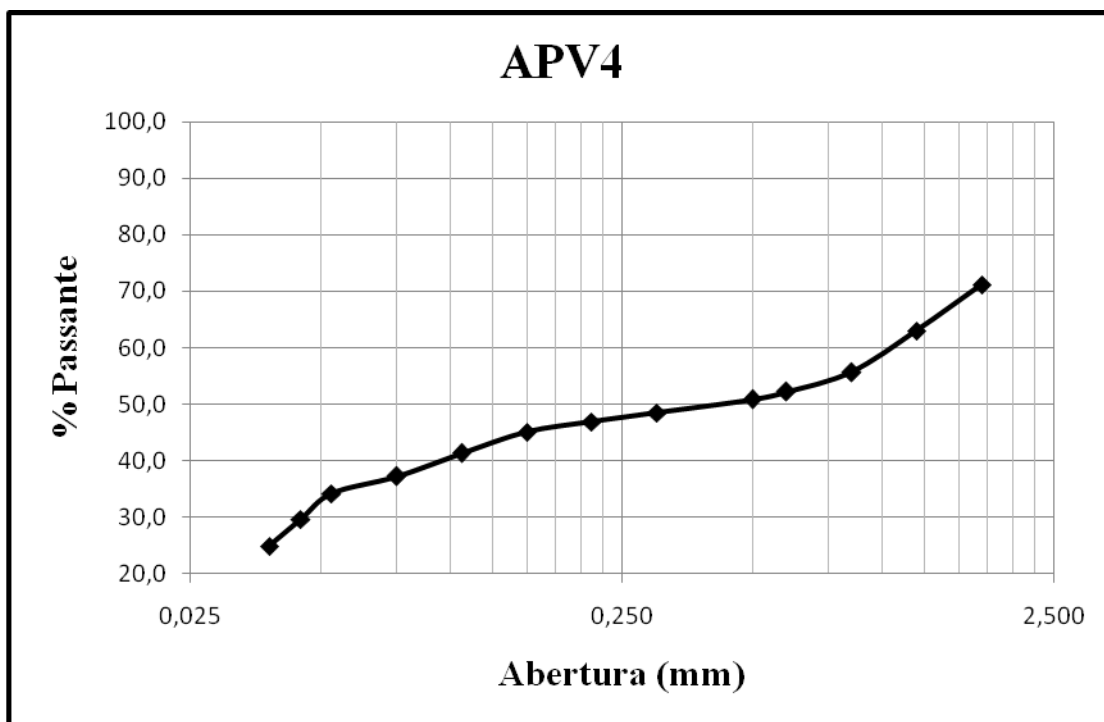


Figura 5.4 - Distribuição granulométrica para a amostra APV3.



**Figura 5.5 - Distribuição granulométrica para a amostra APV4.**

## 5.2 – Análise química

A priori, foram utilizadas no peneiramento quatorze faixas granulométricas da série Tyler. Porém, esse número foi considerado elevado para todas as análises planejadas. Foram escolhidas oito faixas para a continuação do trabalho das amostras APR1, APS1, APV3, APV4, com exceção da amostra APS2, para a qual foram escolhidas seis faixas, por não apresentar massa suficiente nas frações mais grossas, por si tratar de uma amostra já recebida mais fina. A escolha das faixas granulométricas para análises detalhadas deveu-se à ênfase desta pesquisa ser na determinação da liberação; assim, faixas muito grossas e muito finas não teriam interesse maior.

Na Tabela 5.2 estão apresentados os resultados das análises químicas quantitativas, feita pelo conjunto das técnicas, via úmida e fluorescência de raios X, para as amostras escolhidas para os componentes mais importantes e rotineiros de análise para o minério de ferro. Estas análises foram atenciosamente realizadas pelas empresas Samarco e Vale. A amostra APV4 +0,212mm não apresentou massa suficiente para determinação da PPC.

**Tabela 5.2 - Resultados das análises químicas quantitativas das amostras**

ANÁLISES QUÍMICAS							
Nº	Amostra	Fer	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	MnO <sub>2</sub>	PPC
1	APR1 +1,200	66,59	4,11	0,51	0,018	0,056	0,42
2	APR1 +0,850	65,54	5,27	0,49	0,022	0,096	0,47
3	APR1 +0,300	39,40	41,73	0,40	0,015	0,080	0,40
4	APR1 +0,212	21,21	69,28	0,25	0,010	0,042	0,29
5	APR1 +0,150	17,23	74,51	0,27	0,010	0,039	0,12
6	APR1 +0,075	31,66	54,01	0,35	0,012	0,047	0,29
7	APR1 +0,045	53,38	23,32	0,39	0,011	0,050	0,29
8	APR1 +0,038	60,57	12,81	0,44	0,012	0,051	0,26
9	APS1 +1,200	61,26	9,37	0,33	0,051	0,100	2,50
10	APS1 +0,850	59,72	11,66	0,34	0,054	0,060	2,43
11	APS1 +0,300	42,71	36,84	0,30	0,036	0,060	1,66
12	APS1 +0,212	29,88	55,81	0,21	0,024	0,040	1,17
13	APS1 +0,150	25,10	63,00	0,17	0,018	0,030	0,87
14	APS1 +0,075	30,95	54,73	0,19	0,018	0,030	0,76
15	APS1 +0,045	48,48	29,47	0,25	0,024	0,030	0,88
16	APS1 +0,038	54,65	20,71	0,28	0,023	0,020	0,80
17	APS2 +0,300	42,52	35,11	0,47	0,065	0,070	3,41
18	APS2 +0,212	35,05	47,39	0,15	0,021	0,030	2,27
19	APS2 +0,150	31,59	52,77	0,22	0,038	0,040	1,72
20	APS2 +0,075	34,79	48,70	0,19	0,035	0,030	1,26
21	APS2 +0,045	51,14	25,36	0,21	0,030	0,020	1,23
22	APS2 +0,038	57,48	16,23	0,23	0,028	0,020	1,28
23	APV3 +1,200	60,49	2,64	5,03	0,076	0,099	5,30
24	APV3 +0,850	61,92	2,34	3,76	0,077	0,094	4,62
25	APV3 +0,300	59,41	6,83	3,28	0,082	0,105	4,47
26	APV3 +0,212	36,48	41,91	1,99	0,051	0,061	2,84
27	APV3 +0,150	31,76	50,40	1,46	0,039	0,046	1,98
28	APV3 +0,075	51,81	23,55	1,04	0,042	0,047	1,58
29	APV3 +0,045	61,70	8,65	0,81	0,042	0,050	1,55
30	APV3 +0,038	63,15	7,32	0,96	0,044	0,058	1,75
31	APV4 +1,200	39,22	42,44	0,34	0,015	0,014	0,78
32	APV4 +0,850	39,90	43,08	0,28	0,017	0,010	0,53
33	APV4 +0,300	40,92	39,27	0,68	0,028	0,032	0,65
34	APV4 +0,212*	30,15	53,45	0,65	0,025	0,034	----
35	APV4 +0,150	18,73	72,07	0,52	0,019	0,021	0,42
36	APV4 +0,075	20,55	70,25	0,37	0,016	0,010	0,43
37	APV4 +0,045	25,07	63,21	0,34	0,013	0,010	0,39
38	APV4 +0,038	31,41	53,63	0,29	0,013	0,010	0,39

\* Massa insuficiente para a determinação da PPC

Da Tabela 5.2 pode-se dizer:

1. Os teores de  $Fe_T$  (ferro total) de todas as amostras apresentam diferenças significativas com valores oscilando entre 66% e 20%. A amostra APR1 apresenta o maior e menor teor, 66,59% e 17,23%, respectivamente. Os valores do teor de  $Fe_T$  em média para as outras amostras foram: as amostras APR1 e APS1 (ambas com valor em cerca de  $Fe_T = 44\%$ ), APS2 ( $Fe_T = 42\%$ ), APV3 ( $Fe_T = 53\%$ ) e APV4 ( $Fe_T = 31\%$ ).
2. A fração mais grossa da APV3 destaca-se como tendo um teor de  $Al_2O_3$  extremamente elevado (>5%). Um teor tão elevado como o desta fração é indicativo da presença de minerais contendo  $Al_2O_3$ , como argilominerais, tais como a caulinita ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ) e/ou a gibbsita ( $Al(OH)_3$ ), nessa amostra.
3. Com relação ao teor de P, a amostra que apresenta um valor relativamente alto é a amostra APV3 variando de 0,039% a 0,082%. Valores elevados de P como nesta amostra é uma característica de itabiritos goethíticos. A amostra que apresenta os valores menores para o P é APR1, com teores variando entre 0,01 a 0,022%.
4. Os teores de PPC são elevados para as amostras APS2 e APV3 podendo chegar aos valores de 3,4% e 5% respectivamente; esta é outra característica dos itabiritos goethíticos. Destaca-se a amostra APR1 que obteve os valores menores de PPC, variando entre 0,12 e 0,47%. A perda de água pela PPC está relacionada a gibbsita.
5. A amostra APR1 apresenta a maior variação de teor de  $MnO_2$  entre 0,04 e 0,1%, e a amostra com teor menor é a APS2 variando entre 0,02 e 0,07%.

### 5.3 – Difração de raios X– DRX

A fase mineralógica principal em todas as amostras é quartzo, de forma abundante, consistente com os teores elevados de  $\text{SiO}_2$  encontrados, seguido de hematita.

A goethita foi identificada em algumas amostras como APS1, APS2 e APV3 na proporção de médio-baixo, o que está coerente com a análise química, pois foram observados valores elevados para a PPC (perda por calcinação) para estas amostras.

Quando observada a análise química da amostra APV3, foi encontrado elevado teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e concluiu-se que era indicativo da presença de argilominerais, o que foi comprovado pela DRX, onde se determinou gibbsita entre os minerais principais. Na amostra APV4, mesmo com um teor relativamente elevado de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (próximo de 1%), só foram identificados pela DRX traços de gibbsita em uma faixa granulométrica (APV4 +0,212 mm). Por outro lado, em algumas amostras que apresentaram valores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  baixos, também foram identificados traços/subtraços de gibbsita; estas amostras foram: APR1 na faixa APR1 +0,045 mm (teor de 0,35%) e APS2 na faixa de APS2 +0,212 mm com teor bem baixo de 0,15%. Caulinita e/ou gibbsita, eventualmente presentes nas amostras, não foram detectadas, o que pode ser explicado por:

1 – O uso do tubo de cobre no difratômetro, como é sabido, eleva o background de amostras ricas em ferro e dificulta a detecção de fases em baixa concentração. Para sanar esse possível problema nas identificações das fases mineralógicas e possíveis dúvidas nos resultados encontrados, foi realizada análise de DRX também em um difratômetro portando um tubo de ferro. Contudo, os resultados encontrados não foram diferentes quanto aos minerais identificados. Todos os resultados encontrados para as amostras, nos dois difratômetros, foram os mesmos. Isso pode ser notado na Tabela 5.3, onde estão listadas as composições mineralógicas das amostras feitas por difração de raios X nos difratômetros com tubo de Fe e tubo de Cu.

2 – O alumínio encontrado pode estar alojado dentro da estruturadas goethitas, devido à ocorrência de possíveis substituições isomórficas em suas redes cristalinas e assim não podem ser detectadas como minerais portadores de alumínio.

**Tabela 5.3 - Identificações mineralógicas das amostras realizadas por difratômetros com tubo de Fe e tubo de Cu**

<b>Amostras</b>	<b>Tubo de Fe</b>	<b>Tubo de Cu</b>
APR1 +1,200	Qz / Hem	Qz / Hem
APR1 +0,850	Qz / Hem	Qz / Hem
APR1 +0,300	Qz / Hem	Qz / Hem
APR1 +0,212	Qz / Hem	Qz / Hem
APR1 +0,150	Qz / Hem	Qz / Hem
APR1 +0,075	Qz / Hem	Qz / Hem
APR1 +0,045	Qz / Hem / Gib	Qz / Hem
APR1 +0,038	Qz / Hem	Qz / Hem
APS1 +1,200	Qz / Hem / Goe / Mag	Qz / Hem / Goe / Mag
APS1 +0,850	Qz / Hem / Goe / Mag	Qz / Hem / Goe
APS1 +0,300	Qz / Hem / Goe / Mag	Qz / Hem / Goe
APS1 +0,212	Qz / Hem / Goe	Qz / Hem / Goe
APS1 +0,150	Qz / Hem / Goe	Qz / Hem / Goe
APS1 +0,075	Qz / Hem / Goe	Qz / Hem / Goe
APS1 +0,045	Qz / Hem / Goe	Qz / Hem / Goe
APS1+0,038	Qz / Hem / Goe / Mag	Qz / Hem / Goe / Mag
APS2 +0,300	Qz / Hem / Goe	Qz / Hem / Goe
APS2 +0,212	Qz / Hem / Goe / Gib	Qz / Hem / Goe / Gib / Mag
APS2 +0,150	Qz / Hem / Goe	Qz / Hem / Goe
APS2 +0,075	Qz / Hem / Goe / Mag	Qz / Hem / Goe
APS2 +0,045	Qz / Hem / Goe / Mag	Qz / Hem / Goe
APS2+0,038	Qz / Hem / Goe / Mag	Qz / Hem / Goe
APV3 +1,200	Qz / Hem / Goe / Gib / Mag	Qz / Hem / Goe / Gib / Mag
APV3 +0,850	Qz / Hem / Goe / Gib / Mag	Qz / Hem / Goe / Gib / Mag
APV3 +0,300	Qz / Hem / Goe / Gib / Mag	Qz / Hem / Goe / Gib / Mag
APV3 +0,212	Qz / Hem / Goe / Gib / Mag	Qz / Hem / Goe / Gib / Mag
APV3 +0,150	Qz / Hem / Goe / Gib / Mag	Qz / Hem / Goe / Gib / Mag
APV3 +0,075	Qz / Hem / Goe / Gib / Mag	Qz / Hem / Goe / Gib / Mag
APV3 +0,045	Qz / Hem / Goe / Gib / Mag	Qz / Hem / Goe / Gib / Mag
APV3+0,038	Qz / Hem / Goe / Gib / Mag	Qz / Hem / Goe / Gib / Mag
APV4 +1,200	Qz / Hem	Qz / Hem
APV4 +0,850	Qz / Hem	Qz / Hem
APV4 +0,300	Qz / Hem	Qz / Hem
APV4 +0,212	Qz / Hem / Goe / Gib / Mag	Qz / Hem / Goe / Gib / Mag
APV4 +0,150	Qz / Hem	Qz / Hem
APV4 +0,075	Qz / Hem	Qz / Hem
APV4 +0,045	Qz / Hem	Qz / Hem
APV4+0,038	Qz / Hem	Qz / Hem

Também não foi identificado nenhum mineral que apresente *P* e MnO<sub>2</sub> em sua composição. Provavelmente, estes elementos estão presentes em solução sólida em alguma das fases detectadas, com exceção do quartzo.

Com relação à identificação de magnetita (fase minoritária), foi encontrada certa dificuldade, devido à concentração desse mineral estar abaixo do limite de detecção da DRX e/ou seus picos estarem sendo confundidos pela elevação do background (relação sinal/ruído baixa).

Outro fator relevante para a dificuldade na identificação de magnetita é que nas amostras, onde a hematita e a goethita são abundantes, como é o caso das amostras desse estudo, a identificação da magnetita torna-se muito dificultada por haver a interferências entre as raias principais desses três minerais. Nesses casos, a identificação da magnetita só pode ser feita pela raia em  $2,965\text{\AA}$ , de intensidade 30%, e que não sofre interferências das raias dos outros minerais. Essa é, portanto, uma estratégia de detecção para a magnetita, porém como esta é uma raia de intensidade menor, para sua melhor identificação, a concentração desse mineral deve ser considerável (Rocha, 2008).

Os difratogramas das amostras globais das faixas granulométricas escolhidas para análises no MLA ( $-0,500+0,300\text{ mm}$  e  $-0,300+0,212\text{ mm}$ ) estão mostrados nas Figuras 5.6, 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10. Estes difratogramas foram obtidos no difratômetro com tubo de Fe com comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a  $1,937\text{ \AA}$ .

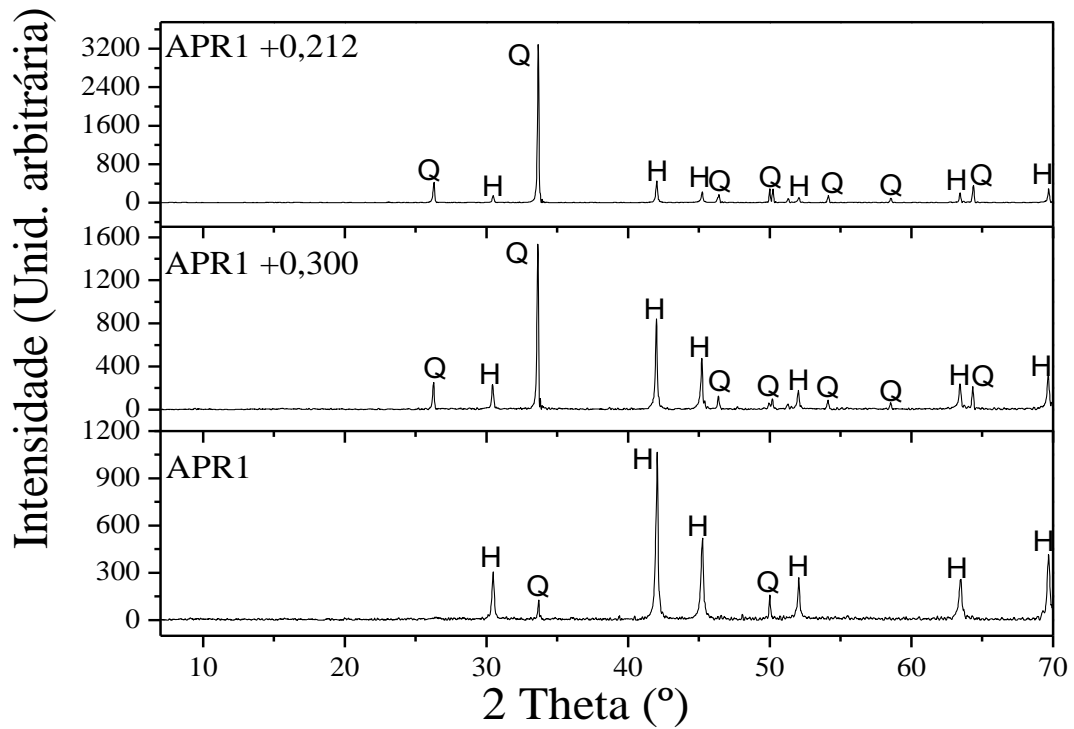


Figura 5.6 - Difratoograma da amostra APR1 utilizando o difratômetro com tubo de Fe.

Hematita: H; Quartzo: Q.

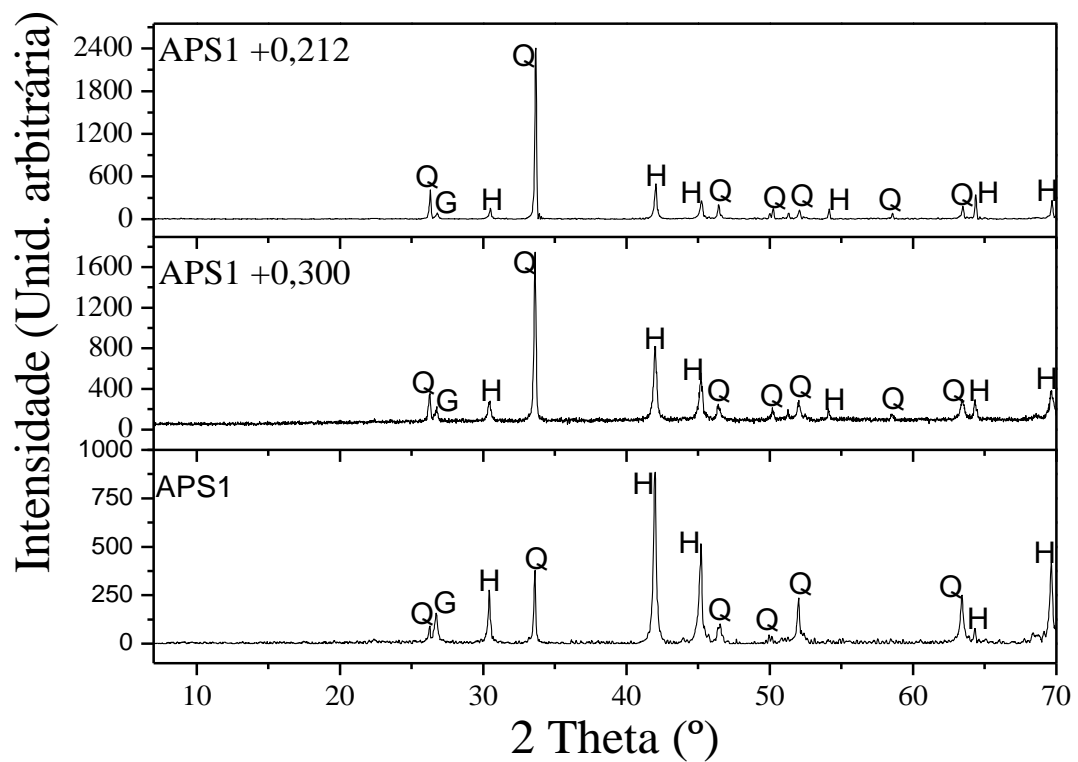


Figura 5.7 - Difratoograma da amostra APS1 utilizando o difratômetro com tubo de Fe.

Hematita: H; Goethita: G; Quartzo: Q.

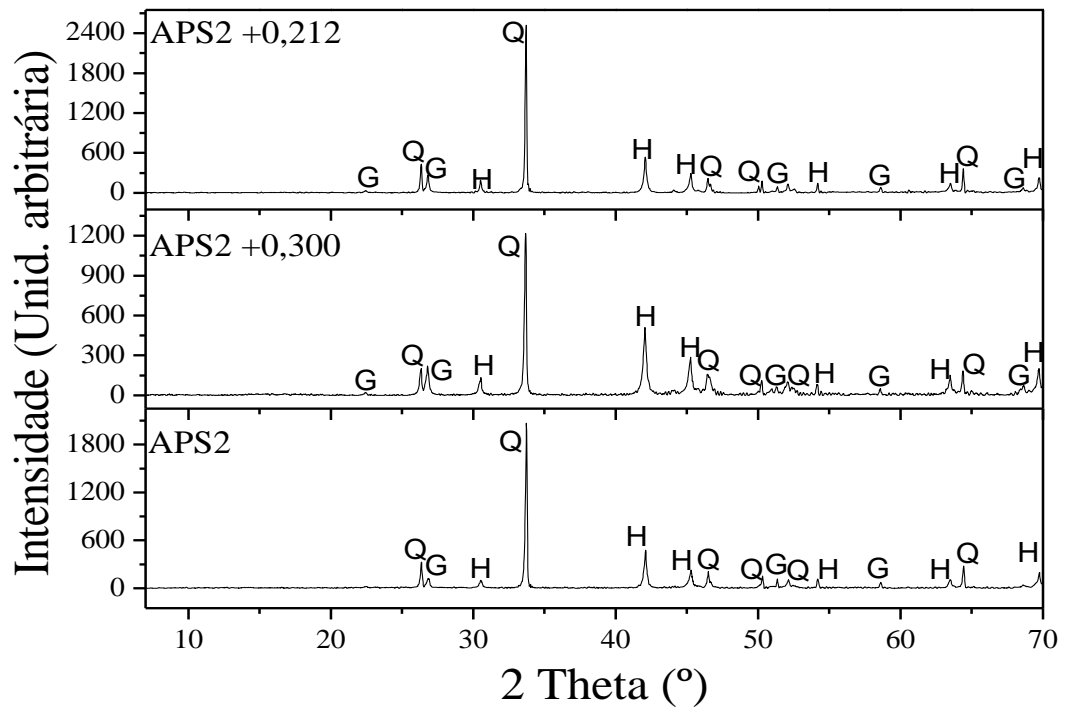


Figura 5.8 - Difratoograma da amostra APS2 utilizando o difratômetro com tubo de Fe.

Hematita: H; Goethita: G; Quartzo: Q.

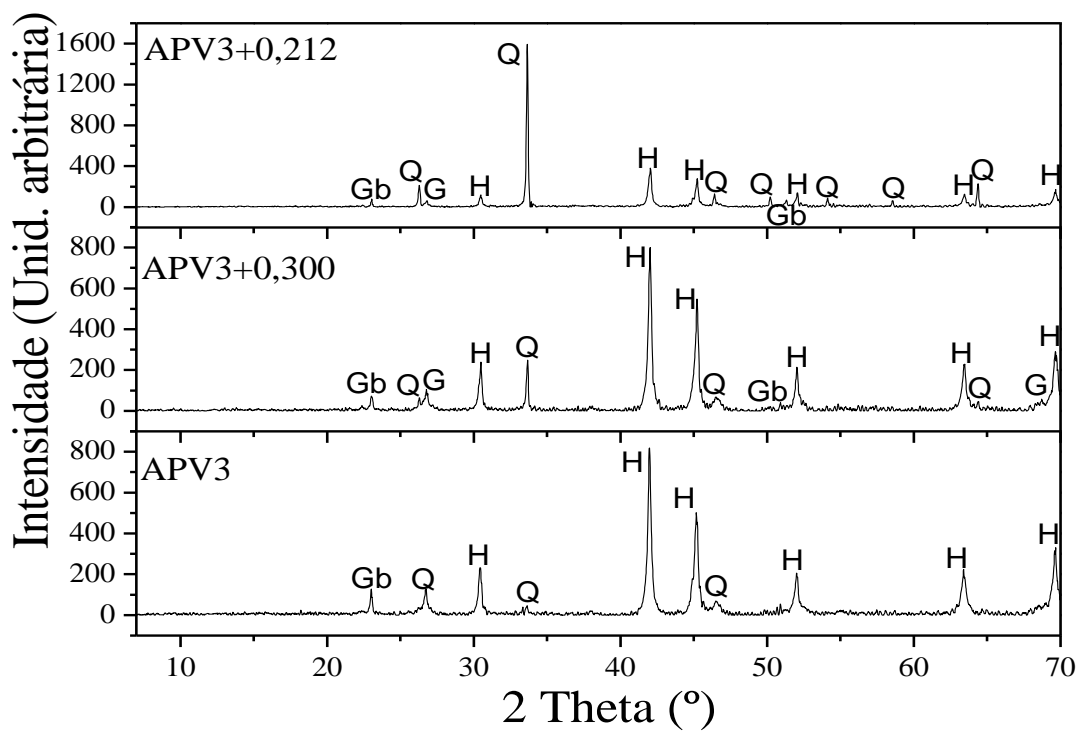
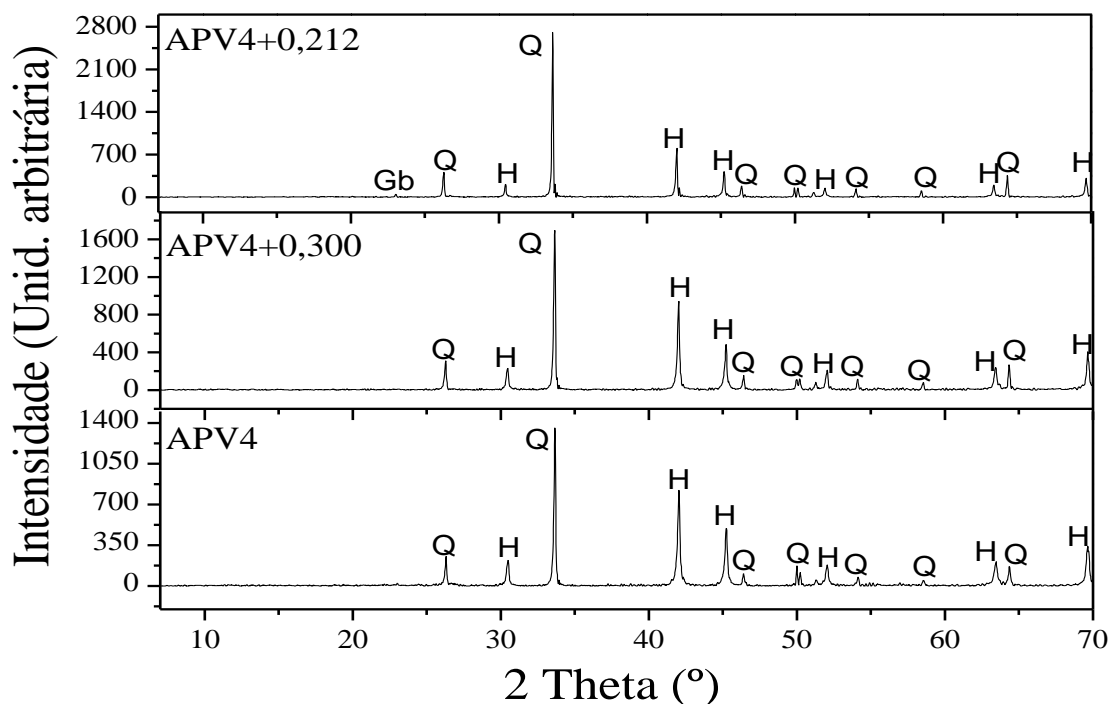


Figura 5.9 - Difratoograma da amostra APV3 utilizando o difratômetro com tubo de Fe.

Hematita: H; Goethita: G; Quartzo: Q; Gibbsita: Gb.



**Figura 5.10 - Difratoograma da amostra APV4 utilizando o difratômetro com tubo de Fe. Hematita: H; Goethita: G; Quartzo: Q; Gibbsita: Gb.**

#### 5.4 – Espectroscopia Mössbauer–EM

Os espectros Mössbauer foram medidos na temperatura de 298 K e pela análise qualitativa foi observado que em todas as amostras, bem como em todas as faixas granulométricas, a ocorrência dominante é da hematita e segundo os parâmetros hiperfinos obtidos pode-se identificar esta hematita bem cristalizada.

Para a amostra APR1 (Figura 5.11) é possível distinguir ainda a coexistência de goethita (dubleto) de granulometria fina além da hematita. Esta é uma vantagem da EM, pois a goethita não tinha sido detectada pela DRX nesta mesma amostra.

