



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação

**Caracterização mineralógica e propriedades
eletrocinéticas de hematitas do Quadrilátero Ferrífero**

Aluna: Andréia Bicalho Henriques

Orientador: Professor Antônio Eduardo Clark Peres

Dedico esta dissertação a Deus,
pela Sua presença constante em minha vida,
pelo auxílio nas minhas escolhas,
e por me confortar nas horas difíceis.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Toninho, pelos importantes ensinamentos tanto científicos quanto pessoais, pela amizade e apoio.

Agradeço ao Prof. Vicente Buono pela oportunidade, incentivo e apoio.

Agradeço a minha família, em especial ao meu esposo por todo apoio e confiança.

Agradeço aos amigos da Metalurgia: Patrícia, Ilda, Cida, Prof. Dagoberto, Nelson, Efigênia, Prof. Luiz Fernando, Vicentinho, Goreti, Cláudia Lima, Cláudia Barros, Paulo Pádua, Urias, Prof. Wander, Prof^a.Virgínia, Cica, Alexandra, Prof. Herman por tudo que me ensinaram e compartilharam comigo.

Agradeço aos amigos da Minas: Aline, Otávia, Isabel, Alberto, Roberto, Vinicius, Fátima, Viviane, Áurea, Cláudia Cabral, Gisele, Nilce, Prof. Galéry, Prof. Paulo Viana, Prof. Valadão. Em especial, agradeço aos professores Paulo Brandão, Raul Zanoni e Armando Corrêa pelos comentários e sugestões valiosos.

Agradeço ao bolsista Thiago Almeida por todo apoio nos procedimentos experimentais.

Agradeço ao Prof. Roberto Magalhães Paniago do depto. de Física/ICEX pela execução das análises de XPS. Agradeço a amiga Olívia do depto. de Engenharia Sanitária pelo apoio e amizade.

Agradeço ao José Benedito Roberto da VALE por ceder as amostras.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 Gênese do minério de ferro no Quadrilátero Ferrífero.....	17
3.2 Geologia regional e localização da mina de Brucutu.....	18
3.3 Mineralogia.....	20
3.4 Beneficiamento e mercado.....	23
3.5 Geração de carga superficial na hematita.....	24
3.6 Definições e conceitos eletroquímicos.....	25
3.7 A dupla camada elétrica	28
3.8 Potencial zeta	33
3.9 Método empírico de Mular e Roberts	39
4. METODOLOGIA.....	40
4.1 Caracterização	40
4.1.1 Materiais, reagentes e equipamentos	40
4.1.2 Análise granulométrica.....	41
4.1.3 Área superficial específica e porosimetria.....	41
4.1.4 Identificação de fases por difração de raios-X.....	42
4.1.5 Análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X.....	42
4.1.6 Análise química via úmida	42
4.1.7 Microscopia ótica de luz refletida.....	42
4.1.8 Microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de energia de raios-X - MEV/EDS	43
4.1.9 Espectrometria no Infravermelho	43
4.1.10 Análise Termogravimétrica	43
4.1.11 Espalhamento Raman	44
4.1.12 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X - XPS	44
4.2 Estudos eletrocínéticos.....	46
4.2.1 Eletroforese	46
4.2.2 Mular e Roberts.....	49
5. RESULTADOS e DISCUSSÃO.....	51
5.1 Caracterização.....	51
5.1.1 Análise granulométrica.....	51
5.1.2 Área superficial específica e porosimetria.....	53
5.1.3 Identificação de fases minerais por difração de raios-X.....	60
5.1.4 Análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X.....	62
5.1.5 Análise química via úmida	62
5.1.6 Estudo de trama por microscopia ótica de luz refletida e por microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de energia de raios-X (MEV/EDS)....	63
5.1.6.1 Microscopia ótica de luz refletida	63

5.1.6.2 Microscopia eletrônica de varredura/ espectroscopia de energia de raios-X	73
5.1.7 Estudo de partículas por microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de energia de raios-X (MEV/ EDS).....	81
5.1.8 Espectrometria no infravermelho	90
5.1.9 Análise termogravimétrica	92
5.1.10 Espalhamento Raman	95
5.2 Estudos eletrocinéticos.....	103
5.2.1 Potencial Zeta.....	103
5.2.2 Mular e Roberts.....	107
5.2.3 XPS.....	110
6. DISCUSSÃO GERAL.....	114
7. CONCLUSÕES.....	116
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	117
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	118
10. ANEXO.....	121
10.1 Testes de potencial zeta por microeletroforese	121
10.2 Testes de Mular e Roberts	133

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Mapa geológico da região do Quadrilátero Ferrífero.....	19
Figura 3.2: Mapa de localização do sinclinal Gandarela, QFe- MG	20
Figura 3.3: Estrutura da hematita, arranjo octaédrico.....	22
Figura 3.4: Ilustração esquemática da superfície da hematita.....	22
Figura 3.5: Ilustração esquemática da superfície da hematita em meio aquoso.....	23
Figura 3.6: Três estágios no desenvolvimento do modelo da dupla camada elétrica.....	30
Figura 3.7: Modificação da dupla camada elétrica	31
Figura 3.8: Estrutura da dupla camada elétrica.....	33
Figura 3.9: Célula plana para microeletroforese, montagem vertical.....	36
Figura 4.1: Aparelho de microeletroforese Zeta-Meter 3,0+.....	48
Figura 4.2: Parte da montagem do Zeta-Meter 3,0+, mostrando o microscópio, célula eletroforética e o feixe de luz projetado.....	49
Figura 5.1: Curva granulométrica da amostra hematita compacta.....	51
Figura 5.2: Curva granulométrica da amostra hematita especular.....	52
Figura 5.3: Curva granulométrica da amostra hematita porosa.....	52
Figura 5.4: Isoterma de adsorção e dessorção na amostra hematita compacta.....	54
Figura 5.5: Gráfico de distribuição de tamanho de poros cumulativo segundo modelo BJH para a amostra hematita compacta.....	55
Figura 5.6: Isoterma de adsorção e dessorção na amostra hematita especular.....	56
Figura 5.7: Gráfico de distribuição de tamanho de poros cumulativo segundo modelo BJH para a amostra hematita especular.....	57
Figura 5.8: Isoterma de adsorção e dessorção na amostra hematita porosa.....	58
Figura 5.9: Gráfico de distribuição de tamanho de poros cumulativo segundo modelo BJH para a amostra hematita porosa.....	59
Figura 5.10: Difratoograma de raios X da amostra hematita compacta.....	60
Figura 5.11: Difratoograma de raios X da amostra hematita especular.....	61
Figura 5.12: Difratoograma de raios X da amostra hematita porosa.....	61

Figura 5.13: Imagem ótica da amostra hematita compacta.....	64
Figura 5.14: Imagem ótica da amostra hematita compacta.....	65
Figura 5.15: Imagem ótica da amostra hematita especular.....	66
Figura 5.16: Imagem ótica da amostra hematita porosa.....	67
Figura 5.17: Imagem ótica da amostra hematita porosa.....	68
Figura 5.18: Imagem ótica da amostra hematita porosa.....	69
Figura 5.19: Imagem ótica da amostra hematita porosa.....	70
Figura 5.20: Imagem ótica da amostra hematita porosa.....	71
Figura 5.21: Imagem ótica da amostra hematita porosa.....	72
Figura 5.22: Imagem de elétrons retroespalhados da amostra hematita compacta.....	73
Figura 5.23: Imagem de elétrons retroespalhados da amostra hematita especular.....	74
Figura 5.24: Imagem de elétrons retroespalhados da amostra hematita especular.....	75
Figura 5.25: Imagem de elétrons retroespalhados da amostra hematita porosa.....	76
Figura 5.26: Imagem de elétrons retroespalhados da amostra hematita porosa.....	77
Figura 5.27: Imagem de elétrons retroespalhados da amostra hematita porosa.....	78
Figura 5.28: Imagem de elétrons retroespalhados da amostra hematita porosa.....	79
Figura 5.29: Imagem de elétrons retroespalhados da amostra hematita porosa.....	80
Figura 5.30: Imagem de elétrons retroespalhados da amostra hematita porosa.....	80
Figura 5.31: Imagem de elétrons retroespalhados da amostra hematita compacta.....	81
Figura 5.32: Imagem de elétrons retroespalhados da amostra hematita compacta.....	82
Figura 5.33: Imagem de elétrons secundários da amostra hematita especular.....	84
Figura 5.34: Imagem de elétrons retroespalhados da amostra hematita especular.....	85
Figura 5.35: Imagem de elétrons retroespalhados da amostra hematita porosa.....	87
Figura 5.36: Imagem de elétrons retroespalhados da amostra hematita porosa.....	88
Figura 5.37: Espectro no Infravermelho (IV) da amostra hematita compacta.....	90
Figura 5.38: Espectro no Infravermelho (IV) da amostra hematita especular.....	91
Figura 5.39: Espectro no Infravermelho (IV) da amostra hematita porosa.....	91
Figura 5.40: Gráfico de ATG da amostra hematita compacta.....	93
Figura 5.41: Gráfico de ATG da amostra hematita especular.....	93

Figura 5.42: Gráfico de ATG da amostra hematita porosa.....	94
Figura 5.43: Imagem ótica de da amostra hematita compacta.....	96
Figura 5.44: Espectro de espalhamento RAMAN da amostra hematita compacta, região vermelha.....	96
Figura 5.45: Espectro de espalhamento RAMAN da amostra hematita compacta, região brilhante.....	97
Figura 5.46: Imagem ótica de da amostra hematita especular.....	98
Figura 5.47: Espectro de espalhamento RAMAN da amostra hematita especular, região vermelha.....	98
Figura 5.48: Espectro de espalhamento RAMAN da amostra hematita especular, região brilhante: (a) partícula 1, (b) partícula 2 e (c) partícula 3 mostradas na figura 5.46.....	99
Figura 5.49: Imagem ótica de da amostra hematita porosa.....	100
Figura 5.50: Espectro de espalhamento RAMAN da amostra hematita porosa, região vermelha.....	101
Figura 5.51: Espectro de espalhamento RAMAN da amostra hematita porosa, região brilhante.....	101
Figura 5.52: Espectro de espalhamento RAMAN da amostra hematita porosa, região laranja, mineral goethita.....	102
Figura 5.53: Variação de potencial zeta com pH das amostras de hematita em solução de eletrólito NaNO_3 $2 \times 10^{-3} \text{M}$	104
Figura 5.54: Variação de potencial zeta com pH das amostras de hematita em solução de eletrólito KNO_3 $2 \times 10^{-3} \text{M}$	105
Figura 5.55: Variação de potencial zeta com pH das amostras de hematita em solução de eletrólito NaCl $2 \times 10^{-3} \text{M}$	105
Figura 5.56: Variação de potencial zeta com pH das amostras de hematita em solução de eletrólito KCl $2 \times 10^{-3} \text{M}$	106
Figura 5.57: Variação do pH com pH final (por Mular e Roberts) em solução de eletrólito NaNO_3 $1 \times 10^{-2} \text{M}$ (inicial) e $1 \times 10^{-1} \text{M}$ (final).....	107
Figura 5.58: Variação do pH com pH final (por Mular e Roberts) em solução de eletrólito KNO_3 $1 \times 10^{-2} \text{M}$ (inicial) e $1 \times 10^{-1} \text{M}$ (final).....	108
Figura 5.59: Variação do pH com pH final (por Mular e Roberts) em solução de eletrólito NaCl $1 \times 10^{-2} \text{M}$ (inicial) e $1 \times 10^{-1} \text{M}$ (final).....	108

Figura 5.60: Variação do pH com pH final (por Mular e Roberts) em solução de eletrólito KCl $1 \times 10^{-2} \text{M}$ (inicial) e $1 \times 10^{-1} \text{M}$ (final).....	109
Figura 5.61: Ilustração esquemática da superfície da hematita em meio aquoso (Parks e de Bruyn, 1962).....	110
Figura 5.62: Espectro XPS (Al $K\alpha = 1.487 \text{eV}$) para amostra hematita porosa.....	112
Figura 5.63: Espectro XPS (Al $K\alpha = 1.487 \text{eV}$) para amostra hematita porosa com maior tempo de acumulação.....	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.I: Efeitos eletrocinéticos.....	34
Tabela 3.II: Valores para correção de k_A , aplicáveis à equação de Henry.....	39
Tabela 5.I: Análise Granulométrica.....	51
Tabela 5.II: Áreas superficiais específicas, densidades e diâmetro médio dos poros.....	53
Tabela 5.III:: Distribuição de tamanhos de poros segundo modelo BJH da amostra hematita compacta.....	55
Tabela 5.IV:: Distribuição de tamanhos de poros segundo modelo BJH da amostra hematita especular.....	57
Tabela 5.V:: Distribuição de tamanhos de poros segundo modelo BJH da amostra hematita porosa.....	59
Tabela 5.VI: Análise semiquantitativa por fluorescência de raio -X	62
Tabela 5.VII: Resultados de análise química via úmida	62
Tabela 5.VIII: Resultados de microanálise – áreas 1,2 e 3 – da amostras da amostra hematita porosa apresentada na figura 5.27.....	78
Tabela 5.IX: Resultado da análise semiquantitativa geral da amostra hematita compacta mostrada na figura 5.31	81
Tabela 5.X: Resultado da análise semiquantitativa na área mostrada na figura 5.32 (1-área escura)	82
Tabela 5.XI: Resultado da análise semiquantitativa na área mostrada na figura 5.32 (2- área clara).....	83
Tabela 5.XII: Resultado da análise semiquantitativa geral da amostra hematita especular mostrada na figura 5.33.....	84
Tabela 5.XIII: Resultado da análise semiquantitativa na área mostrada na figura 5.34 (1-área escura)	85
Tabela 5.XIV: Resultado da análise semiquantitativa na área mostrada na figura 5.34 (2- área escura).....	86
Tabela 5.XV: Resultado da análise semiquantitativa na área mostrada na figura 5.34 (3- área clara).....	86
Tabela 5.XVI: Resultado da análise semiquantitativa geral da amostra hematita porosa mostrada na figura 5.35.....	87

Tabela 5.XVII: Resultado da análise semiquantitativa na área mostrada na figura 5.36 (1-área escura)	88
Tabela 5.XVIII: Resultado da análise semiquantitativa na área mostrada na figura 5.36 (2- área clara).....	89
Tabela 5.XIX: Resultado da análise semiquantitativa na área mostrada na figura 5.36 (3- partículas mais clara)	89
Tabela 5. XX: Perdas de massa verificadas nas análises termogravimétricas.....	92
Tabela 5.XXI: Valores do PIE obtidos por microeletroforese.....	106
Tabela 5.XXII: Cálculo do coeficiente de variação para os resultados de microeletroforese nas amostras analisadas.....	106
Tabela 5.XXIII: Valores do PIE obtidos pela técnica de Mular e Roberts.....	109
Tabela 5.XXIV: Cálculo do coeficiente de variação para os resultados de Mular e Roberts nas amostras analisadas.....	109

RESUMO

Os óxidos e hidróxidos metálicos, tais como os óxidos de ferro, tornam-se carregados quando dispersos em meio aquoso. As alterações na superfície de óxidos e a formação de interface eletricamente carregada entre as partículas e o meio aquoso são controladas pelo pH e força iônica da solução em que são dispersos. Com o objetivo de entender melhor o potencial zeta em amostras de hematita com diferentes morfologias e texturas pretendeu-se neste trabalho: caracterizar mineralogicamente hematitas compacta, especular e porosa originárias do Quadrilátero Ferrífero; e medir, comparativamente, suas propriedades eletrocinéticas.

Avaliando os sistemas estudados e o comportamento eletrocinético das partículas de hematita, identificaram-se as espécies iônicas que exercem controle fundamental na carga superficial do mineral e no potencial de superfície de uma fase dispersa como sendo os íons H^+ e OH^- , que são os íons determinadores de potencial. As espécies iônicas utilizadas como eletrólito indiferente tiveram a função de controlar a extensão da camada difusa, e não se envolveram em interações específicas com a superfície.

A principal fase identificada nas amostras é a fase mineral hematita. Entretanto, a amostra hematita compacta tem quartzo em baixa ocorrência, a amostra hematita especular tem outros silicatos (caulinita e moscovita) em baixa ocorrência e a amostra hematita porosa tem gibbsita e goethita também em baixas ocorrências. A hematita porosa apresentou área superficial específica maior ($2,327 \text{ m}^2/\text{g}$), devido à presença de um volume maior de poros, a área superficial medida da amostra compacta foi $1,604 \text{ m}^2/\text{g}$ e da amostra especular foi $0,617 \text{ m}^2/\text{g}$.

Os pontos isoelétricos que mais se aproximaram da literatura foram aqueles determinados pela técnica microeletroforese, através da medição do potencial zeta. Os eletrólitos com os íons nitrato foram mais adequados do que os eletrólitos com os íons cloreto para a hematita:

- nitrato de sódio pela técnica de eletroforese: hematita porosa apresentou valor do ponto isoelétrico (PIE) em pH 6,5, as hematitas compacta e especular apresentaram valores de PIE mais baixos (pH 6,2 e 6,3, respectivamente);
- nitrato de potássio pela técnica de eletroforese: hematita compacta apresentou valor do ponto isoelétrico (PIE) em pH 6,1, as hematitas compacta e especular apresentaram valores de PIE pH 6,0 para ambas;
- nitrato de sódio pelo método de Mular e Roberts: hematita compacta apresentou valor do ponto isoelétrico (PIE) em pH 6,7, hematita especular pH=6,8 e hematita porosa pH=7,2 no PIE.

ABSTRACT

The metal oxides and hydroxides, such as iron oxides, become charged when dispersed in water. Changes in the oxides surface and the formation of interface between the electrically charged particles and water are controlled by pH and ionic strength of the solution they are dispersed in. Aiming to better understand the zeta potential in samples of hematite with different morphologies and textures it is intended in this work: to characterize mineralogically compact, specular and porous hematite, from the Iron Quadrangle; and to measure comparatively their electrokinetic properties.

Evaluating the systems studied and the electrokinetic behavior of hematite particles, it was possible to identify ionic species that are engaged in fundamental control of the mineral surface charge and surface potential of a dispersed phase as the ions H^+ and OH^- , which are the potential determining ions in the system. The ionic species used as indifferent electrolyte had the function of controlling the extent of the diffuse double layer, not being involved in specific interactions with the surface.

The main crystalline phase identified by XRD in the samples was the hematite mineral phase. However, the hematite samples present contaminants: compact hematite has quartz in low content, specular hematite sample contains other silicates (kaolinite and muscovite) also in low occurrence and porous hematite sample has gibbsite also in low content. The porous hematite showed greater surface specific area ($2.327m^2/g$), due to the presence of a larger volume of pores, the measured surface area of the compact hematite sample was $1.604m^2/g$ and for the specular hematite sample was $0.617m^2/g$.

The determined isoelectric points approaching the values cited in literature were those determined by the microelectroforesis technique, by zeta potential measurement. The electrolytes with the nitrate ions were more appropriate than the electrolytes with chloride ions regarding hematite:

-sodium nitrate by the technique of electrophoresis: porous hematite showed value of isoelectric point (IEP) at pH 6.5, the compact and specular hematite showed lower values of IEP (pH 6.2 and 6.3, respectively);

-potassium nitrate by the technique of electrophoresis: compact hematite showed value of isoelectric point (IEP) at pH 6.1, the compact and specular hematite showed IEP pH values of 6.0 for both;

-sodium nitrate by the method of Mular and Roberts: compact hematite showed value of isoelectric point (IEP) at pH 6.7, specular hematite at pH = 6.8 and porous hematite presented IEP at pH = 7.2.

1. INTRODUÇÃO

A hematita, óxido de ferro (Fe_2O_3), é o principal mineral-minério de ferro. O Brasil tem grandes jazidas em Minas Gerais (Quadrilátero Ferrífero) e Pará (Serra dos Carajás), sendo o país grande produtor mundial. Em termos de metal contido, o Brasil ocupa um lugar de destaque no cenário mundial, devido aos altos teores de ferro em seus minérios (50,0% a 60,0% nos itabiritos e 60,0% a 69,0% nos minérios hematíticos). As reservas brasileiras estão assim distribuídas: Minas Gerais (57,2%), Pará (21,5%), Mato Grosso do Sul (19,8%) e outros estados (1,5%).

Parte das reservas nacionais de minério de ferro apresentam teores elevados de sílica, que concentram-se principalmente nas frações mais finas. O processo de beneficiamento físico de minério de ferro da fração grossa é relativamente simples, constituindo-se basicamente de britagem e classificação para produção de um produto bitolado e de *sinter feed*, com baixos teores de sílica. Os finos oriundos da etapa de classificação apresentam teores elevados de sílica, cuja diminuição é possível através do processo de flotação e/ou separação magnética.

As formações ferríferas sofreram ao longo de sua evolução geológica, além de alterações mineralógicas ou estruturais, intensas modificações texturais entre as quais o desenvolvimento de uma orientação preferencial cristalográfica e morfológica de seus constituintes minerais que possibilitaram o óxido predominante de ferro, hematita, a ocorrer sob diferentes formas: hematita compacta, hematita especular, hematita porosa e ainda martita e hematita granoblástica, todas originadas em diferentes gerações e com clara relação com o grau de metamorfismo e deformação.

A hematita é um óxido metálico e em meio aquoso apresenta superfície eletricamente carregada provocando uma distribuição iônica na região próxima da superfície dando origem a uma camada elétrica, que é formada pela superfície carregada, os contra-íons e os co-íons numa forma difusa no meio, camada difusa. Como consequência surge um potencial elétrico que se inicia na superfície carregada e decai exponencialmente até tornar-se constante. Este potencial medido no plano de cisalhamento é chamado de

potencial zeta (ψ_ξ) localizado entre a superfície carregada e a solução. Variando o pH do meio pode-se medir a propensão de uma superfície em tornar-se neutra, positiva ou negativamente carregada.

As cargas surgem na superfície dos sólidos devido à fragmentação dos minerais quando esta provoca rompimento de ligações covalentes. O potencial medido com parâmetros experimentais estudados no plano de cisalhamento é definido como potencial zeta (Leja, 1982). Este potencial determina o comportamento das partículas, suas estabilidades na dispersão, ou suas tendências rumo à coagulação.

Adam (1941) estabeleceu que quase sempre quando duas fases, originalmente não carregadas, são colocadas em contato, uma assume superfície levemente positiva e a outra fase assume uma carga igual negativa. Em qualquer sistema, que contenha duas fases com diferentes cargas, a aplicação de um campo elétrico causa um movimento de uma fase em relação a outra, a fase carregada negativamente move-se para o polo positivo, e a fase positivamente carregada move-se para o polo negativo. Esse movimento é chamado eletrocinética. A taxa do movimento relativo de duas fases é proporcional à intensidade do campo aplicado, isto também depende do tamanho e forma das partículas, das propriedades dos fluidos, da estrutura da dupla camada, particularmente depende do potencial zeta.

2. OBJETIVOS

Visando entender melhor a relação entre as propriedades mineralógicas de amostras de hematita morfológica e texturalmente diferentes e suas propriedades eletrocinéticas, os objetivos específicos deste trabalho foram:

- i. caracterizar amostras do mineral hematita de tramas: compacta, especular e porosa, coletadas em diferentes horizontes na mina de Brucutu-Vale, localizada em São Gonçalo do Rio Abaixo no Quadrilátero Ferrífero, estado de Minas Gerais;
- ii. estudar a variação do potencial zeta dessas amostras de hematita em função do pH;
- iii. comparar os valores de pH do ponto isoelétrico obtidos por microeletroforese e pelo método de Mular e Roberts.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Gênese do minério de ferro no Quadrilátero Ferrífero

O Quadrilátero Ferrífero está localizado na borda sul do Cráton São Francisco e é constituído por rochas arqueanas, Supergrupo Rio das Velhas, e proterozóicas, Supergrupos Minas e Espinhaço, (Dorr, 1969). Os minérios de ferro encontram-se hospedados em formações ferríferas bandadas (*Banded Iron Formations* - BIF), constituídas de itabiritos. O termo BIF é uma nomenclatura internacionalmente usada para designar sedimentos e metassedimentos químicos finamente bandados constituídos por alternância de chert ou quartzo e óxidos de ferro (James, 1954). A principal época de formação de grandes depósitos de BIF se deu no Paleoproterozóico (Gross, 1980).

No Brasil tem-se grandes jazidas em Minas Gerais (Quadrilátero Ferrífero) e Pará (Serra dos Carajás), sendo o país grande produtor mundial. Tais jazidas são formadas através de grandes acumulações de idade pré-cambriana, e são as principais fontes de minério de ferro no Brasil. Os depósitos minerais ferríferos podem ocorrer ainda em pequenas quantidades em muitas rochas ígneas e metamórficas (Spier et al, 2006).

No Quadrilátero Ferrífero, os minérios associados à Formação Cauê (Supergrupo Minas) são divididos em duas categorias principais: minério itabirítico e minério hematítico de alto grau (Dorr, 1965; Rosière e Chemale Jr., 2001). A hematita compacta é um tipo especial de minério de ferro de alto grau que contém características químicas e físicas especiais, alto teor em ferro, baixo teor de sílica e textura maciça, que permitem que esse minério seja usado como granulado (*lump ore*) nos processos de obtenção do ferro via redução direta. A hematita compacta pode se apresentar maciça, bandada ou laminada.

Tais formações ferríferas sofreram ao longo de sua evolução geológica, além de alterações mineralógicas, intensas modificações texturais entre as quais o desenvolvimento de uma orientação preferencial cristalográfica e morfológica de seus constituintes minerais que possibilitaram o óxido predominante de ferro, hematita, ocorrer sob diferentes formas: hematita compacta, hematita especularítica, hematita

porosa e hematita martítica, todas originadas em diferentes gerações e com clara relação com o grau de metamorfismo e deformação.

3.2 Geologia regional e localização da mina de Brucutu

A mina de Brucutu está localizada no município de São Gonçalo do Rio Abaixo, a 93 km de Belo Horizonte e ao norte do Quadrilátero Ferrífero. Suas reservas são de aproximadamente 737 milhões de toneladas. Brucutu é a maior mina do Complexo Minas Centrais que conta ainda com as minas de Gongo Soco, Água Limpa e Andrade. A mina de Brucutu está inserida no fechamento do Sinclinal Gandarela, conforme é mostrado na figura 3.1. As amostras foram coletadas em diferentes horizontes no depósito mineral que compõe a mina de Brucutu.

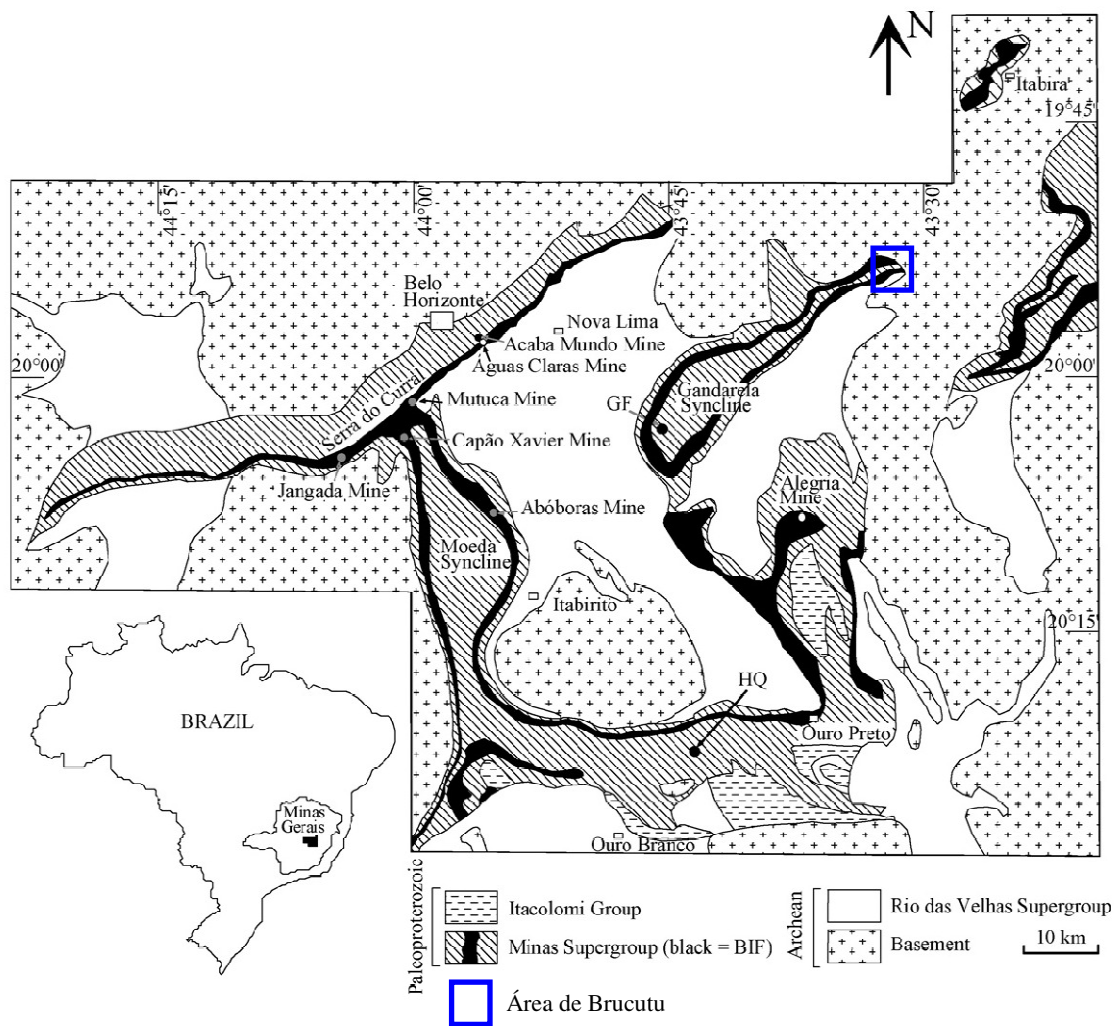


Figura 3.1: Mapa geológico da região do Quadrilátero Ferrífero (modificado a partir de Dorr, 1969).

O sinclinal Gandarela está localizado na porção norte do Quadrilátero Ferrífero (figura 3.2). Ele é formado por metassedimentos do Supergrupo Minas em contato com o Grupo Nova Lima que pertence ao Supergrupo Rio das Velhas e o embasamento composto por rochas graníticas do Complexo Metamórfico Caeté (Oliveira et al, 2005; Spier et al, 2006). É considerada hoje uma região com grande recurso de minério de ferro.