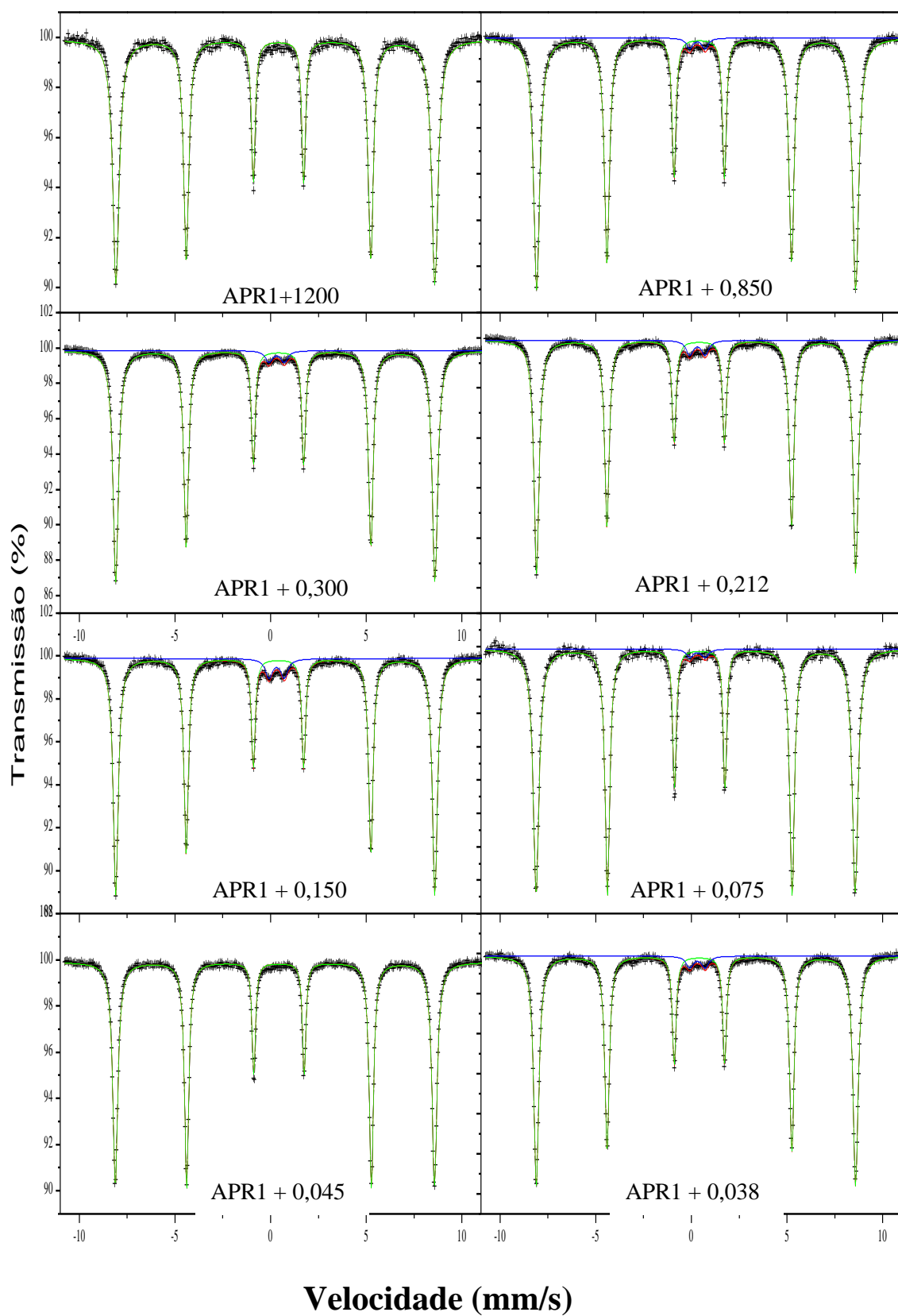
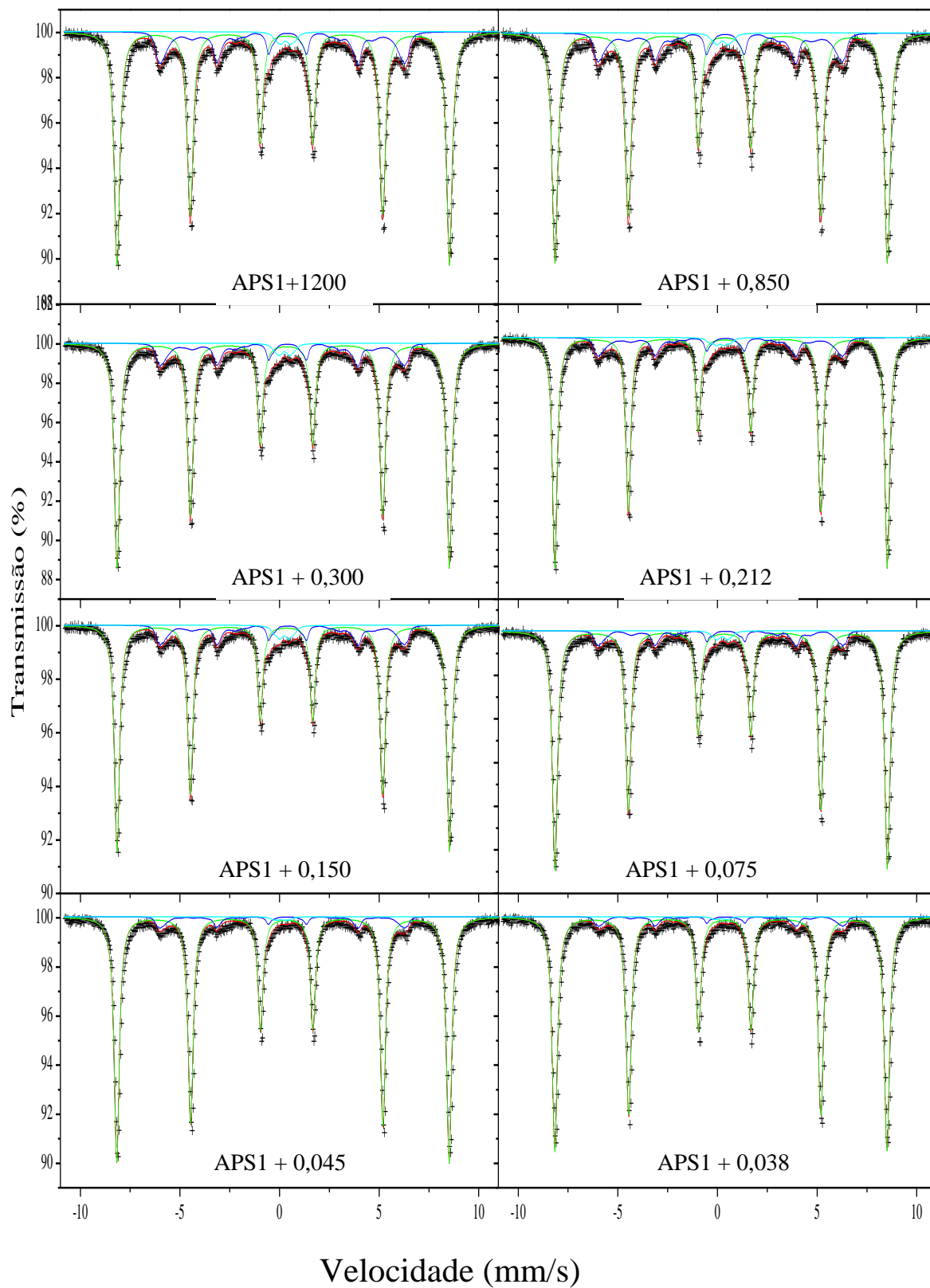
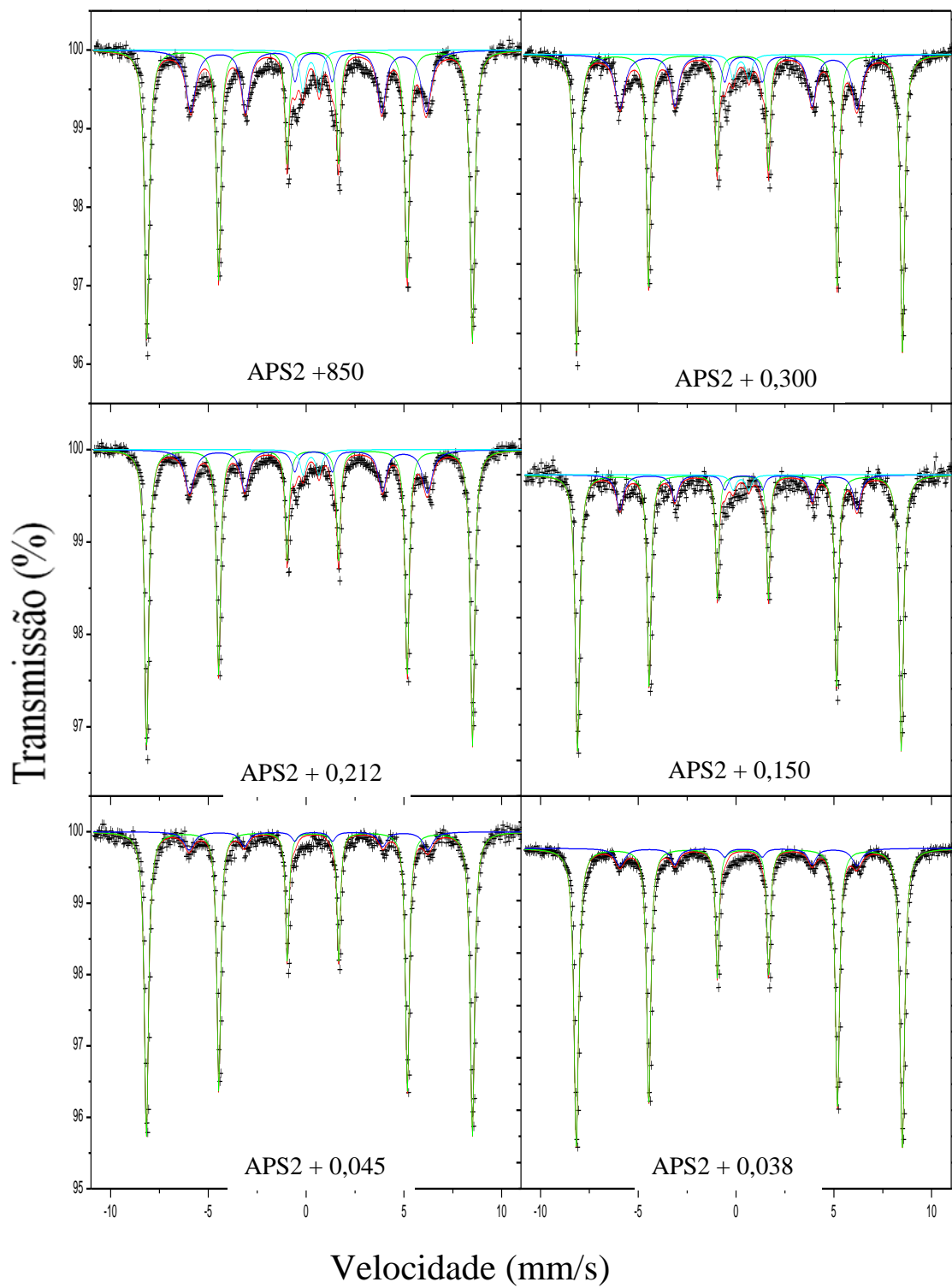


Figura 5.11 - Espectro Mössbauer para a amostra APR1.

Para as amostras APS1 e APS2 (Figuras 5.12 e 5.13), além do sexteto da hematita é possível distinguir ainda a coexistência de sexteto e dubleto (granulometria fina) de goethita. Os espectros da amostra APS1 para a goethita foram ajustados através de distribuição de campo hiperfino. Ambos os resultados para as duas amostras foram confirmados pelos resultados da DRX.



**Figura 5.12 - Espectro Mössbauer para a amostra APS1.**



**Figura 5.13 - Espectro Mössbauer para a amostra APS2.**

Na amostra APV3 (Figura 5.14) é possível distinguir ainda a coexistência de goethita (sexteto e dubleto) e magnetita (sextetos) além da hematita, resultado este que vem corroborar com os obtidos pela difração de raios X. Os espectros da amostra APV3 tanto para a goethitas e a magnetita foram ajustados através de distribuição de campo hiperfino.

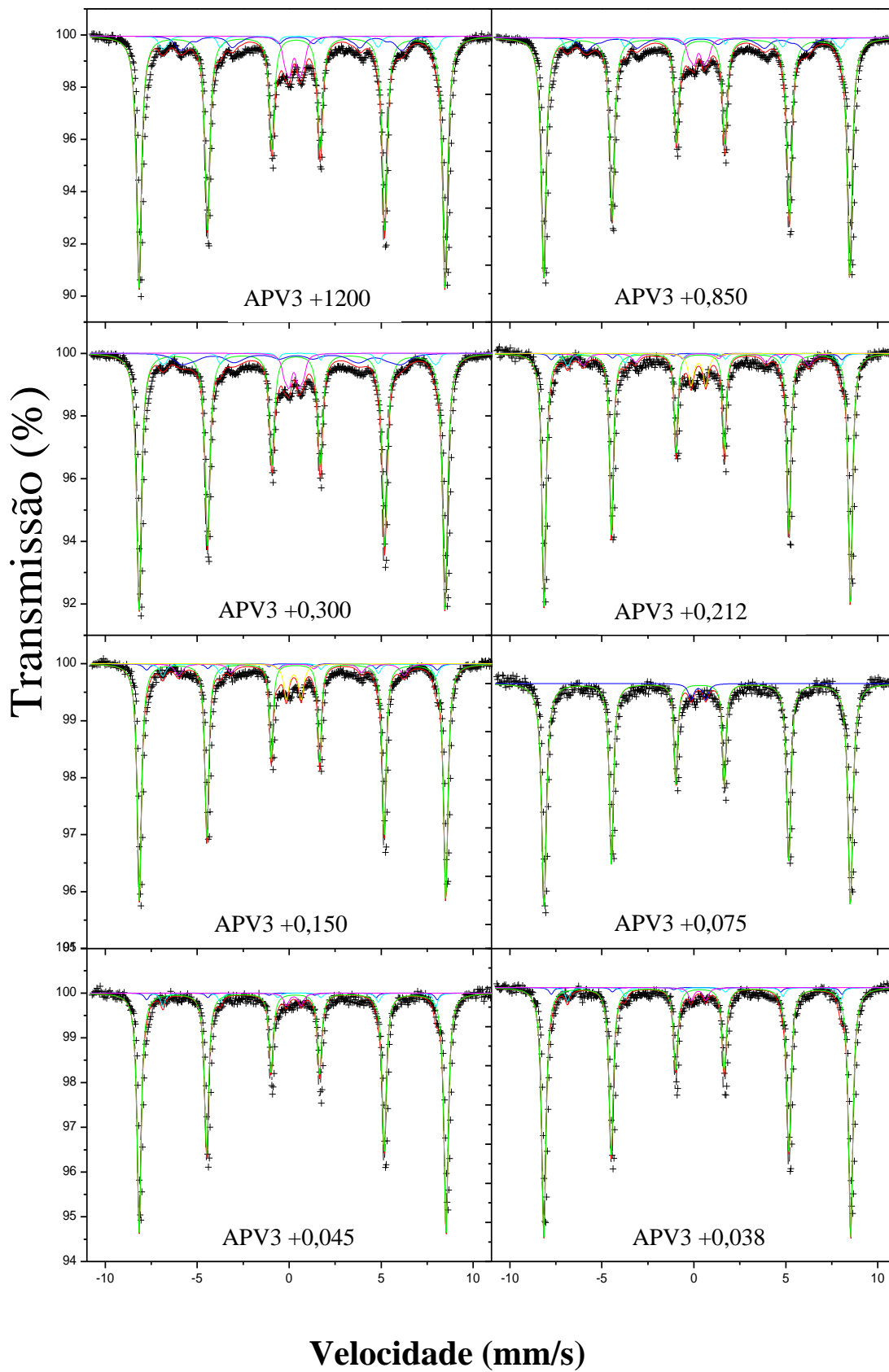
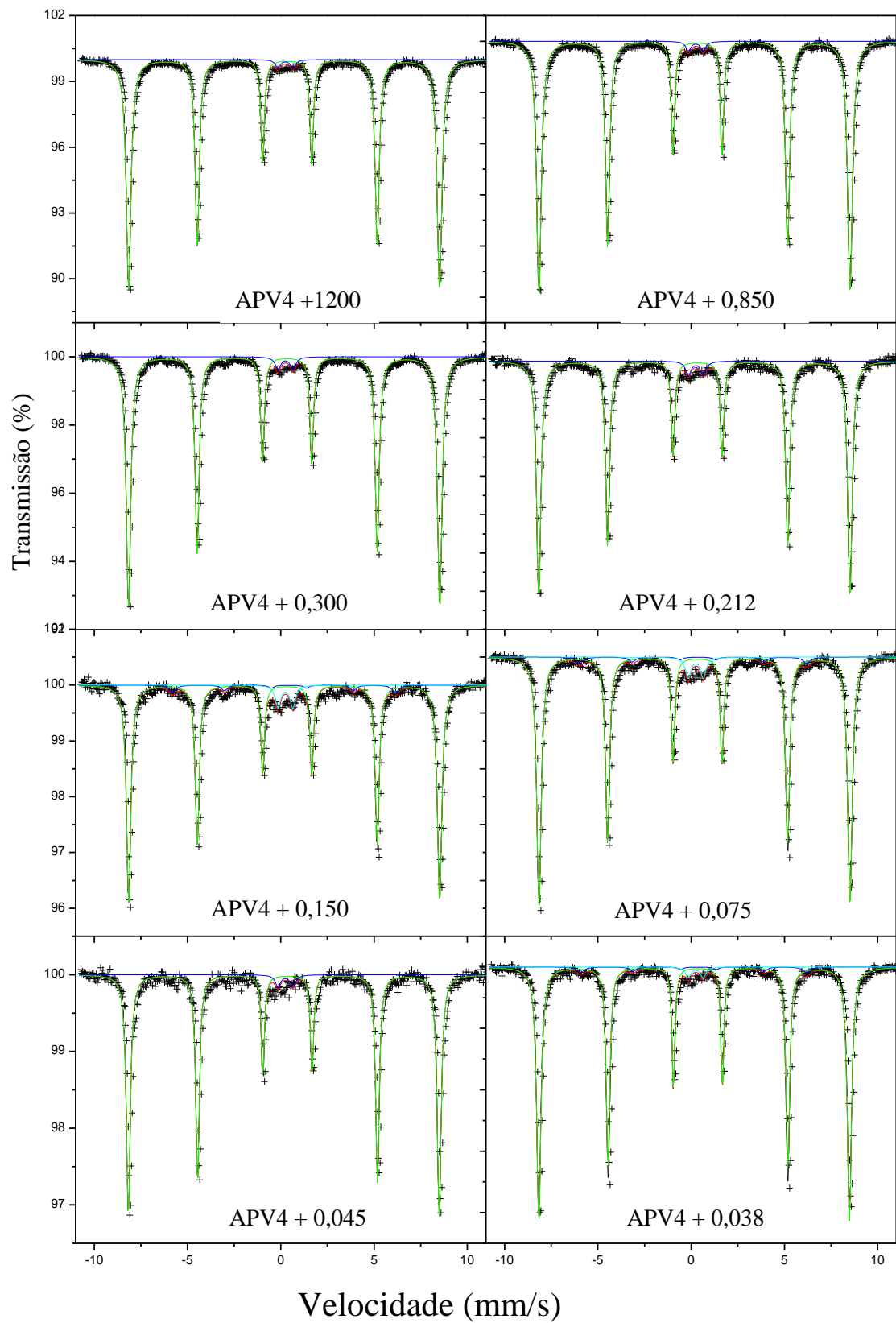


Figura5.14 - Espectro Mössbauer para a amostra APV3.

Para a amostra APV4 (Figura 5.15), é possível distinguir ainda a coexistência de goethita (dubleto) de granulometria fina, além da hematita; nota-se também que em algumas faixas da amostra foi encontrado sexteto de goethita. De novo, verifica-se a vantagem da espectrometria Mössbauer, pois a goethita não foi detectada pela DRX. Isto pode ser explicado devido ao limite de detecção da goethita na DRX ser significativamente maior do que em EM, onde é cerca de >2% na EM.



**Figura 5.15 - Espectro Mössbauer para a amostra APV4.**

Através da análise espectral Mössbauer, e sabendo-se a análise química elementar quantitativa (%) de ferro, pode-se calcular as quantidades de todos os minerais portadores de ferro na amostra. Na Tabela 5.10, estão apresentados os valores obtidos para tal quantificação dos minerais: hematita (Equação 1); goethita (Equação 2) e magnetita (Equação 3) para as amostras. As equações para o cálculo estão relacionadas a seguir.

$$\% \text{ Hematita} = \% \text{ Fe total} \times \% \text{ Hem (Mössbauer)} \times \frac{\text{PM Fe}_2\text{O}_3}{2 \times \text{PM Fe}} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\% \text{ Goethita} = \% \text{ Fe total} \times \% \text{ Goe (Mössbauer)} \times \frac{\text{PM FeOOH}}{\text{PM Fe}} \quad (\text{Equação 2})$$

$$\% \text{ Magnetita} = \% \text{ Fe total} \times \% \text{ Mag (Mössbauer)} \times \frac{\text{PM Fe}_3\text{O}_4}{3 \times \text{PM Fe}} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde;

(%) Hem: porcentagem de hematita obtida via espectroscopia Mössbauer;

(%) Goe: porcentagem de goethita obtida via espectroscopia Mössbauer;

(%) Mag: porcentagem de Magnetita obtida via espectroscopia Mössbauer;

PM: peso molecular (g/mol)

**Tabela 5.4 - Análise quantitativa das amostras**

<b>Análise Mössbauer</b>			
<b>Amostra</b>	<b>Hematita</b>	<b>Goethita</b>	<b>Magnetita</b>
APR1+1200	95,2	-	-
APR1+0,850	91,8	2,1	-
APR1+0,300	54,7	1,9	-
APR1+0,212	29,3	1,0	-
APR1+0,150	23,7	1,1	-
APR1+0,075	43,0	2,6	-
APR1+0,045	75,0	1,5	-
APR1+0,038	86,6	-	-
APS1+1200	68,0	21,8	-
APS1+0,850	67,2	20,2	-
APS1+0,300	49,2	13,2	-
APS1+0,212	34,9	8,7	-
APS1+0,150	29,0	7,6	-
APS1+0,075	38,7	6,2	-
APS1+0,045	63,9	6,0	-
APS1+0,038	72,8	5,9	-
APS2+850	39,3	23,9	-
APS2+0,300	33,9	18,0	-
APS2+0,212	32,3	14,3	-
APS2+0,150	39,8	11,1	-
APS2+0,045	64,9	9,2	-
APS2+0,038	73,3	9,9	-
APV3+1200	67,3	16,2	4,4
APV3+0,850	70,7	16,0	3,4
APV3+0,300	65,7	17,5	3,4
APV3+0,212	40,5	7,8	4,5
APV3+0,150	35,2	6,9	3,8
APV3+0,075	71,3	3,1	0,0
APV3+0,045	78,6	2,8	6,9
APV3+0,038	80,6	2,8	7,0
APV4+1200	55,0	1,2	-
APV4+0,850	55,9	1,3	-
APV4+0,300	56,8	1,9	-
APV4+0,212	41,6	1,7	-
APV4+0,150	23,9	3,2	-
APV4+0,075	27,0	2,7	-
APV4+0,045	34,7	1,2	-
APV4+0,038	42,3	2,9	-

### **5.5 – MLA – MEV/EDS**

As análises do sistema MLA discutidas são: tamanho de partícula e de grão; liberação mineral por composição e por superfície; análise modal; locking; associação mineral, além das principais propriedades das partículas e dos grãos. Todas as análises foram realizadas a partir de dois modos de aquisição de dados ou de medida: XBSE e GXMAP. Assim, fica demonstrada a grande potencialidade e a versatilidade do sistema MLA para a caracterização mineralógica de minérios.

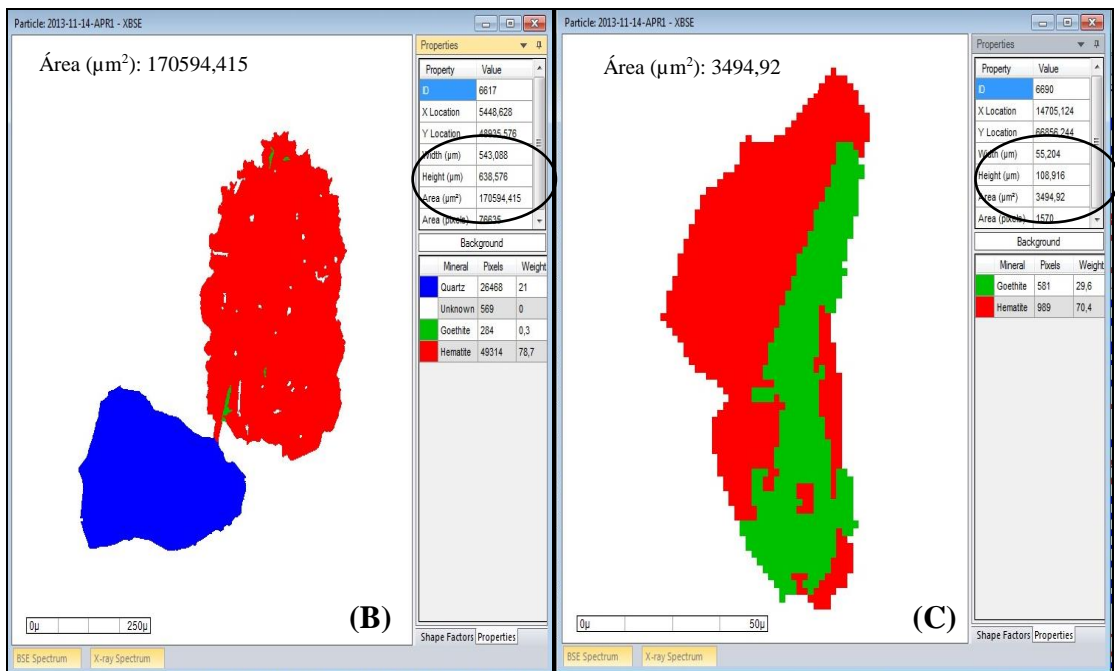
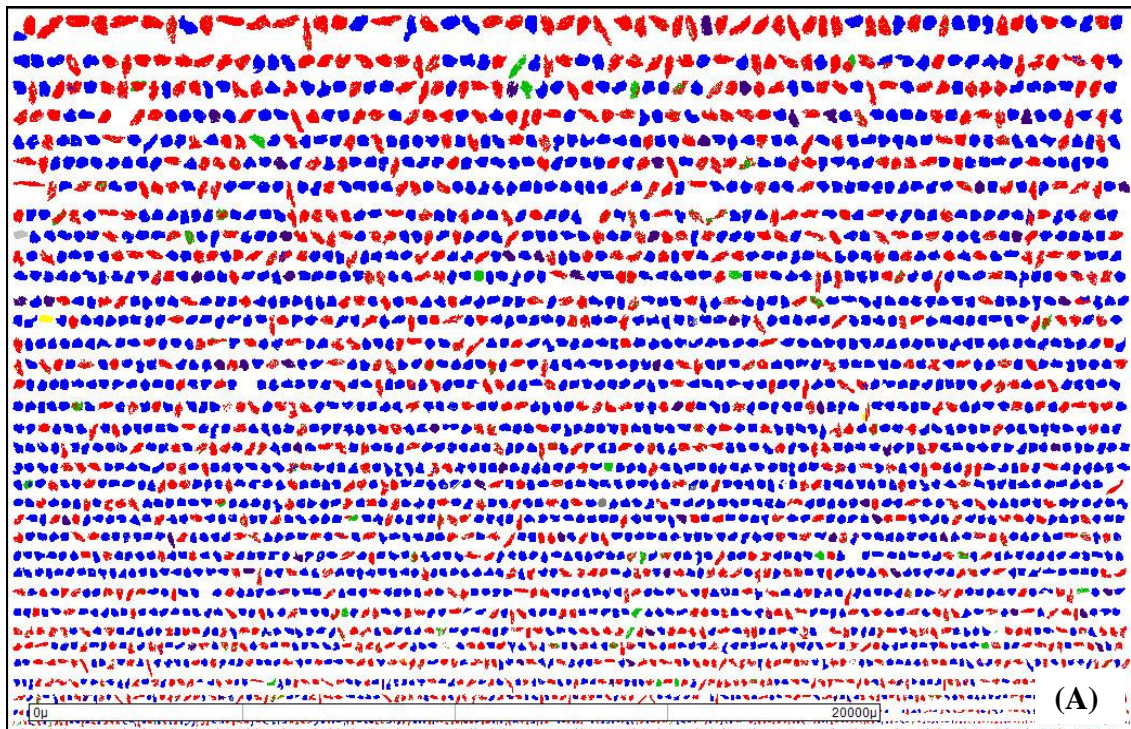
Todas as análises foram feitas em condições comparativas para os modos de aquisição de dados XBSE e GXMAP, onde se distinguem os critérios de medição e o tempo de análise. O XBSE tem seu fundamento na obtenção de um único espectro de raios X (EDS) para cada região de tom de cinza (ou grão) da imagem BSE encontrada na amostra; o tempo de coleta é 33 milissegundos para cada análise química. Já para o GXMAP além da coleta de um espectro de raios X para cada área de tom de cinza, uma fase, definida por um intervalo de tom de cinza, é selecionada para que seja mapeada em detalhe, ou seja, nestes grãos muitos espectros EDS são coletados, segundo uma malha pré-definida. Usualmente, apenas uma fase é escolhida para esta análise detalhada no modo GXMAP, mas duas ou mais fases podem ser escolhidas. Evidentemente, para a mesma amostra, a análise por GXMAP é bem mais demorada, mas a confiabilidade na fase detalhada é muito melhor do que no modo XBSE.

Das cinco amostras analisadas neste trabalho, foram selecionadas duas faixas granulométricas por amostra para a análise por MLA. As faixas escolhidas foram as -0,500+0,300 mm e -0,300 +0,212 mm. A escolha destas faixas granulométricas foi devido à observação que as faixas mais finas já estavam totalmente liberadas.

### ***5.5.1 – Tamanho de partícula e tamanho de grão***

O tamanho de uma partícula e o tamanho do grão são considerados propriedades físicas do material e têm grande influência nas análises posteriores. No caso do tamanho de partícula, mesmo em uma fração granulométrica estreita, na mesma amostra, ocorre certa variação dos diâmetros dentro da faixa escolhida.

Está apresentada nas Figuras 5.16 e 5.17 a distribuição dos tamanhos de todas as partículas analisadas (em miniaturas) para as amostras APR1 e APS1, bem como a descrição detalhada da maior e da menor partícula encontradas na faixa granulométrica retida em 0,212 mm, devidamente processadas.



**Figura 5.16 - Representação da distribuição de tamanho (A) na amostra APR1 +0,212mm; representação detalhada da maior (B) e da menor (C) partícula da amostra. Quartzo (azul), Hematita (vermelho) e Goethita (verde).**

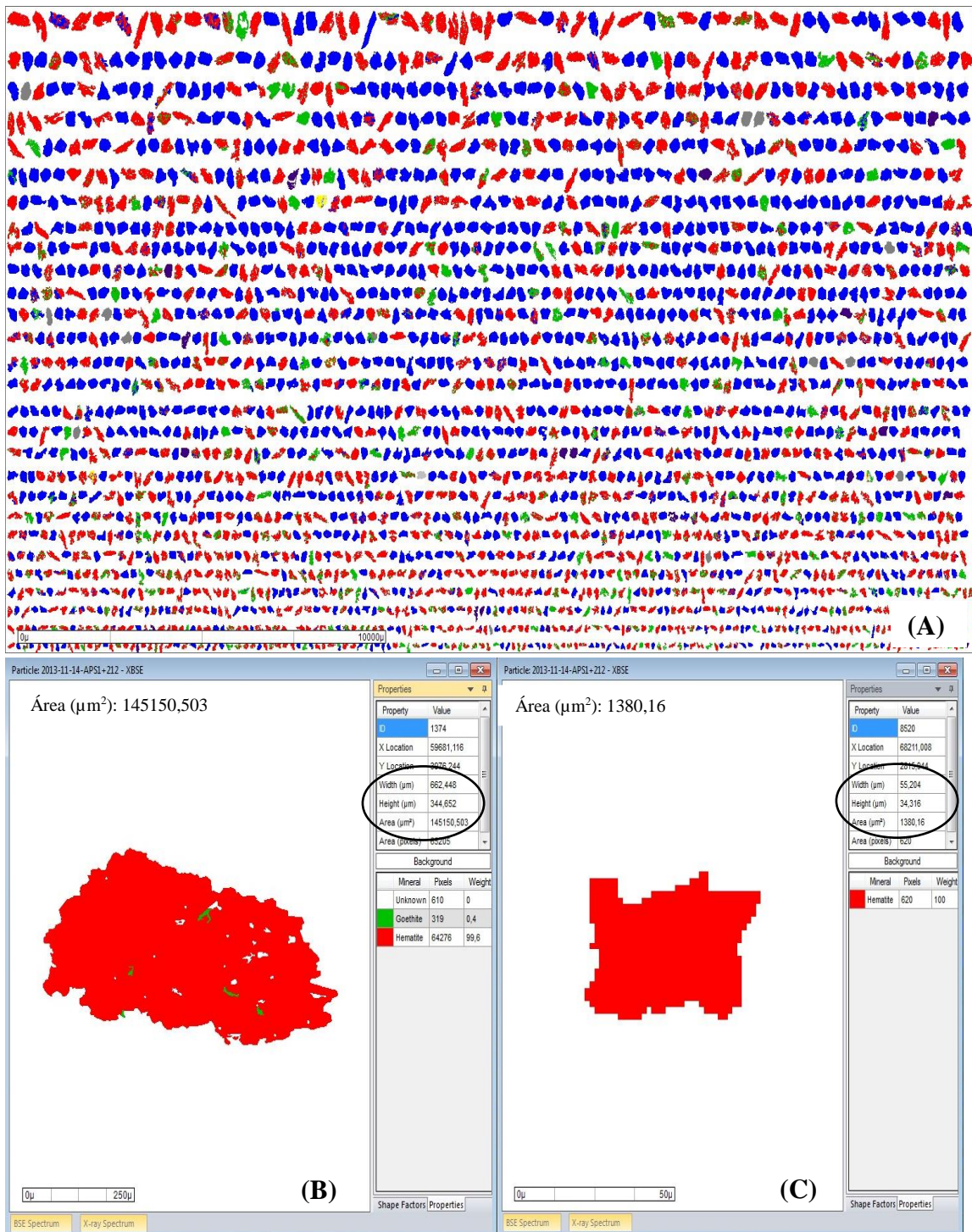
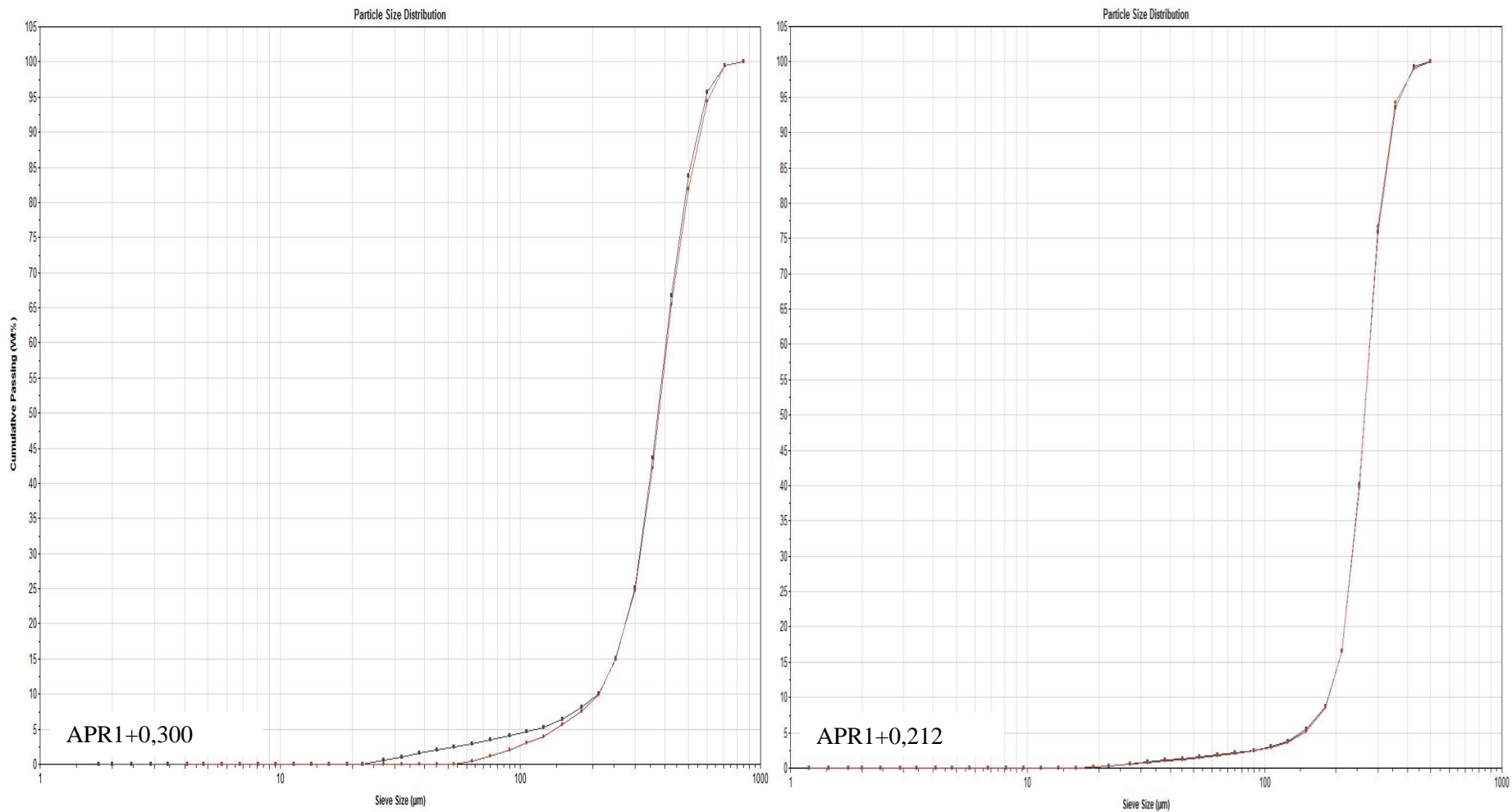
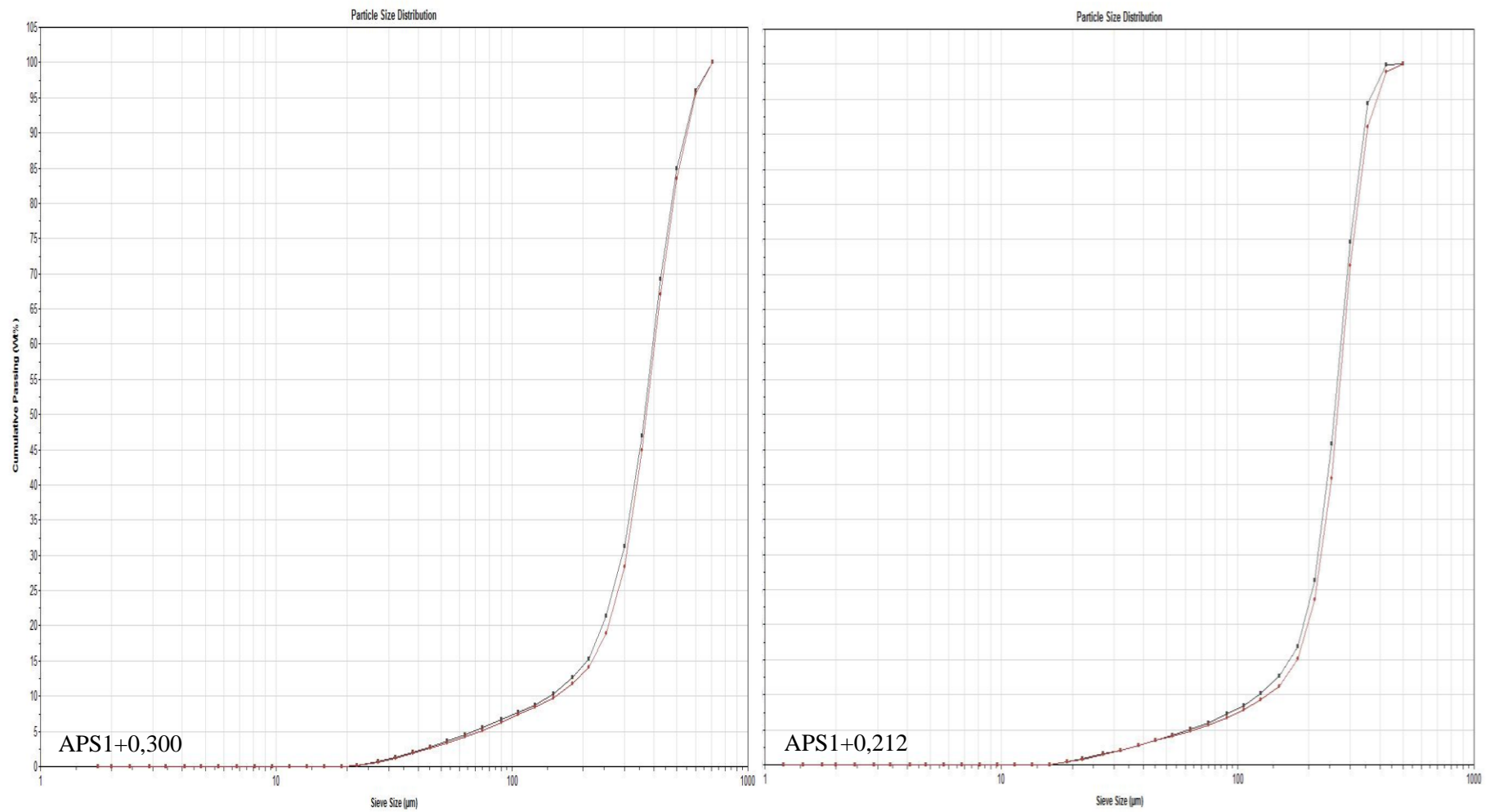


Figura 5.17 - Representação da distribuição de tamanho (A) na amostra APS1 +0,212mm; representação detalhada da maior (B) e da menor (C) partícula da amostra.