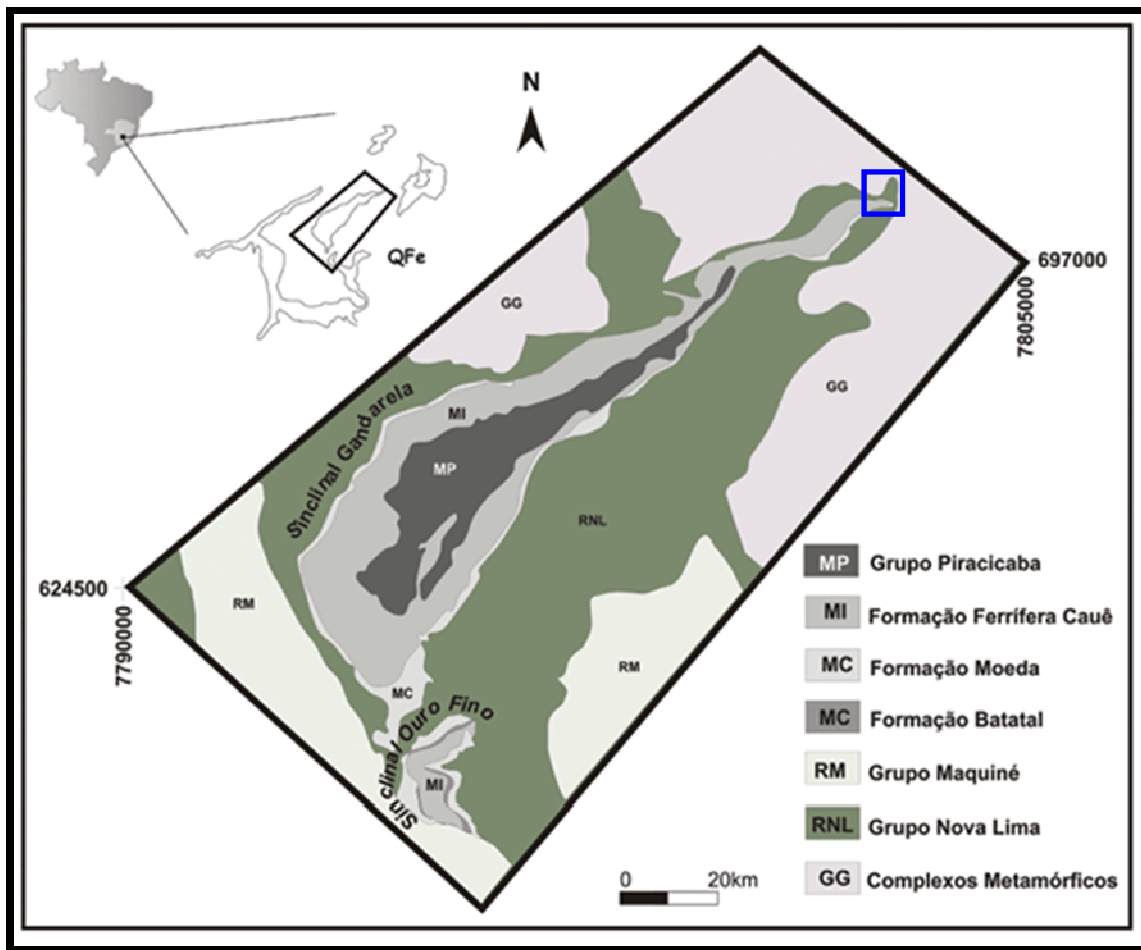


Figura 3.2: Mapa de localização do sinclinal Gandarela, Quadrilátero Ferrífero (QFe) - MG (Dorr, 1969; Oliveira et al, 2005).

3.3 Mineralogia

A hematita, óxido de ferro (Fe_2O_3), é o principal mineral-minério de ferro. O nome decorre do fato de que este mineral é vermelho ocre quando transformado em pó (cor do traço). O nome hematita originou-se do grego: *hemos*= sangue, em referência à cor vermelha do traço do mineral. A hematita pode ocorrer sob diferentes formas: hematita compacta, hematita especular, hematita porosa e ainda martita e hematita granoblástica.

Propriedades físicas, químicas e cristalográficas:

- Variedade textural: compacta, porosa e especular;
- Brilho: metálico;
- Clivagem: ausente. A hematita especular pode apresentar uma partição micácea

pronunciada;

- Cor: cinza grafite, vermelho ocre;
- Fratura: subconchoidal;
- Transparência: opaco;
- Dureza (escala de Mohs):6,5;
- Densidade: $5,3\text{g/cm}^3$;
- Hábito: maciço, placoide, terroso. A hematita especular (especularita) se apresenta em finas placas, muito brilhantes, o que lhe confere um aspecto de espelho, de onde vem seu nome: especular=refletir;
- Traço: vermelho ocre ou cor de sangue;
- Sistema cristalino: hexagonal;
- Sob luz polarizada refletida: uniaxial negativo;
- Classe: óxido;
- Composição: óxido de ferro;
- Fórmula química: Fe_2O_3 ;
- Elementos químicos: ferro e oxigênio (69,97% Fe, 30,03%O).

A cela unitária é hexagonal, com parâmetros de $a = 0,5034\text{nm}$ e de $c = 1,3752\text{ nm}$, com seis fórmulas mínimas por cela unitária. A hematita também pode ser indexada no sistema romboédrico, cuja cela unitária seria $a(\text{rh}) = 0,5427\text{nm}$ e $\alpha = 55.3^\circ$, com duas fórmulas mínimas por cela unitária (Klein, 2001). O arranjo dos cátions produz pares de octaedros de $\text{Fe}(\text{O})_6$, cada um compartilhando suas arestas com três octaedros vizinhos, no mesmo plano, e uma com um octaedro, em um plano adjacente (figura 3.3).

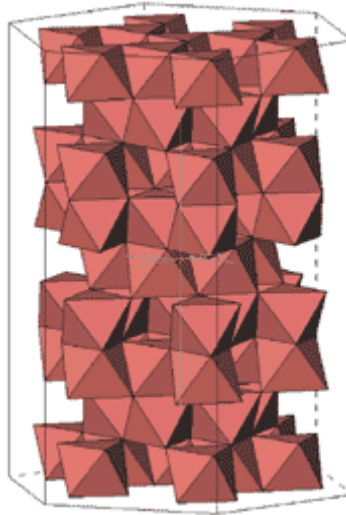


Figura 3.3: Estrutura da hematita, arranjo octaédrico (KÖNIG et al, 2002).

Na hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, seis átomos de oxigênio formam um grupo octaédrico em torno do átomo do Fe e cada de átomo O é coordenado com quatro átomos de Fe. A superfície hidratada e não carregada da hematita pode ser representada esquematicamente da seguinte forma:

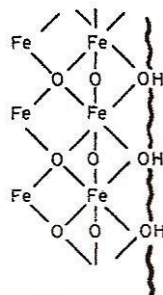


Figura 3.4: Ilustração esquemática da superfície da hematita (Parks e de Bruyn, 1962).

O processo pelo qual a carga superficial é estabelecida é a adsorção dos íons H^+ e OH^- de forma específica, ou dissociação de sítios da superfície que podem assumir uma carga negativa ou positiva. Este mecanismo pode ser representado como:

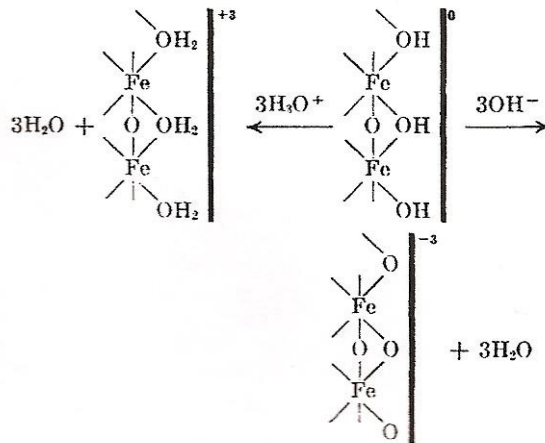


Figura 3.5: Ilustração esquemática da superfície da hematita em meio aquoso (Parks e de Bruyn, 1962).

3.4 Beneficiamento e mercado

O processo de beneficiamento físico de minério de ferro da fração grossa é relativamente simples, constituindo-se basicamente de britagem e classificação para produção de um produto bitolado e *sinter feed*, com baixo teor de sílica. Os finos oriundos da etapa de classificação apresentam teores elevados de sílica, cuja redução é possível através do processo de flotação e/ou separação magnética.

Atualmente a indústria mineral tem diversificado sua produção, intensificando, por exemplo, a produção de pelotas, com investimentos em modernas usinas de pelletização. As pelotas são formadas com o minério mais fino, e é um produto de maior valor agregado, porque contém todos os componentes, e melhores características, necessários para a produção de ferro gusa e uso em processos de redução direta.

A flotação reversa de finos iniciou-se nos anos 50 nos Estados Unidos, e no Brasil nos anos 70. Atualmente a flotação reversa é feita com a depressão do mineral de ferro por reagentes depressores da família do amido, seguida da flotação catiônica através da coleta dos minerais silicatados, com carga de superfície negativa, por um reagente catiônico (aminas) em pH básico.

A maioria das unidades industriais brasileiras de produção de concentrado de ferro recupera a fração fina do minério itabirítico através do processo de flotação em coluna,

o que tem possibilitado a obtenção de concentrados de ferro com baixos teores de sílica e elevados níveis de recuperação.

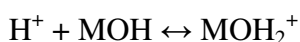
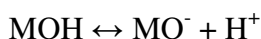
No Brasil, a VALE, a Samarco (50% VALE) e a CSN são responsáveis por 90% da produção. Além disso, ainda existem empresas de pequeno porte que exploram juntas vários milhões de toneladas anuais. Essas empresas vendem sua produção para grandes mineradoras, produtores de ferro-gusa ou pequenas metalúrgicas. A produção mundial de minério de ferro em 2007 foi cerca de 1,9 bilhões de toneladas, sendo que a produção brasileira representou 18,7% desse valor, atingindo 355 milhões de toneladas (Ministério de Minas e Energia, 2008).

3.5 Geração de carga superficial na hematita

Cargas superficiais podem ser geradas de diversas maneiras, normalmente por interação química específica, dissolução preferencial de íons na superfície e por substituição isomórfica na rede cristalina, que são as mais comuns. Nos minerais, a interação química é o mecanismo mais importante de geração de cargas em superfície. Segundo Leja (1982), as cargas surgem na superfície das partículas minerais devido à fragmentação dos minerais quando esta diminuição provoca rompimento de ligações covalentes e/ou iônicas.

Em geral, os óxidos e hidróxidos metálicos, tais como os óxidos de ferro, tornam-se carregados quando dispersos em meio aquoso. As alterações na superfície de óxidos e a formação de interface eletricamente carregada entre as partículas e o meio aquoso são controladas pelo pH e força iônica da solução em que são dispersos.

A interação com a água hidroxila a superfície dos óxidos metálicos como, por exemplo, a hematita. Segundo Parks (1975) e Cromieres et al (2002), a superfície dos óxidos metálicos (MOH) apresenta cargas que são geradas pela dissociação anfotérica ou hidrólise que equivale a dessorção e adsorção de H^+ :



Ou seja, a protonação da superfície (M) de um hidróxido ($M-OH + H^+ = M-OH_2^+$) aumenta sob condições ácidas, enquanto que sua desprotonação ($M-OH = M-O^- + H^+$ ou $M-OH + OH^- = M-O^- + H_2O$) é favorecida em meio alcalino. A superfície do hidróxido metálico (MOH) sofre dissociação liberando íon hidrogênio para a solução, deixando a superfície carregada negativamente. No entanto, quando a atividade do íon hidrogênio na solução aumenta, a partícula torna-se carregada positivamente. Os íons determinadores do potencial são aqueles que estabelecem as cargas na superfície. Esses íons podem ser H^+ e OH^- , os íons coletores e os capazes de formar complexos com espécies da superfície. Os contra-íons, por sua vez, são aqueles que não têm afinidade específica pela superfície e são adsorvidos por atração eletrostática. Diz-se que o íon hidrogênio é determinante do potencial- IDP, uma vez que a carga da superfície e o potencial de superfície são dependentes da concentração do íon hidrogênio em solução. Quando a atividade do íon hidrogênio é intermediária, a superfície não possui cargas superficiais e nesta atividade particular tem-se o ponto isoelétrico (PIE). A hematita apresenta ponto isoelétrico em torno do pH 6,7, abaixo e acima deste valor de pH as cargas superficiais das partículas da hematita são positivas e negativas, respectivamente (Fuerstenau, 1976; Cromieres et al, 2002).

3.6 Definições e conceitos eletroquímicos

Quando duas fases se encontram ocorrem alguns rearranjos das suas espécies (átomos, agregados etc.). Se a interface é permeável para íons, os quais são comuns para ambas as fases (por exemplo, íons metálicos num sistema interfacial metal/eletrólito), o rearranjo estabelece um equilíbrio através do balanceamento dos efeitos difusos e elétricos. Como resultado, um potencial no sistema compreendido entre as duas fases e em sua região interfacial é estabelecido (Leja, 1982).

O potencial elétrico em um determinado ponto no vácuo é definido como a energia necessária para trazer uma unidade de carga do infinito para este ponto. Em um meio material qualquer (que não seja o vácuo), considerando, por exemplo, uma fase α , a energia necessária para trazer a carga através do meio depende das interações entre o meio α e as partículas carregadas. Para a espécie a este trabalho (energia) é chamado potencial eletroquímico $\bar{\mu}_a^\alpha$ e é definido por (Leja, 1982):

$$\overline{\mu}_a^\alpha = \mu_a^\alpha + z_a e \phi^\alpha \quad \text{equação 3.1}$$

Onde μ_a^α é conhecido como potencial químico e refere-se a todas as interações da espécie **a** com o meio α , $z_a e$ refere-se à carga de **a** (z_a =valência, e =unidade de carga eletrônica). ϕ^α é conhecido como potencial interno: é uma constante dentro da fase α e se refere ao trabalho realizado em transportar a unidade de carga através da interface α /vácuo, ou seja, da fase α envolvida pelo vácuo, na qual inclui a camada de dipolos.

O potencial interno (ϕ^α) é a soma do potencial externo (ψ^α) e do potencial de superfície(χ^α):

$$\phi^\alpha = \psi^\alpha + \chi^\alpha \quad \text{equação 3.2}$$

Consequentemente, o potencial eletroquímico é

$$\overline{\mu}_a^\alpha = \mu_a^\alpha + z_a e(\psi^\alpha + \chi^\alpha) \quad \text{equação 3.3}$$

O potencial externo (ψ^α) refere-se ao trabalho feito para trazer uma unidade de carga do infinito para um ponto externo à interface α /vácuo. Esta interface é visualizada como uma camada de cargas q_m e seus contra-íons q_s , assim representando uma camada de dipolos. O trabalho necessário para atravessar esta camada de dipolos é o potencial de superfície (χ^α).

Uma diferença entre dois potenciais externos das fases α e β , $\Delta\psi = \psi^\alpha - \psi^\beta$ pode ser medida experimentalmente e é conhecida como diferença de potencial de contato, $\Delta\psi$.

A diferença $\Delta\phi = \phi^\alpha - \phi^\beta$ de dois potenciais internos (os quais incluem contribuições da dupla camada das fases α e β) é conhecida como diferença de potencial de Galvani $\Delta\phi$ e difere do potencial de contato ($\Delta\psi$), uma vez que inclui a diferença de potencial de superfície χ como $\Delta\psi$:

$$\Delta\phi = \phi^\alpha - \phi^\beta = \psi^\alpha - \psi^\beta + \chi^\alpha - \chi^\beta = \Delta\psi + \chi^\alpha - \chi^\beta \quad \text{equação 3.4}$$

A diferença de potencial de Galvani entre fase sólida e fase líquida não pode ser medida experimentalmente em termos absolutos, somente em escala relativa, em relação ao potencial de um eletrodo padrão ou de um eletrodo de referência no equilíbrio com o eletrólito. Para medir a diferença de potencial, um instrumento como um potenciômetro, ou um voltímetro em série com um galvanômetro é necessário. Os dois terminais do instrumento devem ser conectados de uma maneira apropriada para permitir uma interpretação significativa dos valores medidos. Um eletrodo reversível para um íon presente na solução de eletrólito e na fase metálica é necessário para medidas das diferenças de potencial entre um metal e um eletrólito.

Dificuldades são esperadas nas medidas experimentais, a maioria delas devido à contaminação da superfície por impurezas adsorvidas. Mesmo quando as impurezas são rigorosamente controladas, a avaliação, por exemplo, do potencial da superfície χ através da determinação do potencial de contato da solução de eletrólito diluída não é fácil ou não é direta. A razão para esta dificuldade se deve à condição variável da orientação do dipolo na superfície. Tanto que para o potencial de superfície (χ) na interface água/ar valores de -0,5V, -0,3V e -0,36 até +0,4V tem sido obtidos por vários pesquisadores.

As mais frequentes diferenças de potencial medidas são aquelas para sistemas metal-eletrólito. Dois tipos de sistemas eletrodo-solução são identificados: ideal polarizado e reversível, também chamado ideal não polarizado.

As interfaces eletrodo/solução ideal não polarizada (ou reversível) permitem uma troca iônica entre o eletrodo e o eletrólito. Exemplos de eletrodos não polarizados são: eletrodos de calomelano (contendo Hg, Hg₂Cl₂, KCl, e ainda solução saturada de KCl 1N ou 0,1N) ou eletrodo de hidrogênio padrão (consistindo de um arame platinizado Pt em contato com gás H₂ a pressão de 1atm numa solução contendo íons H⁺ em pH=0).

Termodinamicamente, um sistema de eletrodo polarizado ideal possui uma condição de liberdade extra. Esta condição de liberdade extra é expressa pela equação de Lippmann,

equação 3.5, que permite variar o potencial (E) em temperatura, pressão e composição constantes e ainda determinar a carga em excesso no metal a partir de medidas de tensão interfacial em função de E. O exemplo clássico de uma interface polarizada ideal é o eletrodo de mercúrio puro em solução eletrolítica aquosa (Leja, 1982).

$$(\delta Y / \delta E)_{\mu, T, P} = -q_M \quad \text{equação 3.5}$$

3.7 A dupla camada elétrica

A carga superficial dos minerais influencia a distribuição no meio polar dos íons próximos a ela. Íons de carga oposta, chamados contra-íons, são atraídos pela superfície, e íons de carga de mesmo sinal (chamados co-íons) são repelidos para mais longe da superfície. Dessa forma, tem-se a formação de uma dupla camada elétrica constituída por duas partes, uma superfície carregada e um meio polar em que se distribuem de maneira difusa os contra-íons, em excesso para manter a neutralidade elétrica, e os co-íons.

A teoria da dupla camada elétrica trata da distribuição de íons e, portanto, da intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem na superfície carregada e que ainda pode ser encarada geralmente como constituída por duas regiões: uma região interna que pode incluir íons adsorvidos; e uma região difusa na qual os íons se encontram distribuídos de acordo com a influência de forças elétricas e do movimento térmico.

Segundo Leja (1982), o rearranjo de espécies que ocorre durante a formação de uma interface, por exemplo solução/sólido, resulta no estabelecimento de uma camada de cargas que atrai uma camada de contra-íons. O primeiro modelo de distribuição desses excessos de cargas originou-se com Helmholtz (1879) e Perrin (1904), que propuseram tratar o excesso total das cargas eletrônicas no metal como uma carga de superfície com contra-íons no eletrólito como se eles formassem um condensador de placas paralelas carregado ao longo da superfície. Este modelo simples é aplicado somente para sistema eletrólito-metal com alta concentração de sal, maior que 0,1M. Alguns anos mais tarde, Gouy (1910) e Chapman (1913) sugeriram independentemente que as cargas formam quantidade contínua difusa de íons numa desestruturada camada dielétrica. Eles

consideraram somente cargas pontuais cuja concentração decresce progressivamente com a distância do sólido na fase líquida (em solução). Stern, em 1924, modificou o modelo de Gouy-Chapman através da substituição da aproximação da carga pontual com íons de tamanho finito os quais são capazes de chegar perto da superfície do sólido não muito próximo da distância mínima. Stern também combinou o modelo da camada difusa (camada de Gouy-Chapman) com o modelo compacto de Helmholtz (plano condensado ao longo da superfície). O novo modelo de Stern, consistindo de duas camadas em série, é atribuído como dupla camada composta ou uma tripla camada. Se cada camada é considerada um capacitor, então a capacidade diferencial da dupla camada (C) é relacionada com as outras duas, através da equação 3.6:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{G-C}} \quad \text{equação 3.6}$$

Onde C_H representa a capacitância da camada de Helmholtz e C_{G-C} representa a camada de Gouy-Chapman em série.

Além disso, Stern introduziu o conceito de adsorção específica de íons dentro da dupla camada composta (porção caracterizada por Helmholtz) na distância (β) da superfície sólida. O plano destes íons não hidratados adsorvidos especificamente (em β) é conhecido como plano interno de Helmholtz (PIH), enquanto o plano de maior aproximação para os íons fracamente adsorvidos é chamado de plano externo de Helmholtz (PEH). Os três estágios de desenvolvimento do modelo estão mostrados na figura 3.6 (a), (b) e (c), a seguir.

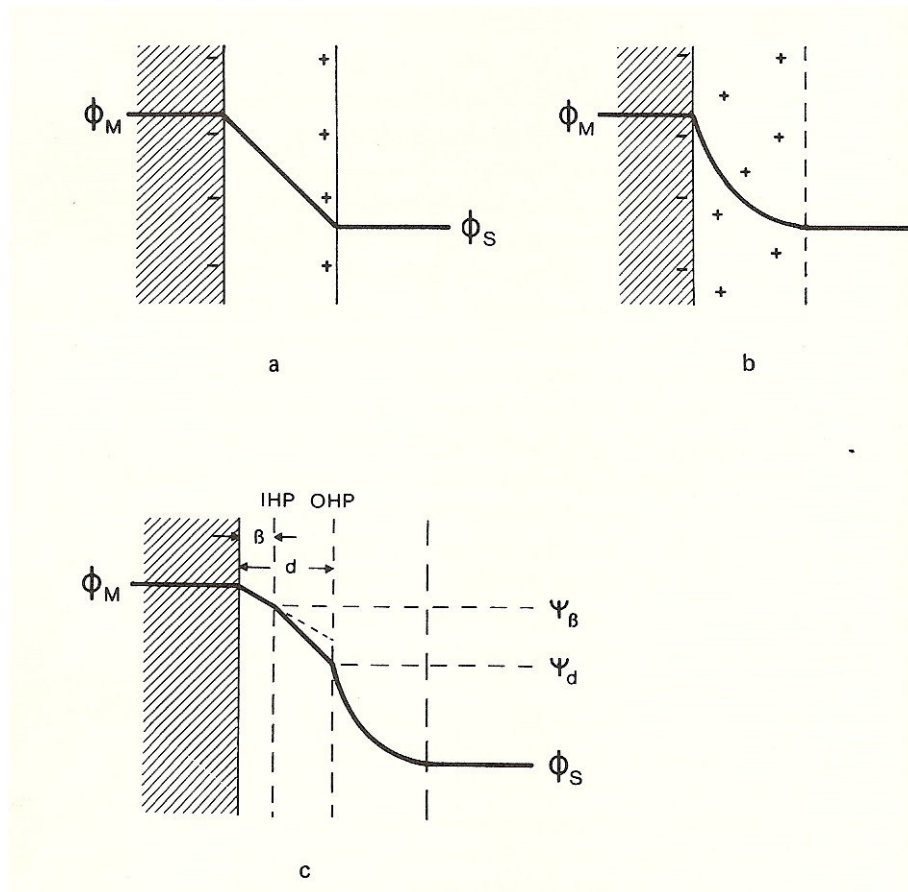


Figura 3.6: Três estágios no desenvolvimento do modelo da dupla camada elétrica: (a) camada compacta de Helmholtz-Perrin, (b) camada difusa de Gouy-Chapman, e (c) dupla camada de Stern. (PIH = plano interno de Helmholtz de íons não hidratados especificamente adsorvidos; PEH = plano externo de Helmholtz de íons hidratados adsorvidos.)

Dependendo do caráter dos íons adsorvidos especificamente no PIH e da concentração dos íons na solução eletrolítica, duas modificações na camada composta de Stern podem ser encontradas, como é ilustrado na figura 3.6(c). Na figura 3.6(a), é mostrada a ocorrência da carga reversa dentro da camada composta; a figura 3.6(b) mostra a dupla camada elétrica em solução eletrolítica concentrada quando a camada difusa desaparece.

Dentro da espessura da camada composta, o potencial muda linearmente do nível ϕ_M (potencial interno da fase metálica) para o nível ψ_d determinado pelo excesso de carga q_M da camada compacta. O potencial dentro da camada difusa é estabelecido começando com a equação de Poisson (a qual relaciona densidade de carga e potencial

eletroquímico) e aplicando a lei de distribuição exponencial de Boltzmann para a concentração de íons positivos e negativos dentro da camada difusa. Por convenção, o potencial interno da solução eletrolítica é $\phi_S = 0$. As expressões resultantes para os vários parâmetros são funções bastante complexas de seno e tangente, como é mostrado nos itens a seguir:

(1) a inclinação da função potencial

$$\frac{d\phi}{dx} = - \left(\frac{32\pi C_0 kT}{\epsilon} \right)^{1/2} \text{sen} \left(\frac{ze\phi}{2kT} \right) \quad \text{equação 3.7}$$

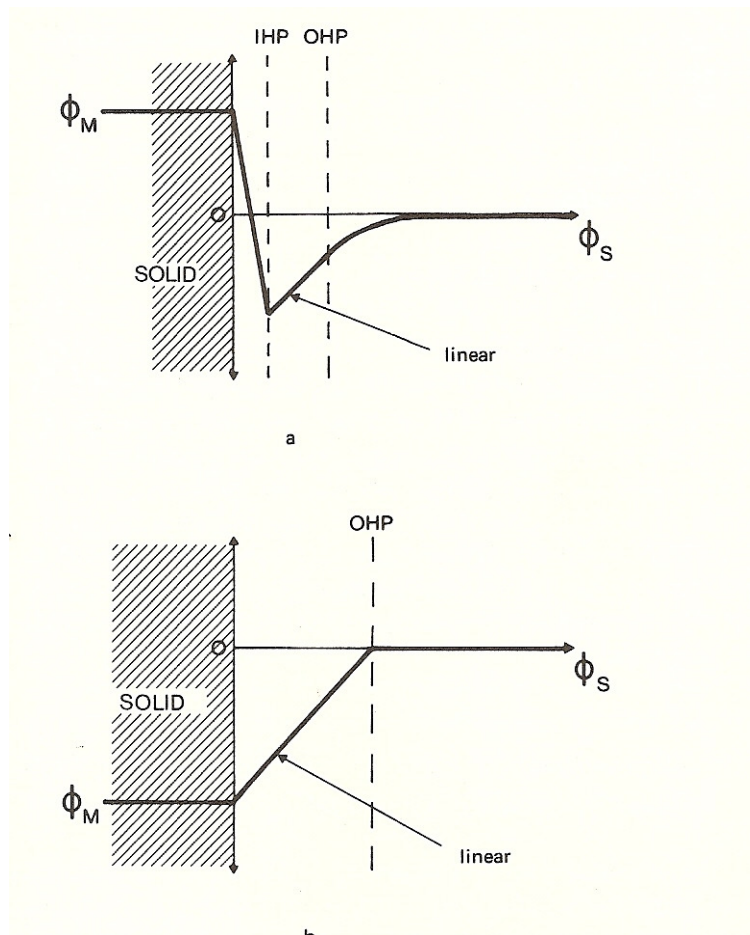


Figura 3.7: Modificação da dupla camada elétrica (a) reversão de carga devido à adsorção altamente específica dos contra-íons e (b) eliminação da porção difusa (da dupla camada elétrica) ocorrendo em solução eletrolítica concentrada.

(2) a queda do potencial dentro da camada difusa $\phi(x)$

$$\phi(x) = \left(\frac{4kT}{z\epsilon}\right) \tan^{-1} [ze\phi(0)4kT] \exp\left(\frac{-x}{L_D}\right) \quad \text{equação 3.8}$$

(3) o potencial quando $x = 0$ ($x =$ distância da superfície metálica)

$$\phi(0) = \left(\frac{2kT}{z\epsilon}\right) \sin^{-1} \left(\frac{q}{2A}\right) \quad \text{equação 3.9}$$

(4) a carga q presente de cada lado da interface, iguais em módulo

$$q = 2A \sin \left(\frac{ze\phi(0)}{2kT}\right) \quad \text{equação 3.10}$$

(5) a capacitância diferencial

$$\bar{C}_2 = \left(\frac{Az\epsilon}{kT}\right) \cos \left(\frac{ze\phi(0)}{2kT}\right) \quad \text{equação 3.11}$$

Onde $A \equiv \frac{kT\epsilon}{4\pi zeL_D}$ e $L_D = \left(\frac{kT\epsilon}{8\pi C_0 z^2 e^2}\right)^{1/2}$ (conhecido como comprimento de Debye; também conhecido como espessura da camada difusa, $1/k$). Nas equações 3.6 – 3.10, C_0 é a concentração dos íons na solução de eletrólito, z é a valência, e é a unidade de carga eletrônica, e ϵ é a constante dielétrica. Para valores pequenos de $\phi(0)$, isto é, menores que 25mV, próximo da eletrocapilaridade máxima, a camada difusa age como um capacitor plano paralelo de separação L_D preenchida com a constante dielétrica ϵ . De maneira similar, para valores baixos de \tan^{-1} na equação 3.7, o potencial $\phi(x)$ varia com $\exp\left(\frac{-x}{L_D}\right)$ [ou $\phi(x) = \phi_0 \exp(-Xx)$].

Na figura 3.8, é mostrada uma estrutura representativa da dupla camada elétrica.