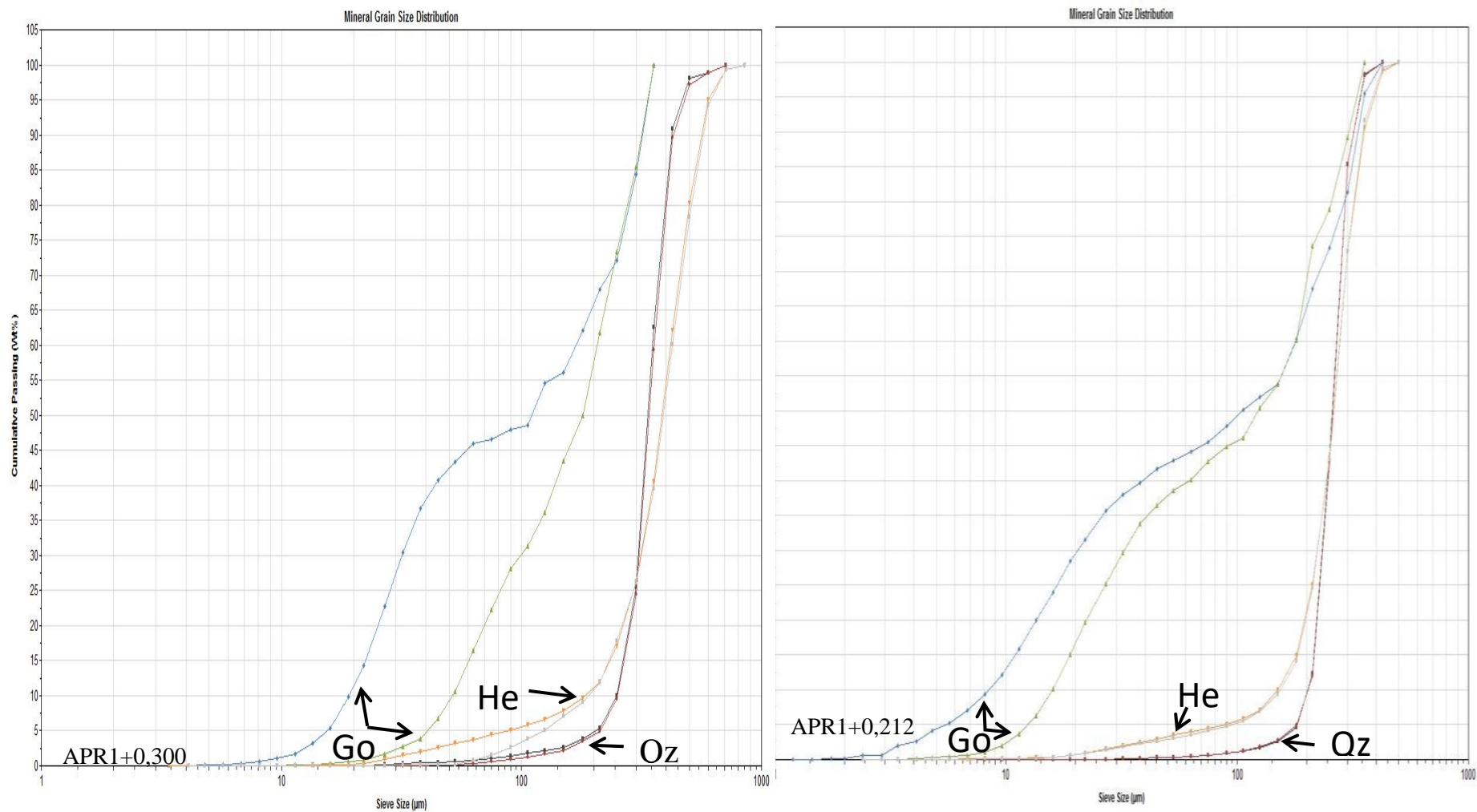
Poder-se-ia supor que todas as partículas tivessem os seus tamanhos entre as faixas pré-escolhidas na distribuição granulométrica,  $-0,500+0,300$  mm e  $-0,300+0,212$  mm. Porém, pode-se notar nas Figuras 5.16 e 5.17 que algumas partículas estão fora destes limites. Esse desvio foi observado para todas as amostras. Também, as distribuições das partículas são semelhantes, independente do tipo de análise XBSE ou GXMAP (Figuras 5.18 e 5.19). Por isso, somente estão representadas as análises para as amostras APR1 e APS1. O mesmo comportamento de distribuição foi observado quando estudado o tamanho dos grãos de hematita, goethita e quartzo nas amostras. Nas Figuras 5.20 e 5.21 nota-se a semelhança entre as amostras; é importante observar que os tamanhos dos grãos da goethita são menores do que os da hematita e quartzo. Como os resultados foram similares em todas as amostras, para exemplificar o estudo, só estão representadas as amostras APR1 ( $+0,300$ mm e  $+0,212$ mm) e APS1 ( $+0,300$ mm e  $+0,212$ mm).



**Figura 5.18 - Distribuição do tamanho de partícula para a amostra APR1 +0,300 mm e APR1+0,212 mm.XBSE linha vermelha e GXMAP linha preta.**



**Figura 5.19 - Distribuição do tamanho de partículas para a amostra APS1 +0,300 mm e APS1 +0,212 mm.XBSE linha vermelha e GXMAP linha preta.**



**Figura 5.20 - Distribuição do tamanho de grãos para a amostra APR1 +0,300 mm e APR1+0,212 mm. Go (Goethita) XBSE (azul)/ GXMAP (verde); He (Hematita) XBSE (laranja)/ GXMAP (cinza); Qz (Quartzo) XBSE (preto)/ GXMAP (vermelho).**

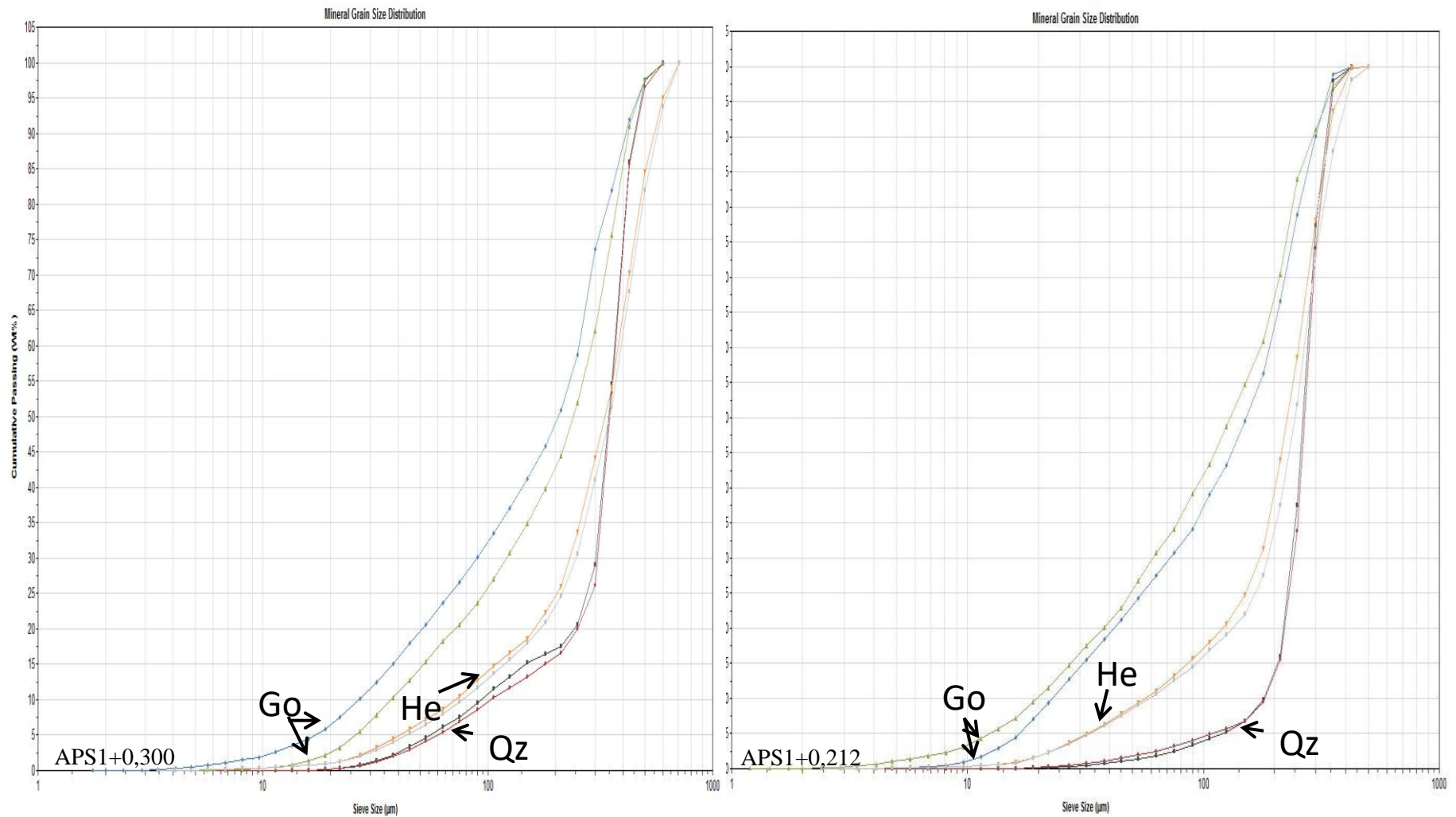


Figura 5.21 - Distribuição do tamanho de grãos para a amostra APS1 +0,300 mm e APS1+0,212 mm. Go (Goethita) XBSE (azul)/ GXMAP (verde); He (Hematita) XBSE (laranja)/ GXMAP (cinza); Qz (Quartzo) XBSE (preto)/ GXMAP (vermelho).

### ***5.5.2 – Processamento de imagens***

Após a obtenção dos dados, estes foram tratados no software MLA Processing. Neste módulo do sistema MLA há 3 etapas na seguinte ordem:

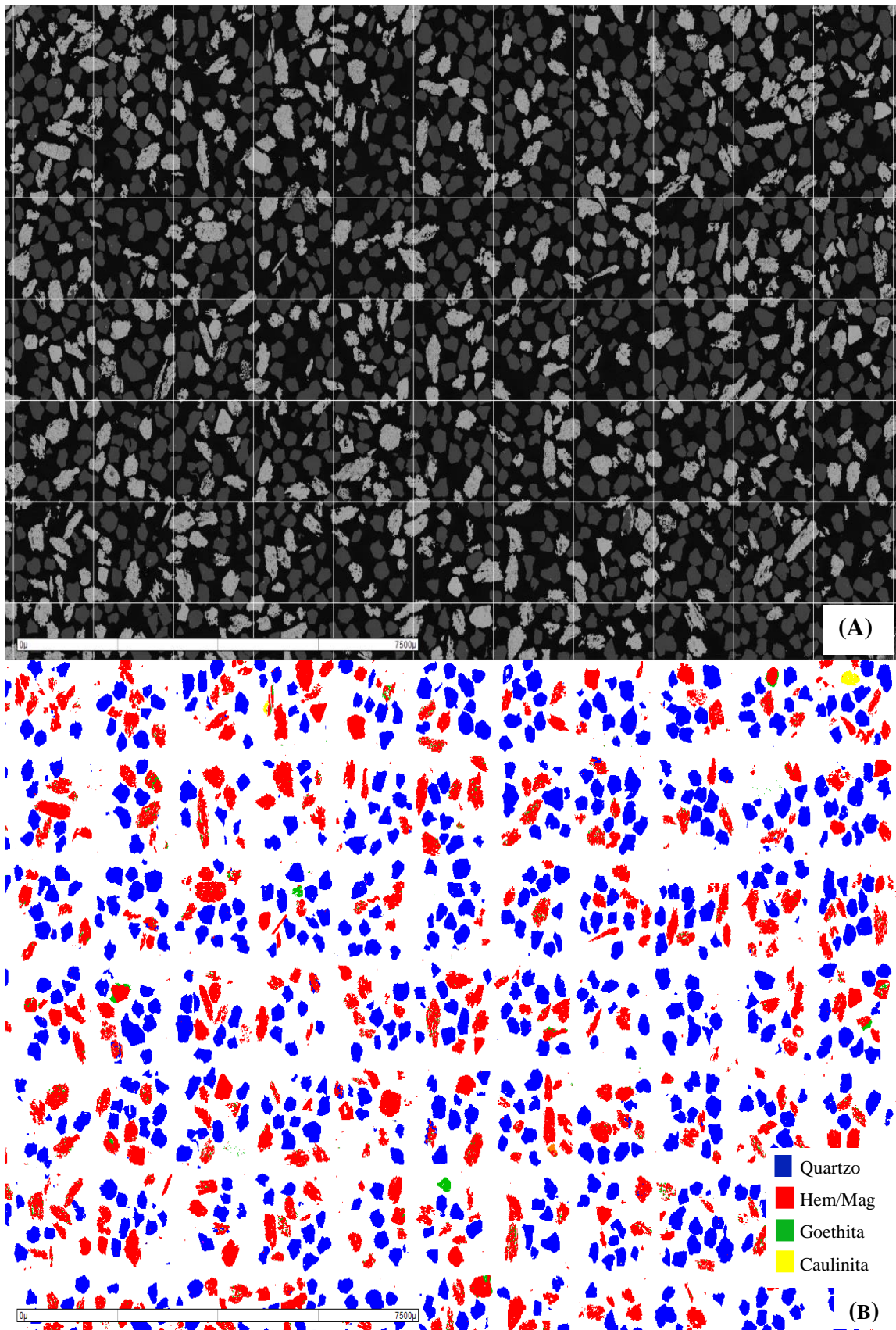
- a) backscatter: são as imagens de elétrons retroespalhados (BSE) da amostra (secção polida) coletadas em cada quadro (frame); destas imagens gera-se um histograma dos 255 tons de cinza da imagem como e, a partir dos picos deste gráfico, faz-se a segmentação inicial das fases (minerais) componentes da amostra;
- b) raios X: o programa gera imagens a partir das BSE, onde em cada fase (grão) pré-definido, faz-se o registro da composição química, via espectro de raios X adquirido por EDS; nesta etapa, atribui-se a cada fase uma cor provisória;
- c) classificação: cada fase individualizada a partir da região de tom de cinza da BSE e apoiada pela análise química EDS é comparada com uma lista de minerais potencialmente presentes, onde há um espectro EDS padrão, além da faixa de valores de tons de cinza da BSE. Assim, faz-se a comparação (classificação) dos espectros de raios X dos minerais encontrados da amostra com os minerais de interesse potencial (padrões), previamente selecionados. No final da etapa de classificação tem-se uma imagem onde as partículas estão divididas nos grãos já devidamente identificados e onde os minerais são mostrados em cores definitivas, correspondendo às espécies encontradas.

Depois de realizado o processamento das imagens, passa-se a realizar o processamento dos dados gerados no módulo MLA DataView, de onde serão extraídas as tabelas e gráficos para a continuação do trabalho, ou seja, o output da análise. Pode-se ter resultados diversos, como composição mineral e características das partículas e dos grãos; análise modal, associações dos minerais nas partículas mistas (binárias, ternárias ou mais complexas), liberação por composição e por superfície.

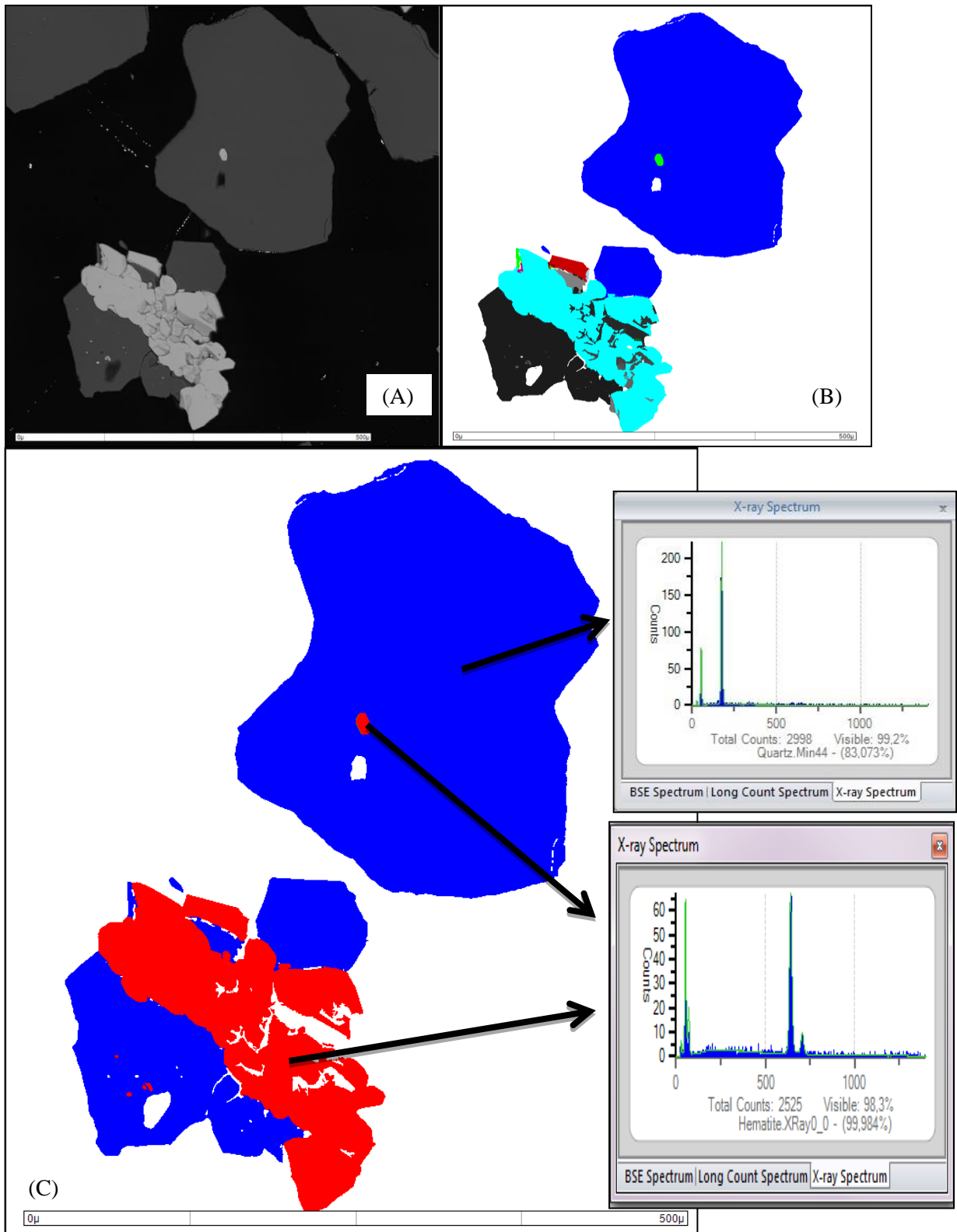
São detalhados a seguir os resultados obtidos pelo MLA Processing e MLA DataView para cada amostra de forma geral e de algumas partículas específicas escolhidas e tipicamente pela sua composição química, interesse mineralógico e grau de complexidade microestrutural como, p.ex. evolução do processo de martitização. Para cada amostra foram escolhidas seis partículas para montar um portfólio, detalhando as tramas, aspectos microestruturais e mineralógicos, porosidade, etc.

➤ **APR1**

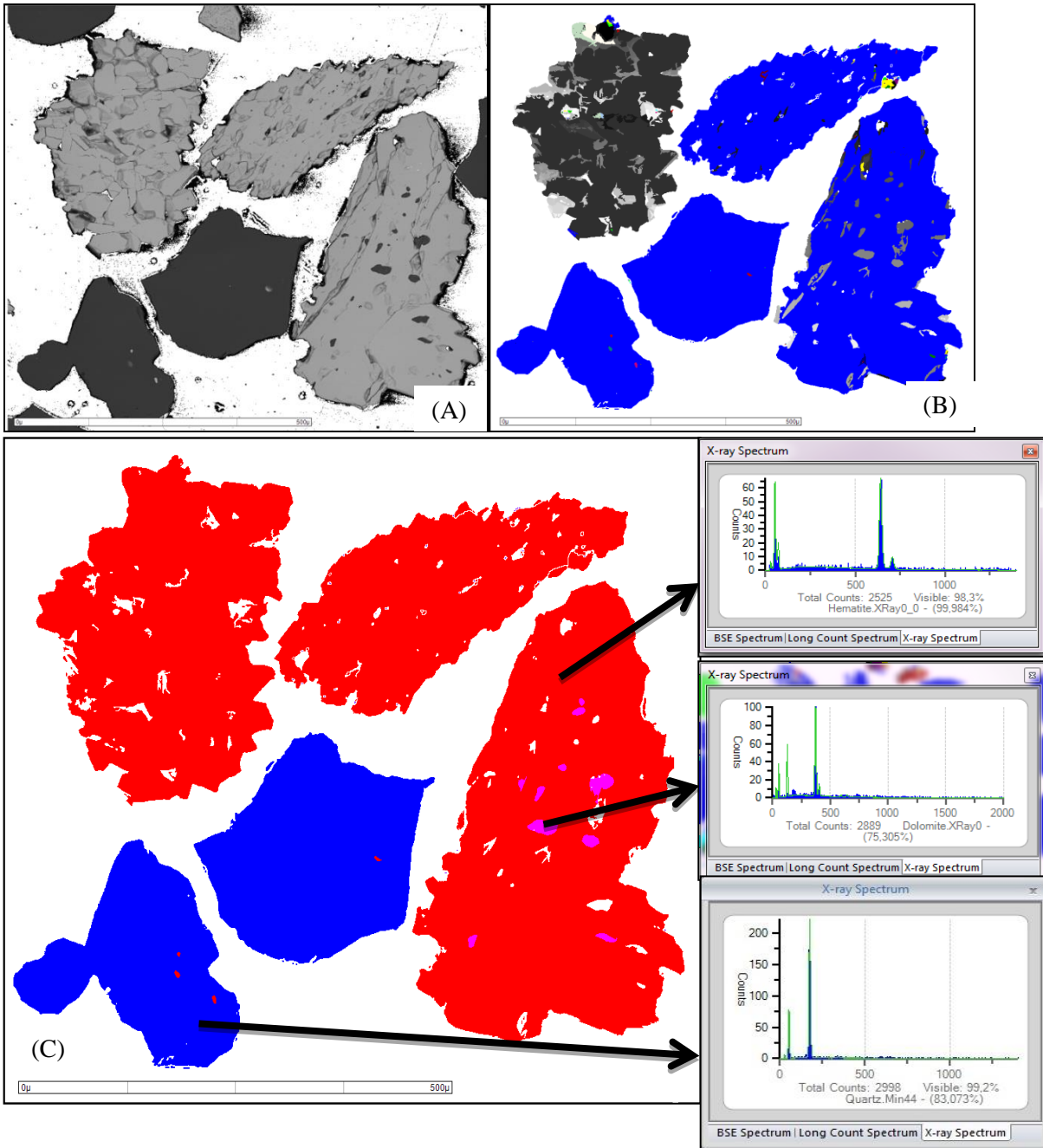
A amostra APR1 foi identificada como a amostra mais simples pelas análises de DRX e EM, contendo somente hematita como mineral contendo Fe e quartzo. Realmente estes minerais foram observados de forma abundante, porém quando se realizou análise de imagem, pôde-se notar também a existência de outros minerais minoritários, como goethita e caulinita. O resultado com as imagens BSE geral e processada está na Figura 5.22. Algumas partículas com as imagens BSE, de raios X e processada são mostradas nas Figuras 5.23 e 5.24. Na Figura 5.25 estão mostradas algumas partículas escolhidas para exemplificar a mineralogia e associações minerais da amostra.



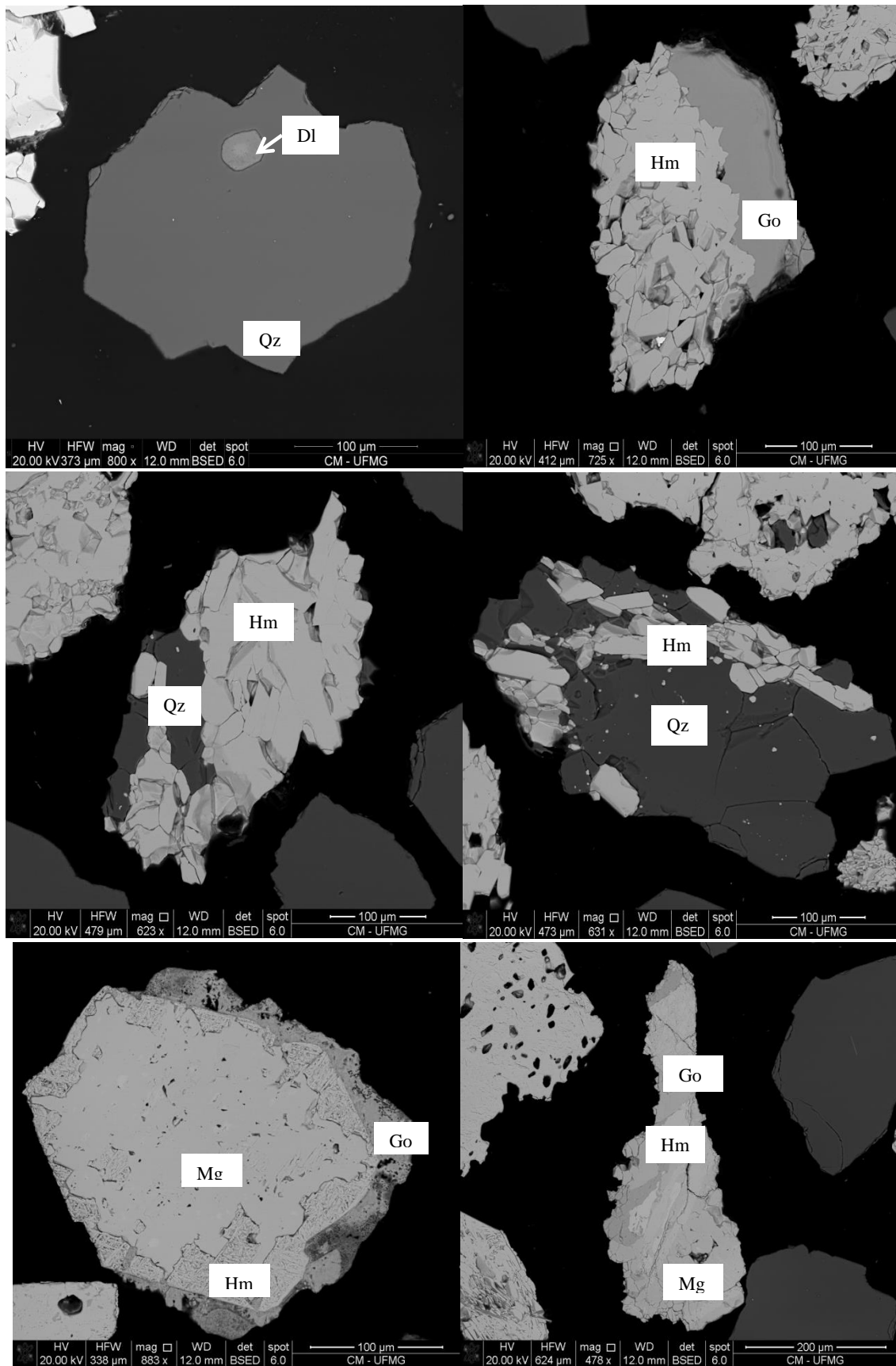
**Figura 5.22 - Imagem BSE geral (A) e imagem processada (B) para a amostra APR1+0,212 mm.**



**Figura 5.23 - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para duas partículas da amostra APR1+0,212 mm.**



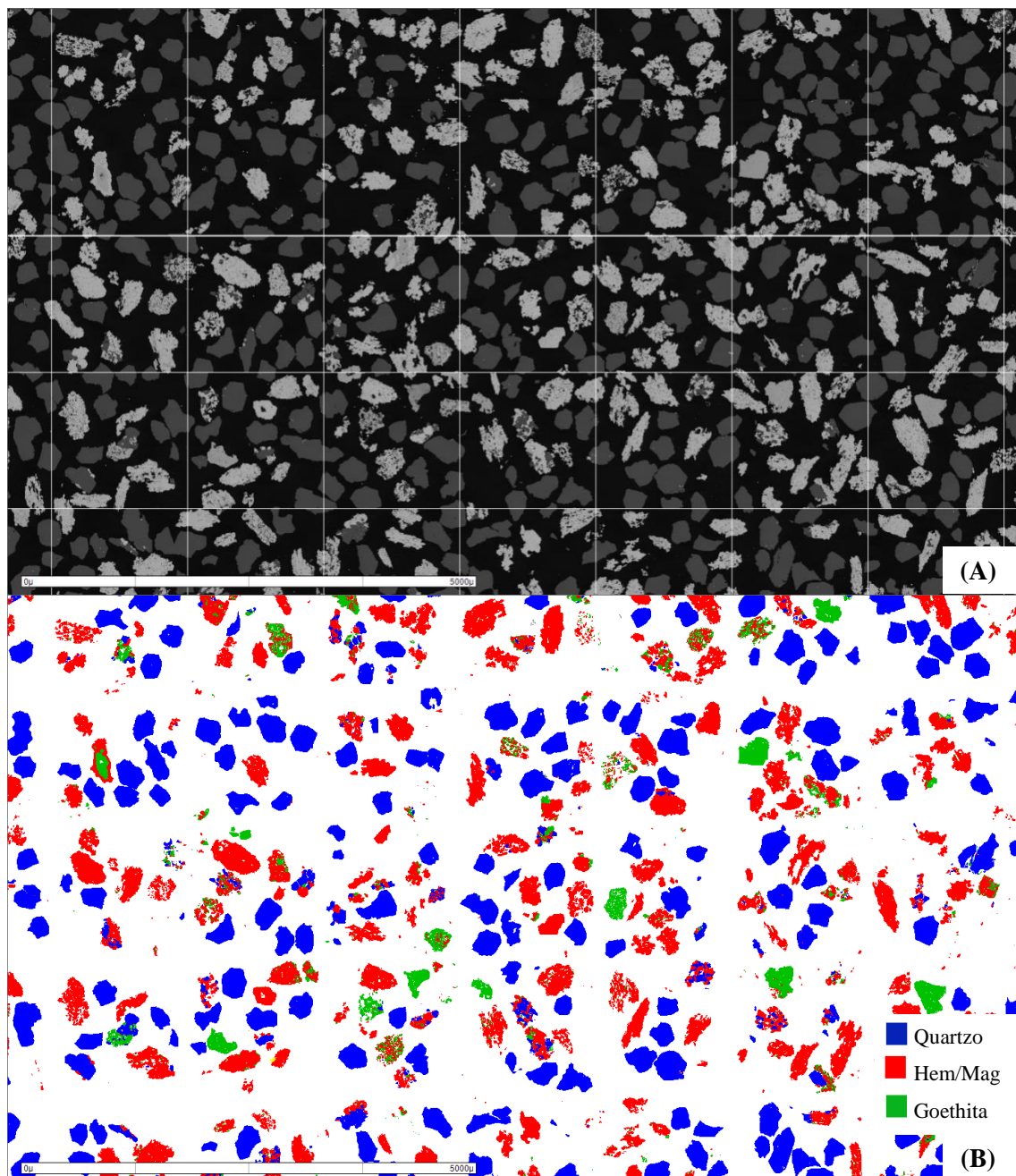
**Figura 5.24 - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para cinco partículas da amostra APR1+0,212 mm.**