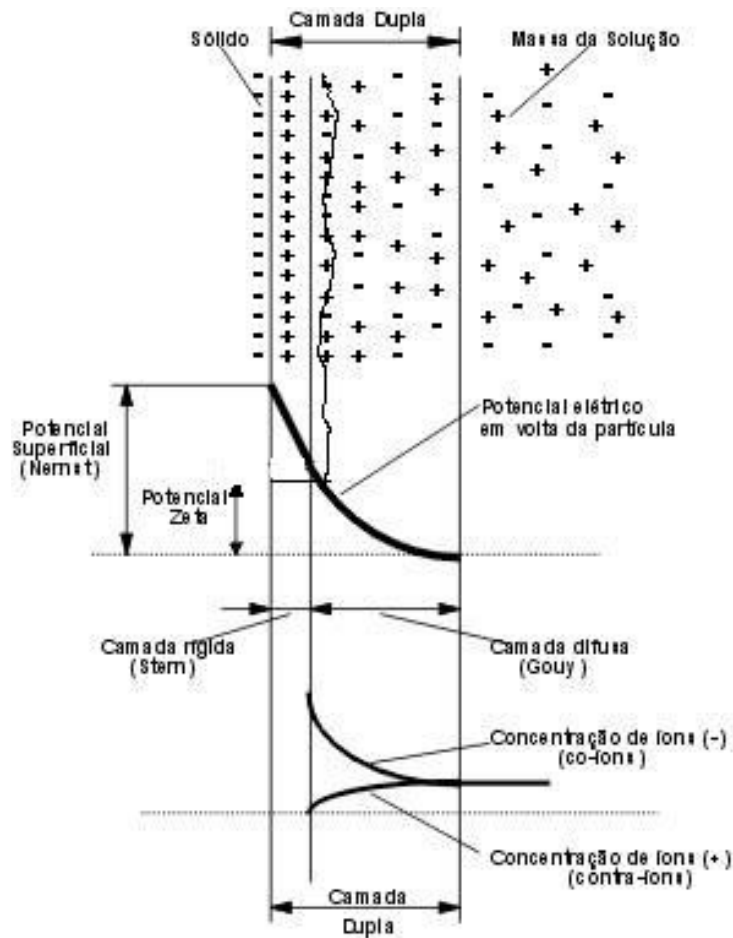


Figura 3.8: Estrutura da dupla camada elétrica de uma superfície sólida com carga negativa (Revista e Portal Meio Filtrante, 2003).

3.8 Potencial zeta

O potencial medido com parâmetros experimentais estudados no plano de cisalhamento é definido como potencial zeta (Leja, 1982). Este potencial avaliado determina o comportamento das partículas, suas estabilidades na dispersão, ou suas tendências rumo à coagulação.

Adam (1941) estabeleceu que quase sempre quando duas fases, originalmente não carregadas, são colocadas em contato, uma assume superfície levemente positiva e a outra fase assume uma carga igual negativa. Em qualquer sistema, que contenha duas

fases com diferentes cargas, a aplicação de um campo elétrico causa um movimento de uma fase em relação a outra, a fase carregada negativamente move-se para o pólo positivo, e a fase positivamente carregada move-se para o pólo negativo. Este movimento é chamado eletrocinética. A taxa do movimento relativo de duas fases é proporcional à intensidade do campo aplicado. Isto também depende do tamanho e forma das partículas, das propriedades dos fluidos, da estrutura da dupla camada, particularmente depende do potencial zeta.

Aplicando-se um campo elétrico tangencialmente ao longo de uma superfície eletricamente carregada, uma força passa a ser exercida em ambas as partes da dupla camada elétrica. A superfície carregada (inclusive materiais ligados a ela) tende a mover-se numa direção apropriada, enquanto que os íons na parte móvel da dupla camada tendem a migrar na direção oposta, arrastando consigo o solvente e criando um fluxo de solvente. Reciprocamente, cria-se um campo elétrico quando ocorre o movimento da superfície carregada e a parte difusa da dupla camada uma em relação à outra (Adamson, 1982; Delgado et al, 2007).

Na tabela 3.I são apresentadas relações entre vários efeitos eletrocinéticos:

Tabela 3.I: Efeitos eletrocinéticos (segundo Adamson, 1982).

	Natureza da superfície sólida	
Potencial	Estacionária (exemplo: uma parede da superfície)	Cinética (exemplo: uma partícula coloidal)
Aplicado	Eletrosmose	Eletroforese
Induzido	Potencial de escoamento	Potencial de sedimentação

A eletrocinética é a descrição geral aplicada a quatro fenômenos que surgem quando se tenta remover a parte móvel da dupla camada elétrica de uma superfície carregada:

1. Eletroforese: o movimento de partículas carregadas e dos materiais ligados às mesmas (material em suspensão ou solução) em relação a um líquido estacionário e por efeito de um campo elétrico aplicado.
2. Eletrosmose: o movimento de um líquido em relação a uma superfície carregada estacionária (por exemplo, um capilar ou uma divisão porosa) por efeito de um campo elétrico (trata-se do complemento da eletroforese). A pressão necessária para contrabalançar o fluxo eletrosmótico é denominada pressão eletrosmótica.
3. Potencial de escoamento: o campo elétrico criado quando um líquido flui sobre uma superfície carregada estacionária (é o oposto da eletrosmose).
4. Potencial de sedimentação: o campo elétrico criado quando partículas carregadas se movimentam em relação a um líquido estacionário (trata-se do oposto da eletroforese).

Desses fenômenos eletrocinéticos, a eletroforese é o que apresenta maior aplicação prática, e é também o mais extensamente estudado (Barnes et al, 2008); eletrosmose e potencial de escoamento foram razoavelmente estudados; devido à dificuldade de natureza experimental, o potencial de sedimentação raramente é estudado na prática. Dentro do fenômeno de eletroforese, várias técnicas foram desenvolvidas para estudar a migração de partículas coloidais num campo elétrico, são elas: eletroforese de fronteira móvel, eletroforese de zona e eletroforese de partículas (microscópica), sendo a última técnica a mais utilizada em beneficiamento mineral.

A eletroforese de partículas é utilizada para estudo de material sólido sob a forma de uma suspensão ou emulsão razoavelmente estável, contendo partículas visíveis ao microscópio. O comportamento eletroforético pode ser observado e medido diretamente. Também é possível obter informações com essa técnica, sobre materiais solúveis, desde que a substância em questão seja adsorvida sobre um transportador, como gotas de óleo ou partículas de minerais sólidos.

A célula para microeletroforese consiste, usualmente, de um tubo de vidro horizontal, de secção retangular ou circular, contendo um eletrodo em cada extremidade e, por vezes, dispositivos para entrada e saída de material para enchimento e limpeza do tubo. Para concentrações salinas entre $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ a $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ podem ser empregados

eletrodos de platina enegrecidos; para outras concentrações deve-se usar eletrodos reversíveis apropriados, como os $\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4$ ou $\text{Ag} \mid \text{AgCl}$, para evitar evolução de gás.

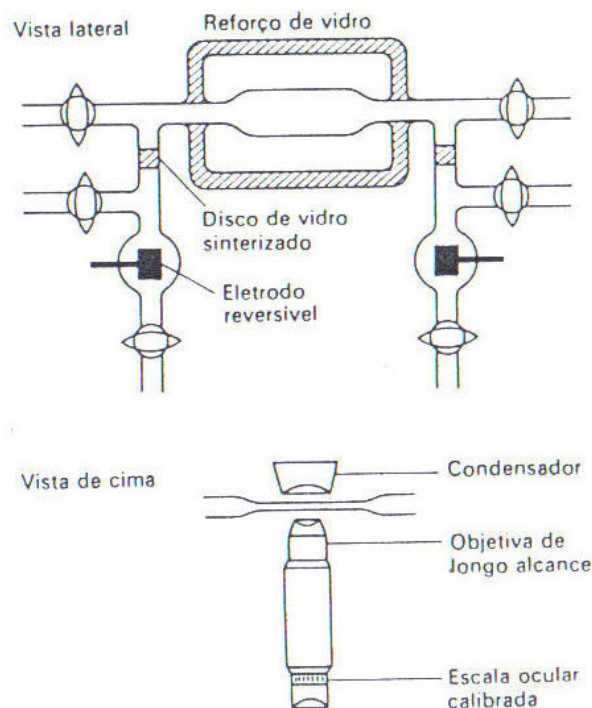


Figura 3.9: Célula plana para microeletroforese, em montagem vertical.

As medidas eletroforéticas sofrem complicações por causa do efeito eletrosmótico simultâneo que ocorre. As superfícies internas de vidro da célula apresentam-se geralmente carregadas, provocando o aparecimento de um fluxo eletrosmótico de líquido nas vizinhanças das paredes do tubo, e um correspondente fluxo de compensação em sentido inverso, com velocidade máxima no centro do tubo. Isso provoca uma distribuição parabólica das velocidades do líquido com a profundidade, e a velocidade eletroforética verdadeira só poderá ser observada nos pontos do tubo em que o fluxo eletrosmótico e o fluxo de retorno do líquido se cancelam. Numa célula cilíndrica, esses pontos se localizam a 0,146 do diâmetro interno da parede da célula. Em células planas, esses pontos se situam entre 2 a 8 décimos da profundidade total; a localização exata depende da relação largura/profundidade. Se as superfícies da partícula e da célula apresentarem o mesmo potencial zeta, a velocidade das partículas

no centro da célula será o dobro de sua velocidade eletroforética verdadeira, no caso de uma cela cilíndrica; e 1,5 vezes a velocidade eletroforética verdadeira no caso de uma célula plana (Su-zhen e Ren-kou, 2008).

Células cilíndricas são de construção e termostatização mais fáceis, em comparação com células planas; a iluminação de campo escuro pode ser obtida pelo método do ultramicroscópio, iluminando a amostra perpendicularmente à direção de observação. Também o volume de dispersão requerido nas células cilíndricas é menor do que nas células planas; por causa da área relativamente pequena da seção transversal, é mais fácil o emprego de eletrodos de platina enegrecidos em vez de eletrodos reversíveis no caso de células cilíndricas. Deve-se fazer, contudo, uma correção óptica nas células cilíndricas (a não ser que a parede do capilar seja extremamente fina), correção essa que leva em conta a ação focalizadora do tubo. Distorções óticas podem impedir que a leitura seja feita no nível estacionário distante. Células cilíndricas são insatisfatórias se ocorrer alguma precipitação durante as medidas. Adaptando-se uma cela retangular para a observação horizontal, as partículas em sedimentação permanecem no foco e não se desviam dos níveis estacionários.

Os equipamentos de microeletroforese podem utilizar técnicas de iluminação direta ou alguma forma de iluminação oblíqua. A iluminação direta permite a observação em microscópio de espécies como: precipitados coloidais, minerais opacos, minerais translúcidos e gotas de óleo. Contudo a iluminação direta sofre de problemas de resolução, sendo o limite inferior de tamanho de partícula de $1\mu\text{m}$. Na técnica de iluminação oblíqua este limite é de $0,2\mu\text{m}$.

Alguns fatores, como por exemplo, temperatura, podem influenciar as medidas. Por esta razão, as medidas de potencial zeta por eletroforese de partículas devem ser realizadas em sala climatizada. Os equipamentos que medem potencial zeta são denominados zetômetros.

A técnica de eletroforese (microeletroforese) avalia a mobilidade eletroforética, que é a grandeza que expressa a relação entre a velocidade do sólido e o campo elétrico aplicado sobre o mesmo em um sistema. Pode-se encontrar o valor do potencial zeta a

partir da mobilidade eletroforética pela equação de Helmholtz-Smoluchowski (ka grande), Hückel (ka pequeno) ou Henry (ka intermediário). A equação utilizada dependerá do valor do comprimento de Debye (quantidade adimensional) “ka” que é a relação entre o raio da partícula (a) e a espessura da dupla camada (k^{-1}). Podendo k, comprimento recíproco de Debye-Hückel, ser determinado pela seguinte equação (Suzhen e Ren-kou, 2008):

$$\kappa^2 = \frac{F^2 \sum_i c_i z_i^2}{\epsilon RT} \quad \text{equação 3.12}$$

Onde: F = constante de Faraday

C_i = concentração da espécie (íon)

Z = valência da espécie (íon)

ϵ = constante dielétrica do meio

R = constante universal dos gases

T = temperatura

A espessura da dupla camada varia de acordo com a concentração eletrolítica da solução, quanto maior a concentração, menor a espessura.

A equação mais aplicada à eletroforese de partículas no tratamento de minérios é a equação de Smoluchowski, pois nas condições dos sistemas nos quais se realiza a medida é improvável obter um valor de ka baixo. Um valor de ka pequeno significa que a partícula deve ser considerada uma carga pontual e a existência de uma dupla camada elétrica espessa. A equação de Smoluchowski é apresentada a seguir:

$$M = \epsilon Z / \eta \quad \text{equação 3.13}$$

Onde M = mobilidade eletroforética

Z = potencial zeta

ϵ = permissividade do meio eletrolítico

η = viscosidade do fluido

A equação de Henry, aplicada a situações intermediárias, pode ser escrita sob a forma:

$$M = [\varepsilon Z / 1,5 \eta] * f(ka)$$

equação 3.14

Onde $f(ka)$ é tabelado (tabela 3.II) para valores de ka . Neste caso, ka varia aproximadamente de 1 a 100. Valor de ka abaixo de 1 é considerado pequeno e acima de 100 é considerado grande.

Tabela 3.II: Valores para correção de ka , aplicáveis à equação de Henry

ka	0	0,1	1	5	10	50	100	∞
$f(ka)$	0	0,001	0,027	0,160	0,239	0,424	0,458	0,5

3.9 Método empírico de Mular e Roberts (1966)

Trata-se de um método simplificado para determinar ponto isoelétrico de óxidos. Sabe-se que quando um óxido é colocado em solução aquosa, uma redistribuição das espécies iônicas na interface sólido/líquido resulta na formação da dupla camada elétrica. Constituintes do retículo do sólido tendem a formar complexos na superfície quando em solução. O PIE sempre coincide com o potencial de carga zero. Frequentemente, o PIE e o potencial de carga zero coincidem com o pH de interseção de uma isoterma de adsorção obtida por meio de uma titulação potenciométrica. Este é um método empírico para determinar um PIE, e envolve cálculos de densidade de carga de superfície da rede dos íons determinadores de potencial.

Supondo que dez béqueres pequenos contenham iguais quantidades de mineral-óxido pulverizado em uma montagem com eletrólito de suporte e com uma força iônica fixada, $10^{-2}M$, então cada suspensão terá um valor de pH inicial e, dependendo do pH, a carga de superfície poderá ser positiva (pH ácido) ou negativa (pH básico). Supondo ainda que o eletrólito na forma sólida é dissolvido em cada béquer, então a força iônica é aumentada para valores maiores, por exemplo, $10^{-1}M$. Então se tem a equação 3.15, cujo ponto isoelétrico corresponde a $\Delta pH=0$.

$$\Delta pH = (pH)_i - (pH)_f$$

equação 3.15

4. METODOLOGIA

4.1 Caracterização

4.1.1 Materiais, reagentes e equipamentos

As amostras estudadas foram:

- a- amostra de hematita compacta;
- b- amostra de hematita especular;
- c- amostra de hematita porosa.

Os materiais necessários aos procedimentos foram:

1. 20 provetas 250mL;
2. 5 provetas 200mL;
3. 5 balões volumétricos 2.000mL;
4. 4 placas de Petri com tampa;
5. 2 vidros de relógio;
6. 3 béqueres de 1.000mL;
7. 3 béqueres de 50mL;
8. 3 espátulas de aço.

Os reagentes necessários para realização dos testes foram: ácidos (HCl e HNO₃) bases (NaOH, KOH, etc.), soluções tampão (pH 4,0, pH 7,0 e 10,0) para calibração do pHmetro, sais (KCl, NaNO₃, NaCl e KNO₃).

Os equipamentos usados foram:

- pHmetro marca Digimed, digital;
- analisador de área superficial e distribuição de tamanhos de poros através de adsorção de gás N₂ marca QUANTACHROME modelo NOVA-1000;
- analisador de distribuição granulométrica por espalhamento (difração) de radiação laser marca CILAS 1064;

- difratômetro de raios-X, marca PHILIPS, modelo PW 1710 com tubo de anodo de cobre;
- espectrômetro de fluorescência de raios-X, marca PHILIPS, modelo PW 2400;
- microscópio ótico, para luz refletida e transmitida, marca Leitz/Leica, modelo Orthoplan Pol, com câmara digital Canon Powershot S80;
- microscópio eletrônico de varredura/MEV, marca JEOL, modelo JSM 6360LV;
- espectrômetro dispersivo em energia/EDS, marca THERMO NORAN com software QUEST;
- espectrofotômetro de absorção atômica marca Perkin-Elmer, modelo Analyst 300;
- espectrofotômetro de absorção molecular marca Micronal, modelo B382;
- espectrômetro de infravermelho marca Perkin-Elmer, modelo 1760-X (FTIR);
- termobalança Shimadzu TGA-50;
- espectrômetro de espalhamento RAMAN Horiba JOBIN Yvon (LABRAM-HR800);
- espectrômetro de foto-elétrons de raios-X (XPS), marca VG-Escalab modelo 220-iXL, com anodo duplo (Mg e Al);
- as medidas de potencial zeta foram realizadas no medidor modelo ZM3-D-G, Zeta Meter systems 3.0+, utilizando a técnica de eletroforese.

4.1.2 Análise granulométrica

As amostras hematita compacta, hematita especular e hematita porosa foram submetidas à britagem primária em um britador de mandíbulas, à britagem secundária em um britador de rolos, e em seguida foram cominuídas em moinho de panela até uma granulometria abaixo de 106 μ m. Posteriormente foram submetidas ao estudo de distribuição granulométrica num analisador por difração de radiação laser marca CILAS modelo 1064.

4.1.3 Área superficial específica e porosimetria

As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando o analisador de área superficial de adsorção e distribuição de tamanhos de poros através de adsorção-condensação de gás N₂ marca QUANTACHROME modelo NOVA-1000. As amostras foram colocadas em células e submetidas previamente a degaseificação, posteriormente pesadas e então levadas ao equipamento para a obtenção da área superficial, isotermas de adsorção e dessorção.

4.1.4 Identificação de fases por difração de raios-X - DRX

As amostras de hematitas foram submetidas a análises semiquantitativas por difratometria de raios-X (DRX), realizadas em um difratômetro Philips-PANalytical PW1710, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ e cristal monocromador de grafita.

O método de análise se baseou na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD – International Centre for Diffraction Data e o software X'Pert HighScore versão 2.1-2004.

4.1.5 Análise semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X - FRX

Foram realizadas análises semiquantitativas por fluorescência de raios X nas amostras, as quais orientaram a determinação dos elementos a serem analisados por via úmida. Espectrômetro Philips-Panalytical PW 2400, com tubo de anodo de ródio.

4.1.6 Análise química via úmida

Analisaram-se os elementos: Fe, Si, Al, e P nas amostras, e foram determinadas também as perdas ao fogo.

Os métodos de análise foram:

Fe: dosado através de volumetria de oxiredução usando dicromato de potássio;

Al: analisado através de espectrofotometria por absorção atômica, modo chama;

Si: analisado através de análise gravimétrica;

P: analisado através de espectrofotometria por absorção molecular na região visível.

4.1.7 Microscopia ótica de luz refletida

As partículas minerais das amostras de hematita compacta, especular e porosa foram embutidas em resina, lixadas e polidas em pasta de diamante de 9, 3 e $1\mu\text{m}$ para estudos morfológicos e texturais das amostras no microscópio ótico de luz refletida e transmitida, marca Leitz/Leica, modelo Orthoplan Pol, com câmara digital Canon Powershot S80.

4.1.8 Microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de energia de raios X - MEV/EDS

A microsonda eletrônica (MSE) é um acessório acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV), tendo como partes essenciais um cristal analisador e um detetor, ambos móveis, e/ou por um detetor e um analisador multicanal, ambos imóveis. Estes instrumentos, ditos de microanálise, são usados para identificar e quantificar, na escala microscópica, os elementos químicos presentes na amostra. Assim tornou-se possível detectar e quantificar os raios-X gerados pela amostra.

As amostras minerais foram recobertas por uma película delgada condutora de ouro (Au), examinadas e fotografadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo JEOL JSM 6360LV e analisadas no espectrômetro de raios-X dispersivo em energia (EDS) THERMO NORAN com software QUEST.

A composição química de partículas de microestruturas distintas foi analisada semiquantitativamente por espectroscopia de energia de raios-X no microscópio eletrônico. Esta técnica não analisa de forma semiquantitativa elementos leves tais como nitrogênio (N), carbono (C) e boro (B). Os elementos de número atômico ≥ 8 , oxigênio (O), são analisados qualitativamente e semiquantitativamente. Os resultados são obtidos pela normalização do espectro de contagens de raios-X versus energia.

4.1.9 Espectrometria no Infravermelho

As análises de espectrometria no infravermelho foram executadas pela técnica de transmissão, com pastilhas de KBr, em um espectrômetro Perkin-Elmer, modelo 1760-X (FTIR).

4.1.10 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram feitas no instrumento Shimadzu TGA-50. Tratam-se de análises realizadas em um instrumento chamado termobalança, no qual perdas (mais raramente ganhos) em massa da amostra são registradas e plotadas em função da temperatura, de acordo com um programa de tratamento térmico pré-estabelecido.

É um método extremamente importante para o estudo de fases que sofrem decomposição térmica, é essencialmente quantitativo, embora determinações quantitativas de fases sejam mais difíceis.

4.1.11 Espalhamento Raman

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos em um espectrômetro Horiba JOBIN Yvon (LABRAM-HR800) equipado com um laser de hélio-neon 633nm (potência 20 MW). Os sinais Raman serão recolhidos por um microscópio Olympus (BHX) equipado com lentes de 10, 50 e 100X. A espectroscopia micro-Raman caracterizou e identificou os minerais e compostos através do espalhamento de luz nas amostras de hematita: compacta, porosa e especular. A luz de um laser incide na amostra e a luz espalhada é analisada por uma rede de difração, que detecta a presença de fótons de outro comprimento de onda (diferente do laser incidente). A diferença de energia do fóton incidente e espalhado está relacionada aos modos normais da vibração de moléculas ou da rede cristalina que compõem o material.

4.1.12 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X - XPS

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X - XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) é uma técnica de análise química que fornece análise elementar e informação sobre ligações químicas, pois permite conhecer as propriedades eletrônicas e estruturais de superfície. Não necessita de preparação da amostra e pode também fornecer informações sobre as superfícies de materiais orgânicos e inorgânicos.

Em análises de XPS a amostra é colocada em ultra-alto vácuo e exposta a raios X de baixa energia. A excitação induzida na amostra produz a emissão de foto-elétrons das camadas interiores dos átomos da superfície. A energia desses elétrons é característica do elemento de onde são emitidos. A área desses picos característicos é uma medida da abundância relativa do elemento, enquanto que a forma e a posição dos picos refletem o estado químico de cada elemento.

A amostra hematita porosa, que tem maior área superficial, foi colocada em suspensões com cloreto de potássio e com nitrato de potássio, de concentração $1 \times 10^{-2} \text{M}$ para

ambos, após algumas horas filtrou-se utilizando bomba de vácuo para eliminar o sobrenadante. Os filtrados foram secados em estufa a 50°C, e então foram submetidos à técnica de espectroscopia de foto-elétrons de raios-X para estudar a possível adsorção dos íons dos eletrólitos na superfície da hematita.

As amostras submetidas ao XPS foram:

- hematita porosa com cloreto em meio ácido (pH=4) ;
- hematita porosa com cloreto em pH natural (pH=6,2 ;
- hematita porosa com cloreto em meio alcalino (pH=9) ;
- hematita porosa com nitrato em meio ácido (pH=4,5).

4.2 Estudos eletrocinéticos

4.2 1 Eletroforese

As medidas de potencial zeta foram realizadas no medidor modelo ZM3-D-G, Zeta Meter systems 3.0+, utilizando a técnica de eletroforese.

A seguir, é apresentado o procedimento que foi seguido para a realização dos testes de determinação de potencial zeta:

1. pesagem das amostras (0,025g);
2. preparou-se as soluções de reagentes utilizados;
3. tomou-se cerca de 200 mL de solução de eletrólito indiferente em concentração pré-determinada ($2 \times 10^{-3} \text{M}$) e colocou-se em uma proveta, adicionou-se a seguir o mineral já pesado com agitação utilizando bastão;
4. ajustou-se o pH das soluções;
5. tampar a proveta com filme de PVC;
6. deixar sedimentar durante duas horas;
7. retirar a suspensão com pipeta;
8. ambientar a célula do Zeta Meter com a suspensão;
9. encher a célula do equipamento;
10. contar as partículas (média de 15 partículas para cada medida de potencial zeta, sendo o mínimo de contagem de 10 partículas).

Antes de cada teste foi necessário limpar a célula do Zeta Meter e escolheu-se a voltagem que não gerou turbilhonamento devido ao possível aquecimento da suspensão durante as medidas. Realizaram-se os cálculos para encontrar o valor do potencial zeta:

- Primeiramente calcula-se a média aritmética dos tempos gastos (em segundos) pelas partículas (t_m);
- Calcula-se a velocidade média (V_m):
$$V_m = \text{distância percorrida } (\mu\text{m}) / t_m \text{ (s)}$$
- Calcula-se o campo elétrico aplicado (E):

$$E = V / D$$

equação 4.1

Onde:

V = diferença de potencial aplicada

D = distância efetiva entre os eletrodos, sendo $D = RKA$ (R = resistência elétrica entre os eletrodos; K = condutividade elétrica; A = área da seção transversal).

- Calcula-se a mobilidade eletroforética (M):

$$M = V_m / E \quad \text{equação 4.2}$$

- Calcula-se o potencial zeta pela equação de Smoluchowski:

$$M = \varepsilon Z / \eta \quad \text{equação 4.3}$$

Onde:

M = mobilidade eletroforética

Z = potencial zeta

ε = permissividade do meio eletrolítico

η = viscosidade do fluido

A operação de zetímetros mais recentes é mais simples, não é necessário fazer várias medidas de tempo para encontrar a velocidade eletroforética e então o potencial zeta. O operador apenas escolhe a distância que deve ser percorrida e aciona a medida. O próprio equipamento faz todas as medidas e cálculos e fornece o valor médio do potencial zeta.

O aparelho Zeta-Meter 3.0+ é mostrado na figura 4.1. Este equipamento realiza medidas diretas de potencial zeta de suspensões (aquosas ou orgânicas) através da técnica de eletroforese de partículas.



Figura 4.1: Aparelho de microeletroforese Zeta-Meter 3,0+.

O monitoramento de uma única partícula levou alguns segundos e a realização de uma medida completa envolveu poucos minutos. O movimento das partículas foi observado através da imagem fornecida pelo microscópio que se encontra posicionado acima da célula. A alta qualidade microscópio estereoscópico (modelo Unitron FSB – 4X) é usada para observar confortavelmente partículas coloidais no interior de uma câmara chamada de célula eletroforética. Um feixe de luz centralizada é fortemente refletido pelo plano espelhado da célula através do tubo cilíndrico da mesma (figura 4.2). Cada partícula cria uma imagem em um fundo escuro; é esta a imagem captada pelo microscópio.

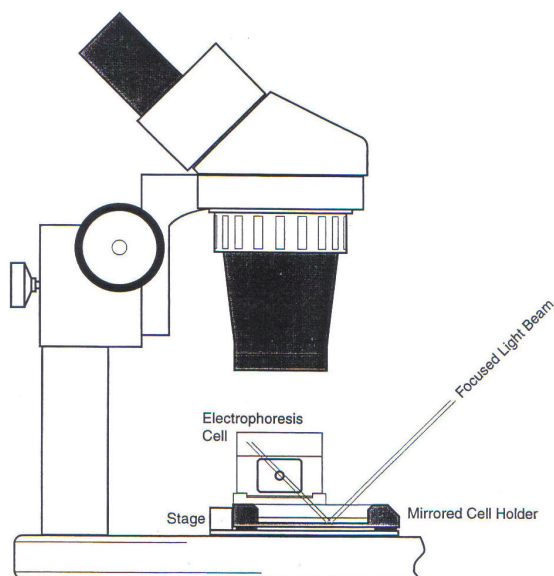


Figura 4.2: Parte da montagem do Zeta-Meter 3,0+ mostrando o microscópio, célula eletroforética e o feixe de luz projetado. (Manual Zeta Meter)

Os eletrodos padrão são: anodo de molibdênio e catodo de platina. Cada eletrodo é montado sobre uma rolha de teflon e pode ser fornecido separadamente.

4.2.2 Mular e Roberts

Este é um método empírico para determinar um PIE, e envolve cálculos de densidade de carga de superfície da rede dos íons determinadores de potencial. Frequentemente, o PIE e o potencial de carga zero coincidem com o pH de interseção de uma isoterma de adsorção obtida por meio de uma titulação potenciométrica.

Supondo que dez béqueres pequenos conttenham iguais quantidades de mineral-óxido pulverizado em uma montagem com eletrólito de suporte e com uma força iônica fixada, $10^{-2}M$, então cada suspensão terá um valor de pH inicial e, dependendo do pH, a carga de superfície poderá ser positiva (pH ácido) ou negativa (pH básico). Supondo ainda que o eletrólito na forma sólida é dissolvido em cada béquer, então a força iônica é aumentada para valores maiores, por exemplo, $10^{-1}M$. Então se tem a equação 4.4, cujo ponto isoelétrico corresponde a $\Delta pH=0$.

$$\Delta pH = (pH)_i - (pH)_f \quad \text{equação 4.4}$$

Procedimento

1. Pesou-se 2g de Fe_2O_3 e colocou-se em 100ml de eletrólito (sal) de concentração 10^{-2} M num béquer e formou-se uma suspensão;
2. Ajustou-se o pH para valores arbitrários (fizeram-se 10 medidas) utilizando ácidos e bases com os mesmos íons do sal utilizado (utilizaram-se ácidos e bases mais concentrados para não necessitar de uma grande quantidade de volume para ajustar o pH, evitou assim alterar significadamente o volume da suspensão):
Ex: sal KNO_3 – usou-se ácido HNO_3 e base KOH ;
sal NaCl – usou-se ácido HCl e base NaOH ;
3. Mediu-se o pH inicial;
4. O pH final foi medido cinco minutos após a adição de uma massa necessária de eletrólito para aumentar sua concentração dez vezes. Ou seja, a solução inicialmente com 10^{-2} M do eletrólito que já continha o mineral passou para 10^{-1} M (importante: considerou-se a massa já contida na solução antes de adicionar a massa necessária para elevar a concentração do sal 10 vezes).
5. Mediu-se o pH final;
6. Fizeram-se gráficos da variação do pH x pH final (equação 4.4);
7. Determinou-se o ponto isoelétrico graficamente.

5. RESULTADOS

5.1 Caracterização

5.1.1 Análise Granulométrica

As amostras foram cominuídas em moinho de panela até uma granulometria abaixo de 106 μm , posteriormente foram submetidas ao estudo de distribuição granulométrica num granulômetro por espalhamento da radiação laser.

Tabela 5.I: Análise Granulométrica

Diâmetro Passante	Hematita Compacta (μm)	Hematita Especular (μm)	Hematita Porosa (μm)
10%	0,35	1,10	0,22
50%	5,10	35,38	9,76
90%	31,91	77,97	54,80
Diâmetro Médio	10,78	37,80	19,60

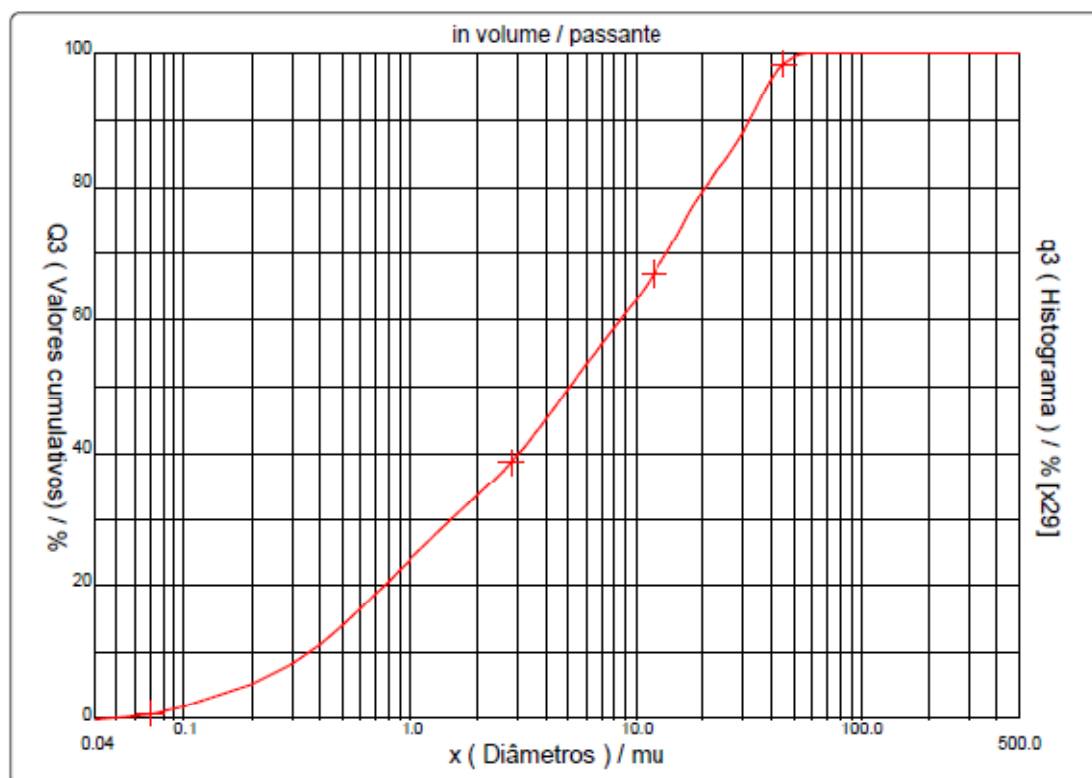


Figura 5.1: Curva granulométrica, passante acumulada vs. diâmetro de partícula da amostra hematita compacta.

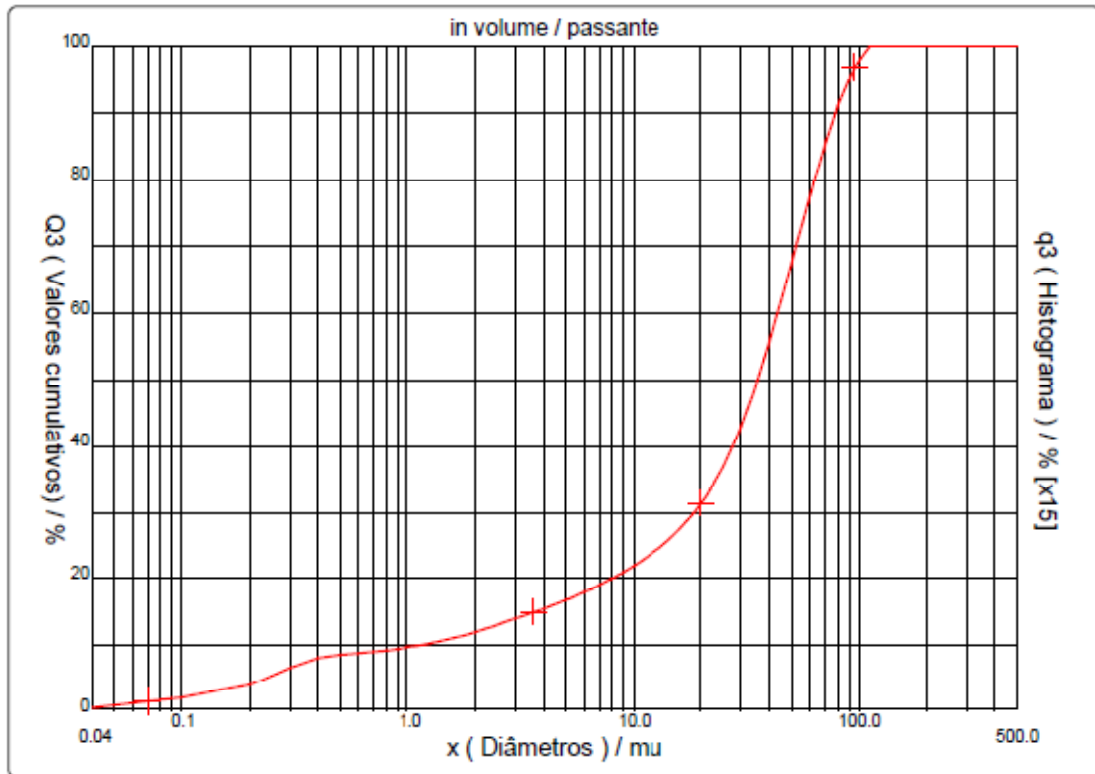


Figura 5.2: Curva granulométrica, passante acumulada vs. diâmetro de partícula da amostra hematita especular.

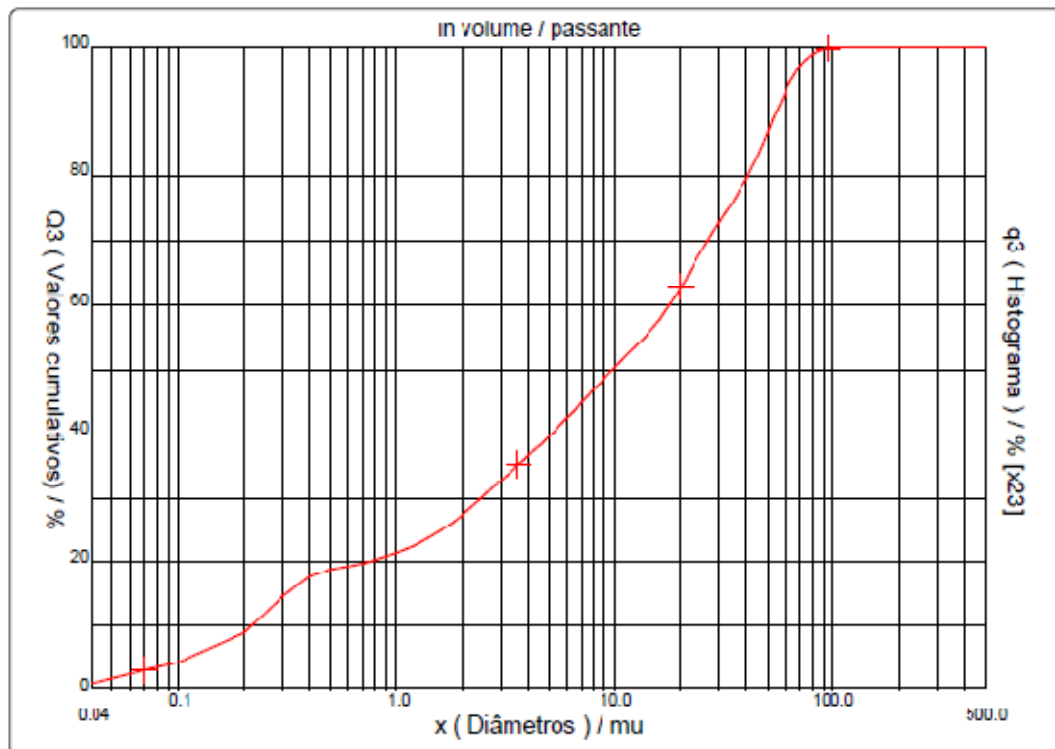


Figura 5.3: Curva granulométrica, passante acumulada vs. diâmetro de partícula da amostra hematita porosa.

5.1.2 Área Superficial Específica e Porosimetria

A tabela 5.II mostra as áreas superficiais específicas determinadas pelo método de multipontos na faixa entre 0,05 e 0,35 de P/P_0 para as amostras minerais. A hematita porosa apresentou área superficial maior ($2,327 \text{ m}^2/\text{g}$), devido a presença de um volume maior de poros, a área superficial medida da amostra compacta foi $1,604 \text{ m}^2/\text{g}$ e da amostra especular foi $0,617 \text{ m}^2/\text{g}$. As massas específicas foram determinadas através de picnômetro de hélio e deram valores aproximados do valor teórico, $5,28 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Tabela 5.II: Áreas superficiais específicas, densidades e diâmetro médio dos poros

Amostra	Área superficial específica (m^2/g)	Massa específica calculada (g/cm^3)	Diâmetro médio dos poros (nm)	Volume total dos poros (cm^3/g)	Volume total dos microporos (cm^3/g)
hematita compacta	1,604	5,5	11,33	$4,54 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-4}$
hematita especular	0,617	5,6	13,68	$2,11 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-4}$
hematita porosa	2,327	5,6	5,13	$2,98 \times 10^{-3}$	$6,6 \times 10^{-4}$

As isotermas obtidas para todas as amostras de hematita em estudo são do tipo II, como pode ser visto nas figuras 5.4, 5.6 e 5.8. Comparando as curvas obtidas nota-se praticamente a inexistência de histerese, pois as isotermas de dessorção praticamente coincidem com as isotermas de adsorção, nas amostras hematita compacta, hematita especular, e hematita porosa. Observa-se que os volumes totais dos poros deram muito baixos para as amostras, contudo observa-se um maior volume de microporos para as amostras do que de mesoporos ou macroporos, especialmente para a amostra hematita porosa que tem um volume de microporos maior, $6,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$, o que era esperado, de acordo com o diâmetro médio dos poros na faixa de microporos (5,13 nm).

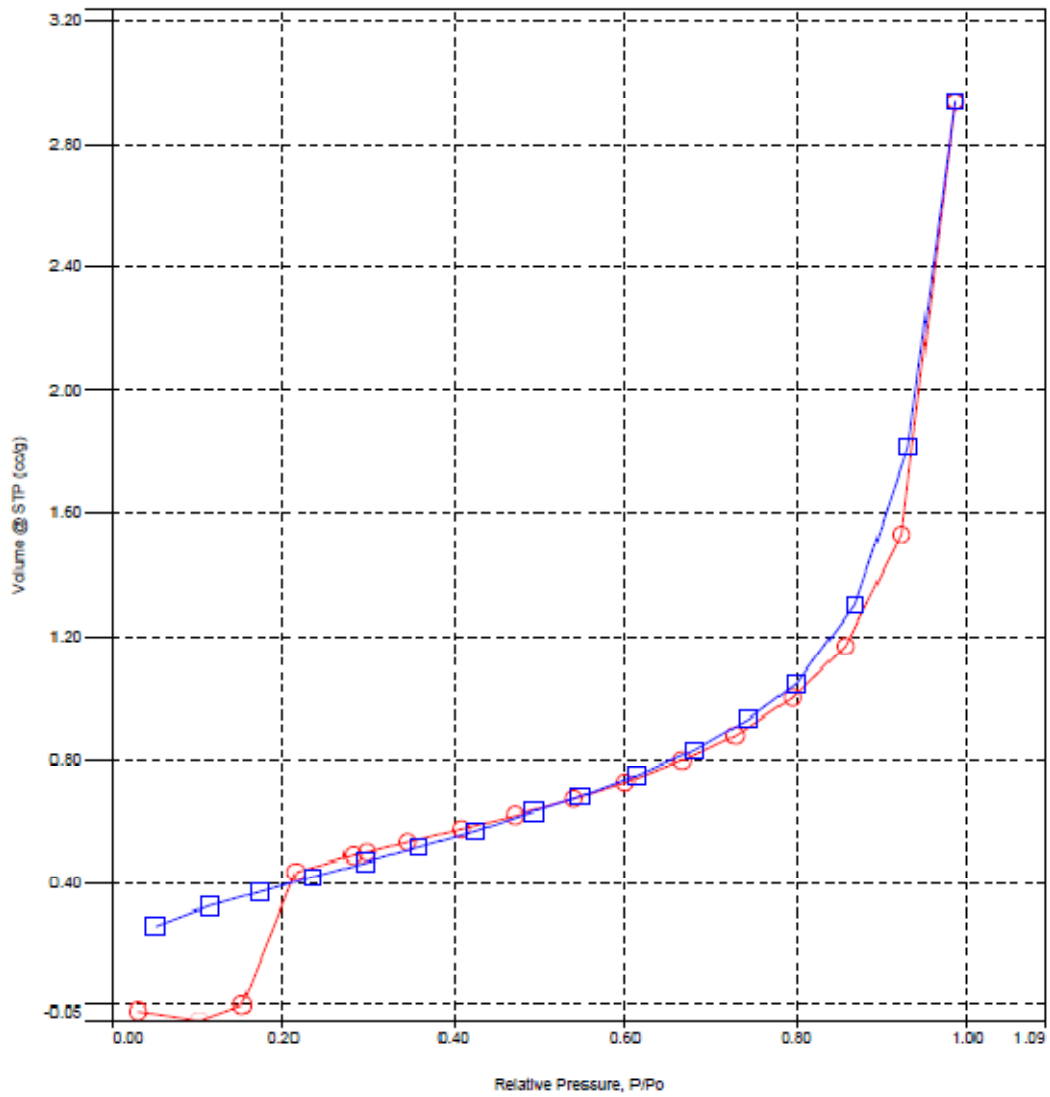


Figura 5.4: Isotherma de adsorção e dessorção de N_2 na amostra sólida hematita compacta.

Tabela 5.III: Distribuição de tamanhos de poros segundo modelo BJH da amostra hematita compacta

Diâmetro do poro (nm)	Área do poro (m ² / Å /g)	Volume de poros (cm ³ / Å /g)
3,17	0,052	0,000041
3,69	0,044	0,000040
4,26	0,029	0,000031
4,97	0,022	0,000028
6,01	0,017	0,000025
7,45	0,012	0,000023
9,43	0,0084	0,000020
13,22	0,0056	0,000019
22,70	0,0025	0,000014
82,18	0,00017	0,0000036

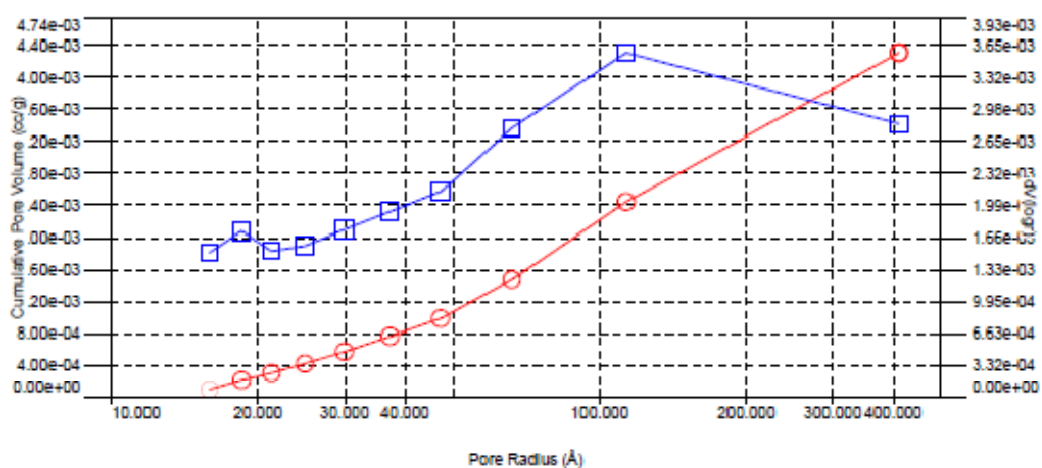


Figura 5.5: Gráfico de distribuição de tamanho de poros cumulativo segundo modelo BJH para a amostra hematita compacta.

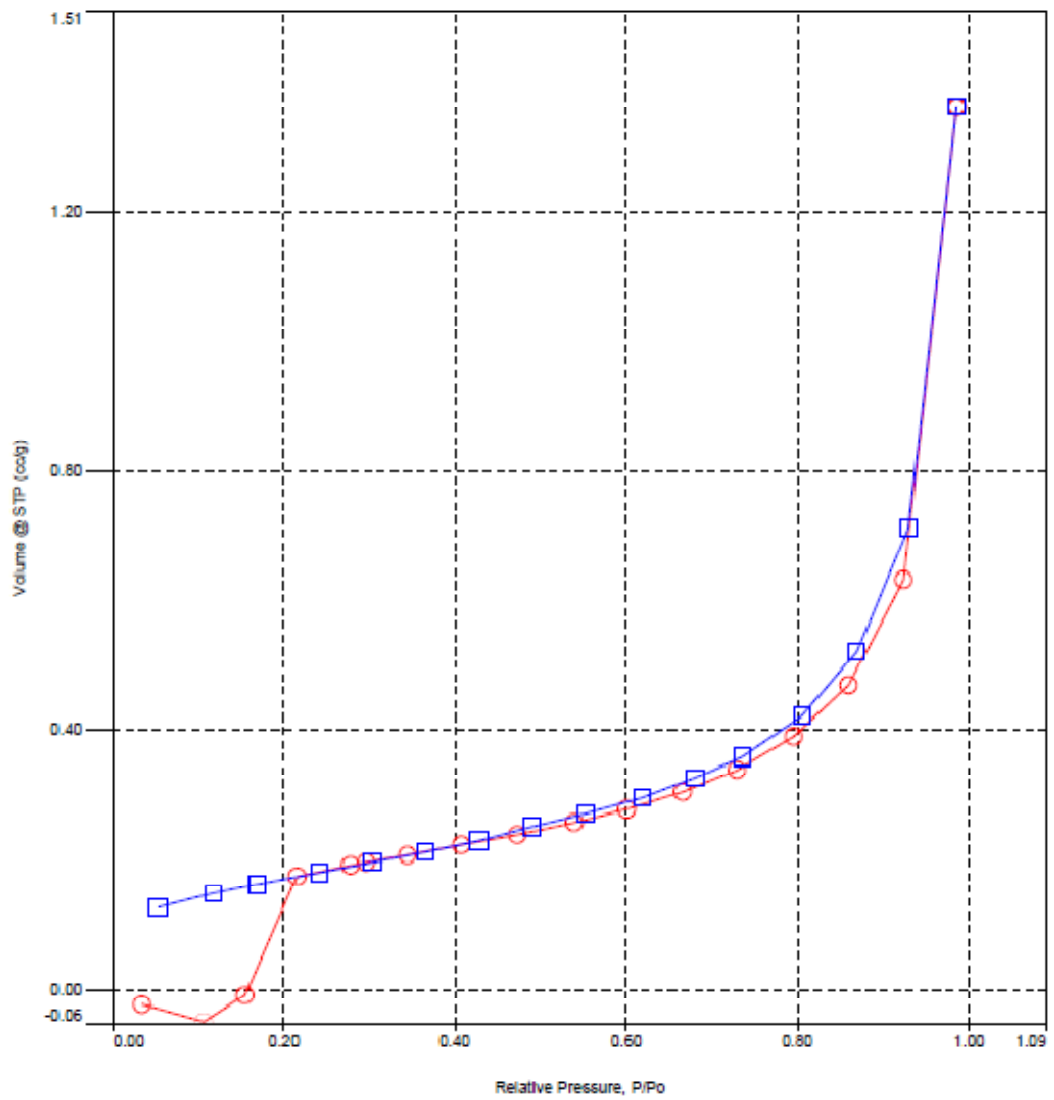


Figura 5.6: Isotherma de adsorção e dessorção de N_2 na amostra sólida hematita especular.

Tabela 5.IV: Distribuição de tamanhos de poros segundo modelo BJH da amostra hematita especular

Diâmetro do poro (nm)	Área do poro (m ² / Å /g)	Volume de poros (cm ³ / Å /g)
3,21	0,014	0,000011
3,69	0,017	0,000016
4,28	0,0090	0,0000097
5,04	0,0078	0,0000098
6,04	0,0062	0,0000093
7,31	0,0048	0,0000087
9,45	0,0035	0,0000082
13,47	0,0022	0,0000073
22,58	0,00096	0,0000054
83,88	0,000094	0,0000020

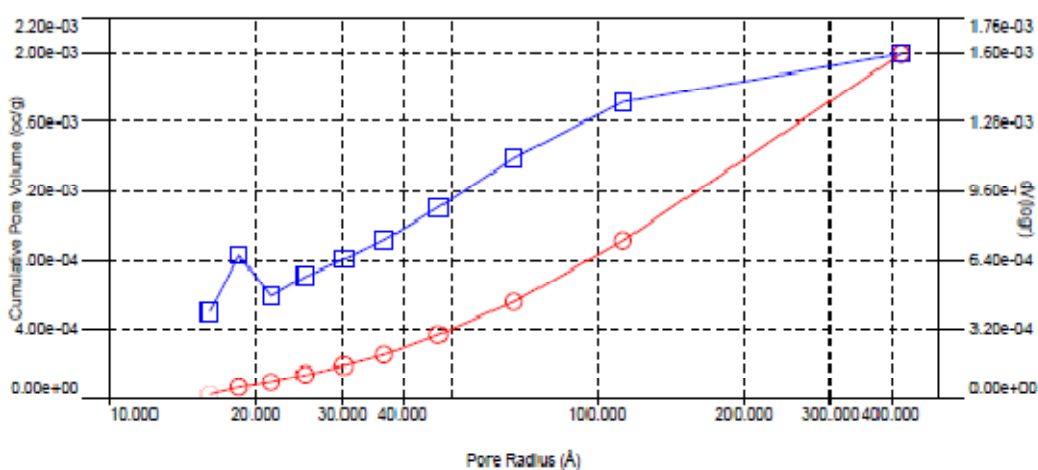


Figura 5.7: Gráfico de distribuição de tamanho de poros cumulativo segundo modelo BJH para a amostra hematita especular.

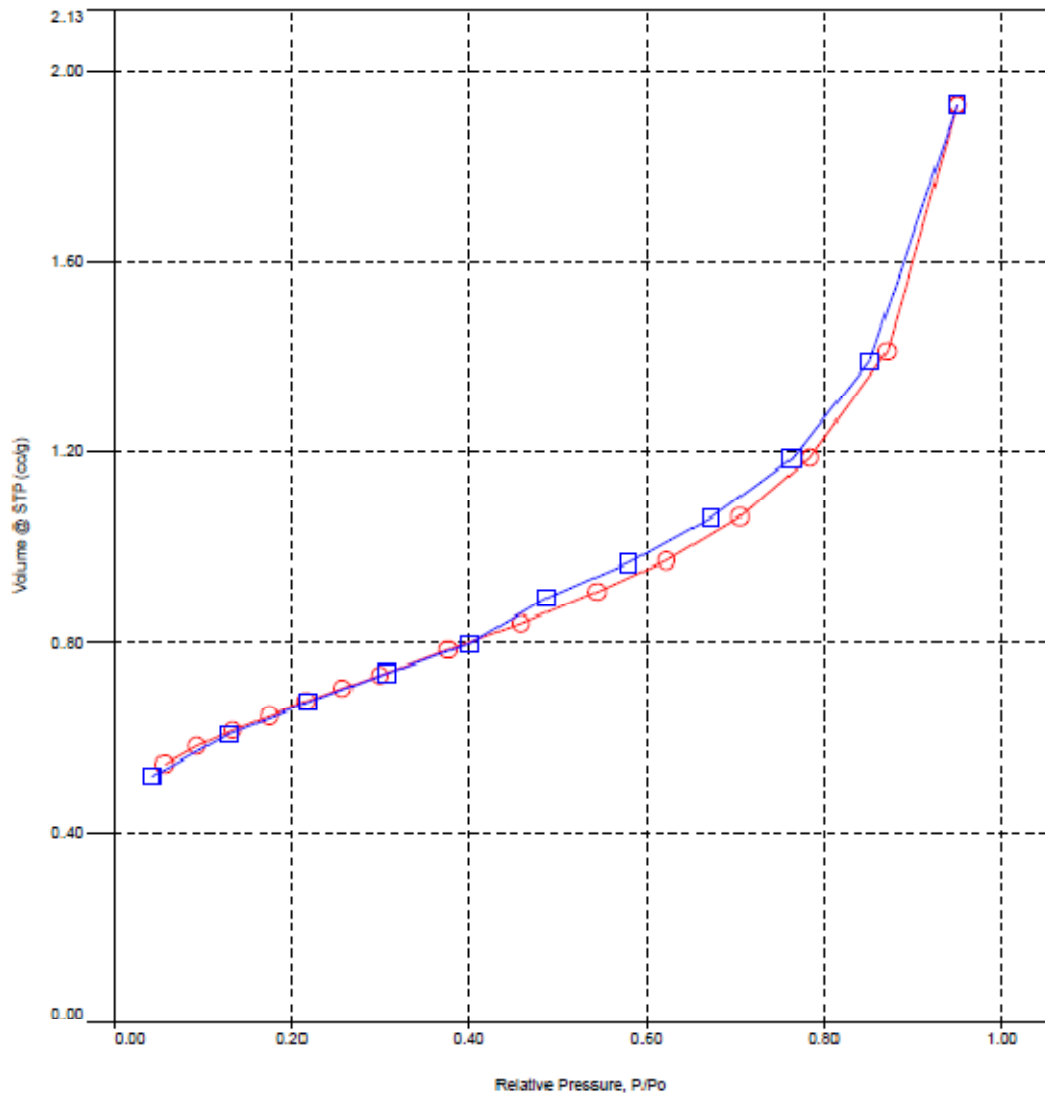


Figura 5.8: Isotherma de adsorção e dessorção de N_2 na amostra sólida hematita porosa.

Tabela 5.V: Distribuição de tamanhos de poros segundo modelo BJH da amostra hematita porosa

Diâmetro do poro (Å)	Área do poro (m ² / Å /g)	Volume de poros (cm ³ / Å /g)
3,58	0,074	0,000066
4,44	0,026	0,000029
5,70	0,018	0,000025
7,72	0,010	0,000020
11,56	0,0056	0,000016
27,29	0,0011	0,0000076

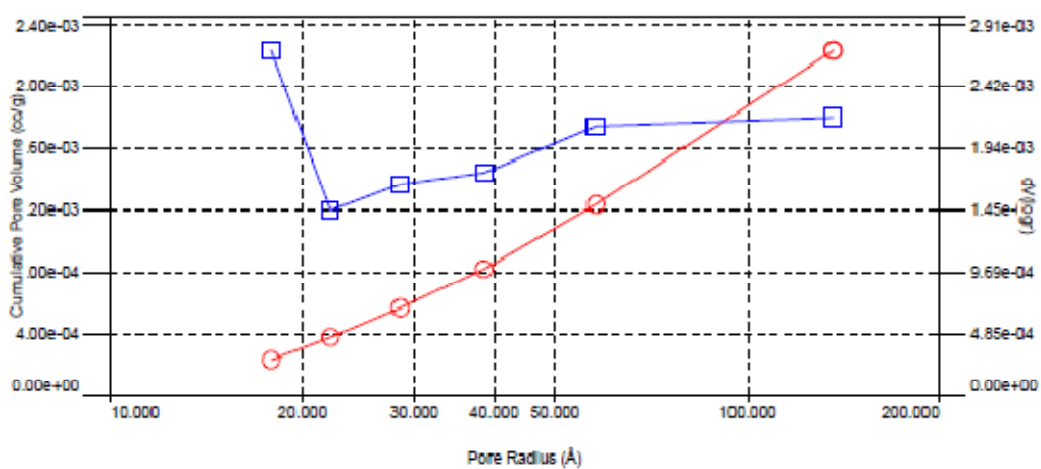


Figura 5.9: Gráfico de distribuição de tamanho de poros cumulativo segundo modelo BJH para a amostra hematita porosa.

5.1.3 Identificação de Fases Minerais por Difração de Raios-X

Os difratogramas indexados das amostras hematita compacta, hematita especular e da hematita porosa são mostrados nas figuras 5.10, 5.11 e 5.12, respectivamente. As amostras analisadas não apresentaram fases amorfas, como pode ser observado nos difratogramas pela ausência do domo de amorfização. A fase mineral identificada por DRX nas amostras é hematita. O padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD utilizado para a identificação foi o padrão de número 89-0599.

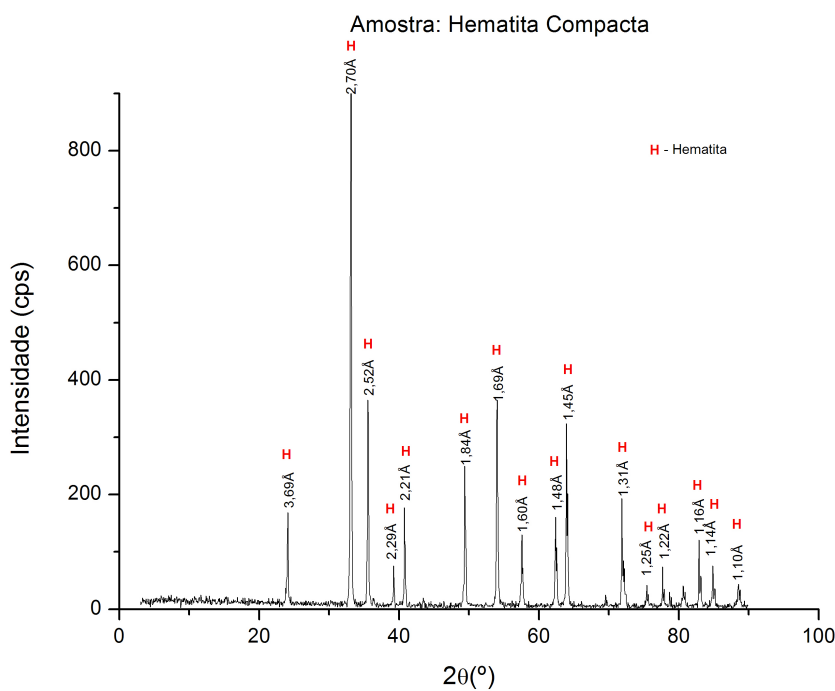


Figura 5.10: Difratograma de raios-X da amostra hematita compacta ($\lambda_{K\alpha 1}$ Cu=1,54060Å).