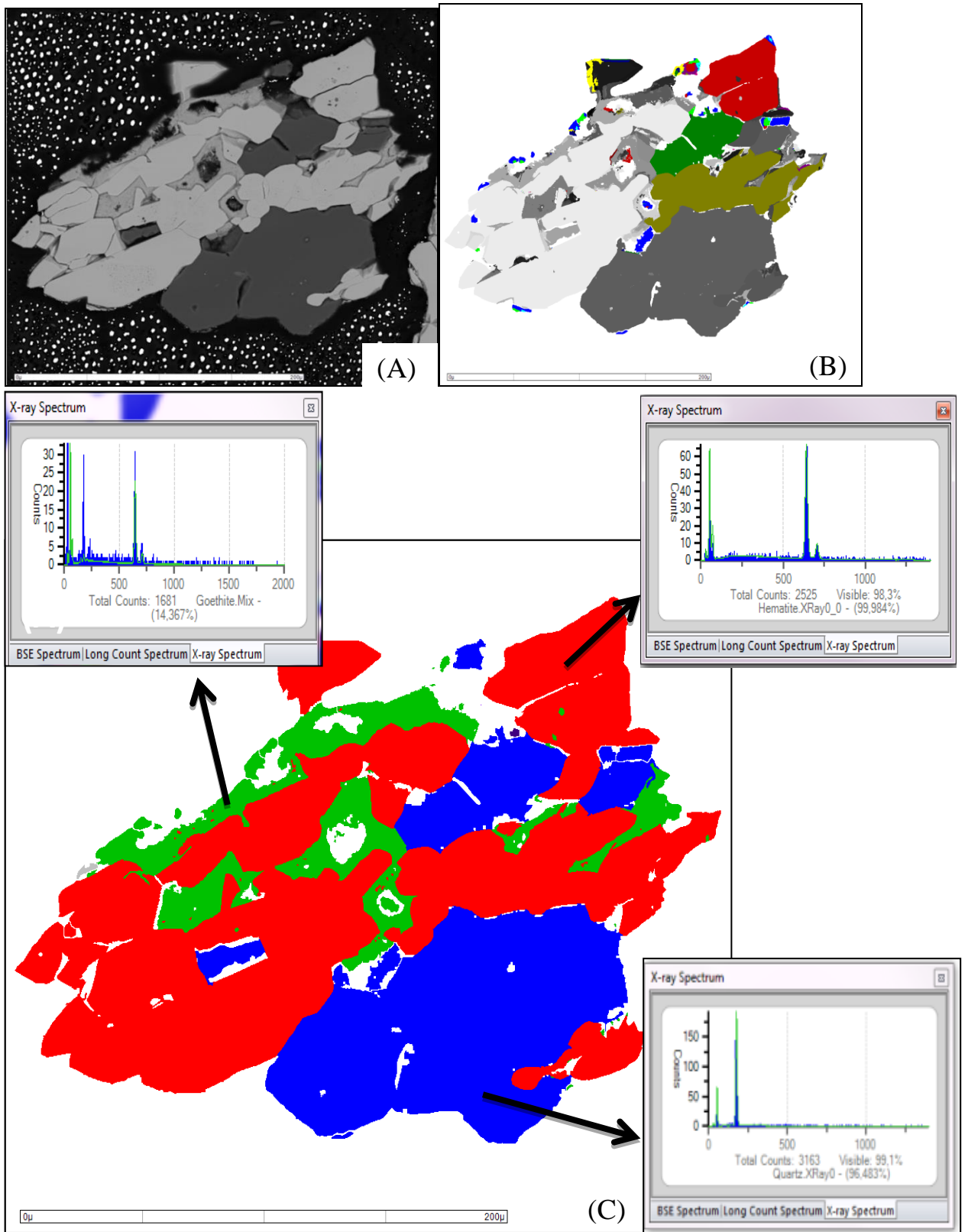
**Figura 5.25 - Fotomicrografias de MEV/FEG de partículas da amostra APR1+0,212 mm. Quartzo (Qz), Dolomita (DI), Hematita (Hm), Goethita (Go) e Magnetita (Mg).**

➤ *APSI*

Pelas análises de DRX e EM, a amostra APS1 apresentou quartzo, hematita e goethita o que foi confirmado pelas análises de MLA. A imagem BSE geral e sua imagem processada está na Figura 5.26 e para algumas partículas as imagens BSE, de raios X e processada são mostradas nas Figuras 5.27 e 5.28. O portfólio das fotomicrografias da amostra está apresentado na Figura 5.29.



**Figura 5.26 - Imagem BSE geral (A) e imagem processada (B) para a amostra APS1+0,212 mm.**



**Figura 5.27 - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para uma partícula da amostra APS1+0,212 mm.**

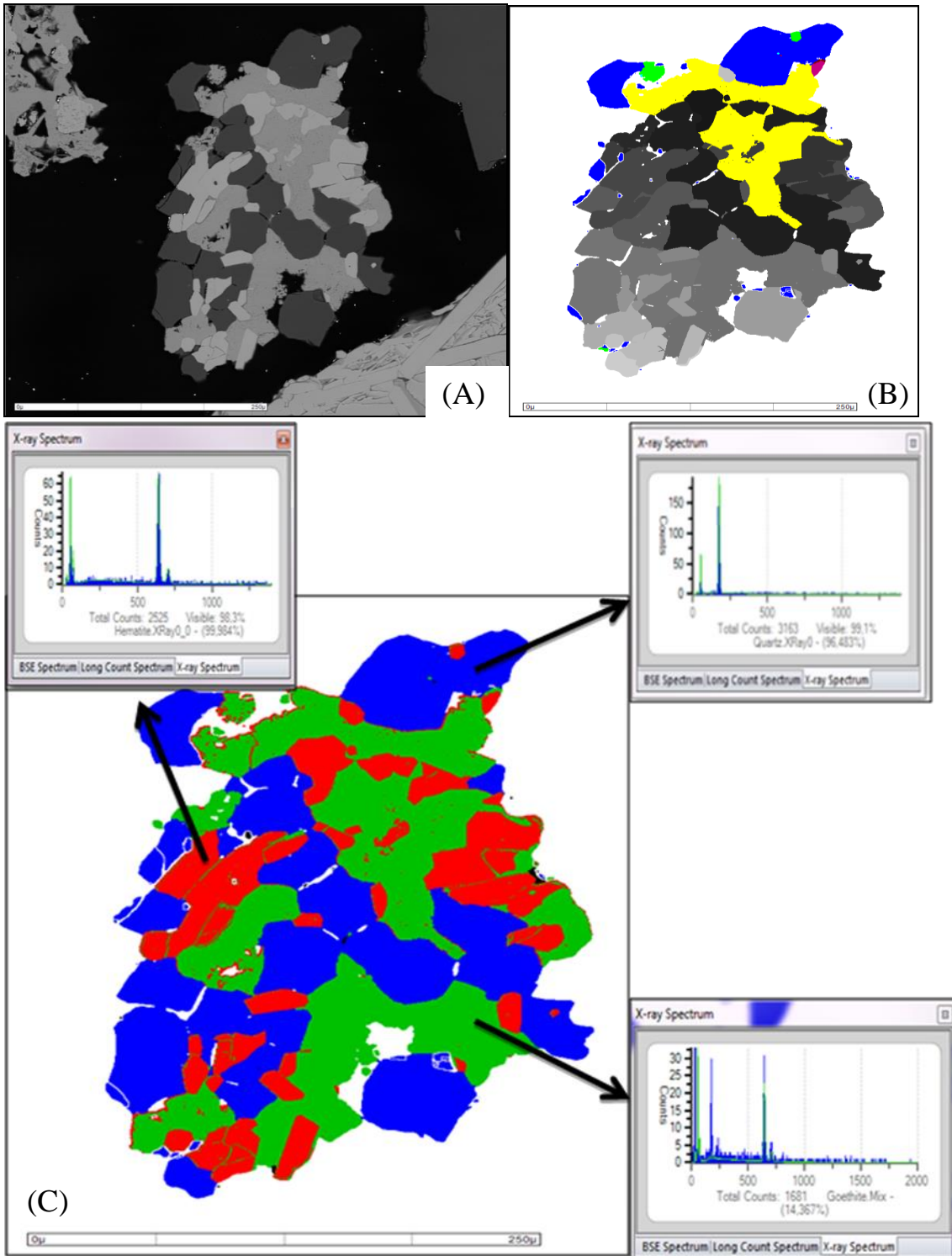
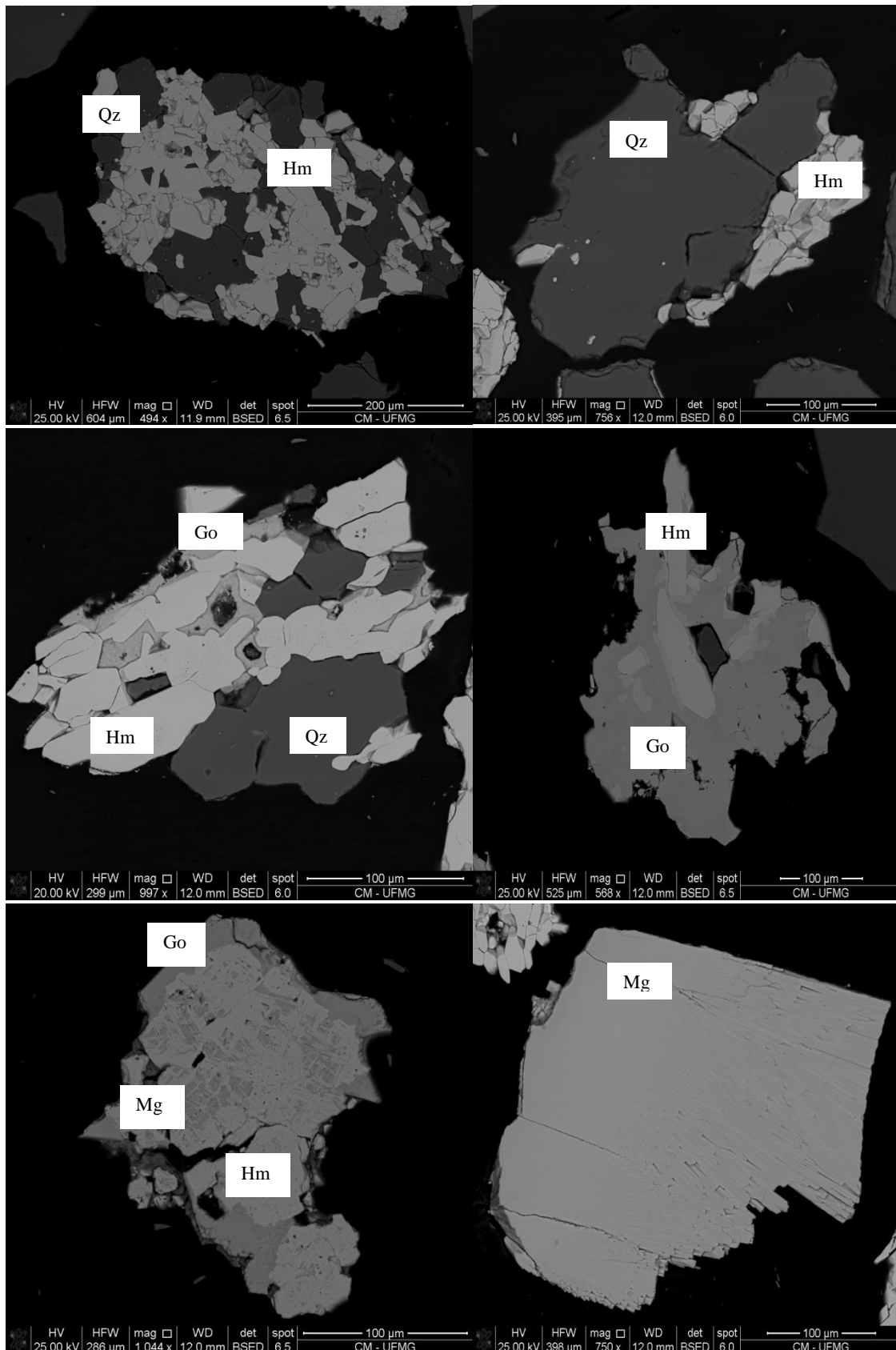


Figura 5.28 - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para uma partícula da amostra APS1+0,212 mm.



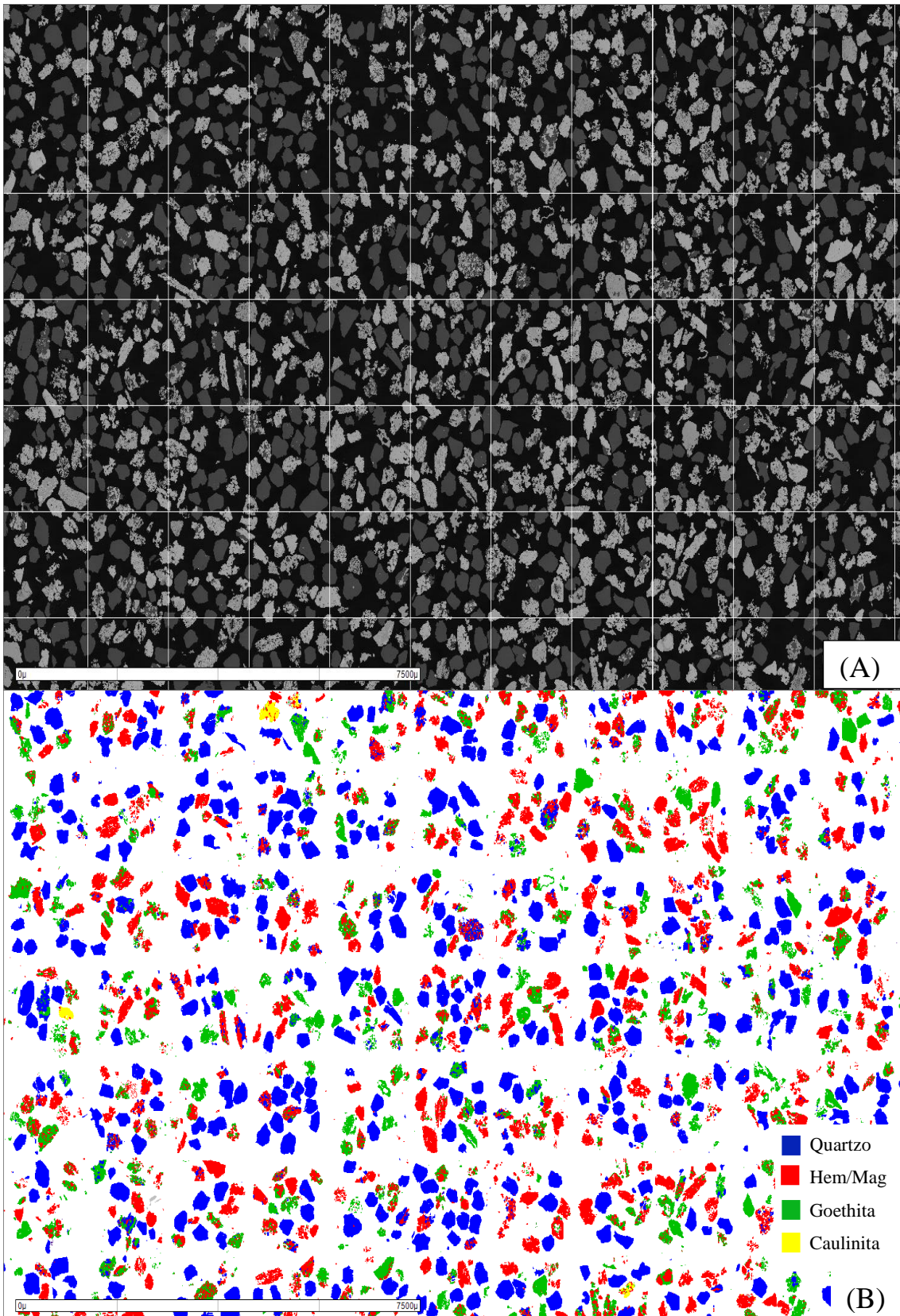
**Figura 5.29 - Fotomicrografias de MEV/FEG de partículas da amostra APS1+0,212 mm. Quartzo (Qz), Hematita (Hm), Goethita (Go) e Magnetita (Mg).**

➤ **APS2**

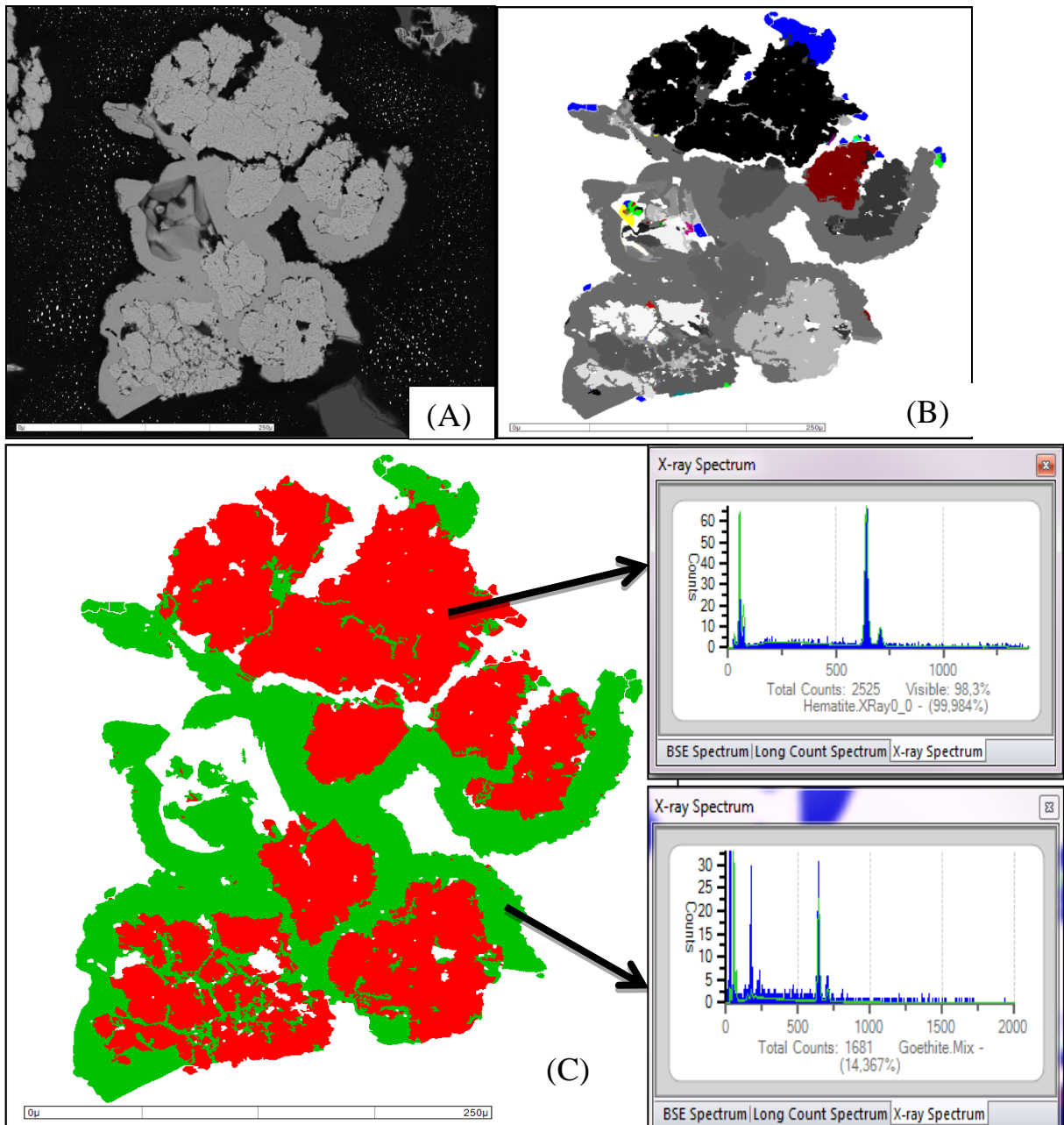
Nesta amostra, além dos minerais comuns: quartzo, hematita e goethita, que ocorrem em maior abundância, pode-se observar a presença de partículas/grãos de caulinita e gibbsita.

Também foram observadas duas peculiaridades nesta amostra durante a análise: a primeira é que em algumas hematitas, nos seus espectros de EDS, foi encontrado pico de alumínio, ou seja, provavelmente, na rede cristalina da hematita havia a ocorrência de alumínio, o que pode ser justificado por substituição isomórfica no  $Fe^{3+}$  em sua estrutura. E a outra peculiaridade foi o encontro de um mineral X ausente no banco de dados do programa, um silicato (Si=12,97 %, O=60,30 %) de alumínio (Al=14,80 %), ferro (Fe=7,33 %), magnésio (Mg=3,25 %) e sódio (Na=1,35 %), nas análises EDS.

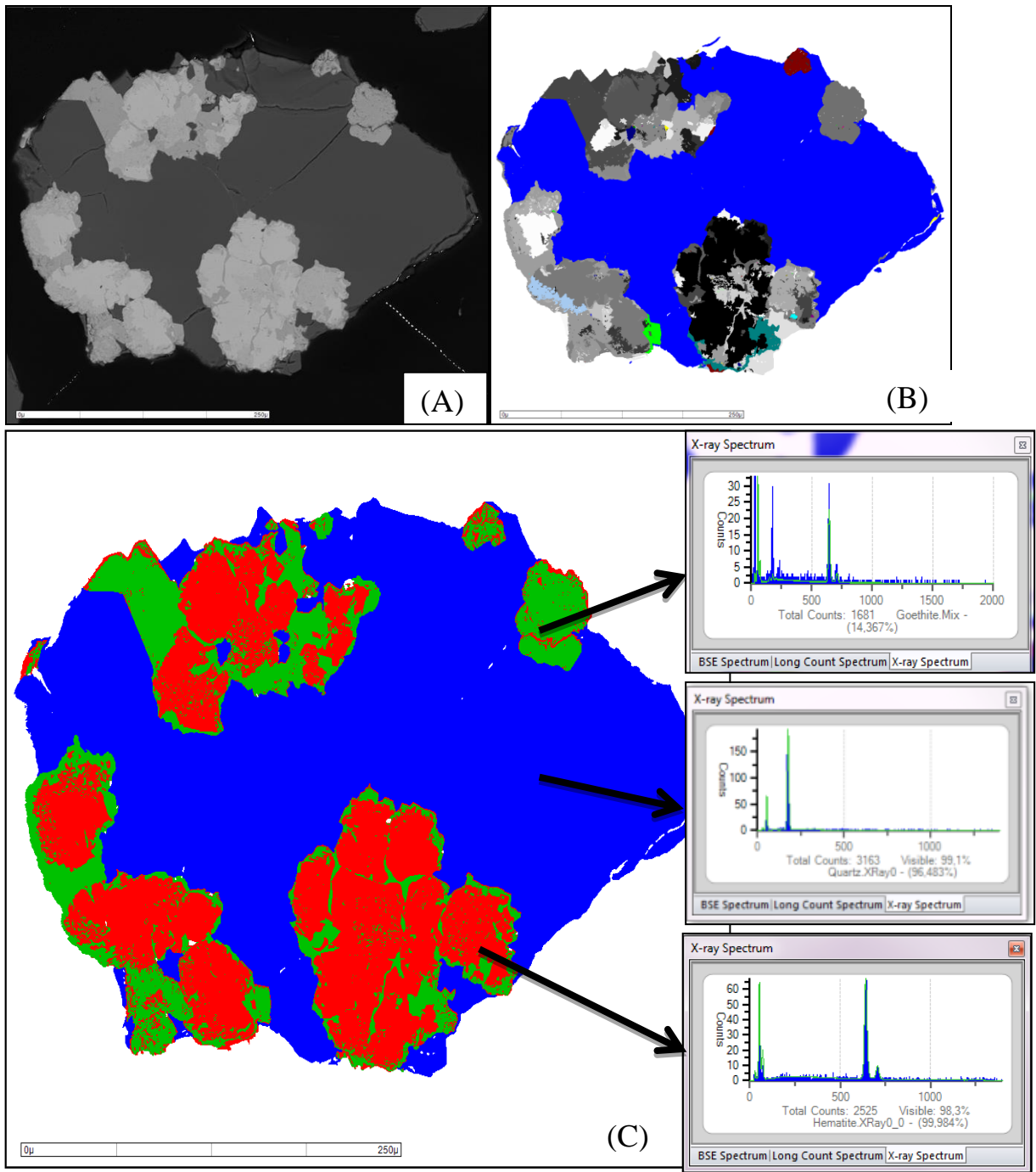
A imagem BSE geral da amostra e sua imagem processada estão na Figura 5.30 e para algumas partículas, as imagens BSE, de raios X e processada estão nas Figuras 5.31, 5.32 e 5.33; o portfólio das micrografias da amostra apresenta-se na Figura 5.34.



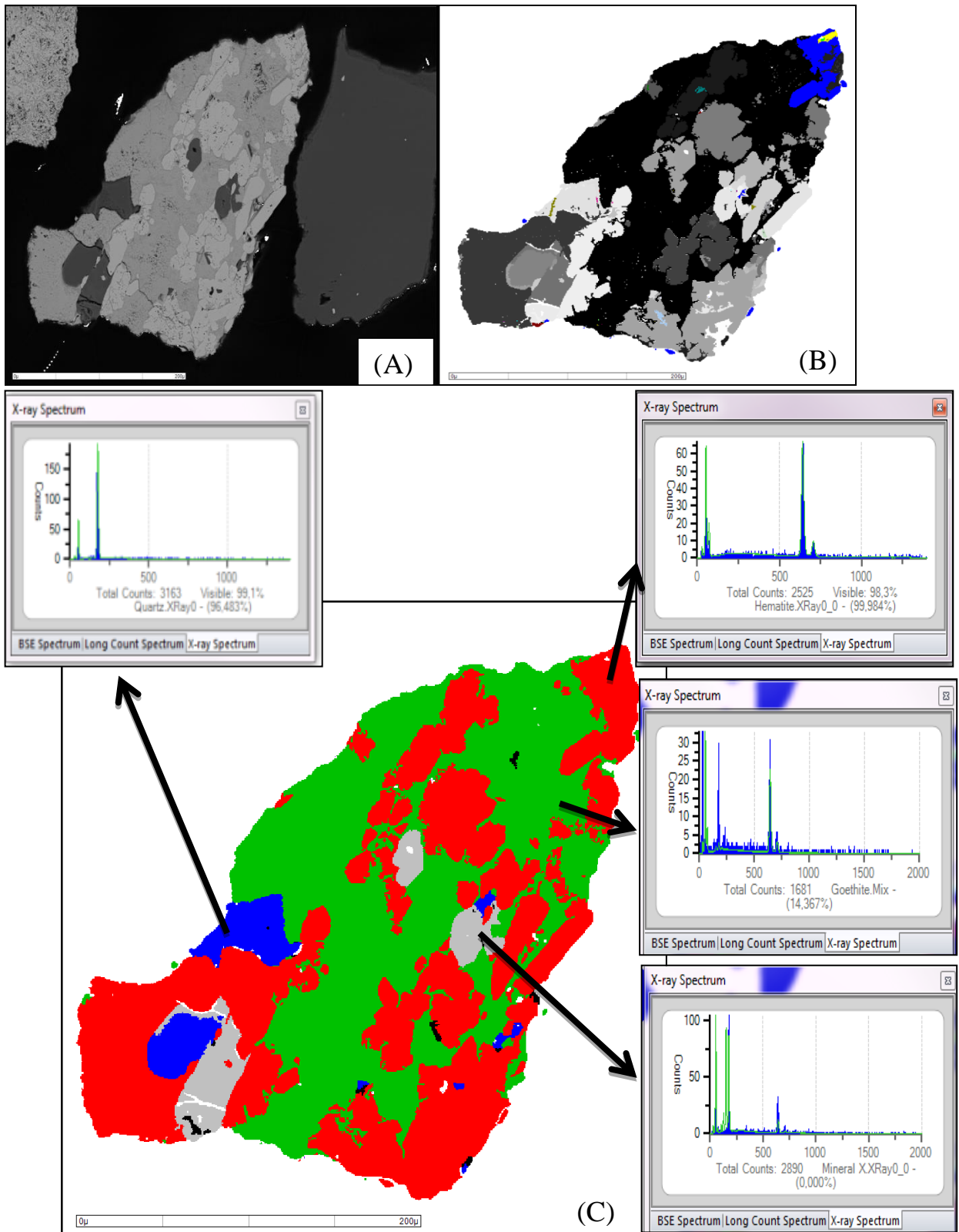
**Figura 5.30 - Imagem BSE geral (A) e imagem processada (B) para a amostra APS2+0,212 mm.**



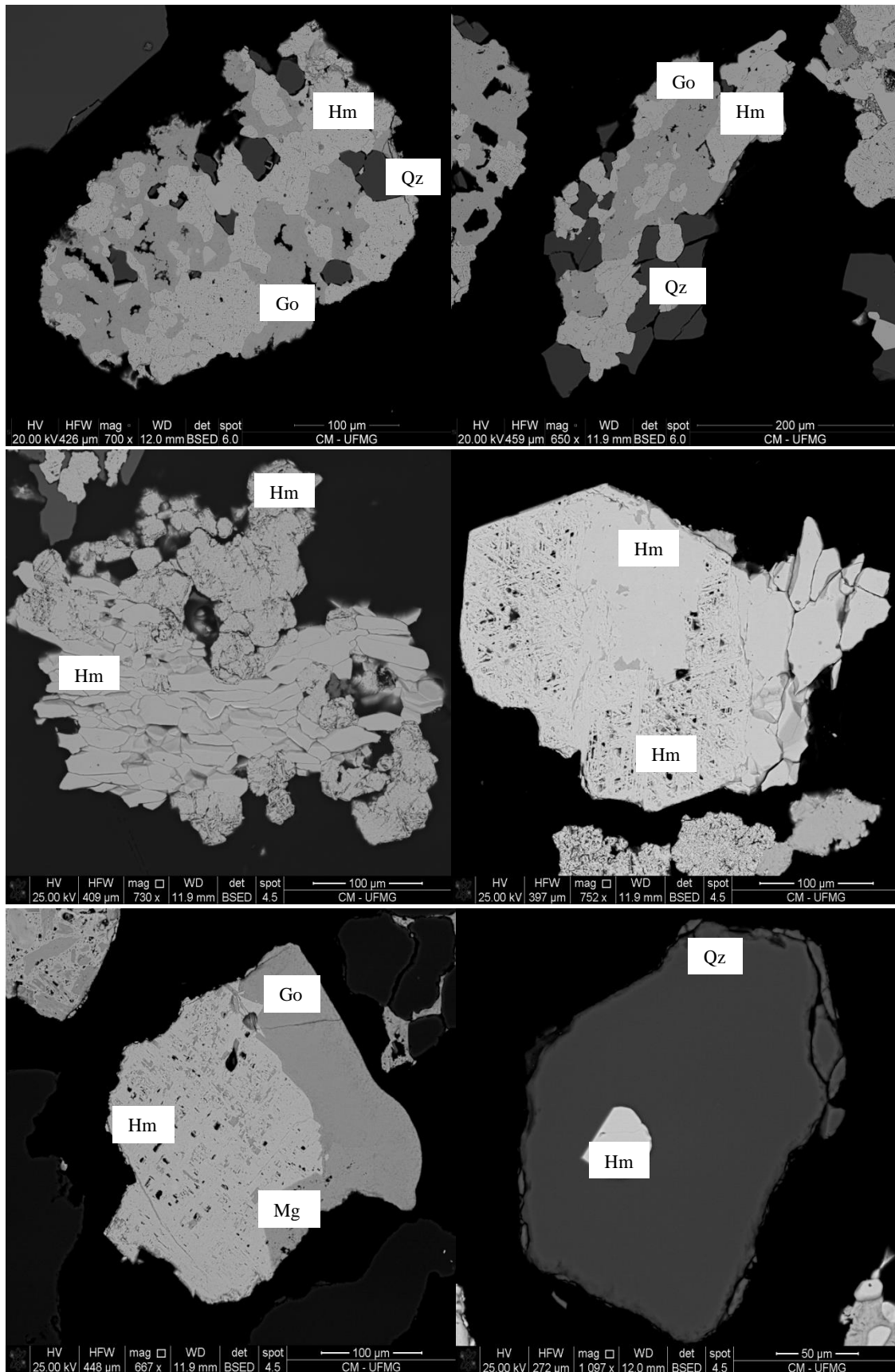
**Figura 5.31 - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para uma partícula da amostra APS2+0,212mm.**



**Figura 5.32 - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para uma partícula da amostra APS2+0,212mm.**



**Figura 5.33 - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para uma partícula da amostra APS2+0,212 mm.**



**Figura 5.34 - Fotomicrografias de MEV/FEG de partículas da amostra APS2+0,212 mm. Quartzo (Qz), Hematita (Hm), Goethita (Go) e Magnetita (Mg).**

➤ **APV3**

É a amostra mais complexa dentre as estudadas e tem como minerais mais abundantes quartzo e hematita, e em concentração mais baixa, goethita, magnetita (traço) e gibbsita. Estes resultados foram obtidos por DRX e confirmados pela EM (neste caso, hematita, magnetita e goethita).