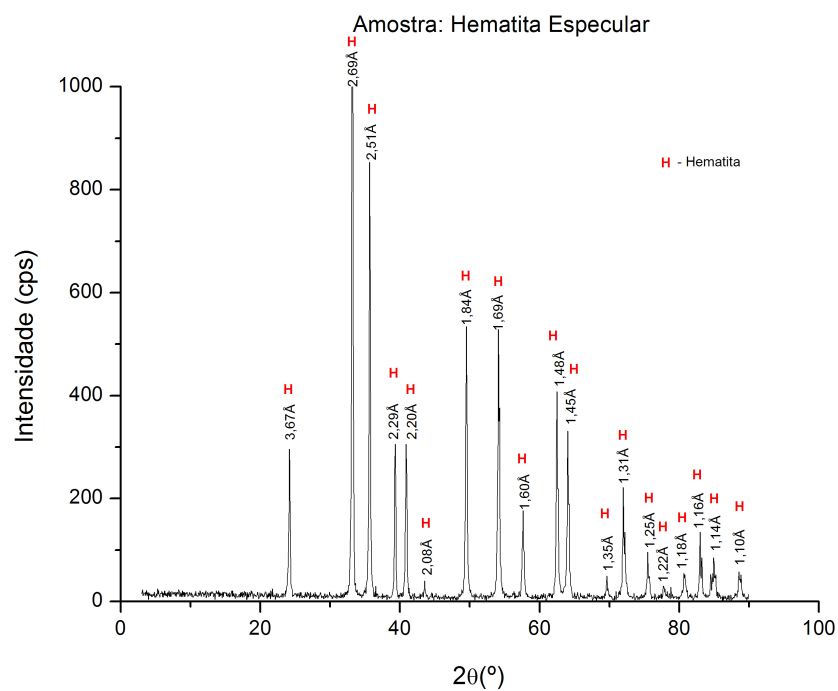


Figura 5.11: Difratoograma de raios-X da amostra hematita especular ($\lambda K\alpha 1$ Cu=1,54060Å).

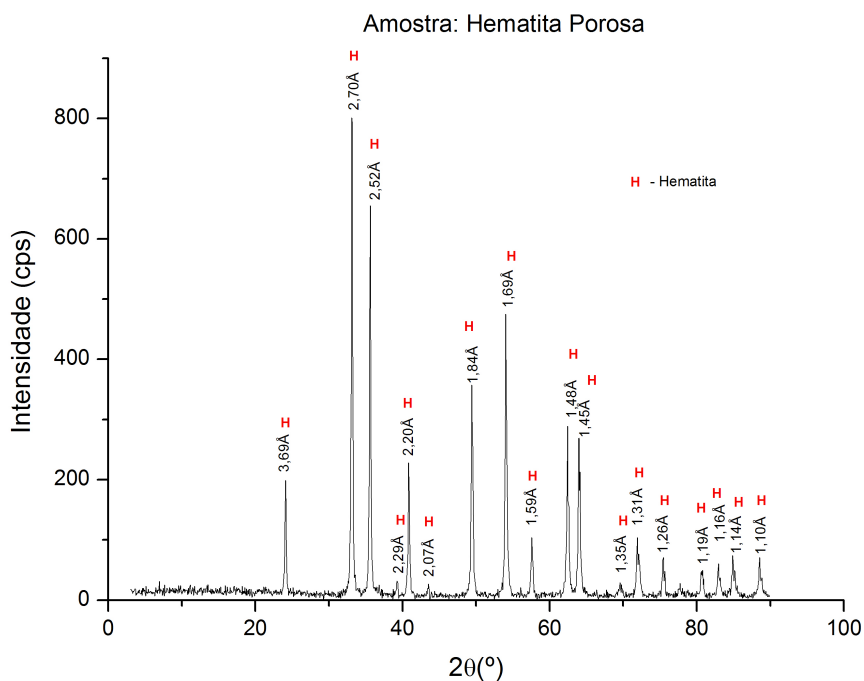


Figura 5.12: Difratoograma de raios-X da amostra hematita porosa ($\lambda K\alpha 1$ Cu=1,54060Å).

5.1.4 Análise Química Semiquantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

Os resultados das análises semiquantitativas por espectrometria de fluorescência de raios-X das amostras de hematitas são apresentados na Tabela 5.VI.

Tabela 5.VI: Análise semiquantitativa por FRX

Ocorrência	Hematita compacta	Hematita especular	Hematita porosa
Elementos Maiores	Fe, O	Fe, O	Fe, O
Elementos Traço	Si, Al, Mg, Ti, Ca, Na, P	Si, Al, Mg, Na, Ca, P	Si, Al, P, Mg, Na, Ca

5.1.5 Análise Química via úmida

Na tabela 5.VII são apresentados os resultados das análises químicas por via úmida das amostras. Nota-se que a hematita compacta tem um teor maior de Fe total (69,70%), as amostras hematita especular e hematita porosa têm também teores bem próximos de Fe total (69,66% e 69,50, respectivamente).

Tabela 5.VII: Resultados de análise química via úmida

Analito	Hematita Compacta	Hematita Especular	Hematita Porosa
Fe (%)	69,70	69,66	69,50
Al (%)	0,049	0,178	0,189
Si (%)	0,051	0,164	0,051
P (%)	< 0,01	< 0,01	0,013
Perda ao fogo(%)	0,060	0,113	0,492

5.1.6 Estudo de trama por microscopia ótica de luz refletida e por microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de energia de raios-X (MEV/ EDS)

As partículas minerais das amostras de hematita compacta, especular e porosa foram embutidas em resina, lixadas e polidas em pasta de diamante de 9, 3 e 1 μ m para estudos morfológicos e texturais das amostras no microscópio ótico de luz refletida e no microscópio eletrônico de varredura. As amostras foram recobertas por um filme condutor de ouro (Au) quando examinadas e fotografadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol JSM 6360 e analisadas no espectrômetro dispersivo em energia de raios-X (EDS) Noran TN-M3055.

5.1.6.1 Microscopia ótica de luz refletida

Amostra: hematita compacta

As figuras 5.13 e 5.14 mostram maiores quantidades de cristais lamelares com orientação pronunciada e em associação compacta, e presença de cristais granulares com menor ocorrência. Observam-se poros e arrancamentos de grãos devido ao polimento, pois este tipo de minério é de preparação muito difícil.

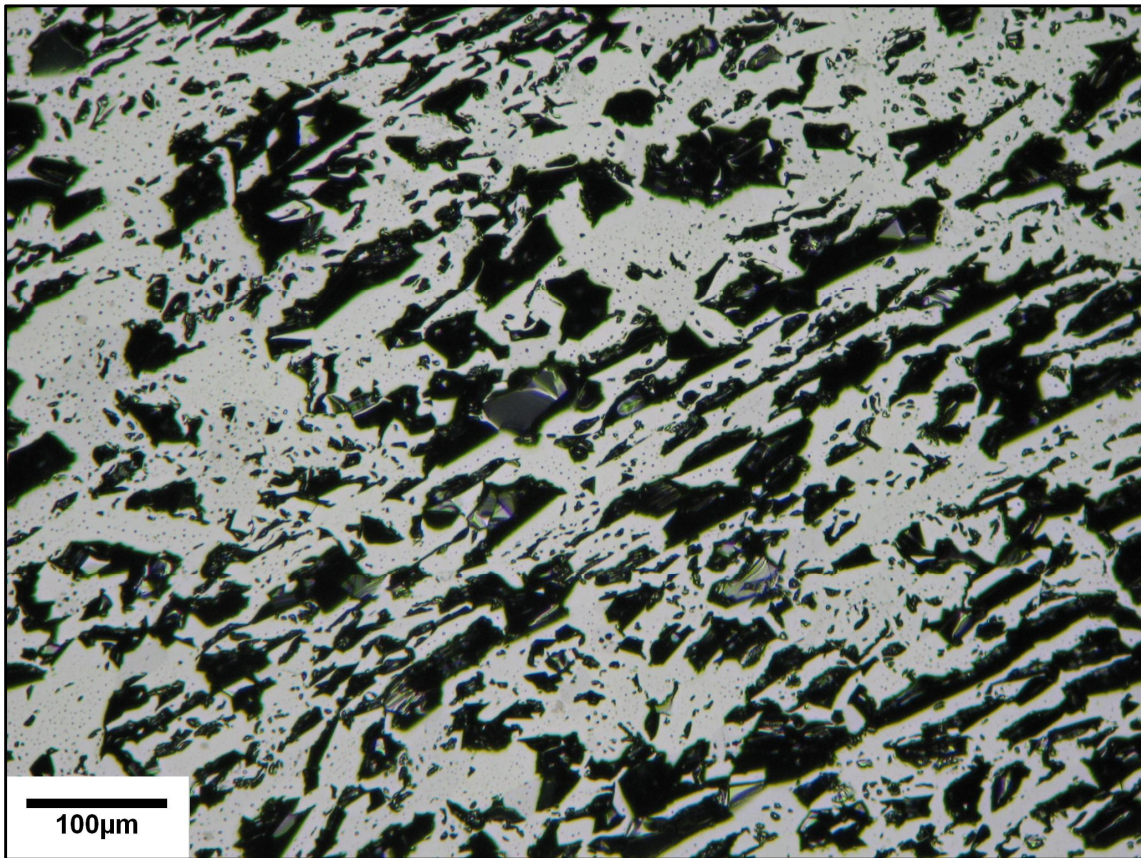


Figura 5.13: Imagem ótica da amostra hematita compacta. Luz refletida, apenas polarizador (LRAP) (aumento: 100 x).

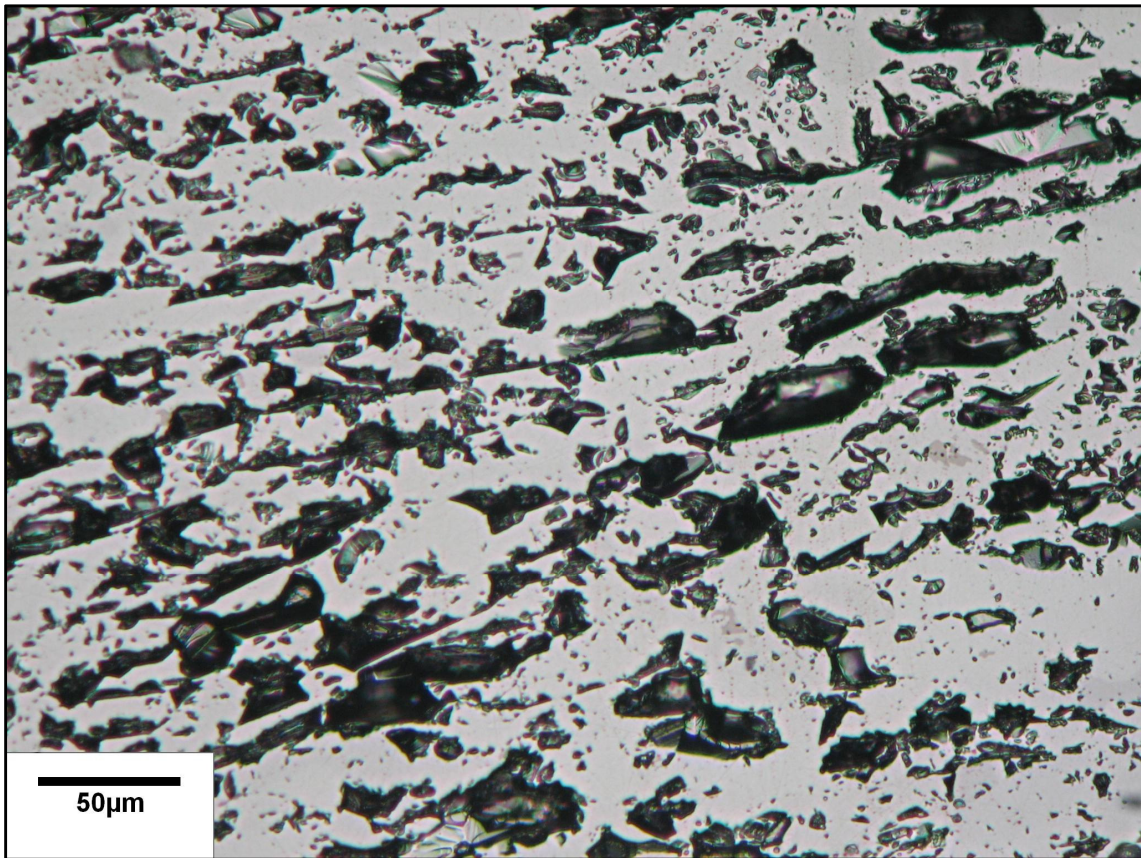


Figura 5.14: Imagem ótica da amostra hematita compacta, LRAP.
(aumento: 200 x).

Amostra: hematita especular

A figura 5.15 apresenta uma imagem do microscópio ótico de luz refletida da amostra hematita especular. Os grãos são lamelares, ou seja, as relações de comprimento e largura são maiores que 5:1 (inequidimensional), presença de poros e houve arrancamentos de grãos durante preparação.

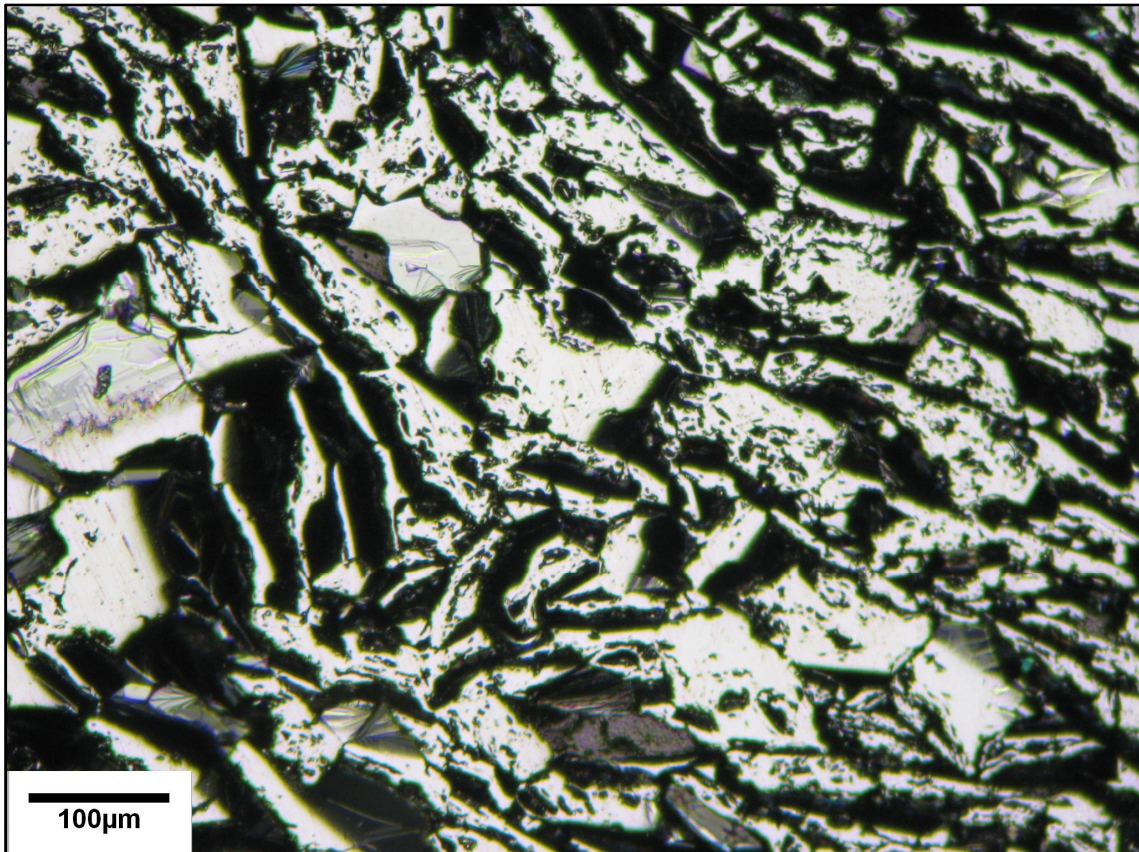


Figura 5.15: Imagem ótica da amostra hematita especular, LRAP.

(aumento: 100 x).

Amostra: hematita porosa

A figura 5.16 mostra uma imagem ótica da amostra hematita porosa com maior ocorrência de cristais lamelares (relação entre comprimento e altura maior que 5:1) e menor ocorrência de cristais granulares (relação entre comprimento e altura menor que 5:1).

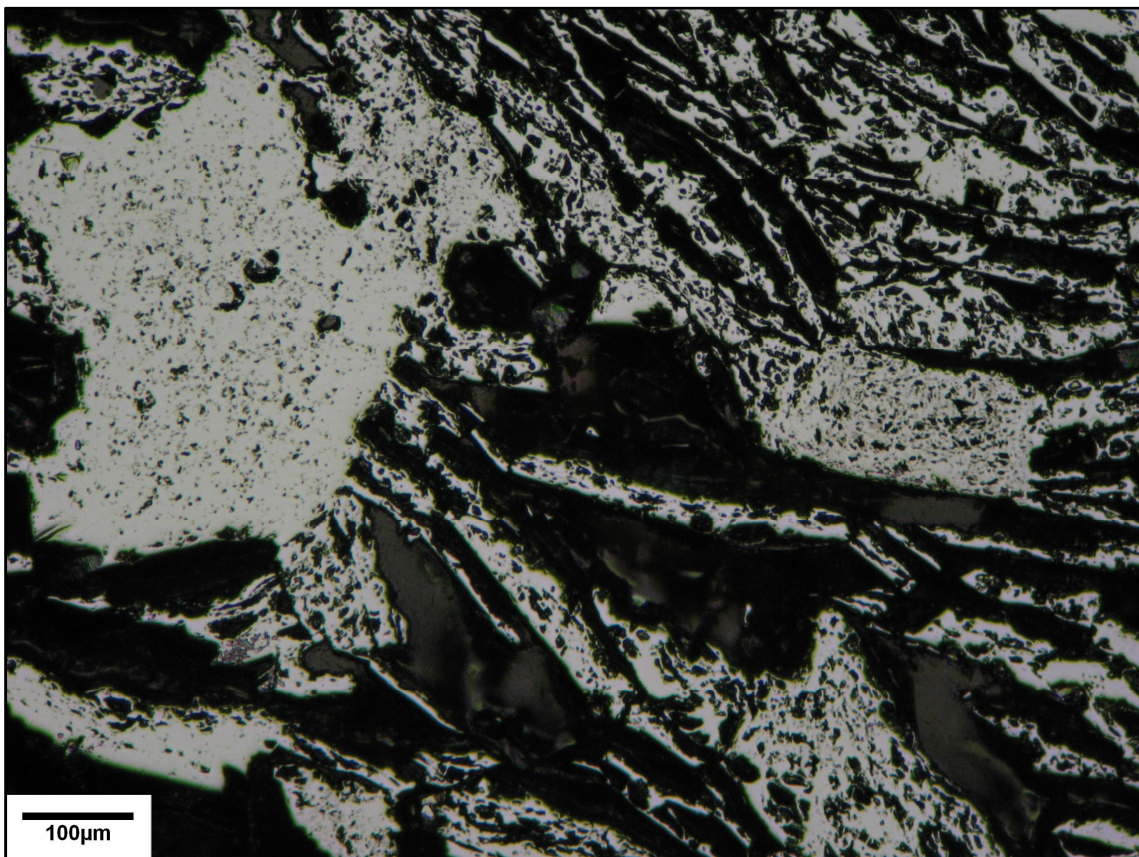


Figura 5.16: Imagem ótica da amostra hematita porosa, (LRAP).
(aumento: 100 x).

Na imagem mostrada na figura 5.17 é possível observar um microdobramento devido a algum evento geológico onde nota-se uma mudança na direção da orientação dos grãos de hematita lamelar. Pode-se observar também presença de goethita nesta imagem na área 1 indicada.

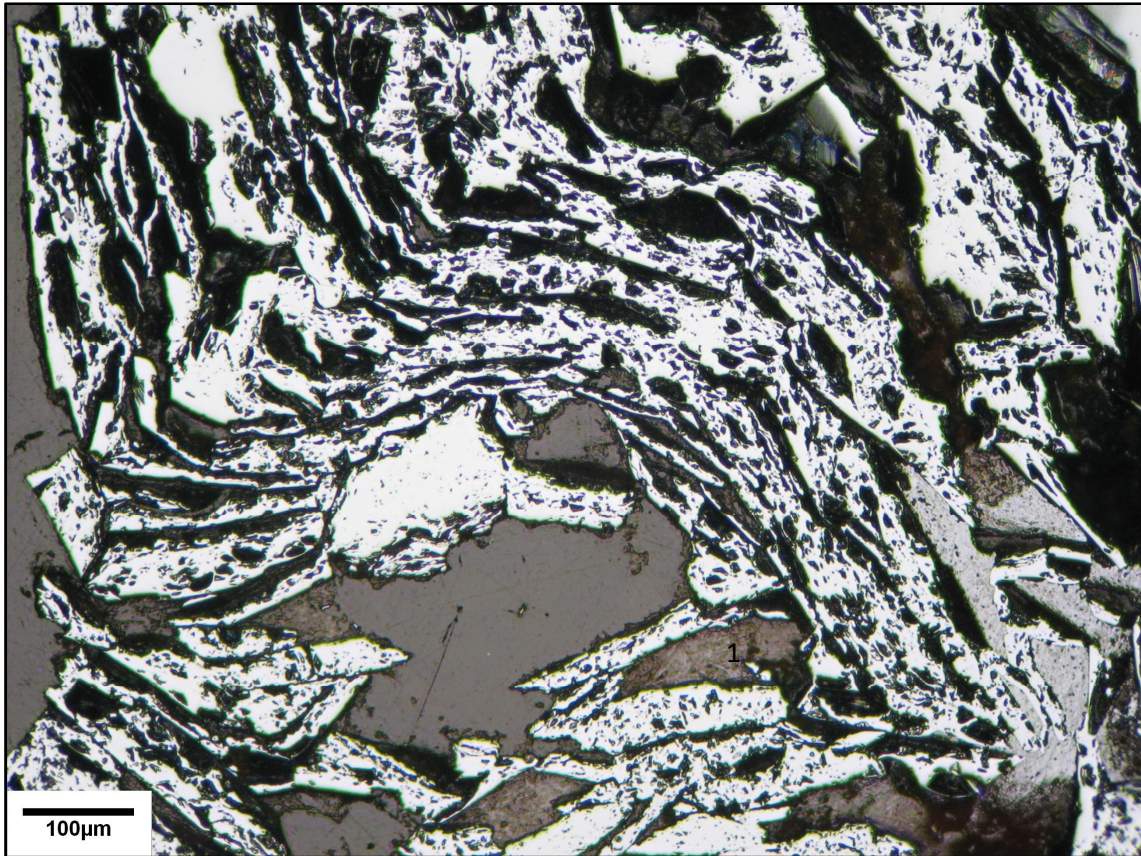


Figura 5.17: Imagem ótica da amostra hematita porosa, (LRAP).
(aumento: 100 x).
1- Goethita.

Na imagem ótica da figura 5.18 é mostrado um preenchimento avermelhado que compõe a matriz goethítica entre os grãos de hematita lamelar. Já na imagem ótica da figura 5.19 a matriz de goethita é de coloração cinza (mais típica deste mineral) e se encontra entre os grãos também lamelares de hematita.

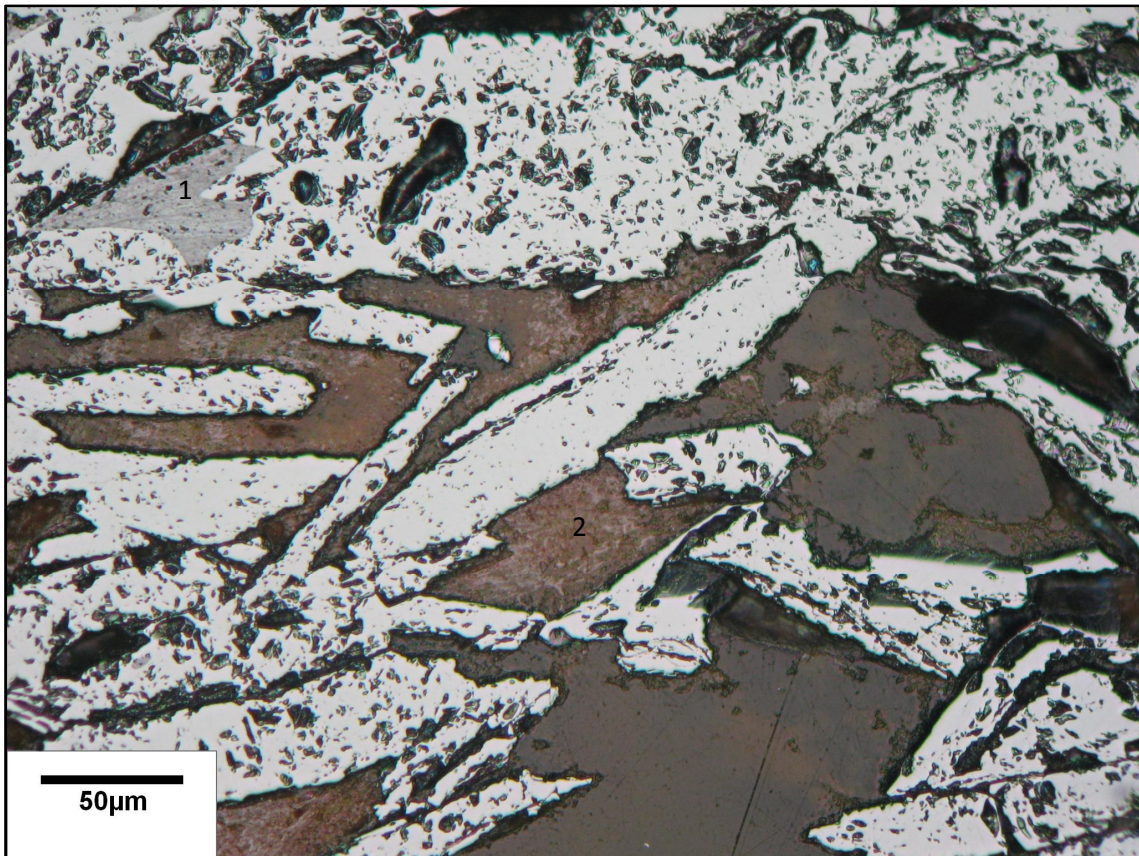


Figura 5.18: Imagem ótica da amostra hematita porosa, (LRAP).

(aumento: 200 x).

1- Goethita típica;

2- Goethita avermelhada.

Os grãos lamelares de hematita apresentam intercalações de goethita, como pode ser observado na figura 5.19. A goethita é fibrosa de acordo com o bandamento da rocha, mas não é radial e nem não botrioidal.

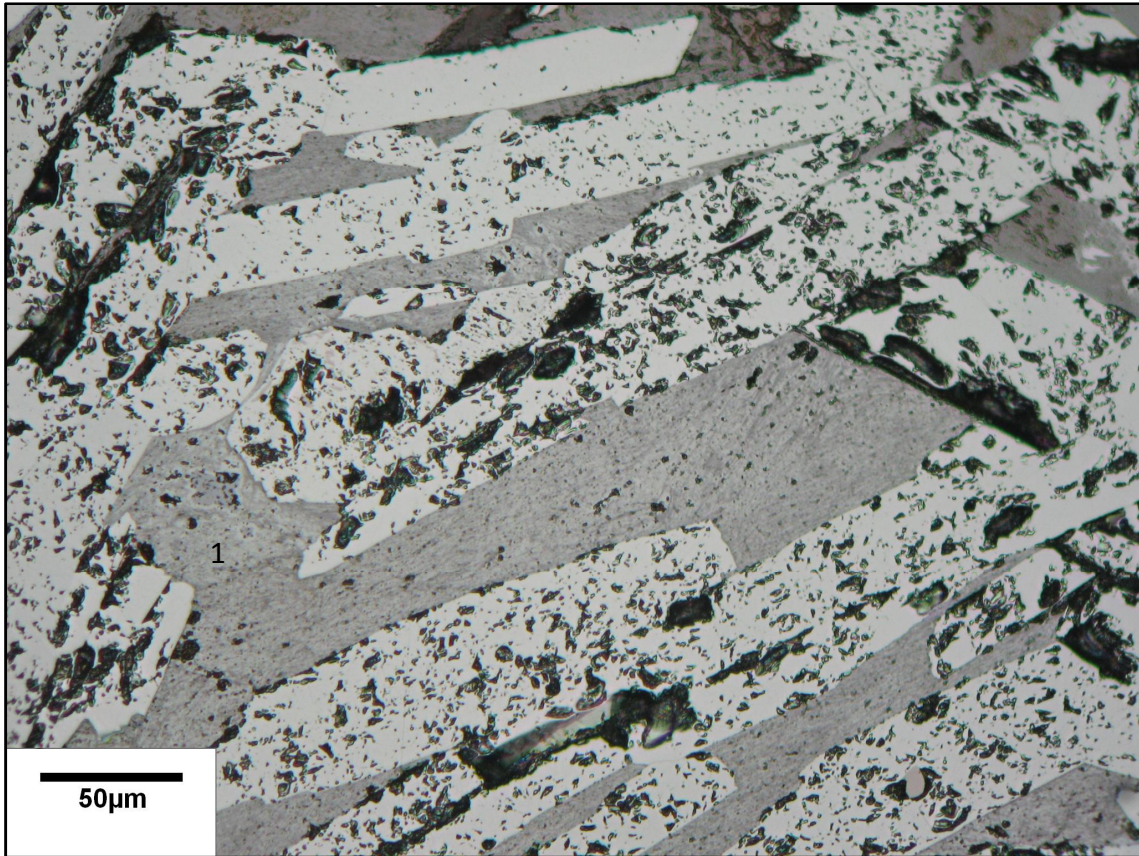


Figura 5.19: Imagem ótica da amostra hematita porosa, (LRAP).
(aumento: 200 x).
1- Goethita típica.

As regiões mostradas nas figuras 5.20 e 5.21 tratam-se de áreas ricas em goethita, principalmente goethita botrioidal. Foram observadas variações texturais de hematita (hematita lamelar, hematita granular e hematita martítica) e goethita.

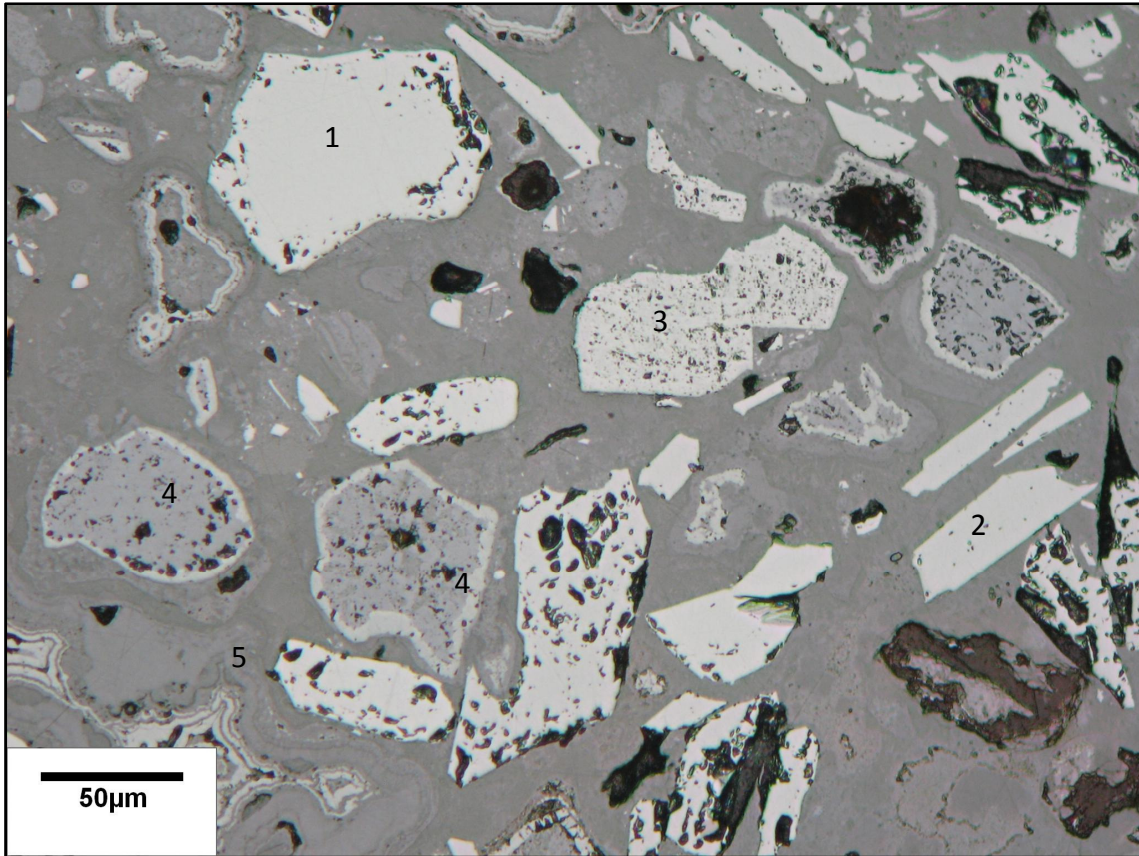


Figura 5.20: Imagem ótica da amostra hematita porosa, mostrando área com predominância de goethita botrioidal. (LRAP).

(aumento: 200 x).

1-Hematita granular com poros;

2-Hematita lamelar;

3-Hematita martítica;

4-Goethita transformando-se em hematita nas bordas;

5-Goethita botrioidal.

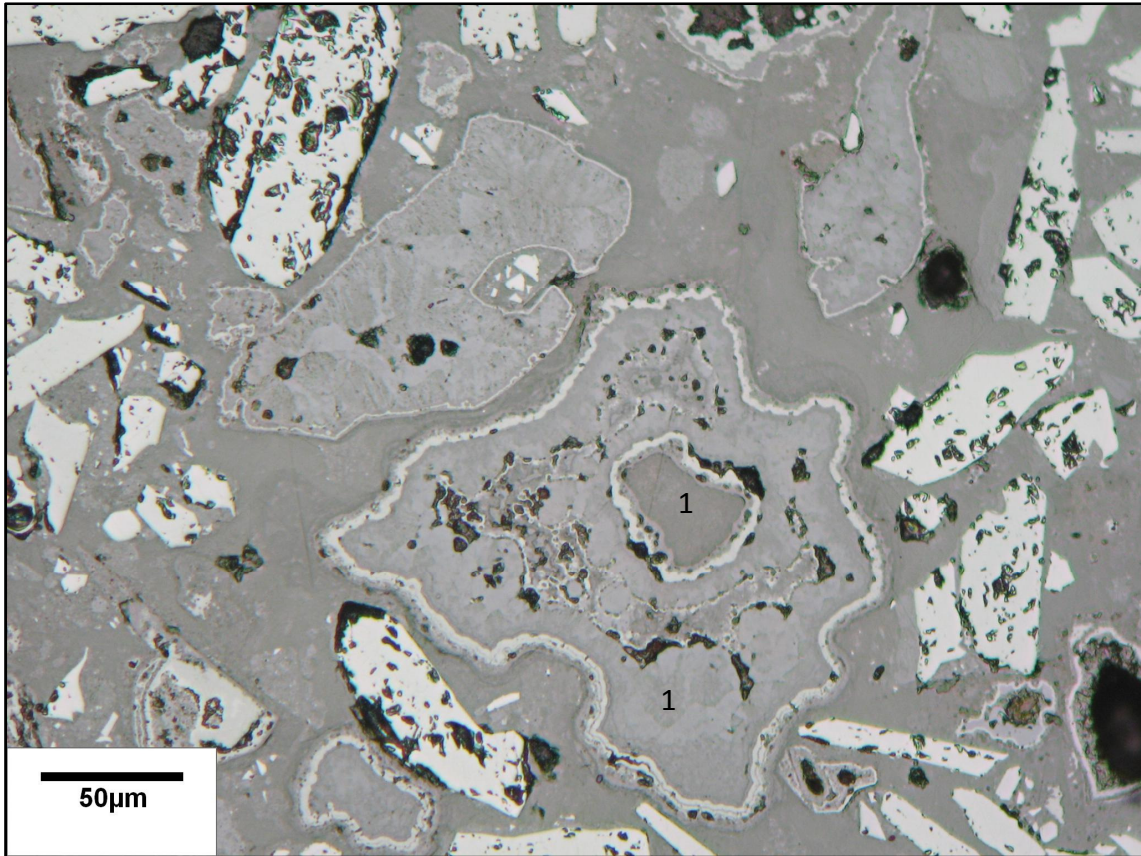


Figura 5.21: Imagem ótica da amostra hematita porosa, mostrando área com predominância de goethita botrioidal. (LRAP).

(aumento: 200 x).

1-Goethita botrioidal transformando-se em hematita na periferia.

5.1.6.2 Microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de energia de raios-X

Amostra: hematita compacta

Na figura 5.22 é mostrada uma imagem de elétrons retroespalhados da amostra hematita compacta. Os grãos são lamelares, estão orientados e em associação compacta.

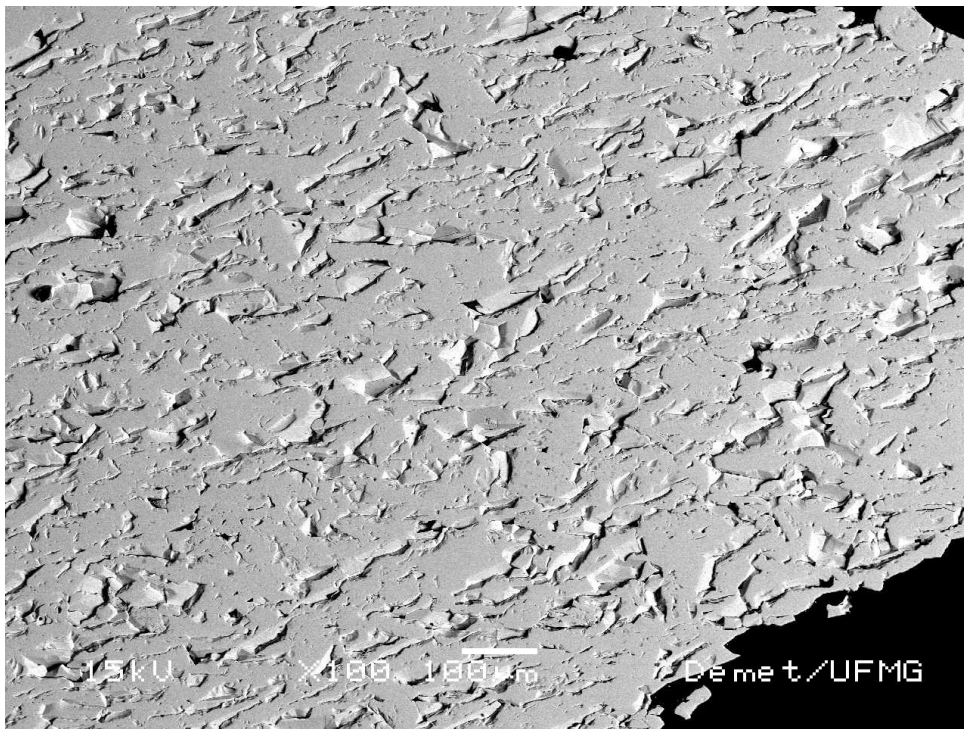


Figura 5.22: IER da amostra hematita compacta
(aumento: 100 x).

Amostra: hematita especular

Nas figuras 5.23 e 5.24 são apresentadas imagens de elétrons retroespalhados da amostra hematita especular. Os grãos são lamelares, extremamente orientados e friáveis com presença de arrancamentos.

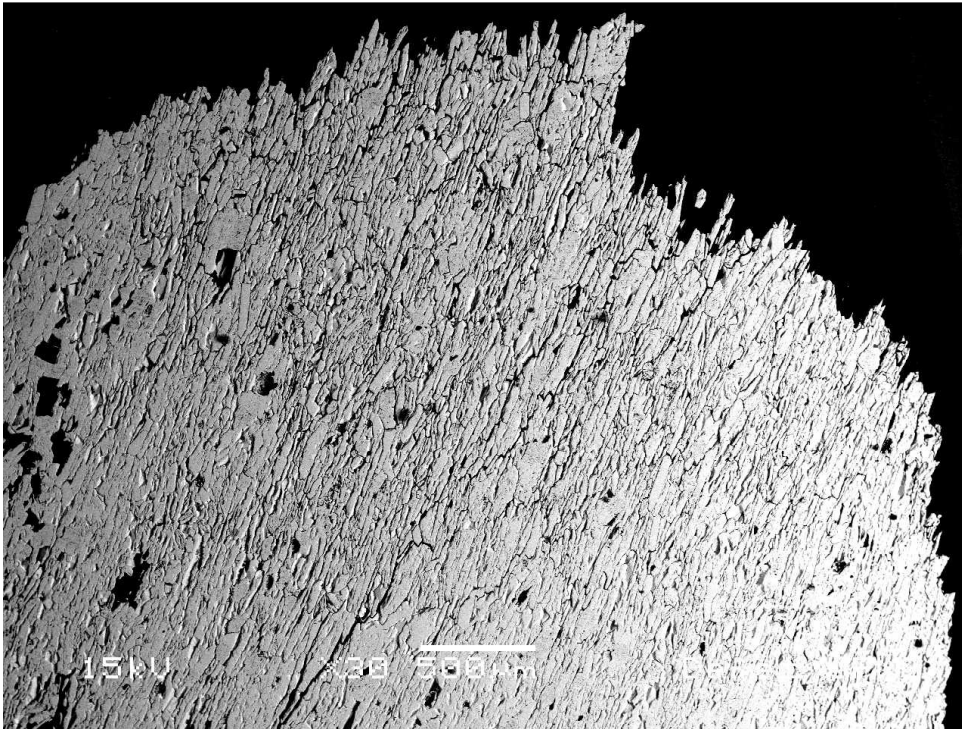


Figura 5.23: IER da amostra hematita especular
(aumento: 30 x).

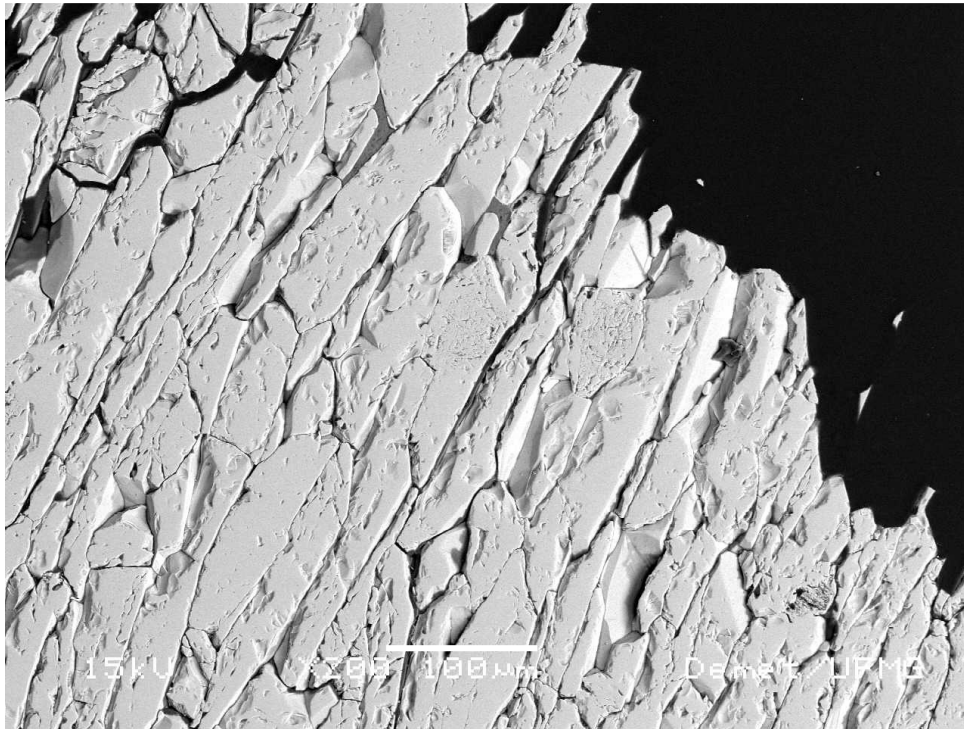


Figura 5.24: IER da amostra hematita especular
(aumento: 200 x).

Amostra: hematita porosa

A figura 5.25 mostra um microdobramento envolvendo cristais de hematita lamelar.

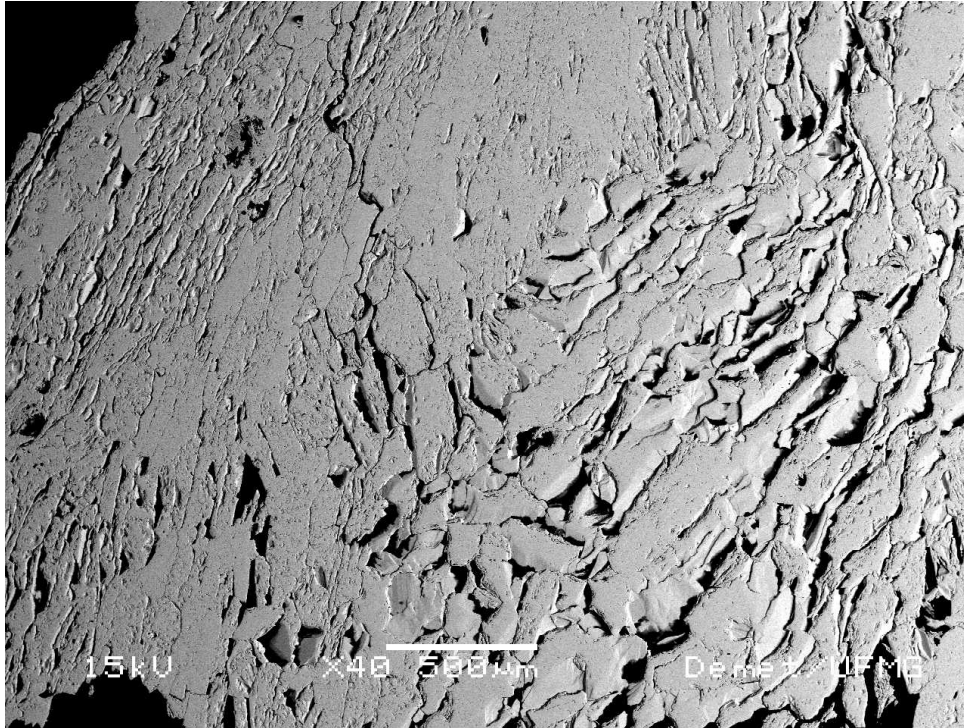


Figura 5.25: IER da amostra hematita porosa
(aumento: 40 x).

A figura 5.26 mostra uma área da amostra hematita porosa com predominância de goethita botrioidal. Observam-se também cristais de hematita lamelar e granular.

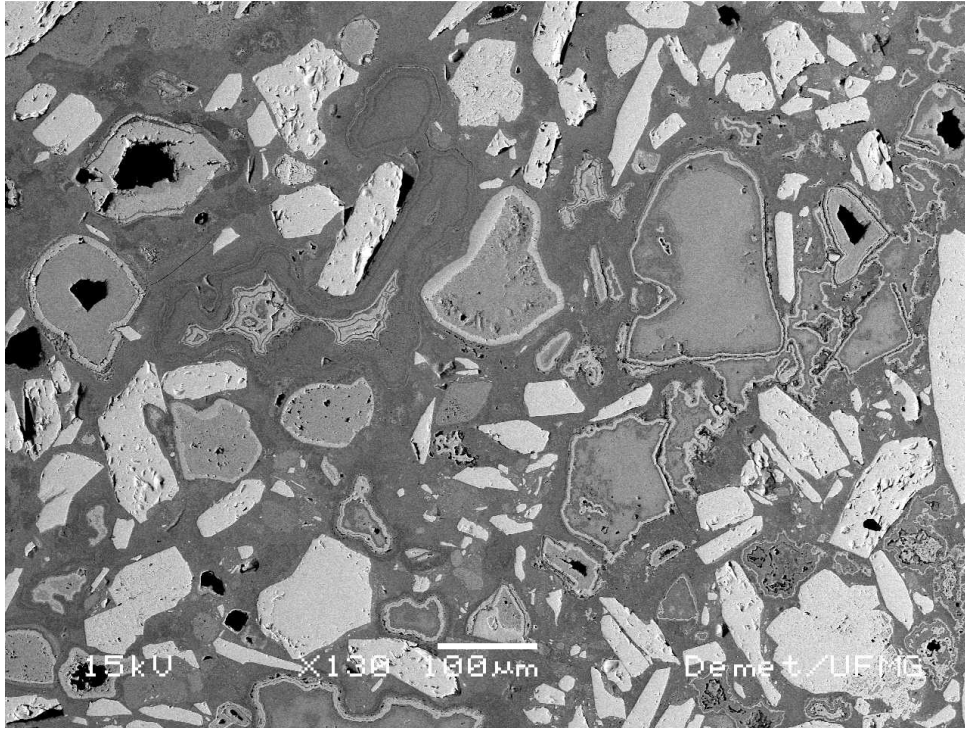


Figura 5.26: IER da amostra hematita porosa, mostrando área com predominância de goethita botrioidal. (aumento: 130 x).

Na figura 5.27 observa-se a trama da goethita botrioidal com mais nitidez (área 1, indicada) e ainda nota-se a desidratação na periferia dos grãos de goethita transformando-se em hematita. A tabela 5.VIII mostra os resultados de microanálise das áreas indicadas na figura 5.27.

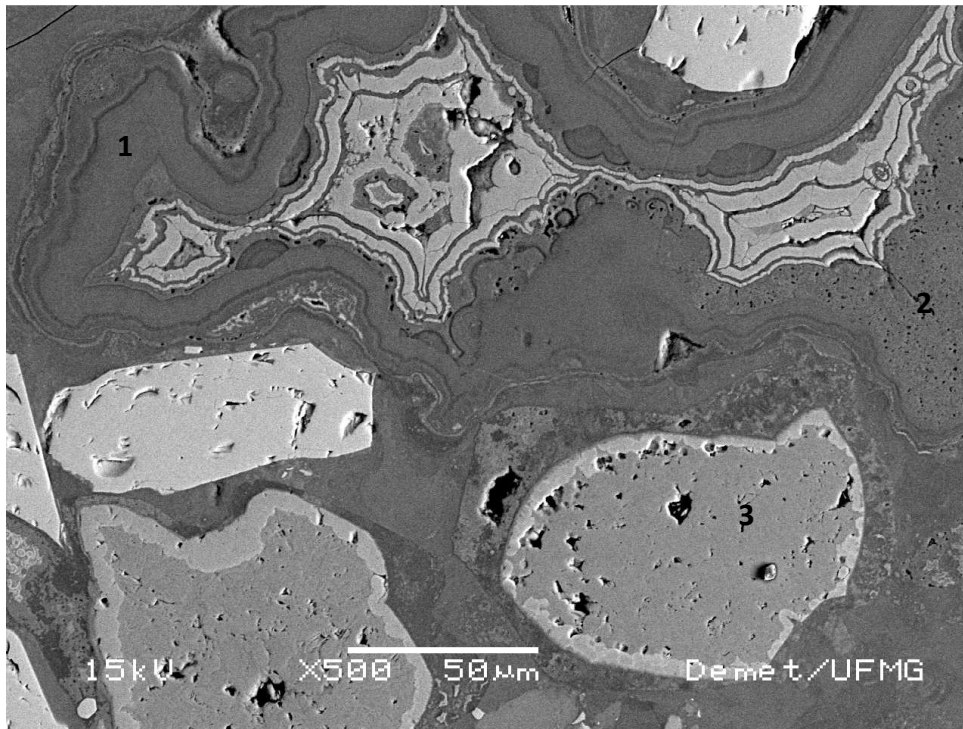


Figura 5.27: IER da amostra hematita porosa, mostrando área com predominância de goethita botrioidal.
(aumento: 500 x).

- 1- Goethita botrioidal;
- 2- Goethita;
- 3- Goethita transformando-se em hematita na periferia.

Tabela 5.VIII: Resultados de microanálise - áreas 1, 2 e 3 - da amostra hematita porosa apresentada na figura 5.27

Elemento	Área 1 (%)	Área 2 (%)	Área 3 (%)
O	26,52	25,66	22,66
Al	13,06	7,45	0,89
Si	2,34	1,42	0,79
Fe	58,07	65,47	74,56

A área mostrada na figura 5.28 é a mesma da imagem ótica 5.20, que salienta uma região com cristais de hematita lamelar, hematita martítica e granular, matriz goethítica e ainda grãos de goethita transformando em hematita na periferia. O grão indicado nº3 trata-se da hematita martítica e é melhor visualizado na figura 5.29 com aumento de 1.500X, pode-se observar uma trama de recristalização. A figura 5.30 mostra os cristais lamelares e orientados com presença de poros também da amostra hematita porosa.

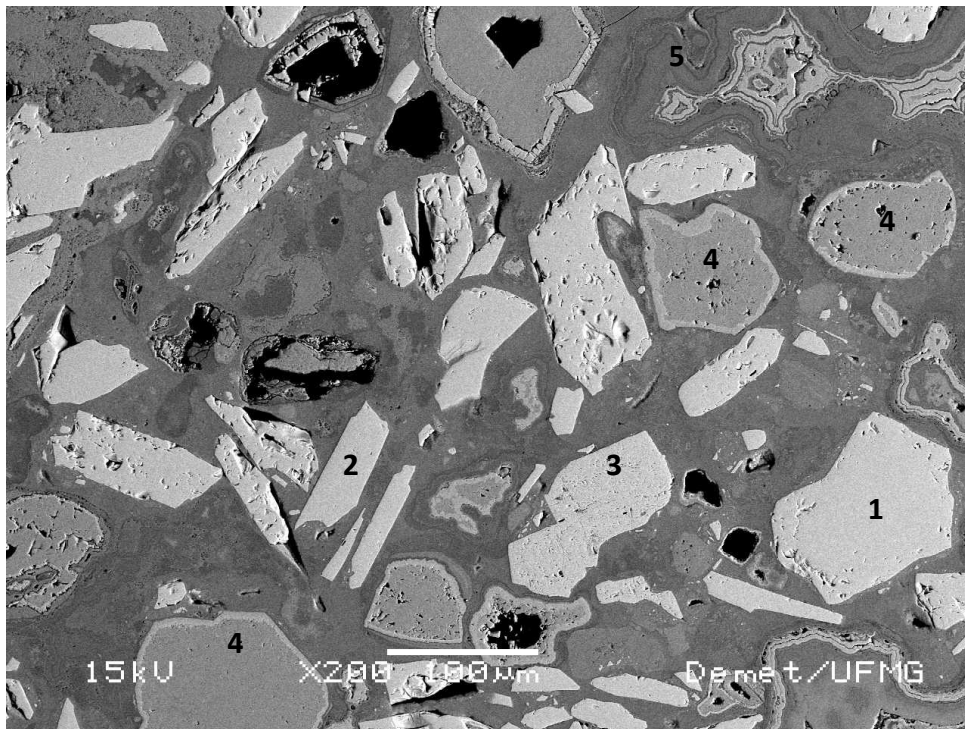


Figura 5.28: IER da amostra hematita porosa, mostrando área com predominância de goethita botrioidal. (mesma região da figura 5.20, imagem ótica) (aumento: 200 x).

- 1-Hematita granular;
- 2-Hematita lamelar;
- 3-Hematita martítica;
- 4-Goethita transformando-se em hematita nas bordas;
- 5-Goethita botrioidal.

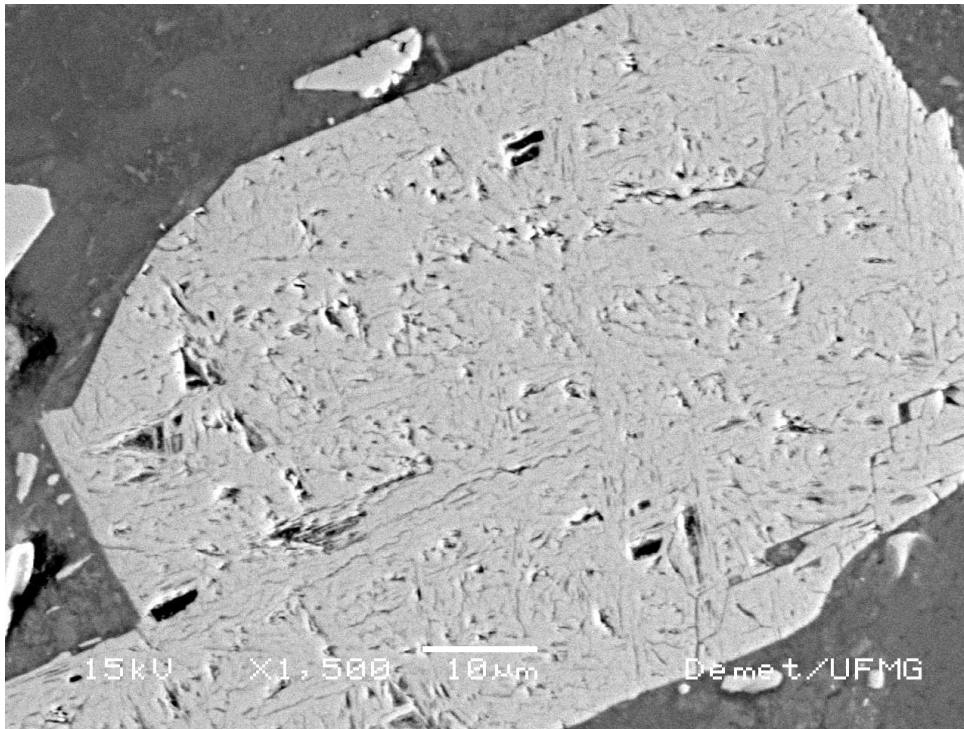


Figura 5.29: IER da amostra hematita porosa, grão de hematita martítica.
(aumento: 1.500 x).

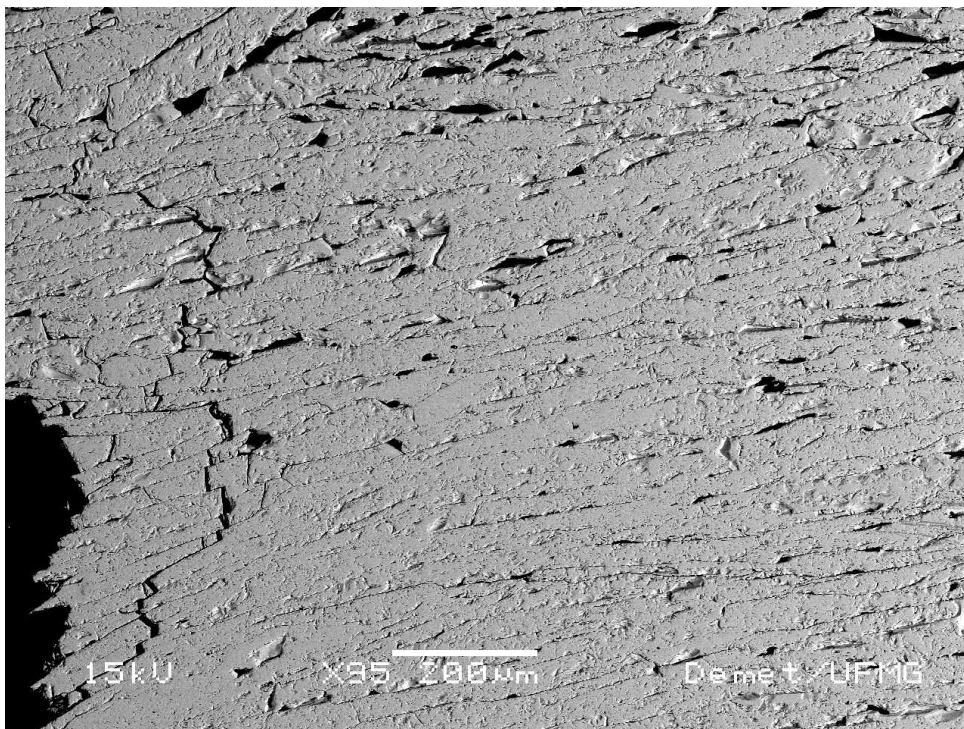


Figura 5.30: IER da amostra hematita porosa.
(aumento: 95 x).

5.1.7 Estudo de partículas por microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de energia de raios-X (MEV/ EDS)

Amostra: hematita compacta

Na figura 5.31 é mostrada uma imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita compacta. O resultado da análise por EDS na área mostrada é apresentado na tabela 5.IX que contém o quadro resumo da análise.