Na análise de imagem foi observada a existência de gibbsita sempre compondo partículas mistas. Neste tipo de ocorrência também foi identificada caulinita, mas em quantidade muito pequena.

Foi observado grau elevado de martitização (transformação/oxidação da magnetita em hematita martítica). Na Figura 5.35 mostra-se a imagem BSE geral da amostra +0,212 mm e sua imagem processada. As Figuras 5.36, 5.37 e 5.38 apresentam-se as imagens BSE, de raios X e processada para partículas selecionadas.

O portfólio de fotos de MEV-FEG da amostra está descrito na Figura 5.39, enfatizando a presença de gibbsita, associada aos outros minerais.

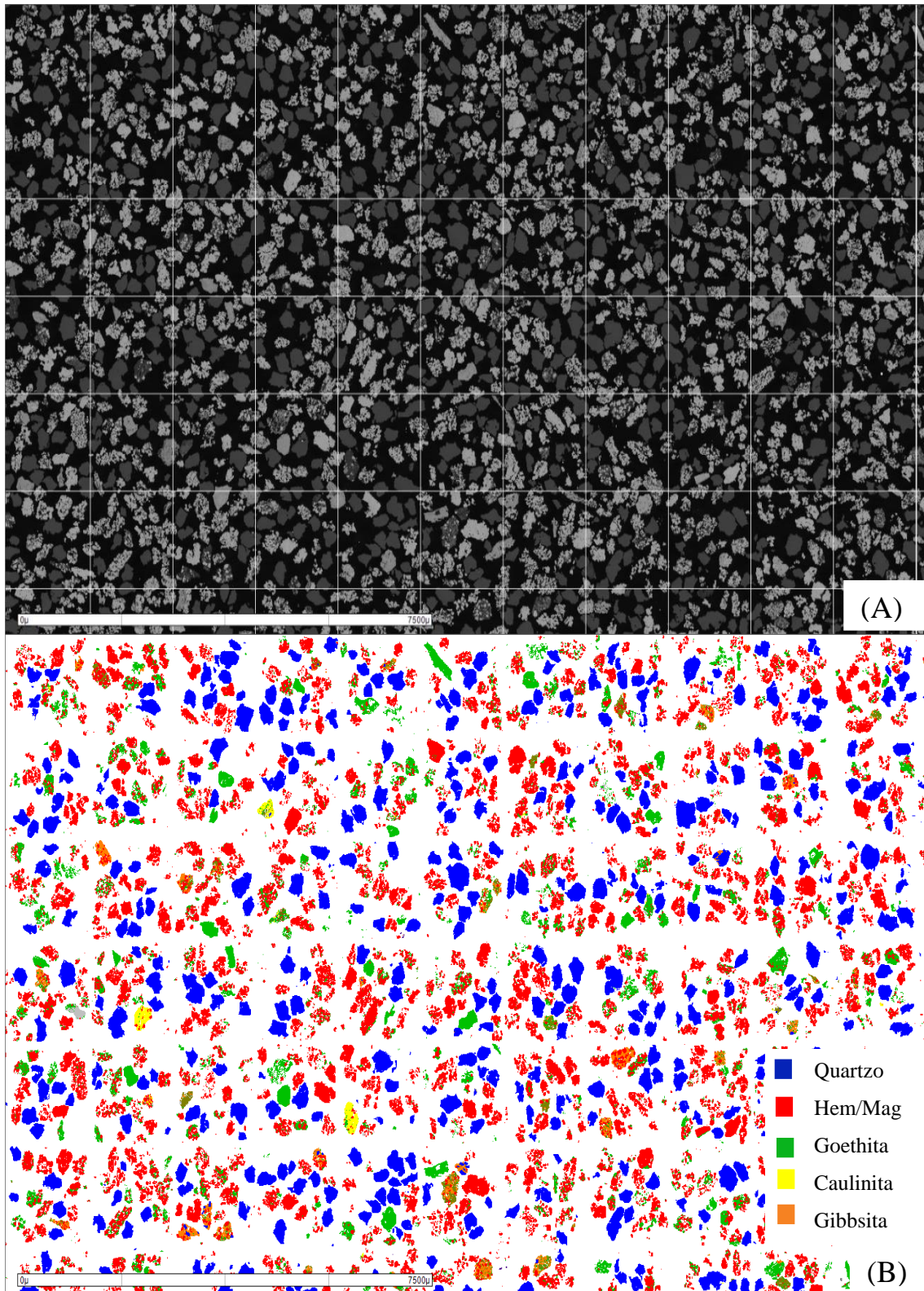
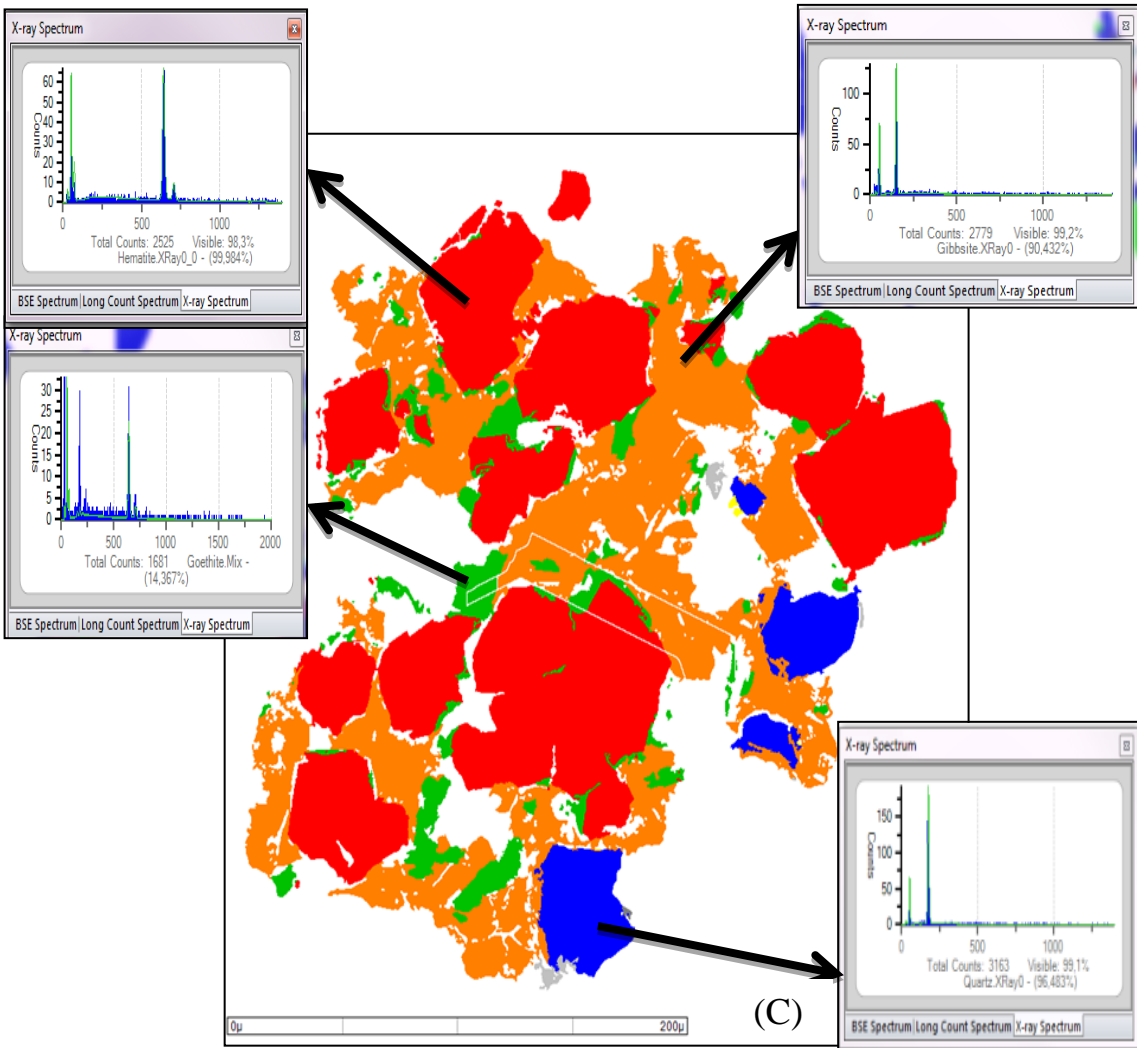
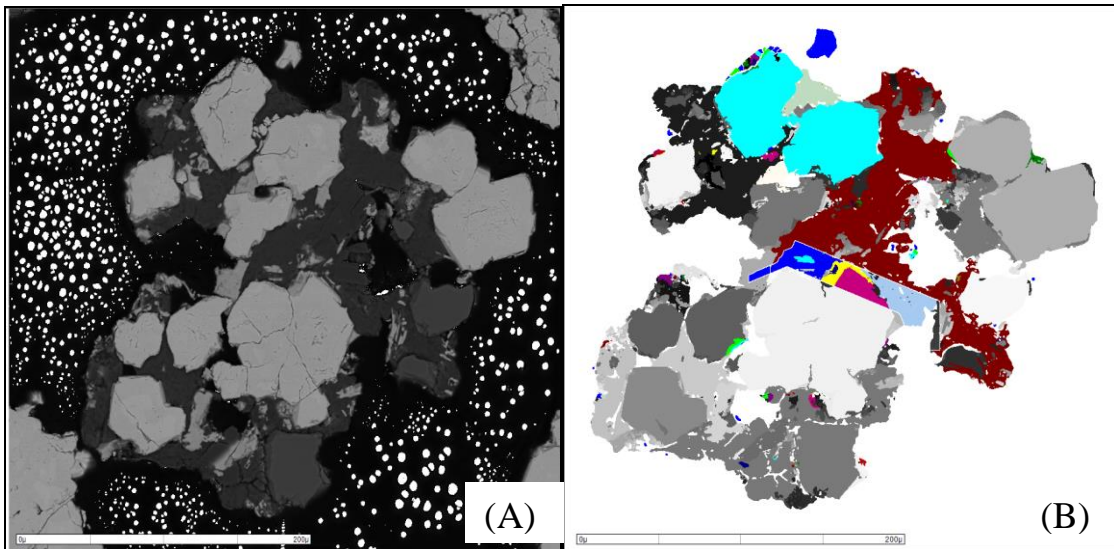
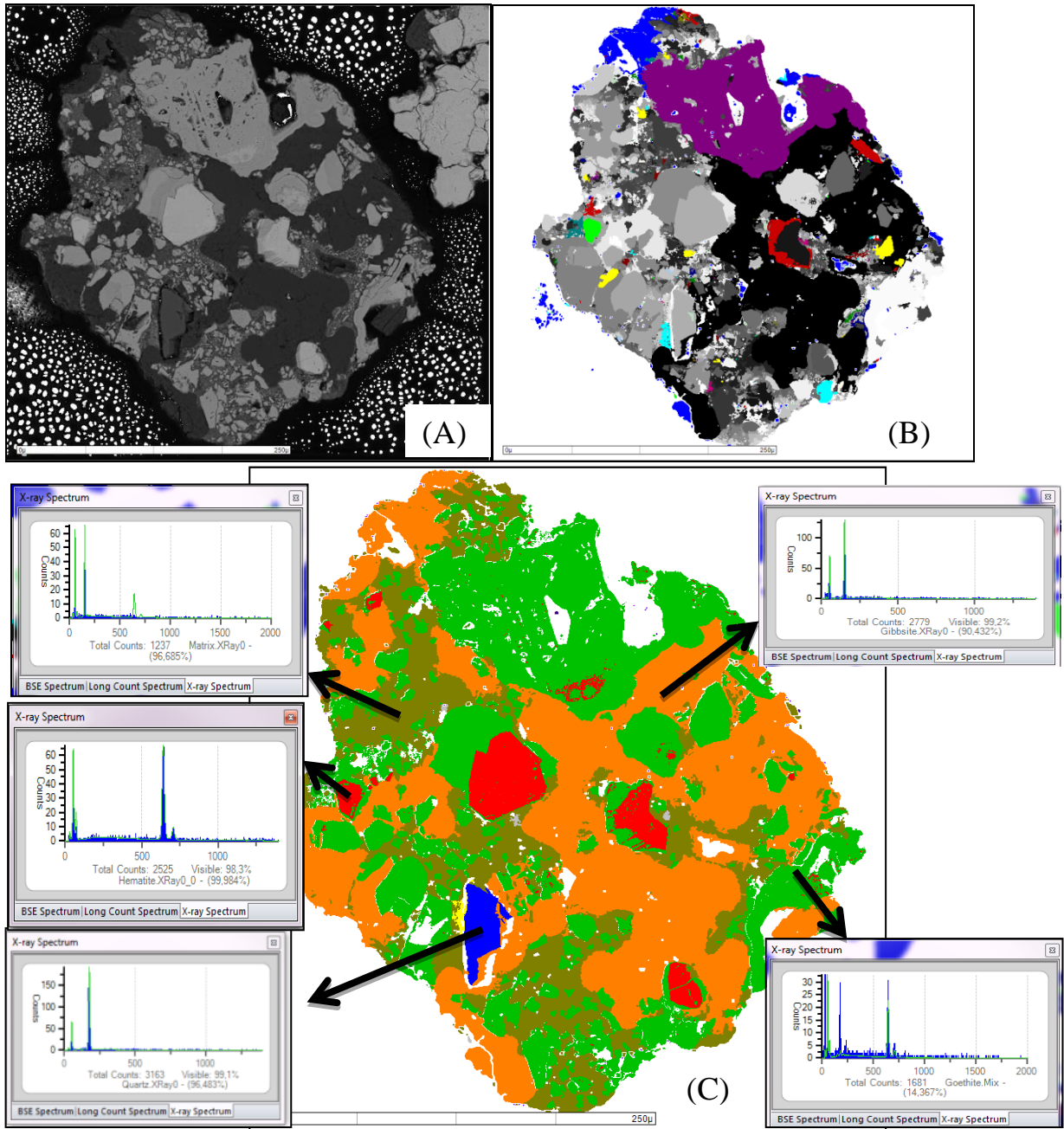


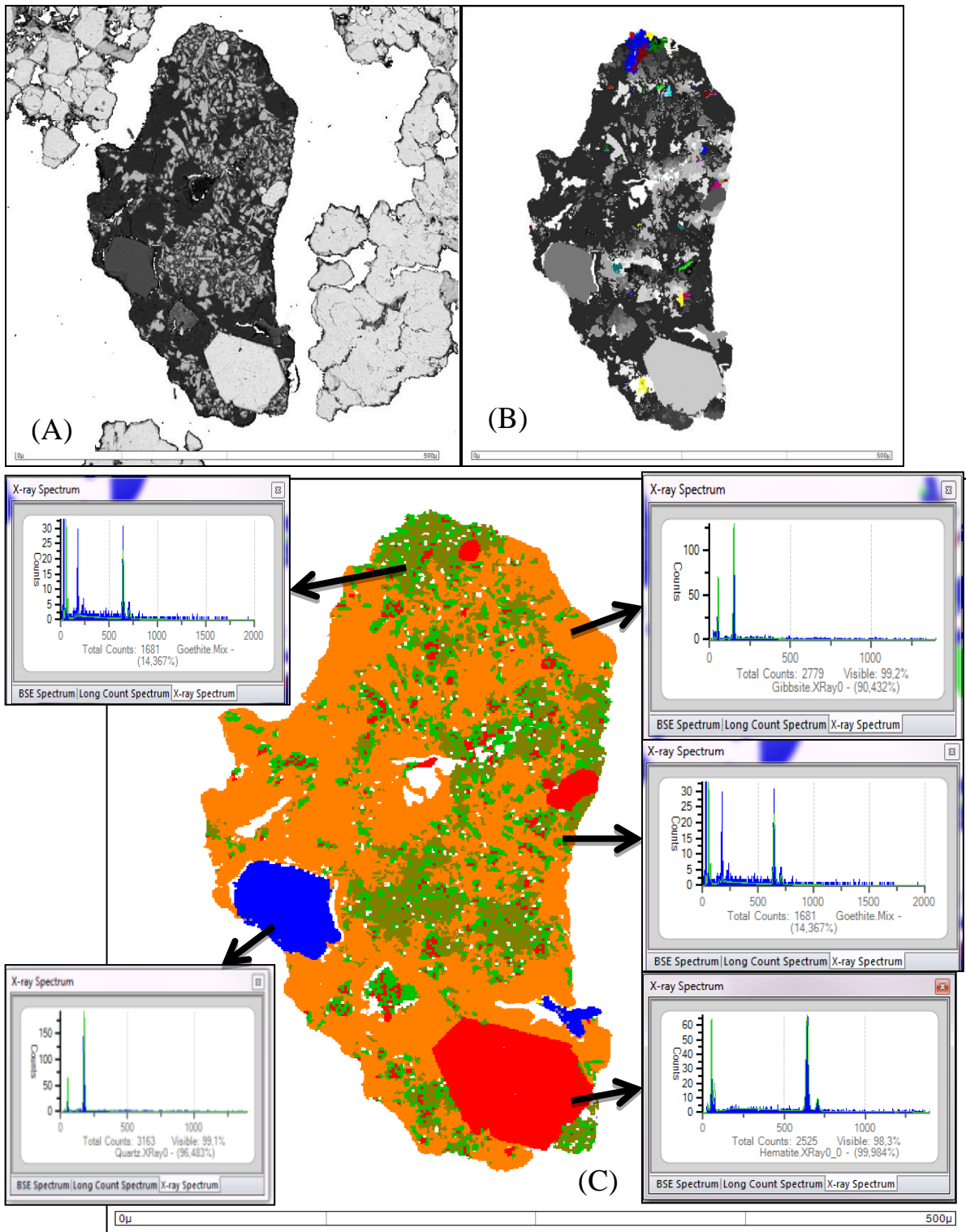
Figura 5.35 - Imagem BSE geral (A) e imagem processada (B) para a amostra APV3+0,212 mm.



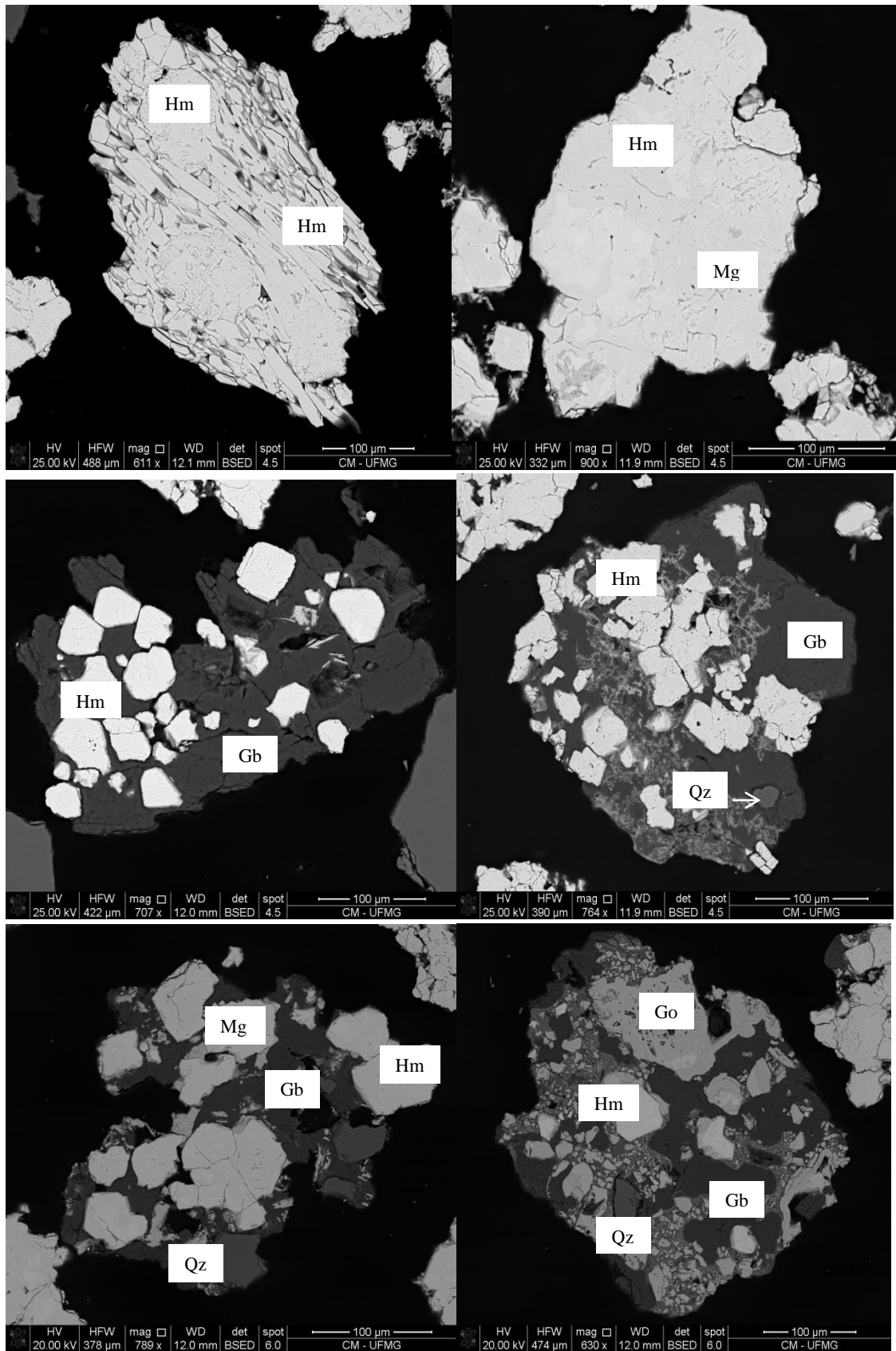
**Figura 5.36 - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para uma partícula da amostra APV3+0,212 mm.**



**Figura 5.37 - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para uma partícula da amostra APV3+0,212 mm.**



**Figura 5.38 - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para uma partícula da amostra APV3+0,212 mm.**



**Figura 5.39 - Fotomicrografias de MEV/FEG de partículas da amostra APV3+0,212 mm. Quartzo (Qz), Hematita (Hm), Goethita (Go), Gibbista (Gb) e Magnetita (Mg).**

➤ **APV4**

A amostra apresenta quartzo e hematita em abundância, mas pode-se notar pela análise de imagem, a presença de goethita e caulinita, em baixa concentração.

Pelas imagens, nota-se que dos dois minerais que estão em maior concentração na amostra, na maioria das ocorrências, formam partículas mistas, o que é típico deste minério. Com essa constatação, já se antecipa que o grau de liberação do quartzo será relativamente pequeno.

A imagem BSE geral da amostra e sua imagem processada estão na Figura 5.40 e para algumas partículas, as imagens BSE, de raios X e processada estão nas Figuras 5.41 e 5.42. O portfólio das micrografias de MEV-FEG da amostra apresenta-se na Figura 5.43, onde se enfatiza goethita em várias feições.

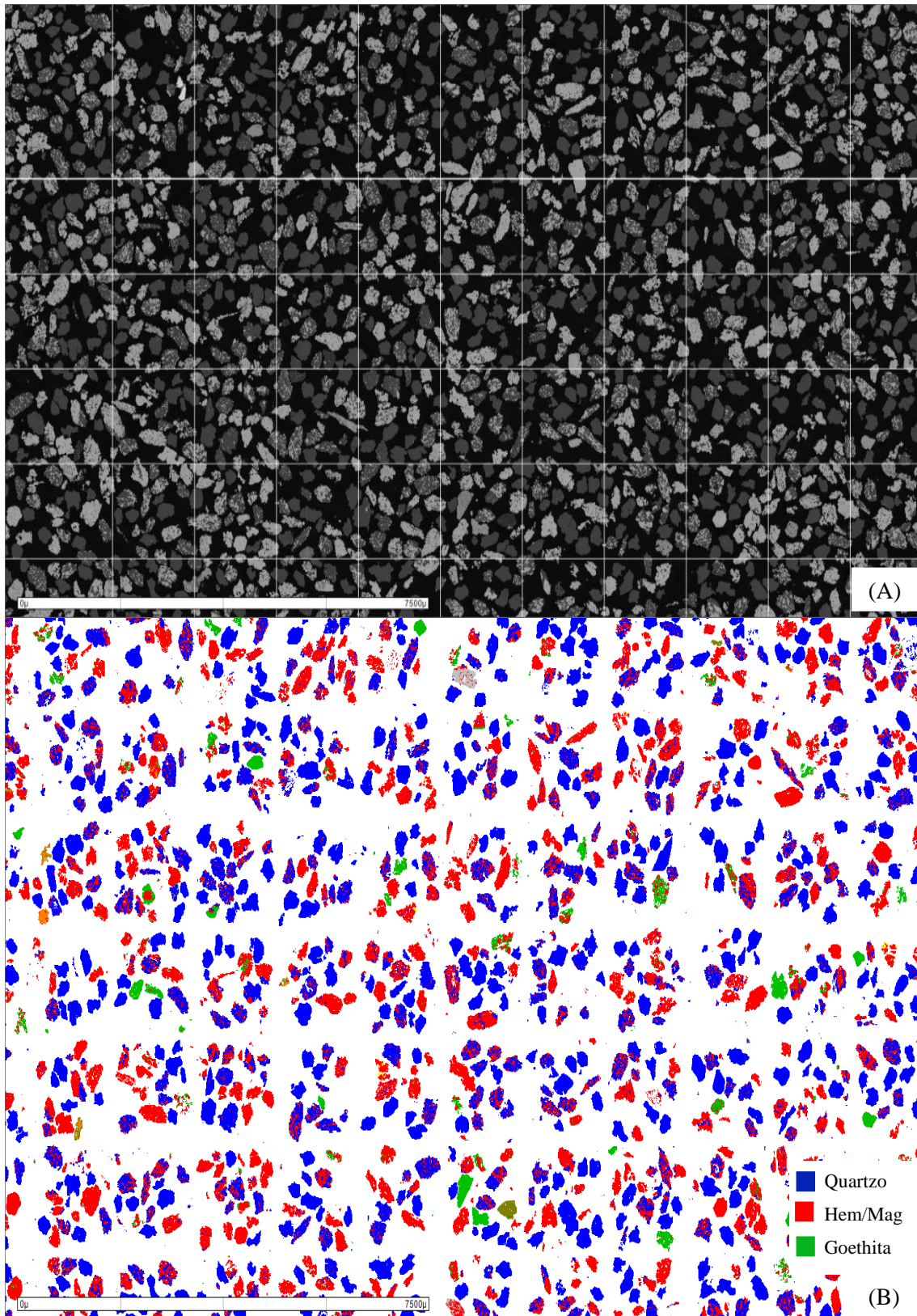
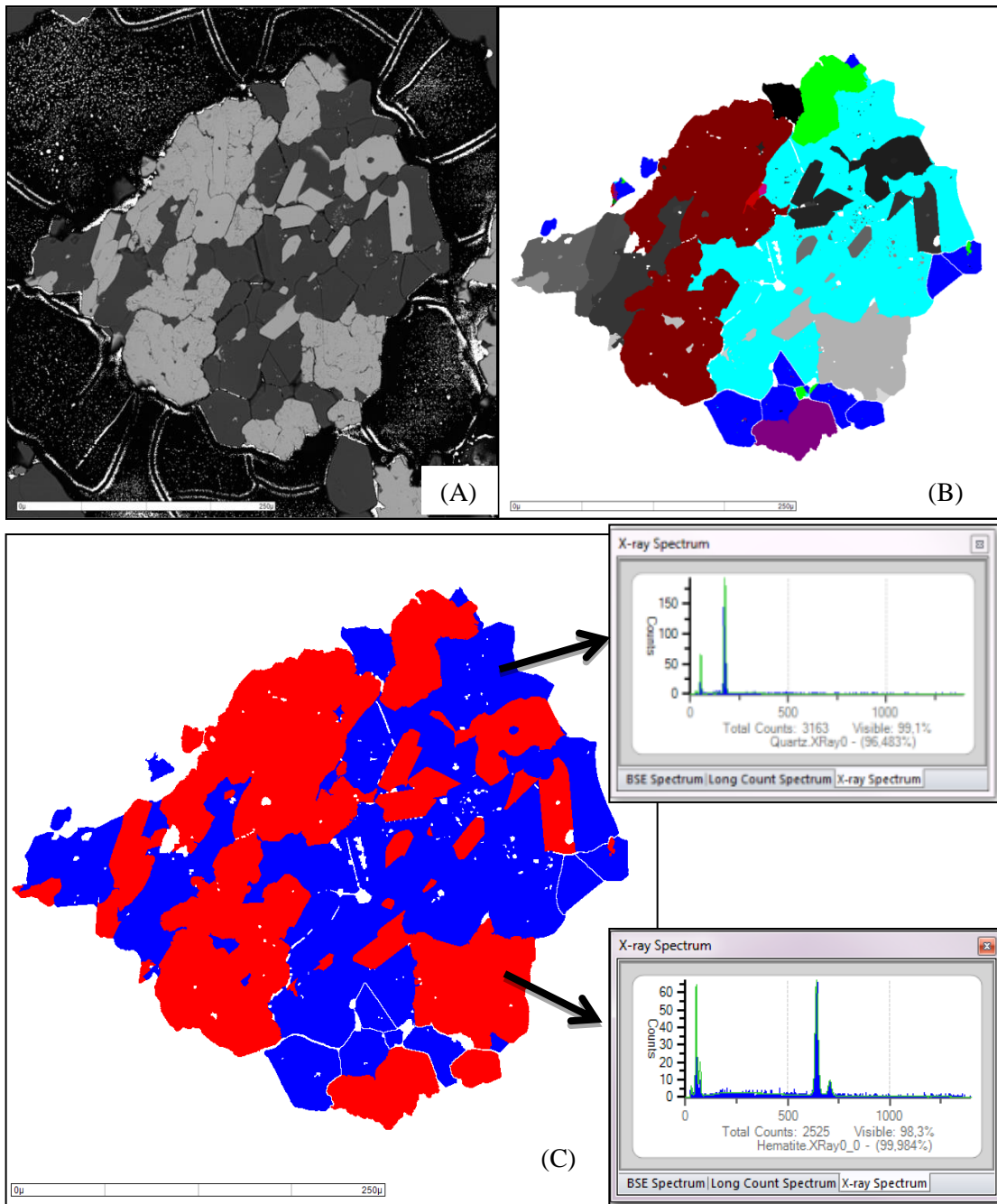


Figura 5.40 - Imagem BSE geral (A) e imagem processada (B) para a amostra APV4+0,212 mm.



**Figura 5.41 - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para uma partícula da amostra APV4+0,212 mm.**

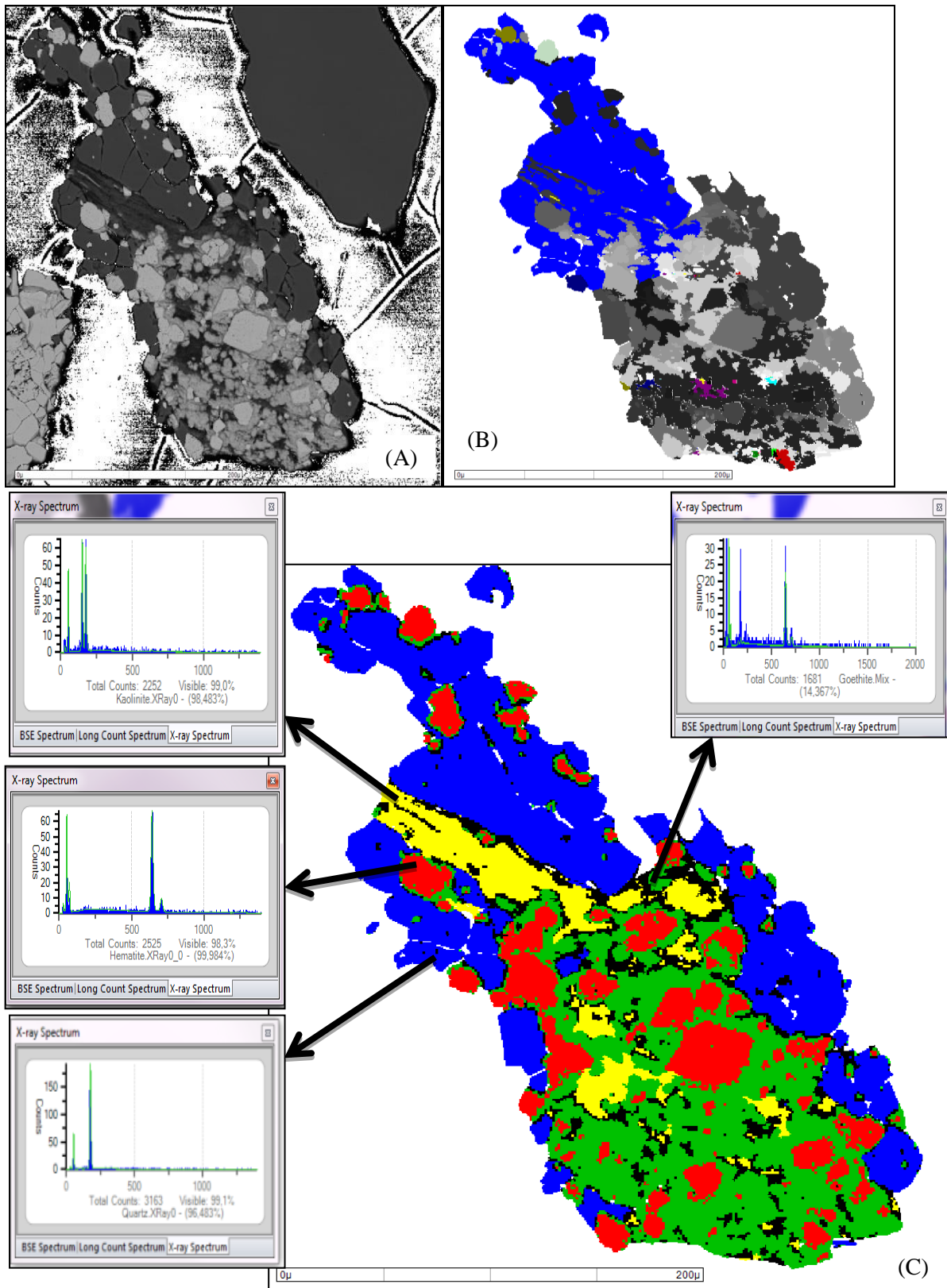
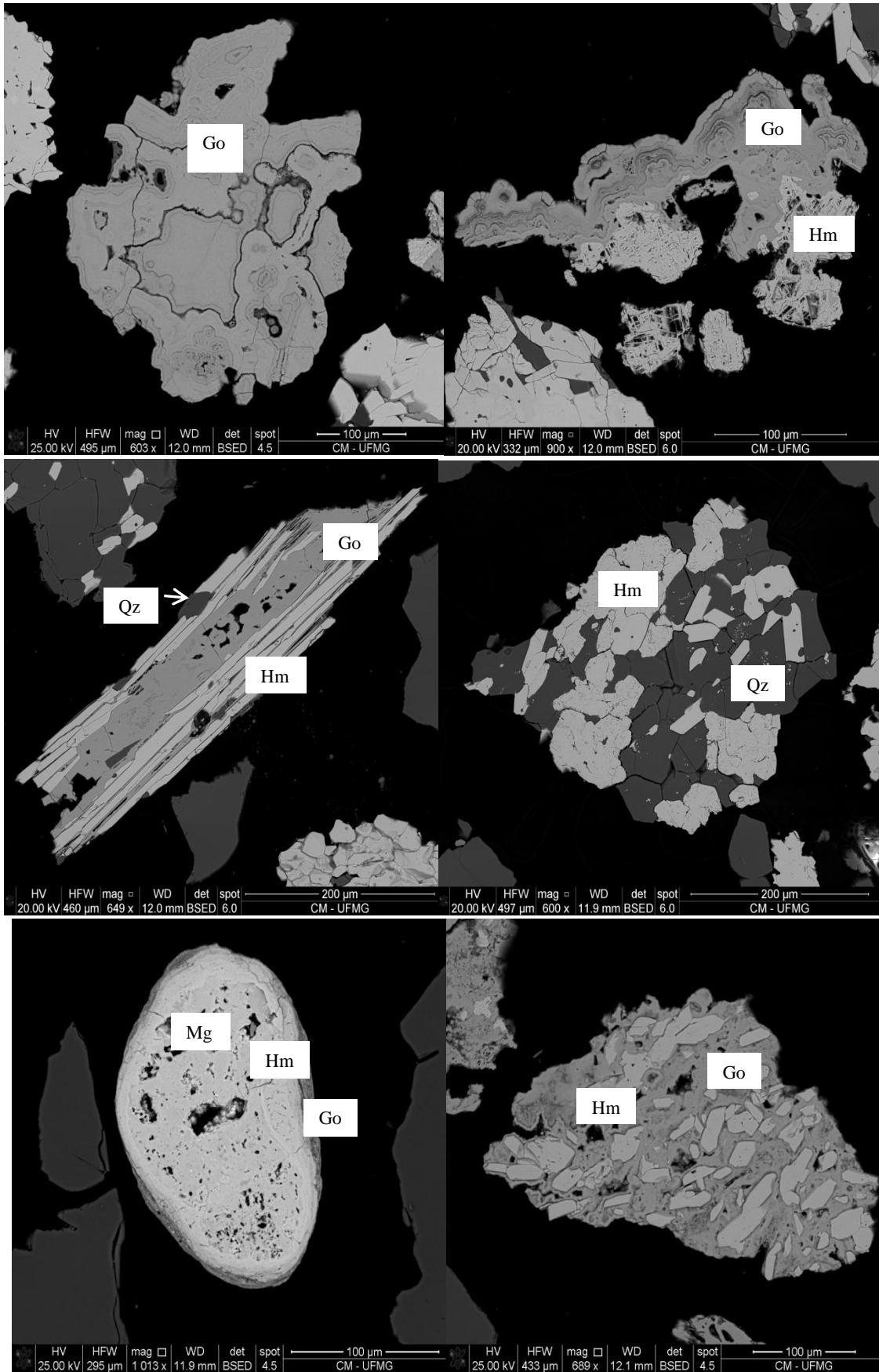


Figura 5.42 - Imagem BSE (A), imagem de raios X (B) e imagem processada (C) para uma partícula da amostra APV4+0,212 mm.

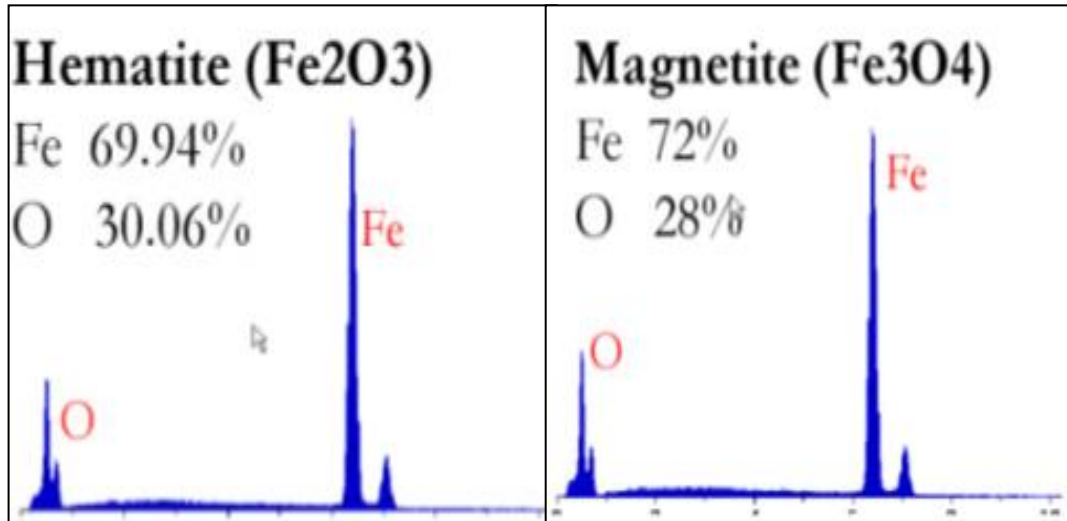


**Figura 5.43 - Fotomicrografias de MEV/FEG de partículas da amostra APV4+0,212 mm. Quartzo (Qz), Hematita (Hm), Goethita (Go) e Magnetita (Mg).**

### ***Diferenciação entre hematita e magnetita***

Pela observação no MEV-FEG e mesmo em MEVs convencionais, pode-se detectar a magnetita, apesar de seu nível de tom de cinza ser só um pouco superior ao da hematita nas imagens de elétrons retroespalhados (BSE). Em todas as amostras estudadas aqui, sempre se observou magnetita, em geral em concentrações no nível de traço.

Contudo, nas tentativas de quantificação da magnetita no sistema MLA, os resultados não foram satisfatórios. A razão é porque os espectros de raios X (EDS) da hematita e da magnetita são muito semelhantes, pois os teores de ferro e oxigênio são muito próximos, como mostrado na Figura 5.44 (Figuerola et al., 2011). Quando se fazem estudos em áreas específicas, com muitas análises químicas EDS, no modo GXMAP ou outros similares, consegue-se distinguir estes dois minerais e mesmo mapeá-los em detalhe. Contudo, quando se fazem análises quantitativas típicas de MLA, com milhares de partículas contadas, o sistema tende a supervalorizar a magnetita em detrimento da hematita, o que resulta em erro inaceitável.



**Figura 5.44 - Similaridade do EDS entre os minerais: hematita e magnetita.**

Devido a esta dificuldade de distinção entre estes minerais, em todos os resultados do MLA neste trabalho, a magnetita acha-se somada à hematita, como uma associação hematita/magnetita. Nas amostras estudadas, isto não produziu erro considerável, pois o teor de magnetita era muito baixo.

### 5.5.3 – Associação mineral

Ao observar as figuras das amostras descritas anteriormente, pode-se notar a coexistência de minerais em uma mesma partícula, o que se denomina associação mineral, ou seja, combinações de minerais que por diferentes motivos geológicos, acabam ficando intimamente unidos. No tratamento dessas associações, consideram-se os contatos entre dois minerais (associação binária) nas partículas mistas.

Para ilustrar o cálculo da associação mineral, a Tabela 5.5 mostra os resultados da amostra APV4, determinados segundo os modos de aquisição XBSE e GXMAP. Mesmo havendo minerais minoritários na amostra, a Tabela somente foi detalhada para quartzo, hematita e goethita.

Outra vantagem da associação mineral é que a partir destes resultados pode-se obter um valor indireto para a liberação do mineral de interesse, levando-se em conta a composição da amostra. Este resultado é obtido pelo cálculo entre a diferença de 100% e o somatório da associação do mineral. Este cálculo da liberação pode ser feito para cada um dos minerais presentes.

**Tabela 5.5 - Resultados da associação mineral para a amostra APV4 nos modos de aquisição GXMAP e XBSE**

Mineral	GXMAP (APV4+0,300mm)			GXMAP (APV4+0,212mm)		
	Quartzo	Goethita	Hem/Mag	Quartzo	Goethita	Hem/Mag
Quartzo	0,00	43,43	59,62	0,00	16,09	45,96
Goethita	4,60	0,00	1,19	1,69	0,00	3,31
Gibbsita	0,00	0,30	0,27	0,02	0,43	0,25
Caulinita	0,00	0,19	0,08	0,00	0,11	0,11
Hematita/Magnetita	59,36	11,17	0,00	40,00	27,50	0,00
Não identificado	7,91	7,45	5,16	5,29	6,94	2,92
Liberado	26,13	35,56	31,09	52,26	48,09	46,47
Mineral	XBSE (APV4+0,300mm)			XBSE (APV4+0,212mm)		
	Quartzo	Goethita	Hem/Mag	Quartzo	Goethita	Hem/Mag
Quartzo	0,00	23,30	67,52	0,00	5,19	48,39
Goethita	2,20	0,00	2,15	0,59	0,00	4,86
Gibbsita	0,00	0,38	0,26	0,03	0,12	0,35
Caulinita	0,00	0,29	0,07	0,01	0,06	0,09
Hematita/Magnetita	71,31	24,05	0,00	48,94	42,97	0,00
Não identificado	3,54	6,73	2,51	3,65	7,66	5,98
Liberado	22,64	43,46	26,68	46,62	42,55	39,27

#### **5.5.4 – Mineral locking**

A outra análise que estuda a trama das amostras, ou seja, o arranjo dos minerais em uma mesma partícula é o mineral locking ou simplesmente locking, cuja tradução pode ser intercrescimento ou justaposição dos grãos dos minerais. A diferença entre esta análise e a associação mineral, é que no locking se leva em conta todas as combinações binárias (PB), ternárias, quaternárias e combinações maiores ((PT(+))). A liberação é calculada a partir da definição da tolerância, que é a quantidade da fase de interesse considerada liberada, em cada partícula. Assim, se a tolerância é 5%, toda partícula com 95% ou mais da fase interessante (e com 5% ou menos de ganga) é considerada liberada. Com isso, também se pode obter a liberação do mineral de interesse pelo resultado do locking.

Mesmo havendo minerais minoritários em algumas amostras, nas Tabelas 5.6 a 5.12 somente foram detalhados os teores (% p/p, porcentagem em peso) de quartzo, goethita e hematita.

Em quase todas as amostras, e independentemente da fração granulométrica, comparando-se a análise por XBSE, que é mais rápida e menos detalhada (um espectro de raios X por grão), com a análise por GXMAP, que é mais detalhada (mapeamento por EDS da goethita), os resultados oscilaram um pouco, mas foram semelhantes para as duas técnicas de aquisição.

Na amostra APR1 (Tabela 5.6), para o quartzo e hematita obtiveram-se valores pequenos e próximos para as combinações binárias e superiores, tanto para XBSE e GXMAP. Assim, conclui-se que as partículas de quartzo e hematita estão praticamente liberadas na amostra. Com relação à goethita houve a predominância de combinações binárias em XBSE para as duas faixas granulométricas; outro detalhe é que na faixa mais fina encontram-se combinações ternárias consideráveis entre goethita/quartzo/hematita.

**Tabela 5.6 - Resultados da análise de locking da amostra APR1 nos modos de aquisição XBSE e GXMAP**

APR1+0,300mm				
Quartzo	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Goethita	0,04	0,01	0,02	0,01
Hematita/Magnetita	1,37	0,01	1,22	0,01
Total	1,41	0,02	1,24	0,02
Liberada	98,57		98,75	
Hematita/Magnetita	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Quartzo	2,15	0,06	1,86	0,05
Goethita	4,41	0,06	7,50	0,07
Total	6,56	0,12	9,36	0,12
Liberada	93,32		90,53	
Goethita	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Quartzo	1,67	0,23	1,18	0,34
Hematita/Magnetita	65,26	0,97	59,56	1,36
Total	66,93	1,20	60,74	1,70
Liberada	31,87		37,55	
APR1+0,212mm				
Quartzo	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Goethita	0,02	0,05	0,01	0,05
Hematita/Magnetita	1,79	0,01	2,04	0,02
Total	1,81	0,07	2,05	0,07
Liberada	98,12		97,88	
Hematita/Magnetita	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Quartzo	1,55	0,00	1,73	0,00
Goethita	1,72	0,03	1,2	0,01
Total	3,27	0,03	2,93	0,01
Liberada	96,7		97,06	
Goethita	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Quartzo	4,37	3,42	0,26	4,70
Hematita/Magnetita	57,39	5,78	32,52	3,76
Total	61,77	9,20	32,78	8,46
Liberada	29,03		58,76	

**Tabela 5.7 - Resultados da análise de locking da amostra APS1 nos modos de aquisição XBSE e GXMAP**

APS1+0,300mm				
Quartzo	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Goethita	1,13	2,47	1,35	2,96
Hematita/Magnetita	8,67	3,89	8,26	4,50
Total	9,80	6,36	9,61	7,46
Liberada	83,84		82,93	
Hematita/Magnetita	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Quartzo	9,70	2,32	9,54	2,72
Goethita	12,97	2,90	15,12	3,05
Total	22,67	5,22	24,66	5,77
Liberada	72,11		69,57	
Goethita.	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Quartzo	7,36	4,07	7,44	5,03
Hematita/Magnetita	38,47	9,22	39,99	10,30
Total	45,83	13,29	47,43	15,33
Liberada	40,88		37,24	
APS1+0,212mm				
Quartzo	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Clorita	0,45	0,02	0,13	0,00
Goethita	0,61	0,59	0,34	0,51
Hematita/Magnetita	4,70	1,14	4,72	1,00
Total	5,77	1,75	5,20	1,51
Liberada	92,48		93,30	
Hematita/Magnetita	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Quartzo	6,97	1,66	7,78	1,20
Clorita	0,68	0,33	0,01	0,01
Goethita	18,45	1,76	13,34	1,46
Caulinita	0,14	0,01	0,01	0,00
Total	26,24	3,77	21,14	2,67
Liberada	69,99		76,19	
Goethita	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Quartzo	3,97	3,78	4,37	3,27
Clorita	0,04	0,82	0,01	0,00
Hematita/Magnetita	50,13	7,61	52,40	8,56
Total	54,14	12,21	56,78	11,83
Liberada	33,65		31,39	

Na Tabela 5.7, estão os valores da análise de locking para a amostra APS1. Pode-se observar que para o quartzo, hematita/magnetita e goethita se obtiveram valores intermediários para as combinações binárias tanto para XBSE e GXMAP, valores esses bem próximos, constatando que não houve grande distinção entre as análises. Conclui-se que as partículas de quartzo têm liberação acima de 90% na amostra. Com relação à goethita, houve a predominância de combinações binárias para as duas faixas granulométricas. Nesta amostra, encontram-se valores consideráveis para combinações ternárias ou maiores para os três minerais nas duas faixas estudadas.

O resultado para a amostra APS2 está mostrado na Tabela 5.8, onde se pode notar que o quartzo e hematita/magnetita obtiveram valores intermediários para as combinações binárias, tanto para XBSE e GXMAP, valores esses bem próximos, constatando que não houve grande distinção entre as análises. Para o quartzo, a liberação ficou em 71-72% para a fração +0,300mm e 87% para a fração +0,212mm. Para a goethita, as associações ternárias e superiores têm valores um pouco mais elevados.

**Tabela 5.8 - Resultados da análise de locking da amostra APS2 nos modos de aquisição XBSE e GXMAP**

APS2+0,300mm				
Quartzo	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Goethita	2,02	3,46	4,64	5,99
Hematita/Magnetita	16,84	5,58	12,49	5,94
Total	18,86	9,04	17,13	11,93
Liberada	72,10		70,94	
Hematita/Magnetita	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Quartzo	14,51	3,63	13,57	3,26
Clorita	0,01	0,00	0,14	0,05
Goethita	20,01	3,32	24,36	4,62
Caulinita	0,08	0,01	0,06	0,02
Total	34,61	6,96	38,13	7,95
Liberada	58,44		53,92	
Goethita	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Quartzo	5,80	4,38	7,79	4,66
Clorita	0,05	0,00	0,62	0,06
Hematita/Magnetita	47,38	6,97	33,86	6,01
Total	53,23	11,35	42,27	10,73
Liberada	35,42		47,00	
APS2+0,212mm				
Quartzo	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Clorita	0,28	0,04	0,02	0,00
Goethita	2,36	2,00	1,18	2,25
Hematita/Magnetita	5,80	2,45	6,82	2,55
Total	8,43	4,49	8,02	4,80
Liberada	87,07		87,18	
Hematita/Magnetita	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Quartzo	9,91	2,68	10,36	1,84
Goethita	28,48	3,66	29,97	2,18
Caulinita	0,29	0,15	0,00	0,10
Total	38,68	6,49	40,33	4,11
Liberada	54,83		55,55	
Goethita	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Quartzo	5,85	4,04	3,90	3,74
Hematita/Magnetita	45,57	6,68	51,34	5,03
Total	51,42	10,72	55,24	8,77
Liberada	37,86		35,99	

Os resultados para a amostra APV3 estão apresentados na Tabela 5.9 para APV3+0,300mm e na Tabela 5.10 para APV3+0,212mm. Nota-se para o quartzo, valores pequenos e próximos para as combinações, tanto para XBSE e GXMAP, indicando análises consistentes, e liberação  $\approx 93\%$  para a fração mais grossa e  $\approx 99\%$  para a fração +0,212mm. Hematita/magnetita e goethita obtiveram valores altos para as combinações binárias tanto para XBSE e GXMAP, com diferença de 10% entre estes valores. Nesta amostra não se encontram resultados consideráveis para combinações ternárias ou maiores para os três minerais em ambas as faixas.

**Tabela 5.9 - Resultados da análise de locking da amostra APV3+0,300mm nos modos de aquisição XBSE e GXMAP**

APV3+0,300mm				
Quartzo	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Clorita	2,22	0,13	0,00	0,04
Goethita	0,03	0,39	0,00	0,31
Gibbsita	2,20	1,64	1,48	1,51
Hematita/Magnetita	0,04	0,67	0,00	1,33
Outros	0,02	0,09	0,00	0,81
Total	4,50	2,92	1,48	4,00
Liberada	92,58		94,52	
Hematita/Magnetita	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Quartzo	0,04	0,16	0,04	0,25
Goethita	32,64	0,86	19,35	0,52
Gibbsita	0,58	1,22	0,32	0,86
Outros	0,18	0,49	0,71	0,70
Total	33,44	2,73	20,41	2,33
Liberada	63,83		77,26	
Goethita	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Quartzo	0,01	0,02	0,01	0,03
Gibbsita	1,39	0,84	1,13	0,60
Caulinita	0,02	0,07	0,02	0,04
Hematita/Magnetita	58,19	1,15	47,85	0,97
Outros	0,30	0,27	0,46	0,32
Total	59,91	2,36	49,46	1,95
Liberada	37,73		48,58	

**Tabela 5.10 - Resultados da análise de locking da amostra APV3+0,212mm nos modos de aquisição XBSE e GXMAP**

APV3+0,212mm				
Quartzo	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Clorita	0,15	0,00	0,11	0,00
Goethita	0,04	0,03	0,09	0,02
Gibbsita	0,12	0,16	0,03	0,10
Hematita/Magnetita	0,11	0,11	0,66	0,16
Total	0,41	0,29	0,88	0,28
Liberada	99,30		98,84	
Hematita/Magnetita	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Quartzo	0,03	0,06	0,13	0,11
Goethita	28,86	0,70	17,82	0,40
Gibbsita	0,79	0,87	0,54	0,68
Caulinita	0,09	0,11	0,19	0,03
Outros	0,09	0,20	0,09	0,36
Total	29,87	1,94	18,77	1,58
Liberada	68,20		79,65	
Goethita	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Quartzo	0,12	0,13	0,63	0,14
Gibbsita	0,54	1,73	0,79	1,08
Caulinita	0,01	0,20	0,02	0,04
Hematita/Magnetita	64,10	2,66	48,39	1,77
Outros	0,02	0,28	0,14	0,47
Total	64,79	5,00	49,98	3,50
Liberada	30,21		46,52	

Na Tabela 5.11 (APV4+0,300mm) e Tabela 5.12(APV4+0,212mm) estão apresentados os resultados da amostra APV4, onde se pode notar que houve valores altos para as combinações binárias do quartzo, tanto para XBSE e GXMAP, com porcentagens bem próximas, provando consistência nas análises. Assim, a liberação das partículas de quartzo é baixa, em torno de 10% para a faixa grossa e a mais fina em cerca de 58%. Hematita/magnetita e goethita obtiveram valores altos para as combinações binárias tanto para XBSE e GXMAP, com discrepância de cerca de 10% entre os valores

das análises, indicando que houve diferença entre elas. Nesta amostra, só há valores consideráveis para combinações ternárias ou maiores para a goethita, em ambas as faixas granulométricas.

**Tabela 5.11 - Resultados da análise de locking da amostra APV4+0,300mm nos modos de aquisição XBSE e GXMAP**

APV4+0,300mm				
Quartzo	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Goethita	0,30	0,18	0,29	1,43
Hematita/Magnetita	90,35	0,63	82,70	5,49
Total	90,65	0,81	82,99	6,92
Liberada	8,53		10,09	
Hematita/Magnetita	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Quartzo	53,94	0,34	47,72	3,01
Clorita	0,02	0,03	1,45	0,67
Goethita	1,89	0,14	1,16	0,45
Gibbsita	0,07	0,11	0,25	0,00
Matrix	0,18	0,13	0,07	0,14
Total	56,10	0,75	50,66	4,27
Liberada	43,15		45,07	
Goethita	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Quartzo	1,65	7,94	1,35	13,47
Caulinita	0,23	0,00	0,19	0,03
Hematita/Magnetita	27,41	6,33	16,46	8,97
Outros	0,01	0,14	0,09	1,11
Total	29,30	14,41	18,09	23,58
Liberada	56,29		58,33	

**Tabela 5.12 - Resultados da análise de locking da amostra APV4+0,212mm nos modos de aquisição XBSE e GXMAP**

APV4+0,212mm				
Quartzo	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Clorita	0,08	0,01	0,22	0,30
Goethita	0,15	0,10	0,20	0,12
Hematita/Magnetita	42,45	0,17	39,31	1,00
Total	42,68	0,28	39,74	1,42
Liberada	57,04		58,84	
Hematita/Magnetita	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Quartzo	42,44	0,27	36,35	0,86
Goethita	4,31	0,28	3,51	0,28
Gibbsita	0,35	0,06	0,24	0,11
Caulinita	0,30	0,00	0,18	0,02
Outros	0,10	0,03	0,10	0,11
Total	47,50	0,64	40,38	1,38
Liberada	51,86		58,24	
Goethita	XBSE		GXMAP	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
Quartzo	0,68	2,85	2,17	3,34
Gibbsita	0,00	0,03	0,14	0,03
Hematita/Magnetita	41,78	4,42	37,34	3,17
Outros	0,36	0,11	0,00	0,04
Total	42,83	7,41	39,65	6,58
Liberada	49,76		53,76	

### ***5.5.5 – Liberação por composição versus liberação por superfície***

O pré-requisito para o processo de concentração na indústria mineral é a liberação dos grãos do mineral útil nos minérios. As partículas são consideradas de dois tipos: partícula livre que é constituída de uma única espécie mineral, ou partícula mista, quando formada por mais de uma espécie mineral. Logo, liberação consiste em condição de liberdade mútua entre minerais presentes em um dado sistema levando à predominância de espécies monominerálicas.

A avaliação mais comum de liberação é o grau de liberação de Gaudin, realizado geralmente por microscopia ótica. O cálculo da liberação de Gaudin é feito pela equação abaixo.

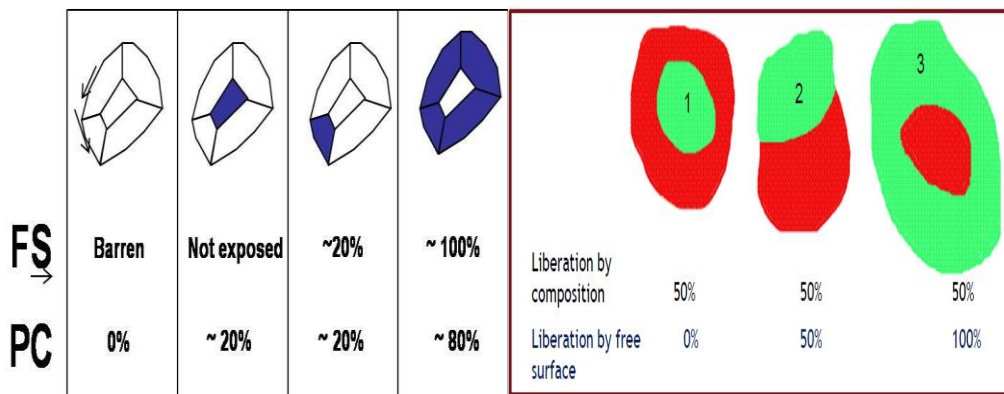
$$\mathbf{GlibA} = \mathbf{QlibA} \times \mathbf{100} / (\mathbf{QlibA} + \mathbf{QmiA})$$

onde: **GlibA**: grau de liberação do mineral A, em uma dada fração granulométrica.

**QlibA**: quantidade volumétrica de partículas liberadas do mineral A.

**QmiA**: quantidade volumétrica de partículas mistas do mineral A.

No sistema MLA existem dois tipos de liberação: superfície livre (FS) e composição das partículas (PC). Devem-se imaginar partículas bidimensionais para o estudo de liberação. A liberação por composição mineral das partículas considera a área do mineral de interesse exposto ao longo de toda a partícula; aquire está preocupado apenas com a composição dos grãos da partícula, independentemente da posição deles na partícula. Já na liberação por superfície livre o que importa é a exposição do grão do mineral de interesse na superfície externa da partícula, ou não. Pode-se ver a diferença entre liberação por composição e por superfície na Figura 5.45 (Figuroa, 2013).



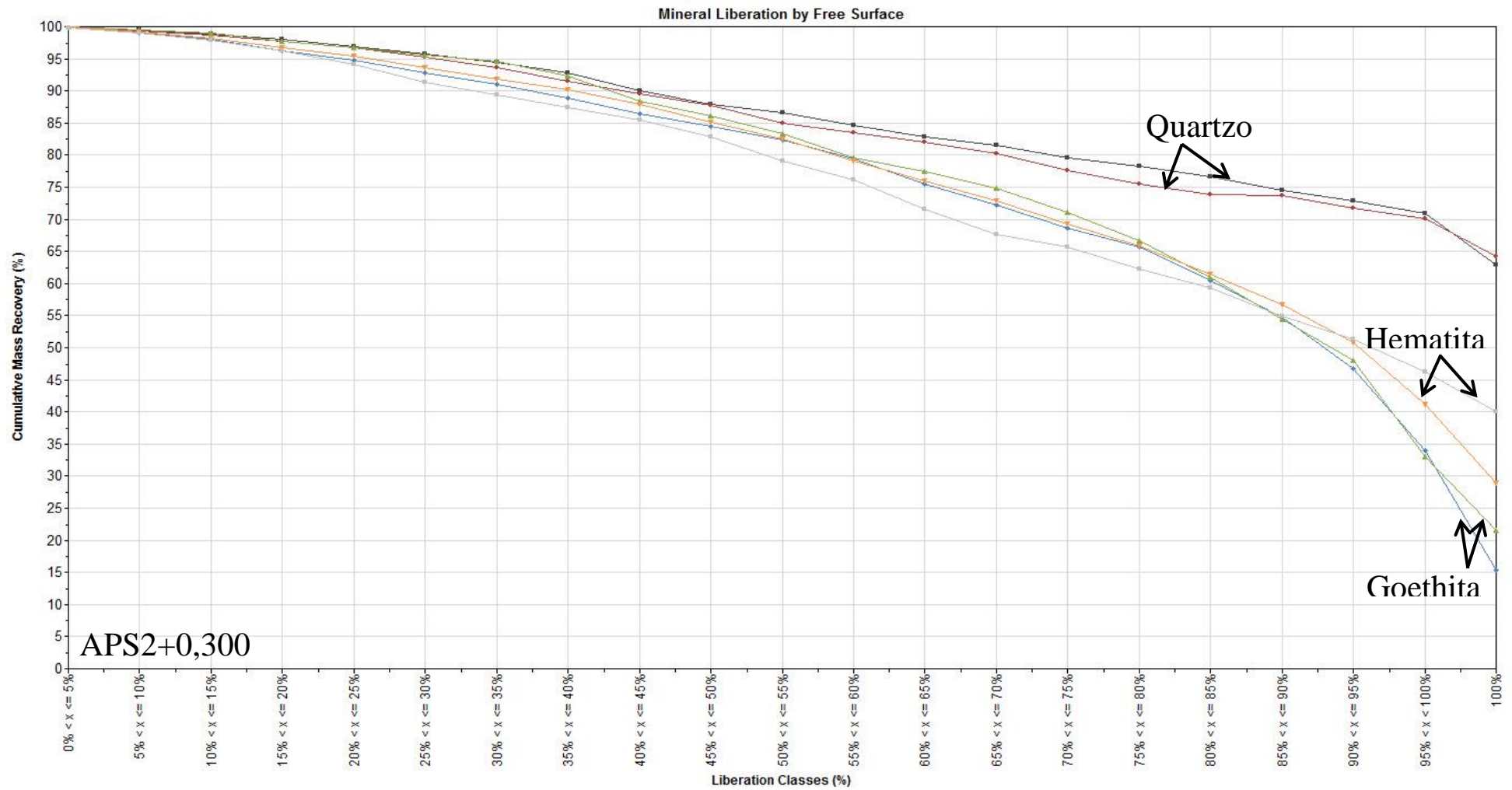
**Figura 5.45 - Representação das semelhanças e diferenças para liberação por superfície livre (FS) e por liberação por composição (PC).**

A liberação por composição mineral das partículas indica quantos por cento em massa da fase de interesse ocorre em uma determinada classe de liberação. Por exemplo, se o critério estabelecido é de tolerância de 5%, podem existir partículas de classe liberadas entre 95-100 %, ou seja, podem ser consideradas partículas livres as que são compostas por 95 % em massa do mineral de interesse e 5% em massa de minerais de ganga.

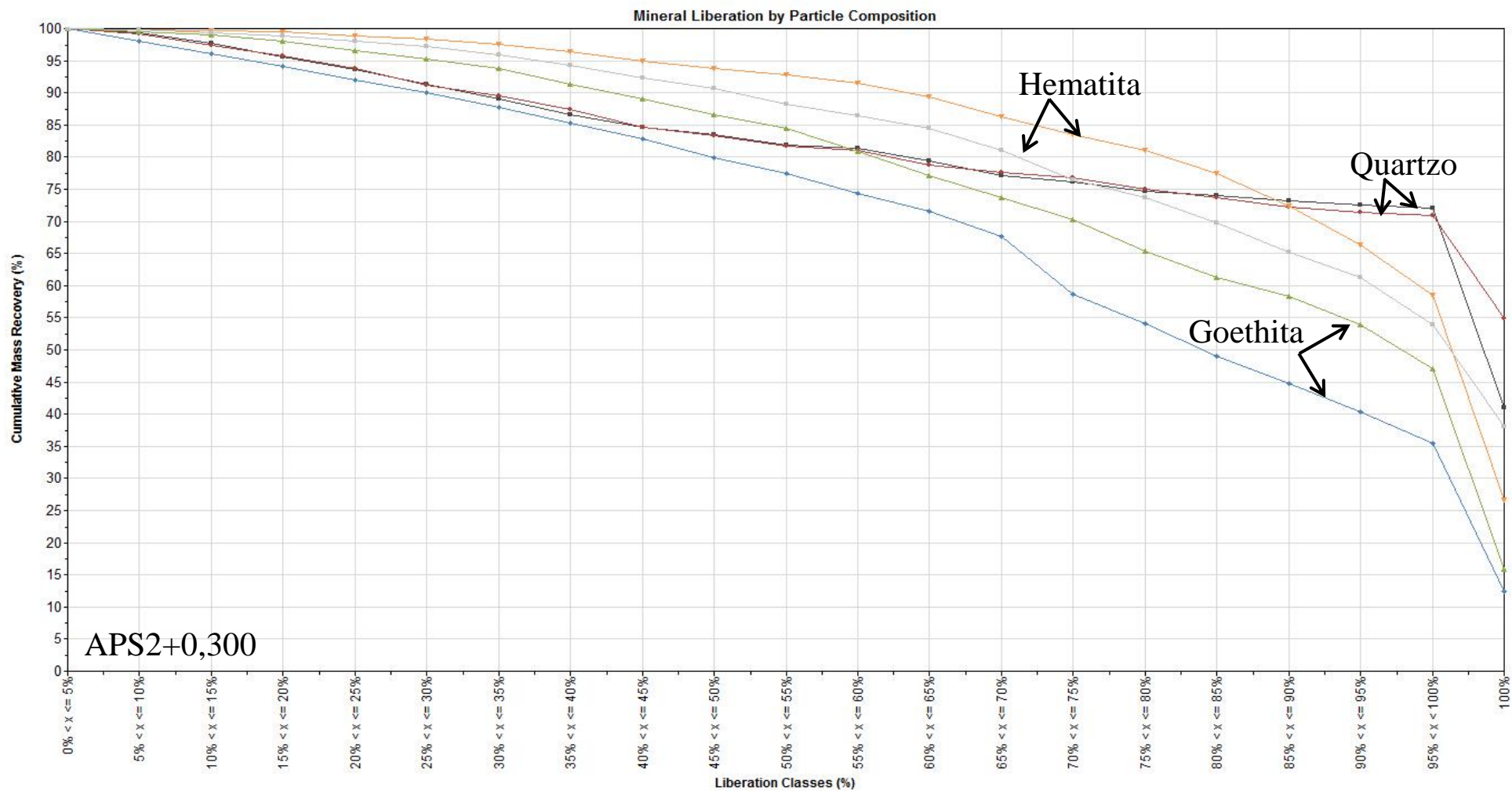
A liberação por superfície livre indica qual a área percentual da superfície externa da partícula que é ocupada pelo mineral de interesse, sendo o restante da superfície ocupado por ganga. Assim, uma classe de liberação por superfície de 70% é composta por partículas com 70% de sua superfície externa ocupada pelo mineral-minério e 30% da área externa composta por ganga.