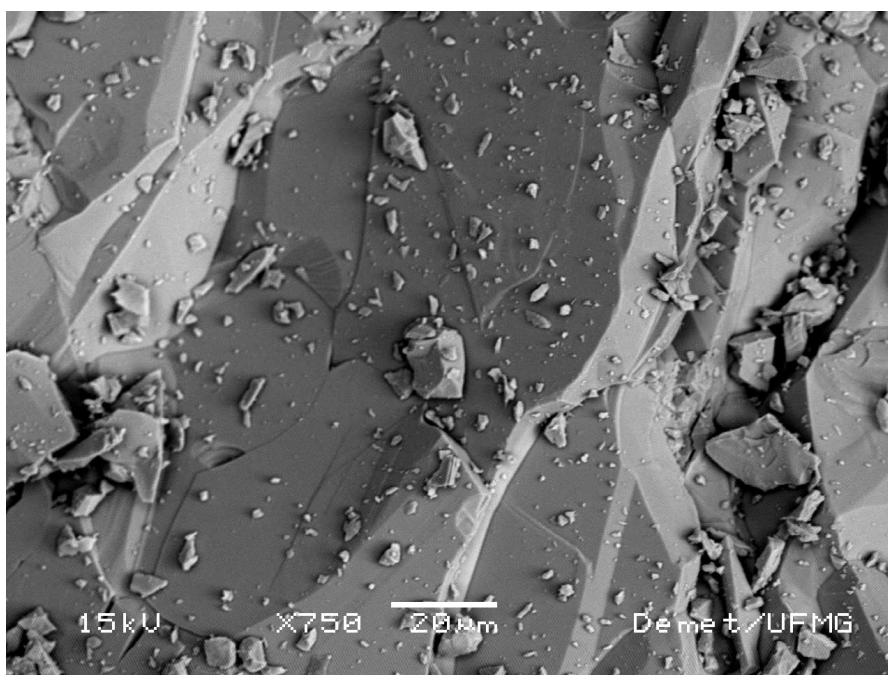


Figura 5.31: IER da amostra hematita compacta (fragmento de rocha)
(aumento: 750 x).

Tabela 5.IX: Resultado da microanálise semiquantitativa geral da amostra hematita compacta mostrada na figura 5.31

Elt	XRay	Int	W%	A%	ZAF
O	Ka	85.2	12.62	33.20	1.4878
Al	Ka	6.3	0.54	0.85	1.9535
Si	Ka	9.7	0.69	1.04	1.5195
Fe	Ka	365.1	86.14	64.92	1.0372
			100.00	100.00	

Na figura 5.32 é mostrada uma imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita compacta. Os resultados das microanálises por EDS nas áreas mostradas são apresentados nas tabelas 5.X e 5.XI, que contêm os quadros resumo das análises.

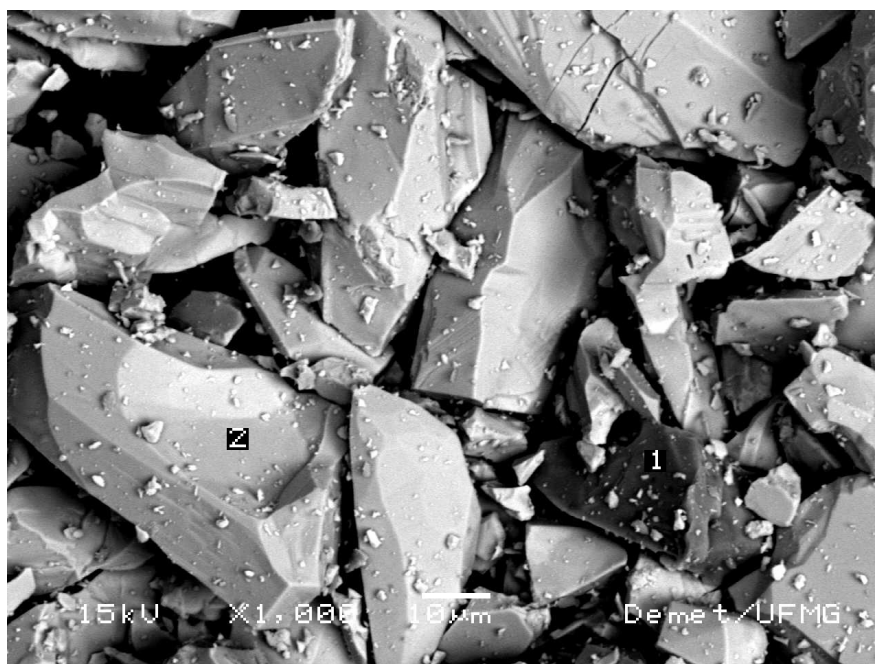


Figura 5.32: IER da amostra hematita compacta (amostra pulverizada)
(aumento: 1.000 x).

Tabela 5.X: Resultado da microanálise semiquantitativa na área mostrada na
figura 5.32 (1-área escura)

Elt	XRay	Int	W%	A%	ZAF
O	Ka	118.3	29.83	43.88	2.7657
Al	Ka	6.9	0.35	0.30	1.2312
Si	Ka	1295.3	63.38	53.10	1.1387
Fe	Ka	25.5	6.44	2.71	1.2122
			100.00	100.00	

A região mais escura mostrada na área 1 da figura 5.32 trata-se de uma partícula do mineral quartzo, tendo em vista que o EDS mostrou a presença de oxigênio e silício, predominantemente.

Tabela 5.XI: Resultado da microanálise semiquantitativa na área mostrada na figura 5.32 (2-área clara)

Elt	XRay	Int	W%	A%	ZAF
O	Ka	197.1	18.77	44.13	1.4612
Al	Ka	16.1	0.90	1.26	1.9256
Si	Ka	16.5	0.77	1.03	1.5111
Fe	Ka	506.3	79.56	53.59	1.0552
			100.00	100.00	

As regiões mais claras mostradas na área 2 e nas demais partículas que não foram marcadas na figura 5.32 tratam-se de partículas do mineral hematita, uma vez que o EDS mostrou a presença de oxigênio e ferro, de forma abundante.

Amostra: hematita especular

Na figura 5.33 é mostrada uma imagem de elétrons secundários (IES) da amostra hematita especular. Neste tipo de imagem, as regiões de maior luminosidade correspondem às diferenças topográficas, ou seja, efeito de borda. O resultado da microanálise por EDS geral é apresentado na tabela 5.XII, que contém o quadro resumo das análises. Nota-se que o oxigênio tem uma contagem baixa porque é um elemento leve, portanto mais difícil de detectar. A detecção do oxigênio é afetada pelo efeito topográfico. A radiação do oxigênio, que tem baixa energia, sofre atenuação devido ao efeito topográfico, já a radiação do ferro, que tem alta energia, consegue vencer a barreira topográfica, por isso existe uma defasagem em relação ao teor real de oxigênio na amostra.

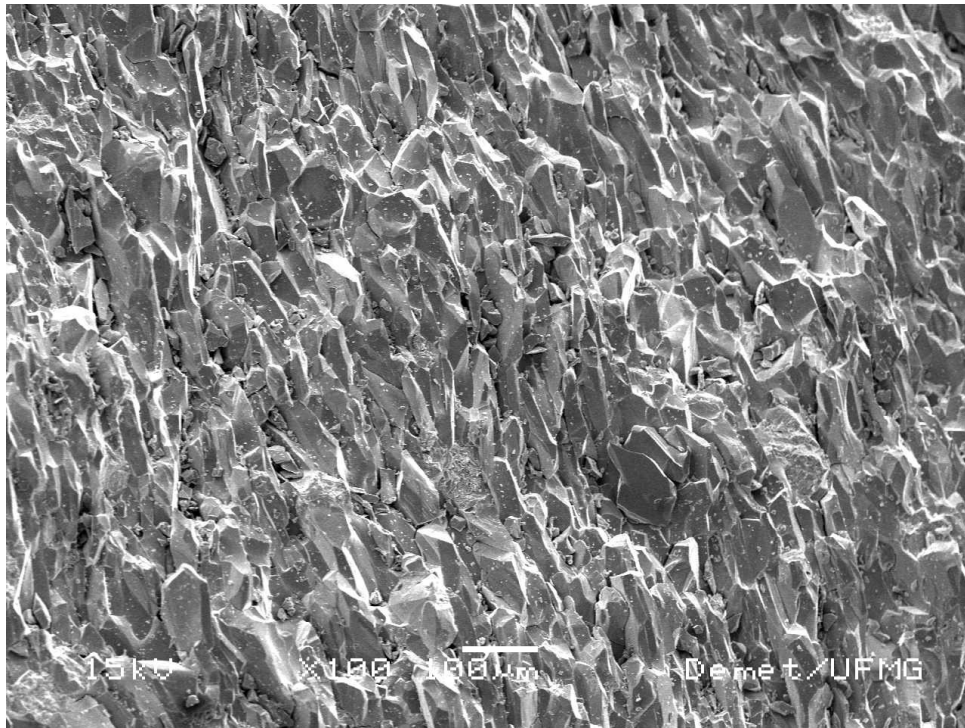


Figura 5.33: IES da amostra hematita especular (fragmento de rocha)

(aumento: 100 x).

Tabela 5.XII: Resultado da microanálise semiquantitativa geral da amostra hematita especular mostrada na figura 5.33

Elt	XRay	Int	W%	A%	ZAF
O	Ka	117.5	11.72	30.87	1.5319
Mg	Ka	7.7	0.57	0.99	2.5485
Al	Ka	17.3	0.98	1.53	1.9455
Si	Ka	29.7	1.38	2.07	1.5199
K	Ka	7.0	0.38	0.41	1.0121
Fe	Ka	550.3	84.97	64.13	1.0385
			100.00	100.00	

Na figura 5.34 é mostrada uma imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita especular pulverizada, e os resultados das microanálises por EDS nas áreas mostradas são apresentados nas tabelas 5.XIII, 5.XIV e 5.XV, que contêm os quadros resumo das análises.

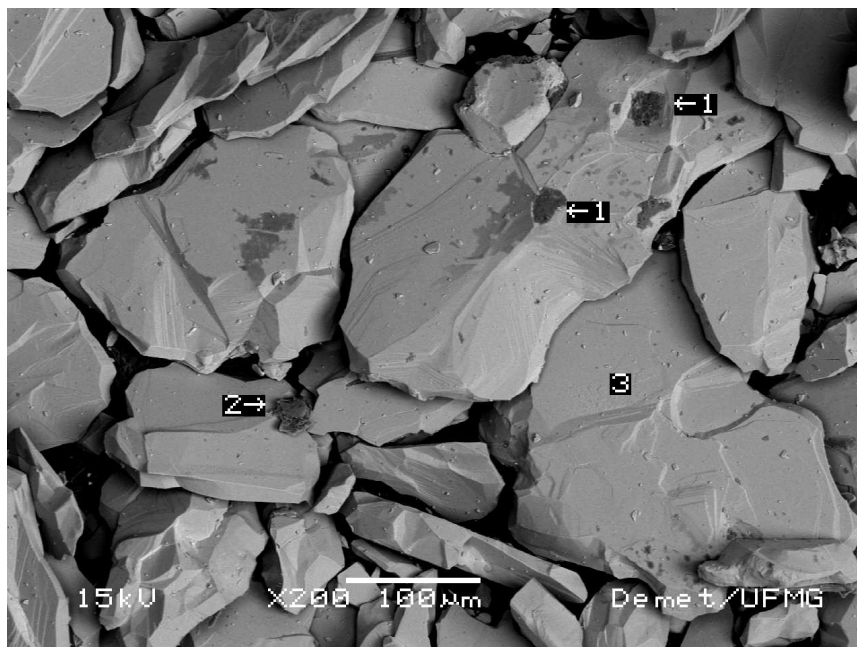


Figura 5.34: IER da amostra hematita especular (amostra pulverizada),(aumento: 100x).

Área 1: predominância de silício, alumínio e oxigênio, mineral caulinita;

Área 2: predominância de oxigênio, silício, alumínio e potássio,
possivelmente moscovita;

Área 3: predominância de ferro e oxigênio, hematita.

Tabela 5.XIII: Resultado da microanálise semiquantitativa na área mostrada na figura 5.34 (1-área escura)

Elt	XRay	Int	W%	A%	ZAF
O	Ka	199.0	37.82	52.10	2.3731
Al	Ka	583.9	26.40	21.56	1.2638
Si	Ka	575.9	31.31	24.57	1.4411
Fe	Ka	20.1	4.47	1.76	1.2153
			100.00	100.00	

Tabela 5.XIV: Resultado da microanálise semiquantitativa na área mostrada na figura 5.34 (2-área escura)

Elt	XRay	Int	W%	A%	ZAF
O	Ka	180.0	34.43	50.17	2.8412
Mg	Ka	31.2	1.39	1.34	1.4833
Al	Ka	484.8	19.36	16.72	1.3277
Si	Ka	624.9	27.60	22.90	1.3920
K	Ka	143.9	9.38	5.59	1.1817
Fe	Ka	42.3	7.84	3.27	1.2037
			100.00	100.00	

Tabela 5.XV: Resultado da microanálise semiquantitativa na área mostrada na figura 5.34 (3-área clara)

Elt	XRay	Int	W%	A%	ZAF
O	Ka	154.7	16.05	39.25	1.4956
Mg	Ka	8.6	0.67	1.08	2.5274
Al	Ka	14.2	0.85	1.23	1.9366
Si	Ka	18.3	0.90	1.26	1.5157
K	Ka	4.9	0.29	0.29	1.0183
Fe	Ka	488.2	81.23	56.89	1.0495
			100.00	100.00	

Amostra: hematita porosa

Na figura 5.35 é mostrada uma imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita porosa. O resultado das microanálises por EDS nas áreas mostradas é apresentado na tabela 5.XVI, cujo quadro resume a análise.

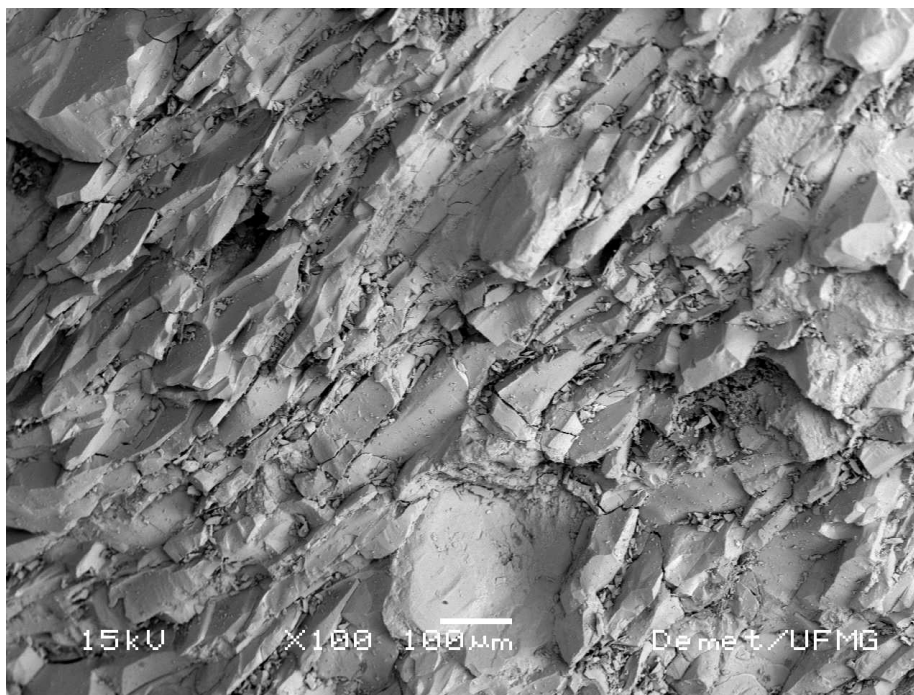


Figura 5.35: IER da amostra hematita porosa (fragmento de rocha) (aumento: 100 x).

Tabela 5.XVI: Resultado da microanálise semiquantitativa geral da amostra hematita porosa –fragmento de rocha, mostrada na figura 5.35

Elt	XRay	Int	W%	A%	ZAF
O	Ka	57.6	7.26	21.09	1.5277
Mg	Ka	1.5	0.15	0.28	2.6016
Al	Ka	12.8	0.93	1.60	1.9683
Si	Ka	14.2	0.84	1.39	1.5293
K	Ka	1.3	0.09	0.10	1.0014
Fe	Ka	470.6	90.74	75.54	1.0236
			100.00	100.00	

Na figura 5.36 é mostrada uma imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita porosa fragmentada. Os resultados das análises por EDS nas áreas mostradas são apresentados nas tabelas 5.XVII, 5.XVIII e 5.XIX, que apresentam o resumo das análises.

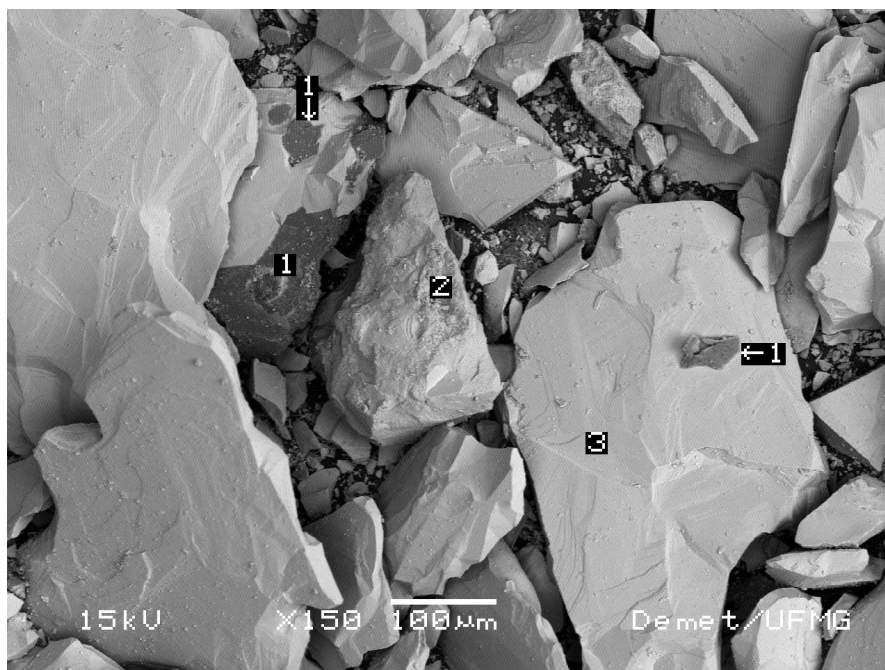


Figura 5.36: IER da amostra hematita porosa (amostra pulverizada), (aumento:150 x).

Área 1: predominância de alumínio e oxigênio, gibbsita;

Área 2: predominância de ferro e oxigênio, alumínio em baixa ocorrência;

Área 3: predominância de ferro e oxigênio, hematita.

Tabela 5.XVII: Resultado da microanálise semiquantitativa na área mostrada na figura 5.36 (1-área escura)

Elt	XRay	Int	W%	A%	ZAF
O	Ka	271.9	40.53	54.16	2.1053
Al	Ka	1394.1	55.50	43.97	1.2589
Si	Ka	14.9	0.90	0.68	1.8047
Fe	Ka	15.7	3.07	1.18	1.2114
			100.00	100.00	

Tabela 5.XVIII: Resultado da microanálise semiquantitativa na área mostrada na figura 5.36 (2-área clara)

Elt	XRay	Int	W%	A%	ZAF
O	Ka	34.0	3.57	11.37	1.5238
Al	Ka	8.1	0.50	0.94	1.9942
Si	Ka	1.9	0.09	0.17	1.5368
Fe	Ka	603.1	95.84	87.52	1.0108
			100.00	100.00	

O oxigênio tem teor baixo na tabela 5.XVIII porque é um elemento leve e sua radiação tem baixa energia e sofre atenuação devido ao efeito topográfico, já a radiação do ferro, que tem alta energia, consegue vencer a barreira topográfica, por isso existe uma defasagem em relação ao teor real de oxigênio na amostra.

Tabela 5.XIX: Resultado da microanálise semiquantitativa na área mostrada na figura 5.36 (3 - partículas mais claras)

Elt	XRay	Int	W%	A%	ZAF
O	Ka	148.2	11.15	30.11	1.4971
Al	Ka	17.8	0.78	1.25	1.9572
Si	Ka	17.5	0.63	0.97	1.5234
Fe	Ka	737.3	87.44	67.67	1.0334
			100.00	100.00	

5.1.8 Espectrometria no infravermelho

As análises por espectroscopia na faixa do infravermelho (figuras 5.37, 5.38 e 5.39) indicaram a presença de hematita em todas as amostras, e também goethita somente na amostra hematita porosa. A hematita tem absorção intensa em números de onda abaixo de 750 cm^{-1} (vibrações de estiramento Fe-O). A goethita tem absorção intensa em números de onda aproximados 890 cm^{-1} e 790 cm^{-1} , dobramentos de Fe-O-H.

O asterisco * indica as bandas com interferência com as vibrações da água, proveniente da hidratação do KBr: modo de estiramento em aproximadamente 3.400 cm^{-1} e modo de dobramento em aproximadamente 1.630 cm^{-1} .

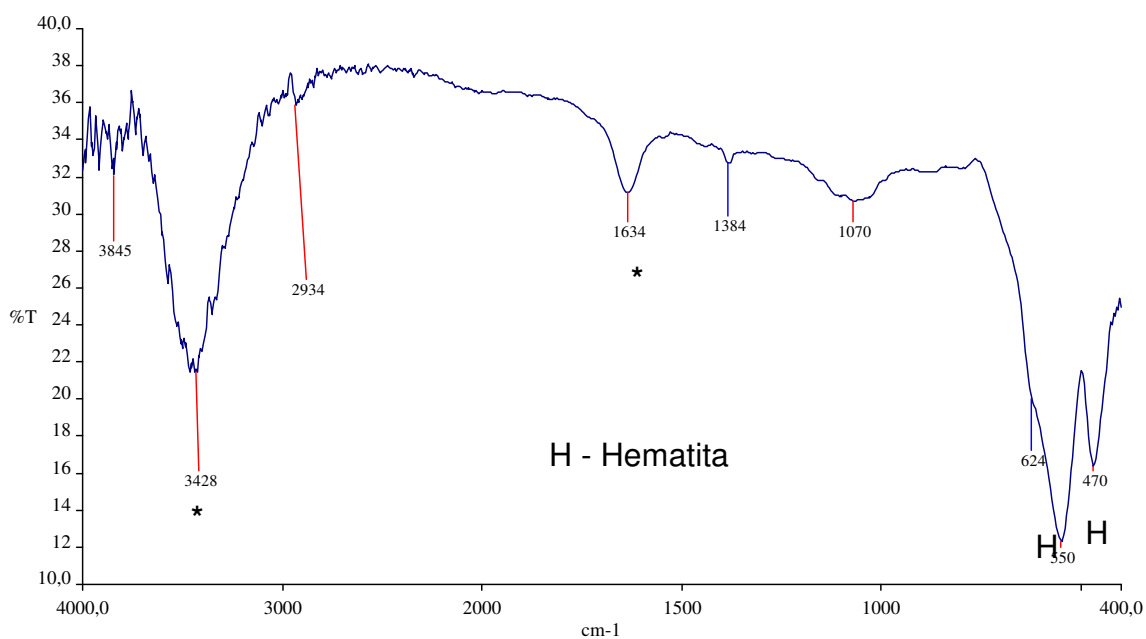


Figura 5.37: Espectro no Infravermelho (IV) da amostra hematita compacta.

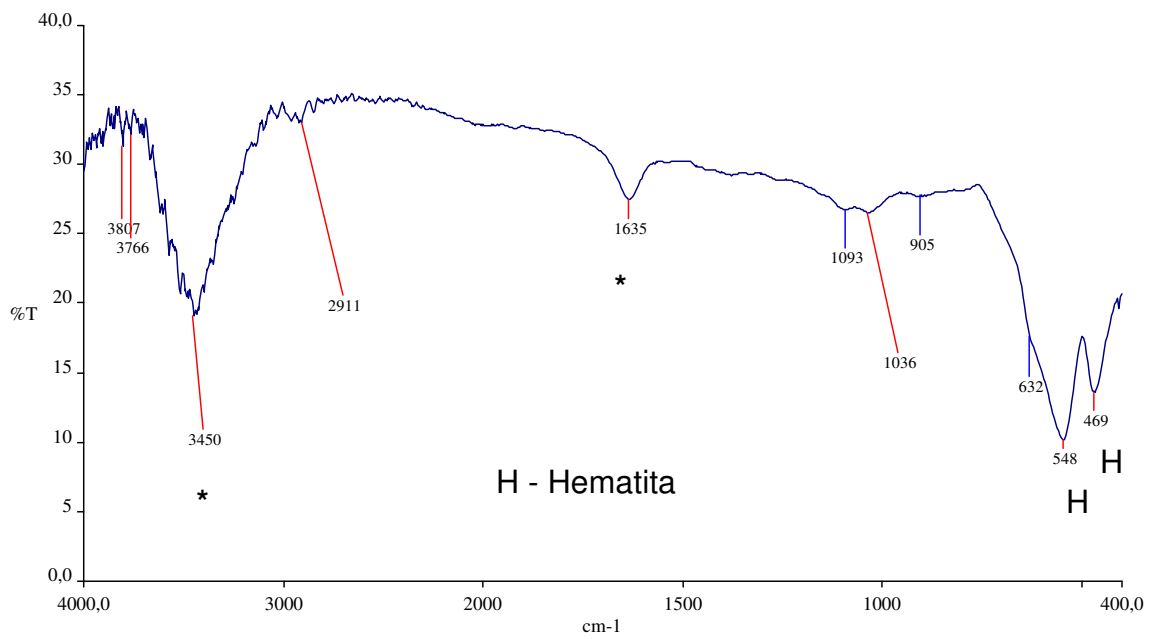


Figura 5.38: Espectro no Infravermelho (IV) da amostra hematita especular.

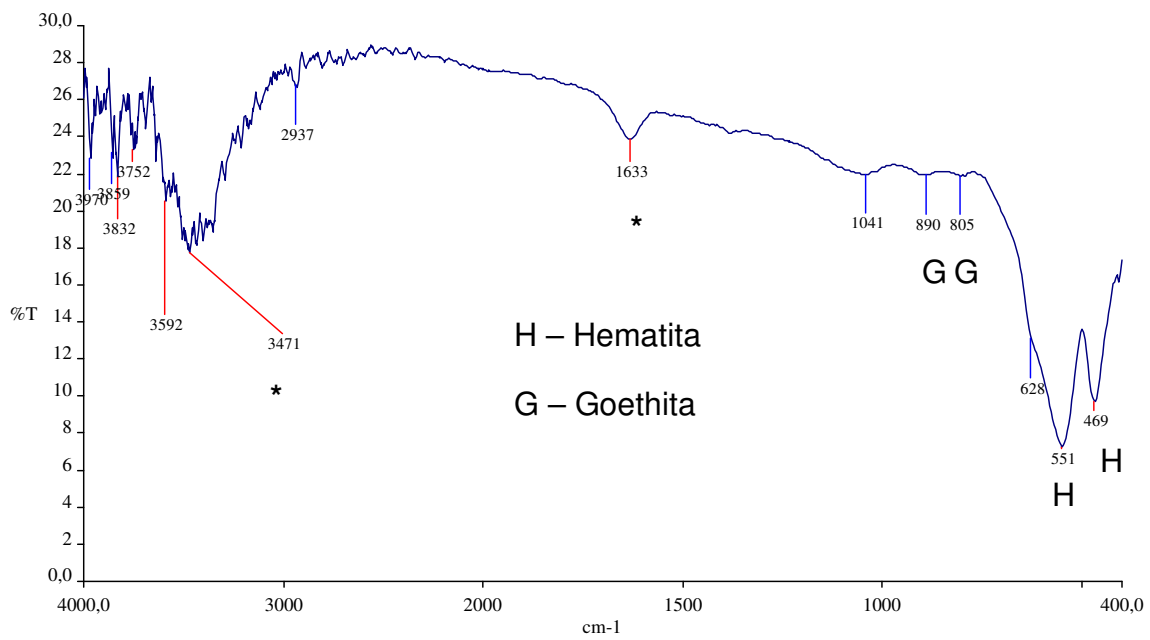


Figura 5.39: Espectro no Infravermelho (IV) da amostra hematita porosa.

5.1.9 Análise termogravimétrica – ATG

A região de perda de massa explicitada no gráfico da figura 5.40 e tabela 5.XIX para amostra hematita porosa segue o comportamento convencional da goethita, estando associada à perda de hidroxilas estruturais, ou seja, transformação da goethita em óxido de ferro. Para as demais amostras não houve perda de massa, como pode ser observado nas figuras 5.41 e 5.42.

Tabela 5. XX – Perdas de massa verificadas nas análises termogravimétricas

Amostra	Extensão (°C)	Perda de Massa (%)
hematita compacta	37,8 – 599,8	0
hematita especular	26,4-599,8	0
hematita porosa	28,4-599,6	0,210

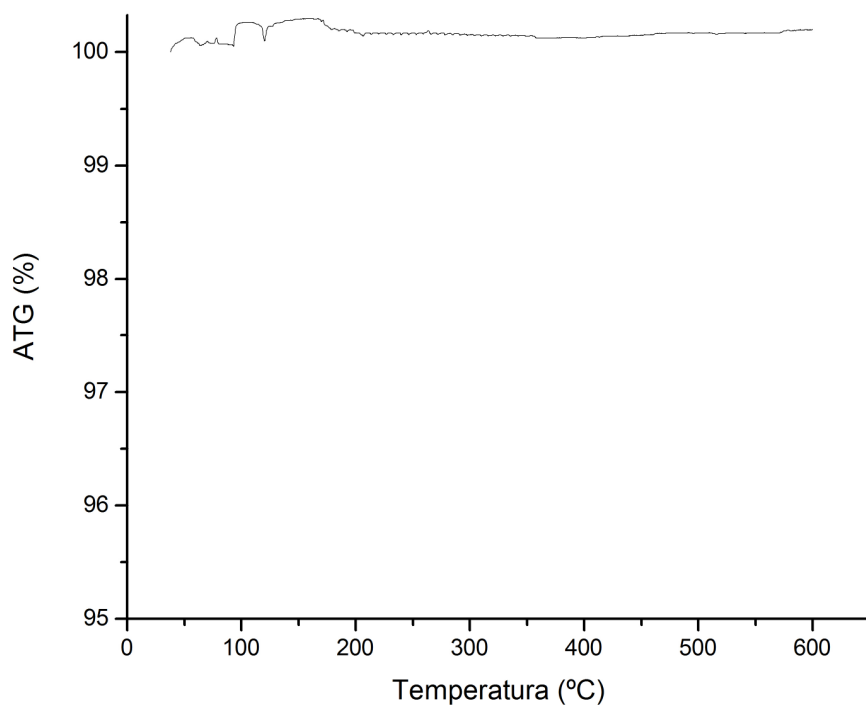


Figura 5.40: Gráfico de ATG da amostra hematita compacta.