No contexto da Tecnologia Mineral, a liberação por composição é importante para processos como separação gravitativa e separação magnética, enquanto a liberação por superfície livre tem importância em flotação e lixiviação, entre outros.

As duas modalidades de liberação foram determinadas para as 5 amostras estudadas, nas 2 frações granulométricas consideradas. Os gráficos de liberação são os seguintes, para classes de 5%, para algumas amostras: APS2+0,300mm (Figuras 5.46 e 5.47), APS2+0,212mm (Figuras 5.48 e 5.49), APV4+0,300mm (Figuras 5.50 e 5.51), APV4+0,212mm (Figuras 5.52 e 5.53). Os resultados para as demais amostras estão relacionados na Tabela 5.13.



**Figura 5.46 - Representação gráfica da amostra APS2+0,300mm para a liberação por superfície livre dos minerais QUARTZOXBSE (preto)/ GXMAP (vermelho), HEMATITA/MAGNETITAXBSE (laranja)/ GXMAP (cinza) e GOETHITAXBSE (azul)/ GXMAP (verde).**



**Figura 5.47 - Representação gráfica da amostra APS2+0,300mm para a liberação por composição dos minerais quartzoXBSE (preto)/ GXMAP (vermelho), hematita/magnetitaXBSE (laranja)/ GXMAP (cinza) e goethitaXBSE (azul)/ GXMAP (verde).**

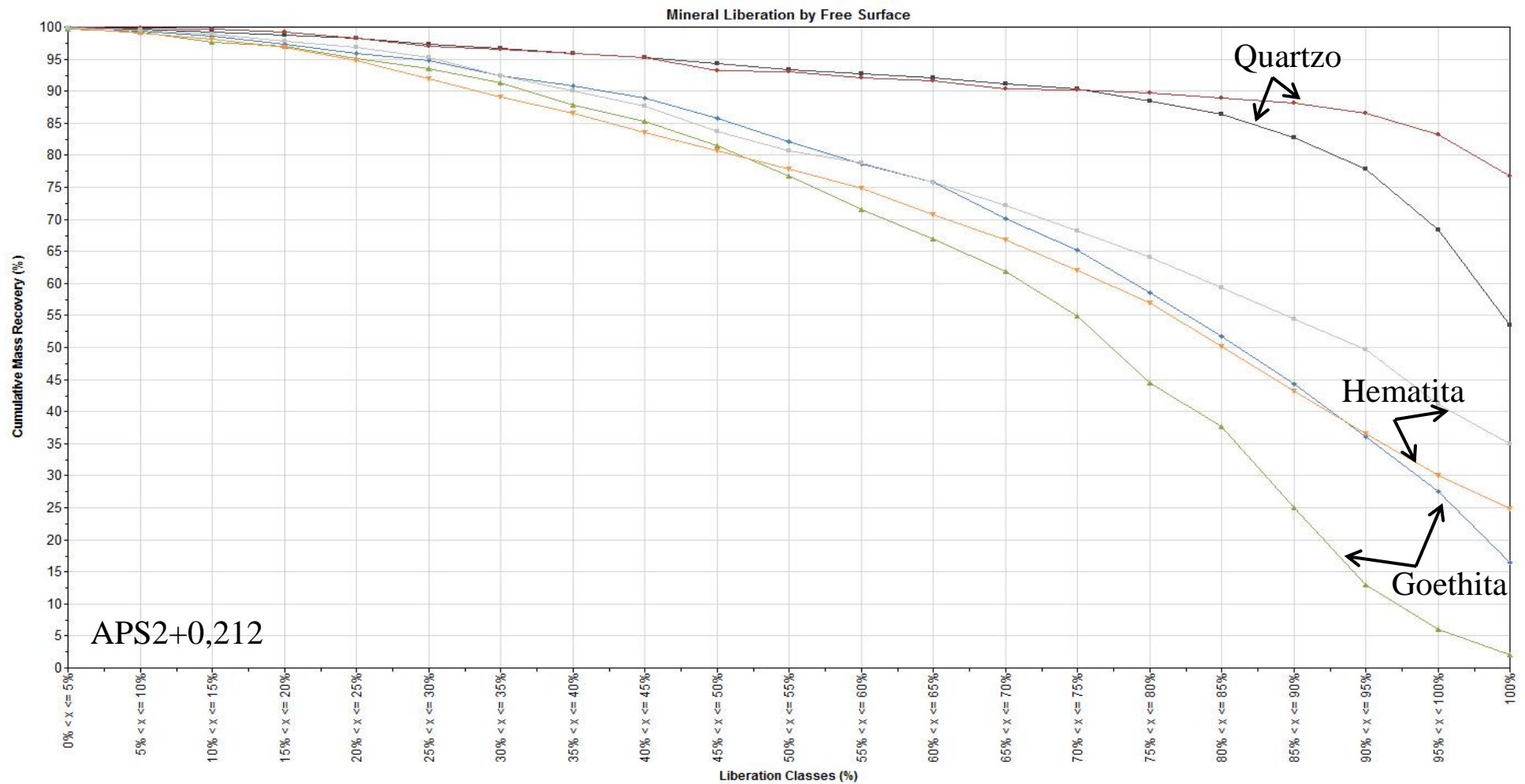
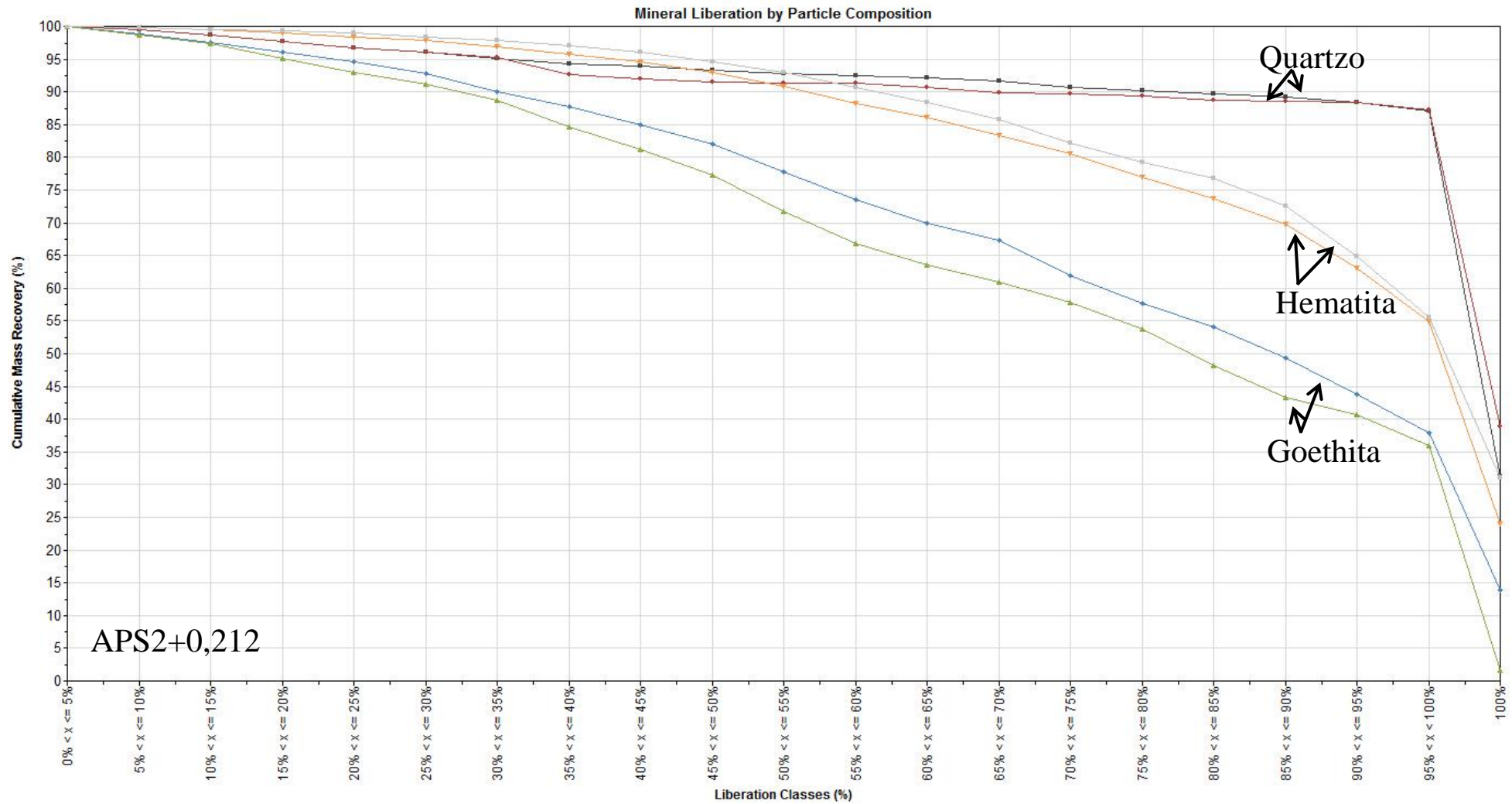
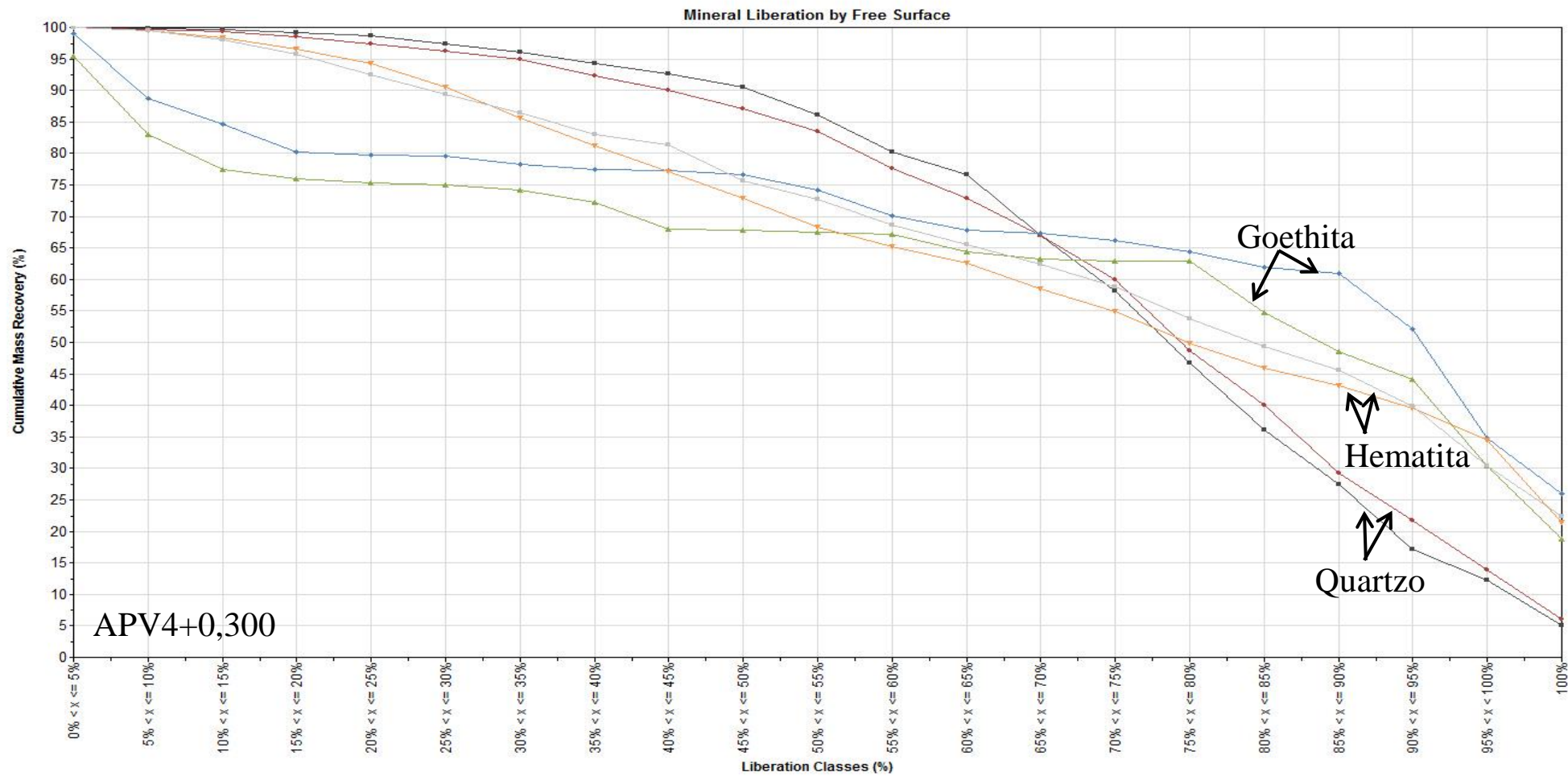


Figura 5.48 - Representação gráfica da amostra APS2+0,212mm para a liberação por superfície livre dos minerais QUARTZO XBSE (preto)/ GXMAP (vermelho), HEMATITA/MAGNETITAXBSE (laranja)/ GXMAP (cinza) e GOETHITAXBSE (azul)/ GXMAP (verde).



**Figura 5.49 - Representação gráfica da amostra APS2+0,212mm para a liberação por composição dos minerais QUARTZO XBSE (preto)/ GXMAP (vermelho), HEMATITA/MAGNETITAXBSE (laranja)/ GXMAP (cinza) e GOETHITAXBSE (azul)/ GXMAP (verde).**



**Figura 5.50 - Representação gráfica da amostra APV4+0,300mm para a liberação por superfície livre dos minerais QUARTZO XBSE (preto)/ GXMAP (vermelho), HEMATITA/MAGNETITAXBSE (laranja)/ GXMAP (cinza) e GOETHITAXBSE (azul)/ GXMAP (verde).**

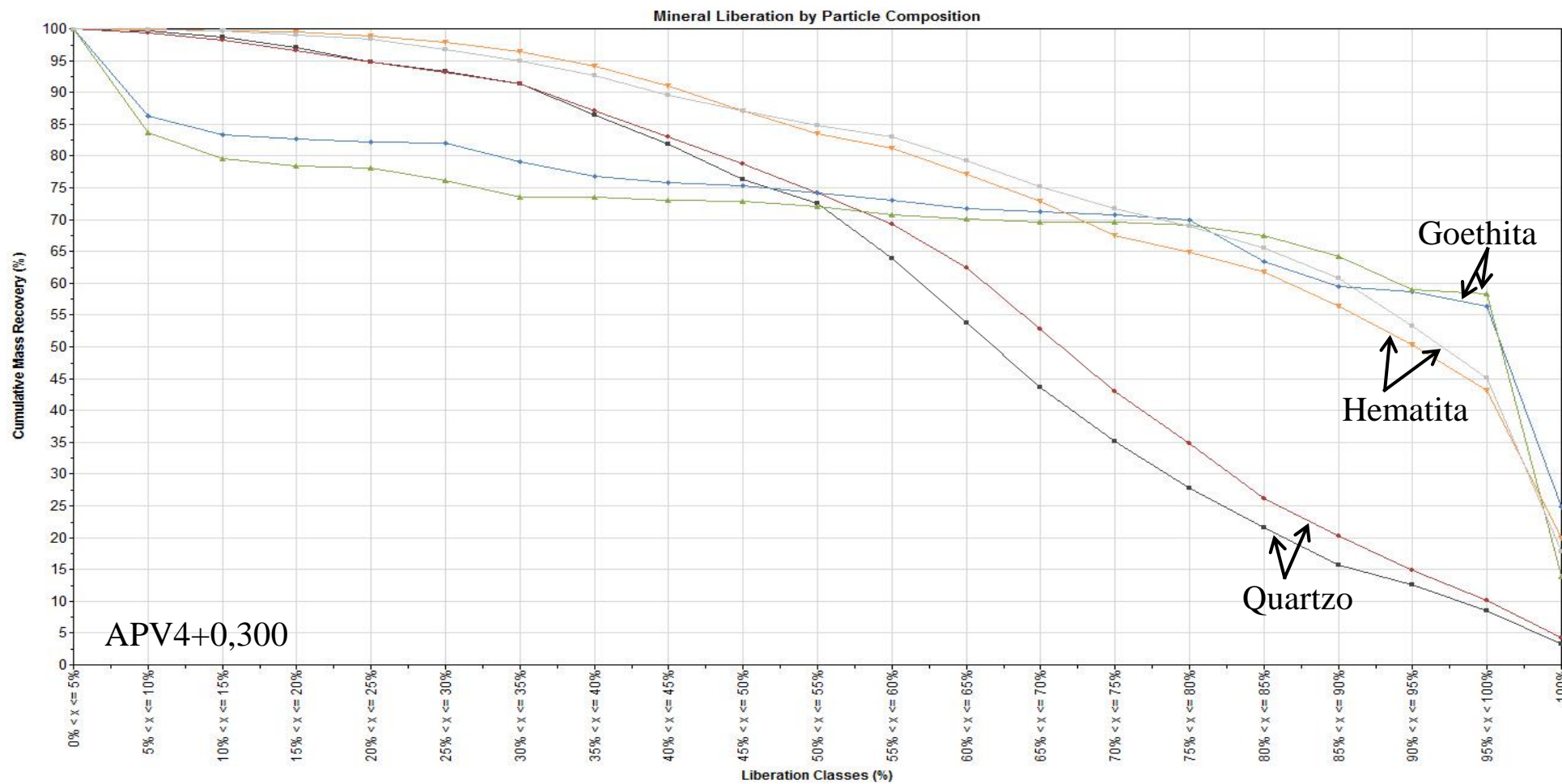


Figura 5.51 - Representação gráfica da amostra APV4+0,300mm para a liberação por composição dos minerais QUARTZO XBSE (preto)/ GXMAP (vermelho), HEMATITA/MAGNETITAXBSE (laranja)/ GXMAP (cinza) e GOETHITAXBSE (azul)/ GXMAP (verde).



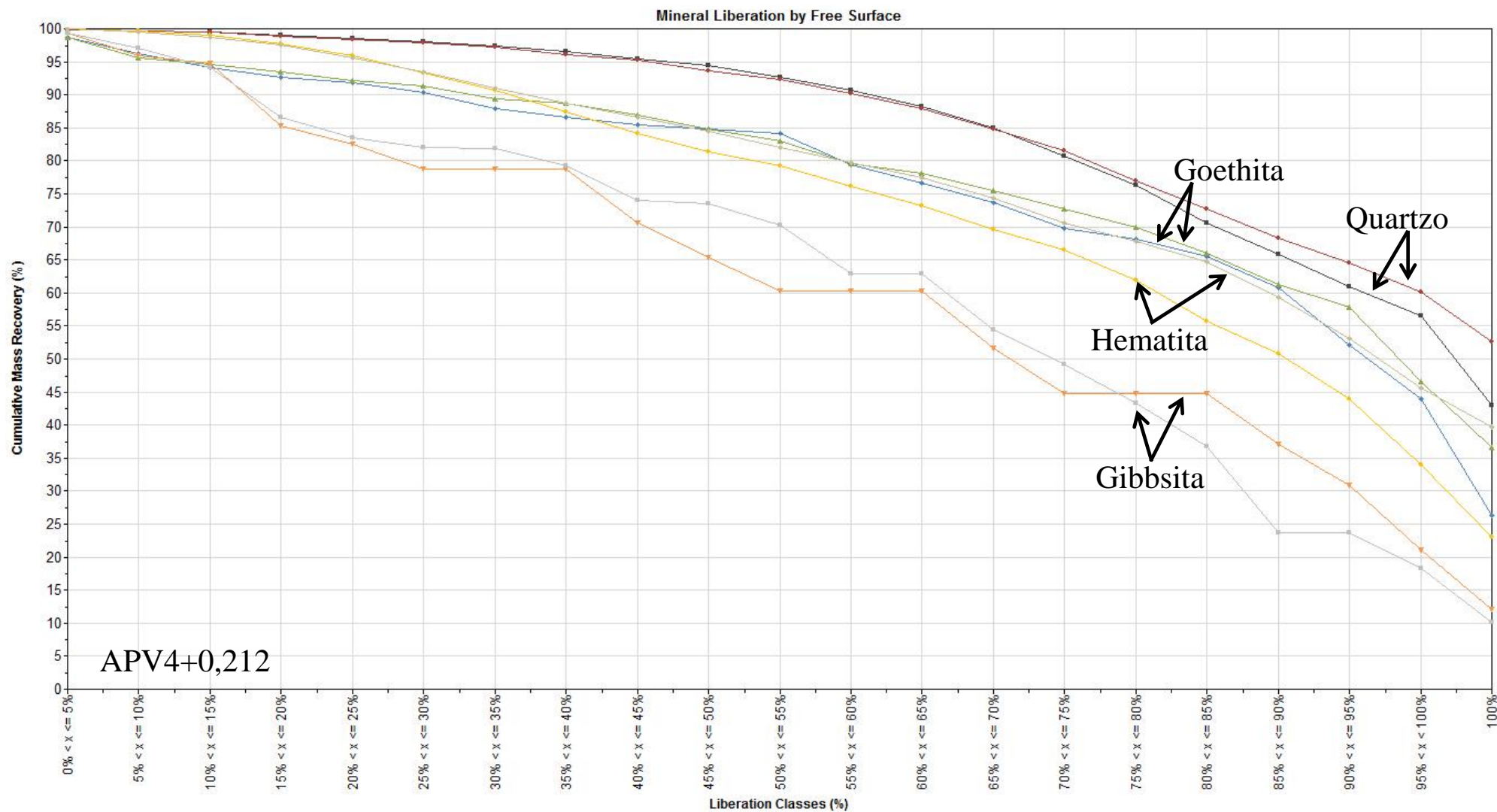
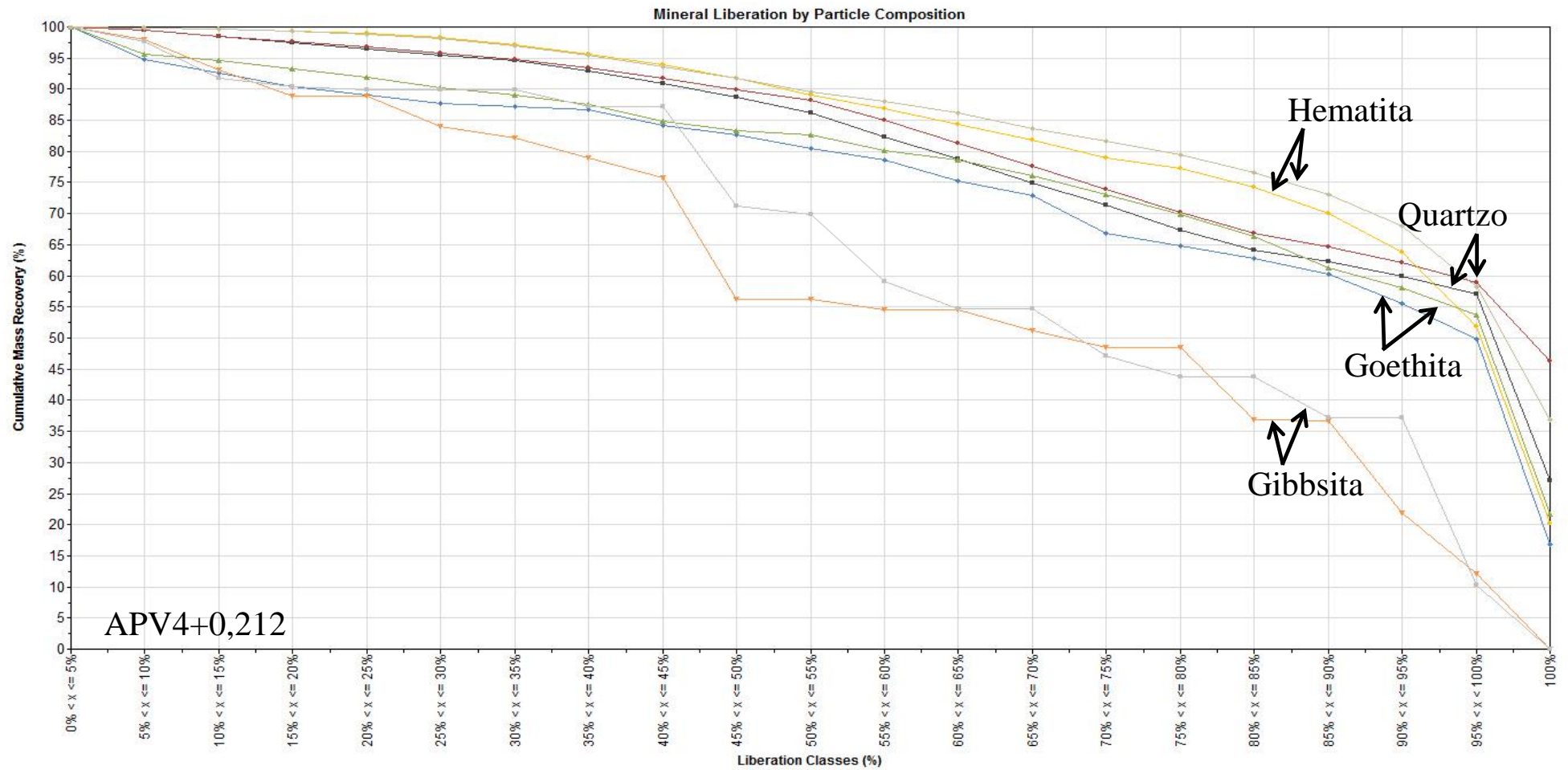


Figura 5.52 - Representação gráfica da amostra APV4+0,212mm para a liberação por superfície livre dos minerais QUARTZO XBSE (preto)/ GXMAP (vermelho), HEMATITA/MAGNETITAXBSE (amarelo)/ GXMAP (cinza), GOETHITAXBSE (azul)/ GXMAP (verde) e GIBBSITA XBSE (laranja)/ GXMAP (cinza claro).



**Figura 5.53 - Representação gráfica da amostra APV4+0,300mm para a liberação por composição dos minerais QUARTZO XBSE (preto)/ GXMAP (vermelho), HEMATITA/MAGNETITAXBSE (amarelo)/ GXMAP (cinza), GOETHITAXBSE (azul)/ GXMAP (verde) e GIBBSITA XBSE (laranja)/ GXMAP (cinza claro).**

**Tabela 5.13 - Resultados para a liberação por composição (%), liberação por superfície livre (%), o número de quadros e o número de partículas analisadas para as amostras nas análises de XBSE e GXMAP**

Amostras	Liberação por composição (LC)				Liberação por superfície (LS)				Quadros		N° partículas	
	Quartzo		Hematita		Quartzo		Hematita		(Frames)		GXMAP	XBSE
	GXMAP	XBSE	GXMAP	XBSE	GXMAP	XBSE	GXMAP	XBSE	GXMAP	XBSE		
APR1+0,300	98	98	95	95	97	97	86	83	97	97	1973	4588
APR1+0,212	98	98	94	91	97	97	59	54	205	249	7298	7981
APS1+0,300	83	84	69	72	84	84	54	53	71	145	5260	8466
APS1+0,212	94	92	76	70	90	89	54	59	103	277	6499	14169
APS2+0,300	71	72	54	58	70	71	47	41	145	145	4781	11857
APS2+0,212	86	86	55	55	84	69	41	31	41	277	3864	16374
APV3+0,300	95	93	78	64	86	80	66	48	97	88	8111	25098
APV3+0,212	99	99	80	68	98	95	63	39	277	226	12664	25477
APV4+0,300	10	9	45	43	14	12	30	35	97	97	2459	4646
APV4+0,212	59	56	59	53	60	56	45	34	277	277	7870	12515

Ao se tratar de uma caracterização mineralógica de minérios de ferro, um ponto fundamental é o estudo de liberação, principalmente do mineral quartzo considerado o principal mineral de ganga e a hematita principal mineral-minério. Na Tabela 5.19 estão descritos os valores de liberação em porcentagem em massa, para tolerância de 5%, isto é, para % em massa  $\geq 95\%$ .

Com relação aos resultados do quartzo, o mineral se encontra liberado na APR1+0,300mm, APR1+0,212mm, tanto na liberação por composição (98%) e liberação por superfície livre (97%). Na APS1+0,212mm, o quartzo está praticamente livre considerando a superfície e a composição (~90%) e parcialmente livre na APS1+0,300mm em LS e LC (~80%). Em relação à APS2+0,300mm e APS2+0,212mm, este mineral está relativamente livre em torno de 70% e 85%, respectivamente, tanto para LS e LC. O quartzo se encontra liberado nas amostras APV3+0,300mm e APV3+0,212mm, tanto na liberação por composição como na liberação por superfície livre.

A APV4 mostra o menor valor de liberação para o quartzo, o que era esperado já que se obtiveram maiores valores na associação mineral e locking nesta amostra. Na APV4+0,300mm praticamente todo o mineral está ligado a outro mineral, principalmente a hematita, com valor de LC e LS em torno de 10%; na APV4+0,212mm liberação é de aproximadamente 50%, ou seja, em metade das partículas o quartzo encontra-se livre e na outra metade associado a outro mineral.

A liberação por superfície em todas as amostras mostrou-se relativamente menor em valor, se comparada à liberação por composição. Como a LC leva em conta a constituição mineral, independentemente se o grão está na borda da partícula ou incluso, e como na LS o mineral de interesse tem que estar na borda da partícula, não podendo estar totalmente incluso em outro mineral, considera-se que as condições da LS são mais exclusivas, limitando, assim, o número de partículas que as satisfazem. Portanto, a liberação por composição (LC) obtém valores maiores, em geral.

No estudo de liberação leva-se em conta o número de partículas, que depende do número de quadros (frames) analisados. Nota-se pela Tabela 5.19 que os valores desses dois critérios são diferentes para XBSE e GXMAP, mesmo tendo sido seguido o mesmo

procedimento geral. Quando pré-determinados os critérios para aquisição dos dados para as análises, selecionaram-se os seguintes parâmetros, neste trabalho: a) número de quadros: 277; b) número de partículas: 20000; c) tempo de análise: 360 minutos (6 horas). O processo é encerrado quando o primeiro destes parâmetros é atingido. Esta condição pode mudar, se um destes critérios for considerado prioritário. Como, neste trabalho, não houve a fixação desta prioridade, em algumas amostras o ponto de parada foi o número de quadros, em outras o número de partículas e em outras o tempo de aquisição, fazendo com que estes valores fossem diferentes entre uma amostra e outra.

Outro detalhe que chama a atenção é que na análise de XBSE o número de partículas está bem superior ao analisado por GXMAP, devido ao fato do modo GXMAP analisar por EDS muito mais detalhadamente (mapear) uma fase com tom de cinza específico, no caso a goethita; isto demandou tempo mais longo na aquisição, assim analisando um menor número de partículas.

#### **5.5.6 – Análise modal**

Análise modal é o resultado do processo pelo qual através da porcentagem da área (% area), ou seja, o volume e a massa específica (densidade) dos minerais pode-se calcular a porcentagem em massa (%) de cada um deles. Na abordagem pelo MLA, o volume do mineral individual pode ser determinado pela área da fase respectiva, quando se analisa por XBSE e GXMAP. O cálculo é realizado da seguinte forma: multiplica-se a porcentagem em volume (% em área) pela densidade (obtida no banco de dados), somam-se estes valores para todos os minerais e recalcula-se para 100%. Pode-se ter na amostra duas fases tendo a mesma % área de distribuição, mas suas densidades são bem diferentes, obtêm-se porcentagens em peso significativamente diferentes.

As Tabelas (5.14 a 5.18) mostram os resultados de análise modal para as amostras APR1, APS1, APS2, APV3 e APV4, respectivamente, onde são quantificados o Qz (quartzo); Go (goethita); Gb (gibbsita); Hem/Mag (hematita/magnetita) e outros (minerais minoritários e traços; imprecisões e indefinições minoritárias do método).

**Tabela 5.14 - Resultado para análise modal da amostra APR1**

APR1+0,300mm								
Mineral	XBSE				GXMAP			
	M%	Area%	Nº Partí.	Nº Grãos	M%	Area%	Nº Partí.	Nº Grãos
Qz	19,46	32,07	544	662	19,38	31,87	393	447
Go	1,15	1,32	669	1511	1,13	1,29	158	229
Hem/Mag	79,28	64,86	3169	4345	79,33	64,72	1169	1355
Outros	0,11	1,76	206	315	0,15	2,13	253	389
Total	100,00	100,00	4588	6833	100,00	100,00	1973	2420
APR1+0,212mm								
Mineral	XBSE				GXMAP			
	M%	Area%	Nº Partí.	Nº Grãos	M%	Area%	Nº Partí.	Nº Grãos
Qz	44,84	59,15	2299	2420	43,71	58,52	1921	2018
Go	1,68	1,53	1195	4323	1,96	1,82	1191	19374
Hem/Mag	53,30	34,89	4246	7213	54,12	35,95	3910	6939
Outros	0,19	4,44	241	402	0,21	3,71	276	478
Total	100,00	100,00	7981	14358	100,00	100,00	7298	28809

A amostra APR1 é considerada a mais simples, pois apresenta mais de 97% da massa composta de quartzo e hematita, tanto na fração mais grossa como na fração fina, contendo um pouco de goethita (2%); estes resultados foram semelhantes em XBSE e GXMAP.

**Tabela 5.15 - Resultado para análise modal da amostra APS1**

APS1+0,300mm								
Mineral	XBSE				GXMAP			
	M%	Area%	Nº Partí.	Nº Grãos	M%	Area%	Nº Partí.	Nº Grãos
Qz	18,64	28,77	1216	2353	18,16	28,58	717	1378
Go	14,39	15,37	2834	6876	13,07	14,24	1665	11551
Hem/Mag	66,88	51,23	4218	13199	68,69	53,65	2629	8092
Outros	0,09	4,63	198	302	0,08	3,53	249	384
Total	100,00	100,00	8466	22730	100,00	100,00	5260	21405
APS1+0,212mm								
Mineral	XBSE				GXMAP			
	M%	Area%	Nº Partí.	Nº Grãos	M%	Area%	Nº Partí.	Nº Grãos
Qz	35,81	50,56	2337	2981	34,79	49,93	1092	1546
Go	8,18	7,99	3276	9608	6,86	6,81	1392	9701
Hem/Mag	55,12	38,62	8340	18050	58,23	41,47	3726	8226
Outros	0,89	2,83	216	340	0,12	1,79	289	412
Total	100,00	100,00	14169	30979	100,00	100,00	6499	19885

A APS1+0,300mm apresenta mais de 65% de hematita e proporções próximas de quartzo e goethita; já para a APS1+0,212mm, a quantidade de quartzo aumenta bem, mas a hematita continua sendo o mineral predominante e a quantidade de goethita cai para cerca de 8%; os resultados são semelhantes em XBSE e GXMAP.

**Tabela 5.16 - Resultado para análise modal da amostra APS2**

APS2+0,300mm								
Mineral	XBSE				GXMAP			
	M%	Area%	Nº Partí.	Nº Grãos	M%	Area%	Nº Partí.	Nº Grãos
Qz	20,96	31,15	1719	3448	21,19	29,96	829	1674
Go	19,25	19,80	3755	8314	31,77	31,09	1744	3351
Hem/Mag	59,32	43,74	6125	21247	46,50	32,62	1907	5875
Outros	0,47	5,31	258	398	0,54	6,33	301	489
Total	100,00	100,00	11857	33407	100,00	100,00	4781	11389
APS2+0,212mm								
Mineral	XBSE				GXMAP			
	M%	Area%	Nº Partí.	Nº Grãos	M%	Area%	Nº Partí.	Nº Grãos
Qz	32,13	43,58	2776	4277	28,18	40,53	524	852
Go	22,09	20,74	5983	14358	19,65	19,56	1301	6165
Hem/Mag	45,35	30,52	7325	29686	52,08	37,17	1729	5824
Outros	0,43	5,16	290	451	0,09	2,74	310	489
Total	100,00	100,00	16374	48772	100,00	100,00	3864	13330

Ambas amostras APS2+0,300mm e APS2+0,212mm apresentam cerca de 50% de hematita. A faixa mais grossa também contém proporções de quartzo e goethita com valores próximos; a exceção é para o resultado de GXMAP para goethita que aumenta bastante (46,5%). Já na APS1+0,212mm, a quantidade de quartzo sobe consideravelmente, enquanto a de goethita também aumenta, mas não tanto; os resultados são semelhantes em XBSE e GXMAP.

**Tabela 5.17 - Resultado para análise modal da amostra APV3**

APV3+0,300mm								
Mineral	XBSE				GXMAP			
	M%	Area%	Nº Partí.	Nº Grãos	M%	Area%	Nº Partí.	Nº Grãos
Qz	3,05	4,55	152	225	3,53	5,36	82	103
Go	29,84	30,84	11616	18601	27,34	28,70	3204	4156
Gb	1,44	2,40	241	507	0,97	1,65	117	214
Hem/Mag	64,94	48,13	12899	24132	67,21	50,59	4468	6118
Outros	0,73	14,08	190	312	0,95	13,70	240	364
Total	100,00	100,00	25098	43777	100,00	100,00	8111	10955

APV3+0,212mm								
Mineral	XBSE				GXMAP			
	M%	Area%	Nº Partí.	Nº Grãos	M%	Area%	Nº Partí.	Nº Grãos
Qz	24,69	35,73	1901	1972	25,19	36,22	1713	1734
Go	12,23	12,25	8469	23495	13,22	13,16	3151	5313
Gb	0,92	1,49	216	500	0,63	1,02	168	364
Hem/Mag	61,66	44,28	14641	26498	60,37	43,06	7321	9868
Outros	0,50	6,25	250	423	0,59	6,54	311	455
Total	100,00	100,00	25477	52888	100,00	100,00	12664	17734

Esta é a única amostra com uma quantidade calculável de gibbsita, mineral que está praticamente em associação com todos os outros minerais. APV3+0,300mm tem predominância de goethita e hematita em mais de 90% em massa e quantidade pequena de quartzo. Por outro lado, na APV3+0,212mm, a quantidade de quartzo tem acréscimo no seu valor, chegando a cerca de 25% e a goethita tem um decréscimo para 12-13%; hematita continua sendo o mineral de maior abundância. Os resultados foram similares tanto no XBSE quanto no GXMAP.

**Tabela 5.18 - Resultado para análise modal da amostra APV4**

APV4+0,300mm								
Mineral	XBSE	XBSE	XBSE	XBSE	GXMAP	GXMAP	GXMAP	GXMAP
	M%	Area%	Nº Partí.	Nº Grãos	M%	Area%	Nº Partí.	Nº Grãos
Qz	32,70	47,50	1183	4244	32,35	45,82	645	1824
Go	2,71	2,72	1071	3068	3,38	3,32	525	1570
Hem/Mag	63,97	46,11	2182	19597	62,67	44,05	1042	8962
Outros	0,62	3,67	210	414	1,60	6,81	247	495
Total	100,00	100,00	4646	27323	100,00	100,00	2459	12851
APV4+0,212mm								
Mineral	XBSE	XBSE	XBSE	XBSE	GXMAP	GXMAP	GXMAP	GXMAP
	M%	Area%	Nº Partí.	Nº Grãos	M%	Area%	Nº Partí.	Nº Grãos
Qz	40,91	54,83	4272	9300	40,37	54,02	3077	5511
Go	3,55	3,30	1857	4175	4,00	3,70	1227	2189
Hem/Mag	55,13	36,67	6119	28964	54,85	36,42	3316	14597
Outros	0,41	5,20	267	437	0,78	5,86	250	477
Total	100,00	100,00	12515	42876	100,00	100,00	7870	22774

Esta amostra também apresentou simplicidade em sua mineralogia, pois tem mais de 97% de quartzo e hematita, tanto na fração mais grossa como na fração fina, contendo um pouco de goethita (3%); os resultados foram semelhantes em XBSE e GXMAP.

### 5.5.7 – Análise mineralógica

Nas tabelas estão relacionados às análises mineralógicas quantitativas consolidando os minerais existentes nas amostras em relação às faixas granulométricas: Tabela 5.19 segundo a análise modal obtida pelo MLA, já a Tabela 5.20 segundo a compilação das análises instrumentais: espectrometria Mössbauer, análise química quantitativa e difratometria de raios X semiquantitativa.

**Tabela 5.19 – Análise mineralógica por análise modal (MLA)**

<b>Amostra</b>	<b>Hem+magn</b>	<b>Goethita</b>	<b>Quartzo</b>	<b>Gibbsita</b>	<b>Caulinita</b>	<b>Outros</b>	<b>SOMA</b>
APR1+0,300	79,3	1,2	19,4	0,1	0,0	0,0	100,0
APR1+0,212	53,7	1,8	44,3	0,2	0,0	0,0	100,0
APS1+0,300	67,8	13,7	18,4	0,1	0,0	0,0	100,0
APS1+0,212	56,7	7,5	35,3	0,5	0,0	0,0	100,0
APS2+0,300	52,9	25,5	21,1	0,5	0,0	0,0	100,0
APS2+0,212	48,7	20,9	30,2	0,3	0,0	0,0	100,0
APV3+0,300	66,1	28,6	3,3	1,2	0,0	0,8	100,0
APV3+0,212	61,0	12,7	24,9	0,8	0,0	0,6	100,0
APV4+0,300	63,3	3,1	32,5	1,1	0,0	0,0	100,0
APV4+0,212	55,0	3,8	40,6	0,6	0,0	0,0	100,0

**Tabela 5.20 – Análise mineralógica por análise instrumental**

<b>Amostra</b>	<b>Hem+magn</b>	<b>Goethita</b>	<b>Quartzo</b>	<b>Gibbsita</b>	<b>Caulinita</b>	<b>Outros</b>	<b>SOMA</b>
APR1+0,300	54,7	1,9	42,8	0,6	0,0	0,0	100,0
APR1+0,212	29,3	1,0	69,3	0,4	0,0	0,0	100,0
APS1+0,300	49,2	13,2	37,1	0,5	0,0	0,0	100,0
APS1+0,212	34,9	8,7	56,1	0,3	0,0	0,0	100,0
APS2+0,300	33,9	18,0	47,4	0,7	0,0	0,0	100,0
APS2+0,212	32,3	14,3	53,2	0,2	0,0	0,0	100,0
APV3+0,300	69,1	17,5	8,4	5,0	0,0	0,0	100,0
APV3+0,212	45,0	7,8	44,2	3,0	0,0	0,0	100,0
APV4+0,300	56,8	1,9	40,3	1,0	0,0	0,0	100,0
APV4+0,212	41,6	1,7	55,7	1,0	0,0	0,0	100,0

### 5.5.8 – Outros dados obtidos no MLA

Pode-se determinar também propriedades de cada partícula e de cada grão da amostra, como densidade, área em porcentagem, micrômetros e pixels, posição da partícula/grão em relação aos eixos x e y do porta-amostras, porcentagem em peso, perímetros, quantos grãos em cada partícula e sua mineralogia, dentre outros itens. Como foram analisadas mais de 2000 partículas para cada fração granulométrica, a planilha que contém os dados fica inviável de se colocar no trabalho; então, só será mostrado o esboço da tabela de propriedades das partículas na Figura 5.54 e de propriedades dos grãos na Figura 5.55, para a amostra APS1+0,212mm.

particle properties - Microsoft Excel

Arquivo Página Inicial Inserir Layout da Página Fórmulas Dados Revisão Exibição

Times New Roman 12

Colar

Fonte

Alinhamento

Número

Formatação Condicional

Formatar como Tabela

Estilos de Célula

Inserir Excluir Formatar

Células

AutoSoma

Preencher

Limpar

Classificar e Filtrar

Localizar e Selecionar

Edição

N24

0

1 Data Source: APS1-7\_GXMAP

2 Mineral Groupings: Ungrouped

3 Filter: Unfiltered

Particle ID	Density	Wt%	Area%	Area	Area (pixels)	Perimeter	Magnetite (Wt%)	Gibbsite (Wt%)	Kaolinite (Wt%)	Magnetite (Wt%)	Mineral X (Wt%)	Matrix (Wt%)	Magnetite Free Bound	Gibbsite
1	5,30	0,00	0,00	316,10	142,00	76,62	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	2,64	0,05	0,07	39474,79	17733,00	1134,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	2,60	0,00	0,00	592,13	266,00	124,37	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	0,07	0,00	0,00	215,93	97,00	76,77	0,00	0,00	0,00	0,00	99,99	0,00	0,00	0,00
5	2,63	0,00	0,00	1778,63	799,00	178,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6	5,30	0,00	0,00	269,35	121,00	68,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7	5,30	0,00	0,00	195,89	88,00	60,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
8	1,38	0,00	0,00	233,74	105,00	71,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
9	4,10	0,00	0,00	2428,64	1091,00	264,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	5,30	0,00	0,00	189,22	85,00	77,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
11	5,30	0,00	0,00	298,29	134,00	80,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12	4,79	0,13	0,10	58881,62	26451,00	1452,46	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
13	5,30	0,00	0,00	318,33	143,00	92,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
14	2,63	0,00	0,00	398,47	179,00	85,94	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	5,30	0,15	0,11	61443,82	27602,00	1328,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
16	2,63	0,02	0,02	12621,78	5670,00	540,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
17	2,63	0,06	0,09	50311,27	22601,00	922,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
18	2,62	0,09	0,12	70546,19	31691,00	1340,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
19	5,30	0,00	0,00	1159,78	521,00	161,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	0,45	0,00	0,00	583,23	262,00	108,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

PartProp\_Single

Pronto

100%

Alto-falantes: 60%

23:40

01/02/2014

**Figura 5.54 - Esboço da planilha de propriedades das partículas para a amostra APS1+0,212mm.**

Grain ID	Particle ID	Mineral Name	Group Name	Density	Center X	Center Y	We%	Area%	Area	Area (pixels)	Perimeter	Max Span	Magnesite Boundar	Gibbsite Boundar	Kaolinite B
1	1	Hematite	Hematite	5,30	58889,34	716,91	0,00	0,00	316,10	142,00	76,62	25,30	0,00	0,00	
2	2	Quartz	Quartz	2,63	58740,14	613,96	0,05	0,07	39303,39	17656,00	1205,75	268,26	0,00	0,00	
3	2	Hematite	Hematite	5,30	58686,43	597,55	0,00	0,00	31,16	14,00	25,83	6,06	0,00	0,00	
4	2	Unknown	Unknown	0,00	58635,70	593,07	0,00	0,00	11,13	5,00	16,52	3,14	0,00	0,00	
5	2	Hematite	Hematite	5,30	58716,27	537,87	0,00	0,00	129,11	58,00	53,46	19,75	0,00	0,00	
6	3	Kaolinite	Kaolinite	2,60	58776,69	592,32	0,00	0,00	592,13	266,00	124,37	32,95	0,00	0,00	
7	4	Unknown	Unknown	0,00	58784,90	573,67	0,00	0,00	200,35	90,00	82,71	25,06	0,00	0,00	
8	4	Mineral X	Mineral X	1,00	58783,41	573,67	0,00	0,00	15,58	7,00	13,93	4,48	0,00	0,00	
9	5	Quartz	Quartz	2,63	58759,54	528,91	0,00	0,00	1778,63	799,00	178,65	66,16	0,00	0,00	
10	6	Hematite	Hematite	5,30	59003,48	719,14	0,00	0,00	269,35	121,00	68,33	22,27	0,00	0,00	
11	7	Hematite	Hematite	5,30	58873,67	491,61	0,00	0,00	195,89	88,00	60,25	18,28	0,00	0,00	
12	8	Unknown	Unknown	0,00	58952,75	448,35	0,00	0,00	135,79	61,00	58,22	17,24	0,00	0,00	
13	8	Goethite	Goethite	3,80	58946,78	443,87	0,00	0,00	84,59	38,00	53,80	14,31	0,00	0,00	
14	8	Unknown	Unknown	0,00	58942,31	440,89	0,00	0,00	13,36	6,00	16,41	3,28	0,00	0,00	
15	9	Hematite	Hematite	5,30	58822,95	475,95	0,00	0,00	1878,80	844,00	245,94	83,24	0,00	0,00	
16	9	Unknown	Unknown	0,00	58799,07	458,04	0,00	0,00	549,84	247,00	128,46	46,74	0,00	0,00	
17	10	Hematite	Hematite	5,30	58695,38	323,02	0,00	0,00	189,22	85,00	77,28	28,60	0,00	0,00	
18	11	Hematite	Hematite	5,30	58687,17	312,57	0,00	0,00	298,29	134,00	80,63	28,06	0,00	0,00	
19	12	Hematite	Hematite	5,30	57851,65	305,86	0,12	0,09	49291,74	22143,00	2727,39	383,26	0,00	0,00	
20	12	Hematite	Hematite	5,30	57871,05	475,95	0,00	0,00	46,75	21,00	33,62	11,25	0,00	0,00	

**Figura 5.55 - Esboço da planilha de propriedades dos grãos para a amostra APS1+0,212mm.**

Ao observar cada resultado obtido pelo MLA para as amostras, foi comprovada a potencialidade da análise para estudos de caracterização mineralógica, visando as associações de minerais, liberação por composição e por superfície livre e análise modal. Também se pode estudar cada partícula e cada grão que compõem a amostra; assim, é possível focar partículas interessantes do ponto de vista mineralógico, podendo estudar tramas, texturas e aspectos estruturais nas mesmas.

## **6 – Conclusões**

Nas amostras de minério de ferro estudadas, não houve surpresas em sua composição química e mineralógica, pois os minerais encontrados na DRX para a APS1: quartzo, hematita, goethita; para APS2: quartzo, hematita, goethita; para APV3, amostra mais complexa: quartzo, hematita, goethita, magnetita e gibbsita; APV4: quartzo, hematita. O principal mineral-minério é a hematita e o quartzo é o principal mineral de ganga; isto é característica típica dos itabiritos.

A técnica de espectroscopia Mössbauer continua sendo uma das melhores técnicas para identificação e quantificação de amostras que tenham Fe em sua estrutura. Sendo assim, é uma análise relativamente rápida e com resultados bem consistentes, por levar em conta parâmetros hiperfinos fixos para cada mineral de Fe, como hematita, goethita e magnetita.

A maior ênfase deste trabalho foi a técnica instrumental MEV/FEG-EDS acoplada com o sistema MLA, que tem a finalidade de identificação e quantificação dos minerais, no contexto microestrutural, ressaltando a determinação da liberação. O sistema MLA (Mineral Liberation Analyzer) se baseia em imagens de elétrons retroespalhados e análises químicas por EDS (dispersão de energia de raios X).

Resultados variados e valiosos foram extraídos da análise MLA, tais como análise modal, associação mineral, locking ou intercrescimento dos minerais, liberação mineral etc. Como foi realizada análise segundo dois critérios bem diferentes denominados XBSE e GXMAP, todos os resultados obtidos forneceram dados de comparação destes critérios. Isto foi importante, pois os resultados foram sempre consistentes.

O quartzo mostrou-se praticamente livre em todas as amostras (acima de 90%), exceto para a amostra APV4 (cerca de 62%). As principais associações do quartzo são com a hematita e goethita.

O sistema MLA calcula a liberação de duas maneiras: a) a liberação por composição, onde se leva em conta a composição mineralógica mássica da partícula; b) a liberação por superfície livre, que só leva em conta as áreas de cada grão mineral exposto na superfície da partícula. Nas 4 amostras estudadas não houve valores discrepantes se comparadas estas duas técnicas e os dois critérios de aquisição de dados: XBSE e GXMAP. Contudo, foi observado que a liberação por composição gerou valores um pouco maiores. As duas técnicas de liberação comprovaram os resultados do locking, onde o quartzo está praticamente livre, mesmo para afração mais grossa, retida em 0,300 mm, para 3 das amostras. A exceção foi a amostra APV4, com 60% de liberação do quartzo nesta fração granulométrica.

O sistema MLA é muito detalhado em suas análises, desde o processo de aquisição dos dados, como também no tratamento dos mesmos e mostra dos resultados. Uma grande vantagem da análise é o significado estatístico, pois milhares de partículas podem ser analisadas numa sessão. Porém, apresenta como desvantagem a demora na análise, que pode ser de várias horas. Outra dificuldade reside na identificação de minerais com composições químicas muito próximas, como hematita e magnetita.

## ***7 – Contribuições originais ao conhecimento***

Caracterização de amostras de minério de ferro itabiríticos envolvendo mais de uma técnica mineralógica e análise química.

Geração de dados mineralógicos (quantitativos e qualitativos) detalhados de itabiritos com graus de complexidade diferentes.

Analisar qualitativamente e quantitativamente os minerais que contêm Fe nas amostras por espectroscopia Mössbauer.

Caracterização mineralógica quantitativa detalhada das partículas e grãos de amostras com complexidade microestrutural crescente pelo sistema MLA.

## ***8 – Relevância dos resultados***

O conhecimento das principais características microestruturais e mineralógicas dos minérios de ferro do Quadrilátero Ferrífero gera informações que podem ser utilizadas para embasar propostas de adequações nos atuais processos produtivos das empresas mineradoras, de forma que o tratamento desses minérios itabiríticos seja efetuado com bons índices de produtividade e produção. Além disso, essas informações podem ser utilizadas para elaborar-se novas rotas de processo totalmente adequadas ao tratamento desses itabiritos. Também permite identificar, com precisão, ineficiências e perdas em processos existentes, possibilitando a otimização do rendimento global de uma planta.

A apresentação de resultados a partir da junção de técnicas multi-instrumentais (DRX, EM, MEV/EDS/MLA) para as características químicas, mineralógicas, microestruturais e granulométricas, geram bons resultados visando o crescimento na área de caracterização e o preenchimento de lacunas existentes sobre a estrutura e/ou microestruturas dos minérios itabiríticos complexos, assim podendo indicar um melhor aproveitamento dos mesmos.

## ***9 – Sugestões para trabalhos futuros***

Estudar os padrões, distinção sinal/ruído, como também a diferença entre a capacidade de identificação de fases com concentrações mais baixas por difração de raios X utilizando difratômetros acoplados com tubo de Cu, Fe e Co.

Pesquisar a possibilidade da aquisição de dados do MLA ser mais rápida, com parâmetros pré-determinados, dados já descritos para cada mineral, como voltagem da fonte de elétrons, contrastes, brilhos.

Pesquisar a possível separação, a identificação e quantificação de minerais que apresentem composição química, espectros EDS semelhantes, promovendo o surgimento de filtros para esta identificação, não só pelo tom de cinza ou por análise composicional e também através de análises das proporções elementares.

Incluir os aspectos morfológicos e de porosidade na identificação e delimitação dos minerais e suas feições microestruturais. No caso do minério de ferro, isto seria muito importante no reconhecimento das feições de hematita lamelar, granular e martítica; também no caso de goethita botrioidal, maciça e terrosa. O sistema MLA possui ferramentas com grande potencial para estas aplicações.

## ***10 – Referências bibliográficas***

ALKMIM, F.F., e MARSHAK, S. *Transamazonian Orogeny in the Southern São Francisco Craton Region, Minas Gerais, Brazil: evidence for Paleoproterozoic collision and collapses in the Quadrilátero Ferrífero*, Precambrian Research 90: 29-58, 1998.

APLINGO, A., e BWALYA, M. *Evaluating high pressure milling for liberation enhancement and energy saving*, Minerals Engineering, Vol. 10.No. 9, p. 101-1022, 1997.

ARAÚJO, L. A. *Manual de Siderurgia*, 2ª Edição, São Paulo: Editora Arte & Ciência, vol.1, p. 100-470, 2005.

BALTAZAR, O. F., e ZUCCHETTI, M. *Lithofacies associations and structural evolution of the Archean Rio das Velhas greenstone belt, Quadrilátero Ferrífero, Brazil: A review of the setting of gold deposits*, Ore Geology Reviews, 2005.

BANCROFT, G.M. *Mössbauer Spectroscopy: An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists*, John Wiley & Sons, New York, 1973.

BLASKOVICH, R.J. *Characterizing waste rock using automated quantitative electron microscopy*, The University of British Columbia, Master of Applied Science, Vancouver, 310p, 2013.

BLEICHER, L., SASAKI, J.M. *Introdução à Difração de Raios X em cristais*, Universidade Federal do Ceará, 2000.

BIONDO, V. *Caracterização Estrutural e Magnética do Sistema  $Fe_x(Cr_2O_3)_{1-x}$  submetido a moagem de alta energia*, Universidade Estadual de Maringá-PR, Dissertação de Mestrado em Física, Maringá, 2005.

CARIOCA, A.C. *Caracterização de minério de ferro por Espectroscopia de Reflectância Difusa*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto-MG, 101p, 2010.

DE GRAVE, E., VAN ALBOOM, A. *Physical Chemistry of Minerals*, v.18, p. 337, 1991.

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral – *Sumário Mineral. Anuário Mineral Brasileiro 2013 (ano base 2012)*, Disponível em: [www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br)

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral – *Anuário Mineral Brasileiro 2011 (ano base 2010)*, Disponível em: [www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br)

DORR, J.V.N., II. *Nature and origin of the high grade hematite ores of Minas Gerais, Brazil*, *Econ. Geol.*, 60 (1): 1-46, 1965.

DORR, J.V.N. *Physiographic, Stratigraphic and Structural Development of the Quadrilátero Ferrífero*, Minas Gerais, Brazil, USGS, Prof. Pap. 641 - A, Washington, 110p, 1969.

DUARTE, L. C., JUCHEM P. L., PULZ G. M., BRUM, T. M. M., CHODURN., A. L., FISCHER, A. C., ACAUAN, R. B. *Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros*, *Pesquisas em Geociências*, 30(2): 3-15, 2003.

FABRIS, J.D. *Espectroscopia Mössbauer do <sup>57</sup>Fe na análise de geomateriais: desafios metodológicos*, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005. Disponível em: <[csi.unmsm.edu.pe/esafi2004/Notas/fabris1.pdf](http://csi.unmsm.edu.pe/esafi2004/Notas/fabris1.pdf)>. Acessado em: 23/10/2011.

FANDRICH R., GU Y. BURROWS D., MOELLER K. *Modern SEM-based mineral liberation analysis*, International Journal of Mineral Processing, 84 310–320, 2007.

FIGUEROA, G. *Mineral Liberation Analyser User Training Course*, MLA 3.1 Training Manual, UFMG, 2013.

FIGUEROA, G., MOELLER, K., BUHOT, M., GLOY, G., HABERLAH, D. *Advanced discrimination of hematite and magnetite by automated mineralogy*, 10<sup>th</sup> International Congress for Applied Mineralogy (ICAM), TRONDHEIM, Norway, 2011.

GOLDSTEIN, J.I., NEWBURY, D.E., ECHLIN, P., JOY, D. C., ROMIG, A. D., Jr., LYMAN, C. E., FIORI, C., LIFSHIN, E. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. A text for biologists, materials scientists and geologists*, 2. Ed, Plenum Press, 1992.

GU, Y., NAPIER-MUNN, T. *JK/ Philips mineral liberation analyzer – an introduction*, Minerals Processing '97 Conf, Cape Town, SA, 2p, 1997.

GU, Y. *Automated Scanning Electron Microscope Based Mineral Liberation Analysis - An Introduction to JKMRC/FEI Mineral Liberation Analyser*, Journal of Minerals and Materials Characterisation and Engineering, v. 2, n. 1, p. 33-41, 2003.

GÜTLICH, P., LINK, R., TRAUTWEIN, A. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, Estados Unidos 280p, 1978.

HOBBS, B.E., MEANS, W.D., WILLIAMS, P.F. *An outline of structural geology*, Wiley, New York, 1976.

JAMES, H.L. *Sedimentary facies of iron-formations*, Econ.Geol., 49, p. 235-293, 1954.

JENKINS, R., SNYDER, R.L. *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.

JESSEL, M.W., BONS, P.V. *Deformation Microstructures Course (Lecture Notes)*, Department of Earth Sciences, Monash University ([www.earth.monash.edu.au/Teaching/mscourse/intro.html](http://www.earth.monash.edu.au/Teaching/mscourse/intro.html)), 1998.

JONES, M. P. *Applied mineralogy: a quantitative approach*, London, Norwell, MA., Graham & Trotman, 1987.

KING, R.P., SCHNEIDER, C.L. *An effective SEM-based image analysis system for quantitative mineralogy*, KONA Journal 11, 1993.

KING, R.P. *Basic image analysis for mineralogy*, ICAM'93 Demonstration Workshop Manual, p.119-139, 1993.

LASTRA, R., PETRUK, W., WILSON, J. *Image analysis techniques and applications to mineral processing*, In: Cabri, L. J., Vaughan, D.J. (Eds.), *Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy*, Mineral. Assoc. Can., Short Course, vol.27, p.327–366, 1998.

MALISKA, A.M. *Microscopia eletrônica de varredura e microanálise*, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, apostila, 2006. Acessado: 10/10/2011 às 15:38.

MILLER, P.R., REID, A.F., ZUIDERWYK, M.A. *QEM\*SEM® image analysis in the determination of modal assays, mineral associations and mineral liberation*, CIM-XIV International Processing Congress, Toronto, Canada, 1982.

MIRANDA, P., ANDERSON, C., MLA. *The New Sherlock Holmes of the Mining and Metallurgical Engineering Industry*, Proceedings of the 39<sup>th</sup> Canadian Mineral Processors Conference, Ottawa, Ontario, Canada, p. 553-566, 2007.

MURAOKA, T.K., ZUTIN, K. *Investigação por espectroscopia Mössbauer de compostos de ferro(0) contendo dissulfeto de carbono*, Eclética Química., São Paulo, v. 29, n. 2, p. 27-32, 2004.

NASS, H. *Iron ore products 2006*, Rio de Janeiro, Link: Products. Disponível em: <http://www.vale.com/>. Acesso em: 10/10/2011.

PACIORNIK, S., MAURÍCIO, M.H.P. *Digital Imaging*. In: Vander-Voort, G. F. (Ed.), *ASM Handbook, Volume 9: Metallography and Microstructures*, Materials Park (OH, USA): ASM International, p. 368-402, 2004.

PEREIRA, A.R.P. *Formação e transformação químico-mineralógica da hematita em um geodomínio do Quadrilátero Ferrífero*, Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas - Departamento de Química, Tese de Doutorado, 106, 2010.

PEREZ, A.E.C., SALUM, M.J.G. *Métodos de concentração*. In: *Apostila de tratamento de minérios*, Belo Horizonte: Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Engenharia da UFMG, p.109-149, 2004.

PETRUK, W. *The capabilities of the microprobe Kontron image analysis system: application to mineral beneficiation*, *Scanning Microscopy*, v. 2, n. 3, p. 1247-1256, 1988.

PETRUK, W. *Applied Mineralogy in the Mining Industry*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 268p, 2000.

PETRUK, W. *Imaging of minerals, ores and related products to determine mineral characteristics*, *Minerals and Metallurgical Processing*, v. 19, n. 1, p. 50-56, Science BV, 2002.

PILLER, H. *Colour Measurements in Ore-Microscopy*. *Mineralium Deposita*, v. 1, n. 3, p. 175-192, 1966.

PIRARD, E. *Multispectral imaging of ore minerals in optical microscopy*, Mineralogical Magazine, April Vol. 68(2), p. 323–333, 2004.

REED, S.J.B. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*, New York, Cambridge University Press. 201 p, 1996.

REIMER, L. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, 2.Ed, Berlin (Germany): Springer-Verlag, 1998.

ROCHA, J. M. P. *Definição da tipologia e caracterização mineralógica e microestrutural dos itabiritos anfíbolíticos das Minas de Alegria da Samarco Mineração S.A. – Minas Gerais Volume 1*, Universidade Federal de Minas Gerais(UFMG), PPGEM, Tese de Doutorado, 460p, 2008.

ROSIÈRE, C.A., CHEMALE Jr., F. *Brazilian iron formations and their geological setting*, Revista Brasileira de Geociências, 30, 274-278, 2000.

ROSIÈRE, C.A., CHEMALE, Jr., F., GUIMARÃES, M.L.V. *Um modelo para a evolução microestrutural dos minérios de ferro do Quadrilátero Ferrífero. Parte I - estruturas e recristalização*, Geonomos, 1(1), p. 65-84, 1993.

SANTOS, L.D. *Caracterização microestrutural de minérios de ferro do Quadrilátero Ferrífero – MG*, Tese Doutorado em Engenharia de Minas e Metalurgia, Tecnologia Mineral, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 178p, 2002.

SANTOS, L.D., BRANDÃO, P.R.G. *Estudos mineralógicos e microestruturais em amostras de minérios de ferro da Mina de Alegria – MG*, In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2002, Recife – Pernambuco, Anais do XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Universidade Federal de Pernambuco, vol.1, p. 110-116, 2002.

SANTOS, L.D., BRANDÃO, P.R.G. *Aspectos microestruturais de finos de minérios de ferro: estudo visando detectar fases portadoras de alumínio*, In: II Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro: Caracterização, Beneficiamento e Aglomeração, 1999, Ouro Preto, Minas Gerais, Anais do II Simpósio Brasileiro de Minérios de Ferro: Caracterização, Beneficiamento e Aglomeração, Belo Horizonte: Associação Brasileira de Metalurgia, 17 a 20 de Outubro de vol.1, p. 427-442, 1999.

SCHOBENHAUS, C., COELHO, C.E.S. *Principais Depósitos Mineraiis do Brasil*. Brasília: DNPM/CVRD, vol.2, 110p, 1986.

SELMI M., LAGOEIRO L.E., ENDO I. *Geochemistry of hematite and itabirite, Quadrilátero Ferrífero, Brazil*. REM: Revista Escola Minas, Ouro Preto, 62(1), p.35-43, 2009.

SENA, L.A. *Produção e caracterização de compósitos hidroxiapatita-colágeno para aplicação biomédicas*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 107 p, 2004.

SILVA, K.C., MASSAYUKI, C., LIMA, N.P., PENA, I. *Assessment of comminution routes for itabirite ore*, In: 3<sup>rd</sup> International Meeting on Ironmaking and 2<sup>nd</sup> International Symposium on Iron Ore, 2008, São Luís, Maranhão, Anais do 38<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério e Matérias-Primas e 9<sup>o</sup> Simposio Brasileiro de Minério de Ferro, São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, set, p.163-170, 1 CD-ROM, 2008.

SOUZA, E.S. *Rota de Processo para Aproveitamento de Rochas Itabiríticas Estéreis da Mina de Conceição*, Dissertação, Mestrado em Engenharia de Minas, Tecnologia Mineral, Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 104p, 2005.

SUTHERLAND, D., GOTTLIEB, P. *Application of automated quantitative mineralogy in mineral processing*, Minerals Engineering, v. 4, p. 753-762, 1991.

VANDENBERGHE, R.E. *Mössbauer Spectroscopy and Applications in Geology*, ITC International Training Centre for Post-Graduate Soil Scientists, Gent, Belgica, 2a edição, 1991.

VANDER-VOORT, G.F. (Ed.). *ASM Handbook, Volume 9: Metallography and Microstructures*, Materials Park (OH, USA): ASM International, 2004.

VARAJÃO, C.A.C., BRUAND, A. RAMANAIDOU, E.R., GILKES, R.J. *Microporosity and Reducibility of BIF Hosted Massive Hematite Ores, Iron Quadrangle, Brazil*, Anais da Academia Brasileira de Ciências, v.74, n. 1, p. 113-126, 2002.

VASCONCELOS, J.A. *Rotas de processo para concentração de rochas itabiríticas na Mina Lagoa das Flores*, Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Tecnologia Mineral, Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 184p, 2010.

VIANA, S.M.S.M. *Caracterização de dois minérios de ferro itabiríticos do Quadrilátero Ferrífero-MG*, Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Tecnologia Mineral, Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 162p, 1993.

VILLEGAS, A.E.C. *Ordenamento magnético e de carga nos compostos NdNiO<sub>3</sub> e EuNiO<sub>3</sub>*, Dissertação de Mestrado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2006.