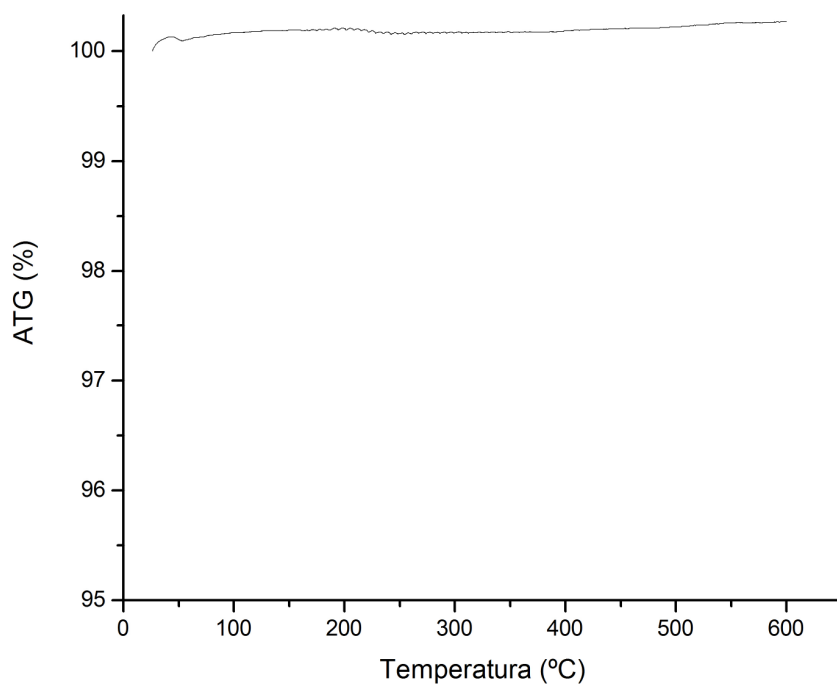


Figura 5.41: Gráfico de ATG da amostra hematita especular.

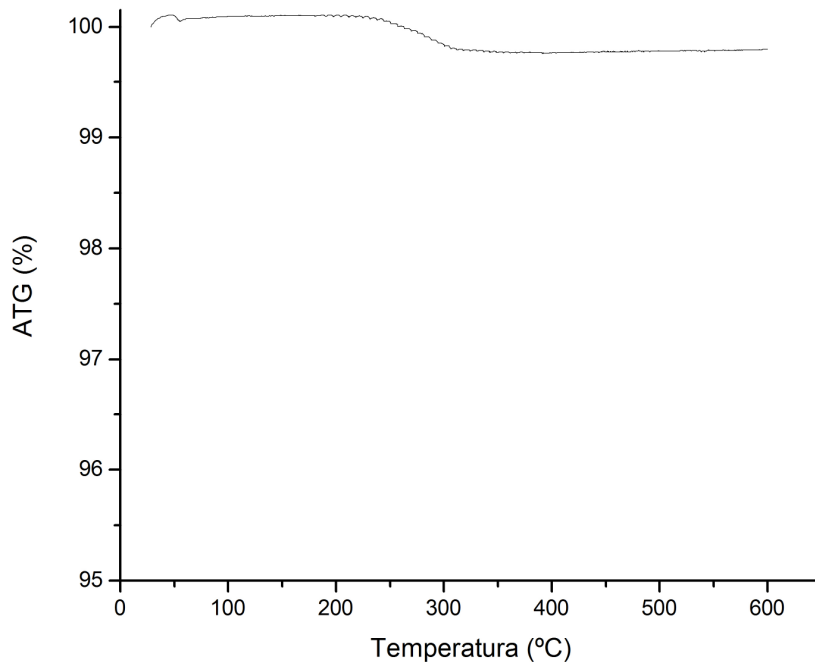


Figura 5.42: Gráfico de ATG da amostra hematita porosa.

5.1.10 Espalhamento Raman

A espectroscopia micro-Raman caracteriza e identifica os minerais e compostos através do espalhamento de luz. A luz de um laser incide na amostra e a luz espalhada é analisada por uma rede de difração, que detecta a presença de fótons de outro comprimento de onda (diferente do laser incidente). A diferença de energia do fóton incidente e espalhado está relacionada aos modos normais da vibração de moléculas ou da rede cristalina que compõem o material. Alguns minerais/compostos não são possíveis de ser analisados por espectrometria Raman, devido ao efeito de luminescência. O espectro Raman fornece informações sobre os modos de vibração de um material; como diferentes materiais apresentam estruturas atômicas diferentes, cada material apresenta um conjunto de modos de vibração específico.

As regiões vermelhas mostradas na figura 5.43 referem-se a regiões cujas partículas têm menor granulometria, e por este motivo o espectro, apresentado na figura 5.44, tem linha de base de maior intensidade indicando a presença de amorfos ou finos e maior largura de linha. A linha 660 cm^{-1} indica presença de desordem no sistema e quase não aparece na região brilhante.

A região brilhante mostrada na figura 5.43 apresenta partículas distintas com planos diferentes e o espectro mostrado na figura 5.45 refere-se somente a uma partícula brilhante. O espectro de espalhamento Raman da região brilhante apresentou, de uma forma geral, intensidades menores e linhas mais estreitas devido ao fato das partículas serem mais cristalinas quando comparado à região vermelha. As partículas brilhantes mostram o favorecimento de certos modos vibracionais e o modo vibracional 660 cm^{-1} que indica desordem não aparece, pois este modo que é inativo e passa a ser ativo somente quando há desordem cristalina.

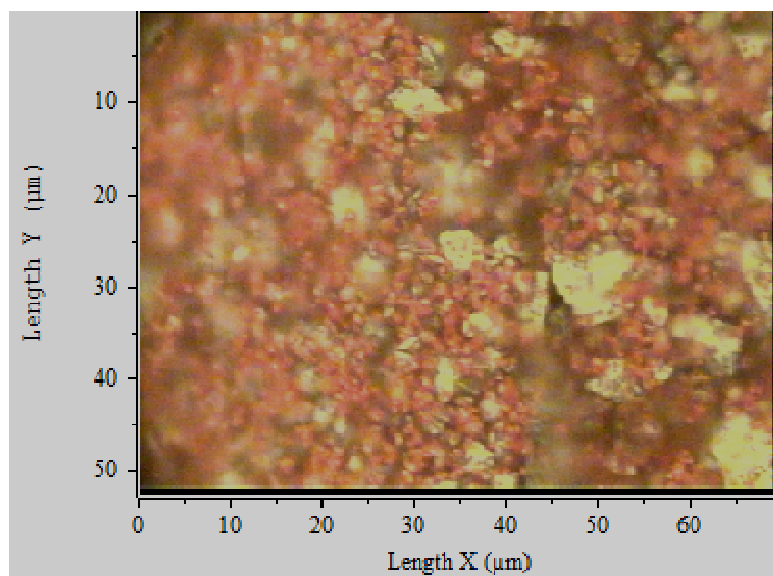


Figura 5.43: Imagem ótica da amostra hematita compacta.

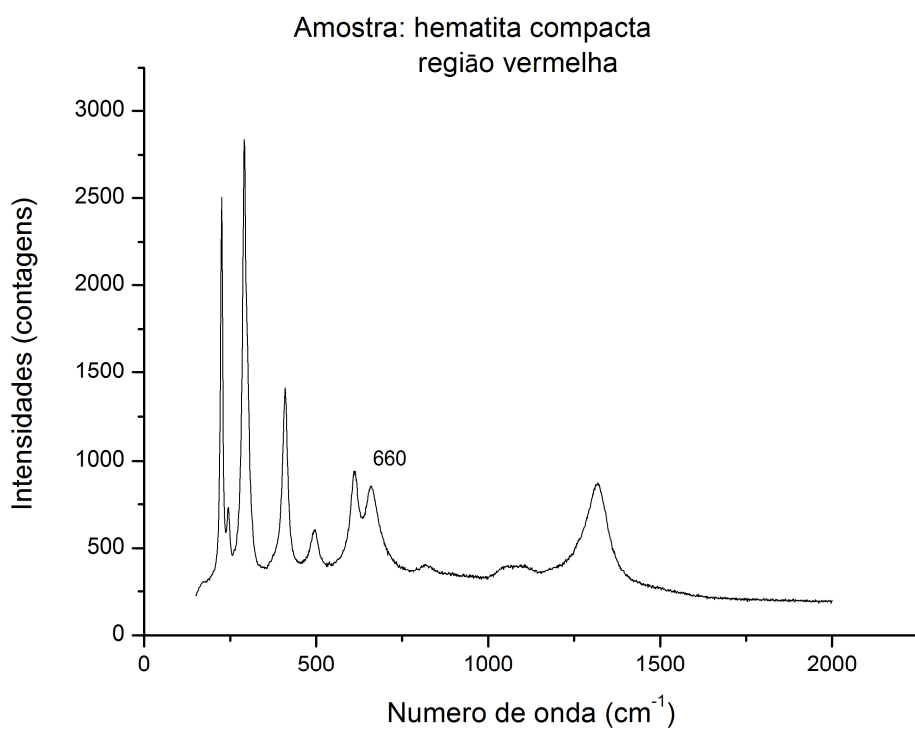


Figura 5.44: Espectro de espalhamento Raman da amostra hematita compacta, região vermelha.

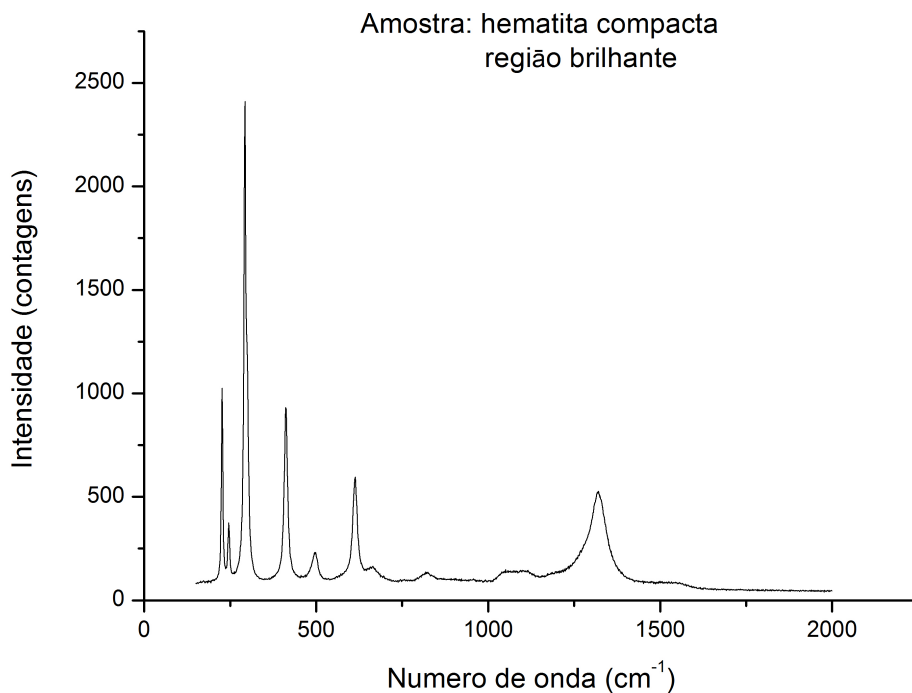


Figura 5.45: Espectro de espalhamento Raman da amostra hematita compacta, região brilhante.

Da mesma forma que aconteceu na amostra compacta, as regiões vermelhas observadas na figura 5.46 mostram partículas que têm menor granulometria; o espectro tem linhas mais largas como pode-se observar na figura 5.47. Esta região apresenta maior desordem como é mostrado pela presença da linha 662 cm⁻¹; esta linha quase não aparece nas partículas brilhantes.

Os espectros mostrados na figura 5.48 referem-se a três partículas brilhantes. As partículas brilhantes mostram planos distintos, pois existe o favorecimento de modos vibracionais diferentes em cada uma delas. Os espectros das partículas brilhantes apresentam linhas mais estreitas devido ao fato das partículas serem mais cristalinas quando comparados aos espectros da região vermelha. As partículas brilhantes mostram o favorecimento de certos modos vibracionais e o modo vibracional 660 cm⁻¹, que indica desordem, não aparece.

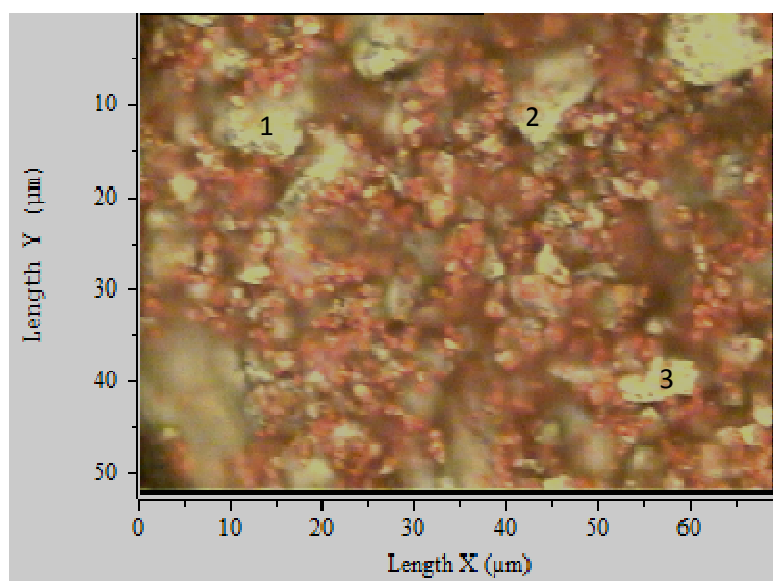


Figura 5.46: Imagem ótica da amostra hematita especular.

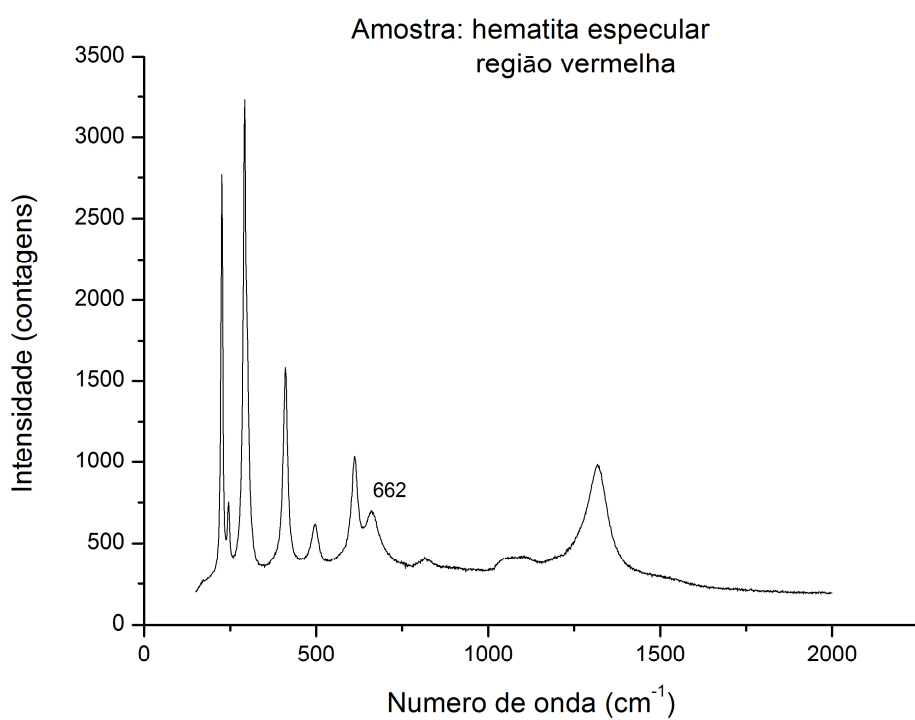


Figura 5.47: Espectro de espalhamento Raman da amostra hematita especular, região vermelha.

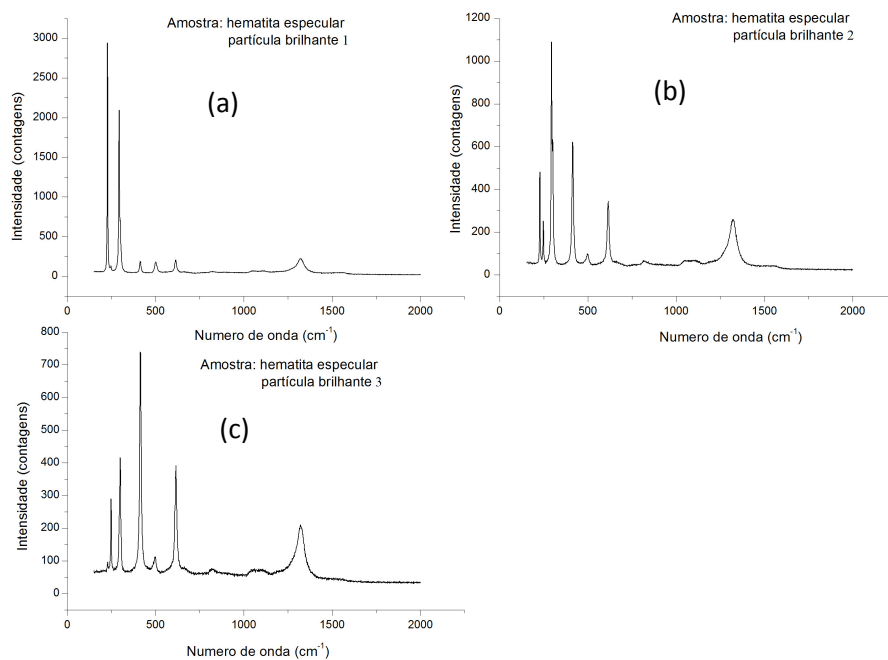


Figura 5.48: Espectro de espalhamento Raman da amostra hematita especular, região brilhante: (a) partícula 1, (b) partícula 2 e (c) partícula 3 mostradas na figura 5.46.

Na amostra hematita porosa, as regiões vermelhas observadas na figura 5.49 mostram partículas de menor granulometria, e conseqüentemente seu espectro tem maior intensidade como pode-se observar na figura 5.50. Trata-se de uma região que apresenta maior aleatoriedade como é mostrado pela linha 662 cm^{-1} , que indica presença de desordem no sistema.

A região brilhante mostrada na figura 5.49 apresenta partículas distintas com planos diferentes e o espectro mostrado na figura 5.51 refere-se somente a uma partícula brilhante. O espectro de espalhamento Raman da região brilhante apresentou intensidades menores e linhas mais estreitas devido ao fato das partículas serem mais cristalinas, terem granulometria maior, menor área superficial, quando comparado à região vermelha.

As partículas de cor laranja mostradas na figura 5.49 quando analisadas referenciam ao sinal da goethita, cujos modos vibracionais podem ser observados na figura 5.52: 388 cm^{-1} , 560 cm^{-1} , 692 cm^{-1} ; esses modos não existem na hematita pura, pois são modos vibracionais da goethita, e ainda se tem o modo 300 cm^{-1} que a goethita apresenta com forte intensidade mas é superposto pela hematita.

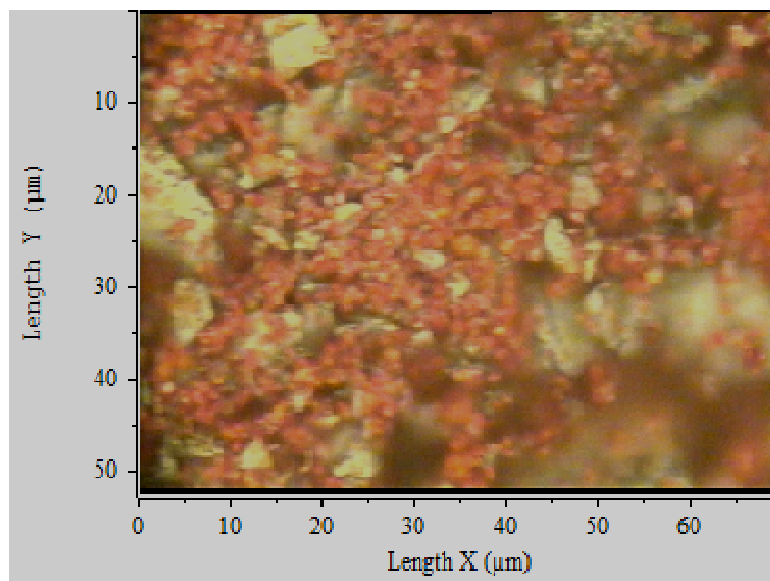


Figura 5.49: Imagem ótica da amostra hematita porosa.

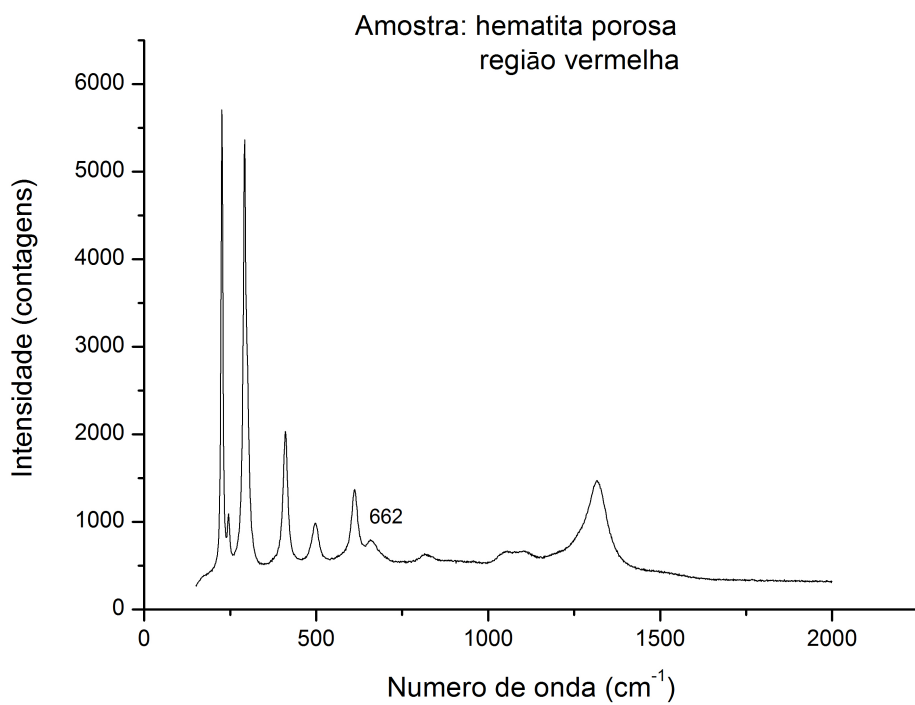


Figura 5.50: Espectro de espalhamento Raman da amostra hematita porosa, região vermelha.

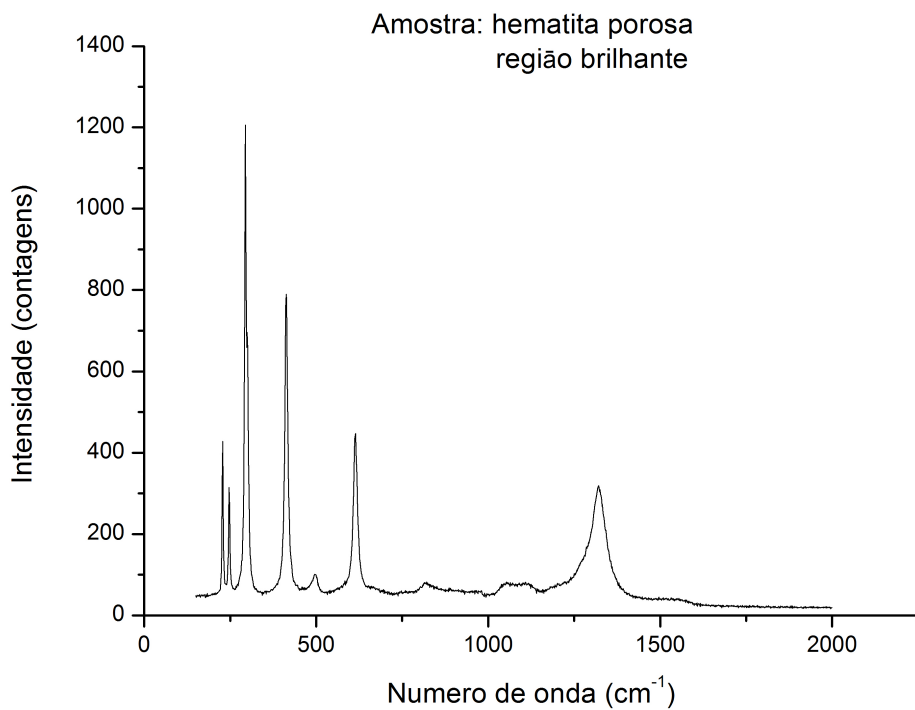


Figura 5.51: Espectro de espalhamento Raman da amostra hematita porosa, região brilhante.

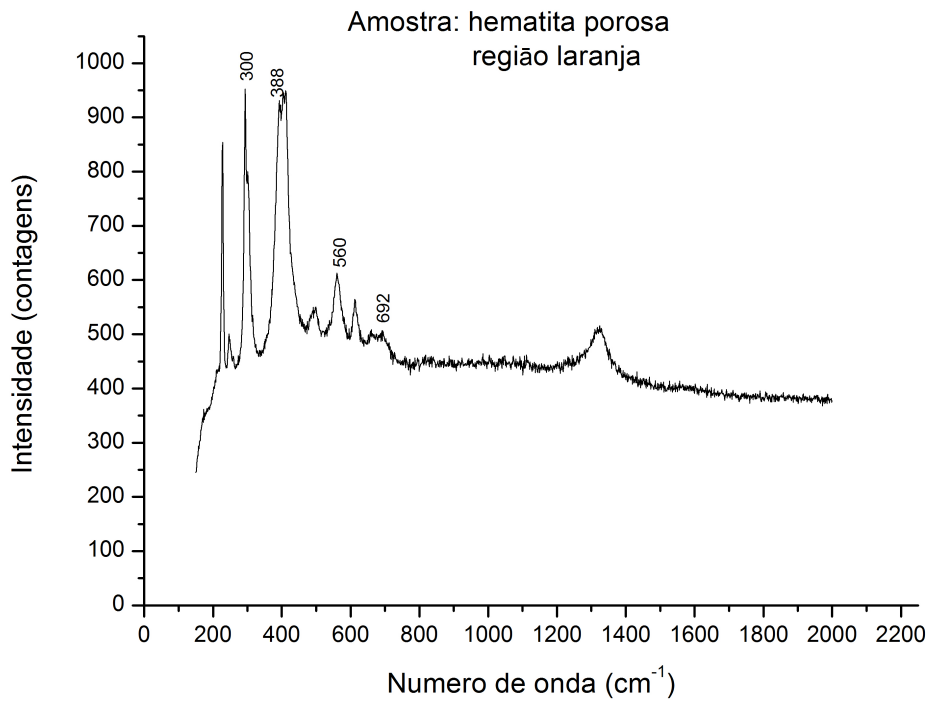


Figura 5.52: Espectro de espalhamento Raman da amostra hematita porosa, região laranja, mineral goethita junto com a hematita.

5.2 Estudos Eletrocinéticos

5.2.1 Potencial Zeta

O ponto isoelétrico (PIE) é o logaritmo negativo da atividade de um dos íons determinadores de potencial, IDP, para a qual a carga líquida no plano de cisalhamento se anula. O PIE foi obtido pela medida de potencial zeta, na presença de eletrólitos indiferentes NaNO_3 , NaCl , KNO_3 e KCl separadamente, de forma a reduzir a possibilidade de que os IDPs, OH^- e H^+ para os sistemas estudados, povoem a camada de Gouy, ou seja a camada difusa. O potencial gerado nestes sistemas é decorrente de reações com os íons H^+ e OH^- , ou seja, os íons determinadores de potencial. O princípio da técnica consiste em medir diretamente a velocidade com que as partículas se movimentam em direção ao eletrodo de carga oposta.

A medida do potencial zeta foi realizada utilizando a microeletroforese, conforme pode ser observado nas figuras 5.53, 5.54, 5.55 e 5.56. A tabela 5.XXI apresenta os valores de pHs nos pontos isoelétricos para as amostras estudadas com os diferentes eletrólitos.

Os testes realizados com nitrato de sódio e nitrato de potássio apresentaram valores de pHs no ponto isoelétrico mais baixos do que os valores encontrados na literatura, pH 6,7, (Fuerstenau, 1976; Cromieres et al, 2002) porem aproximado, para ambos os eletrólitos utilizados – NaNO_3 e KNO_3 . Os valores de pHs no ponto isoelétrico mais baixos do que o esperado podem ser explicados pela presença de impurezas de quartzo na amostra compacta e silicatos (caulinita e moscovita) na amostra especular, conforme foi observado no MEV/EDS. O quartzo, caulinita e moscovita apresentam valores de PIE mais baixos que a hematita e, portanto, tendem a deslocar o PIE do sistema para valores mais baixos. Na caracterização da amostra porosa identificou-se gibbsita e goethita como contaminantes, a tendência seria um valor de pH no PIE mais alto do que o valor teórico pois a gibbsita tem valor de $\text{pH}=8,8$ no PIE, já a goethita apresenta valor de pH no PIE igual da hematita, entretanto os valores encontrados para a amostra porosa foram: NaNO_3 – pH 6,5, KNO_3 – 6,0, NaCl – 6,2 e KCl – 6,3.

A tabela 5.XXII mostra os coeficientes de variação para os valores de pH no PIE para o mesmo eletrólito entre as amostras de hematita (compacta, porosa e especular) cuja gênese é a mesma. Os sais de nitrato apresentaram coeficientes de variação menores que os sais de cloreto. Nota-se que os testes realizados com cloreto de sódio e cloreto de

potássio tiveram coeficiente de variação maiores do que os testes feitos com nitratos. Observa-se que nos testes com íons cloreto a amostra hematita compacta apresentou valores de PIE maiores que o valor teórico, o mesmo aconteceu com a amostra especular com o KCl.

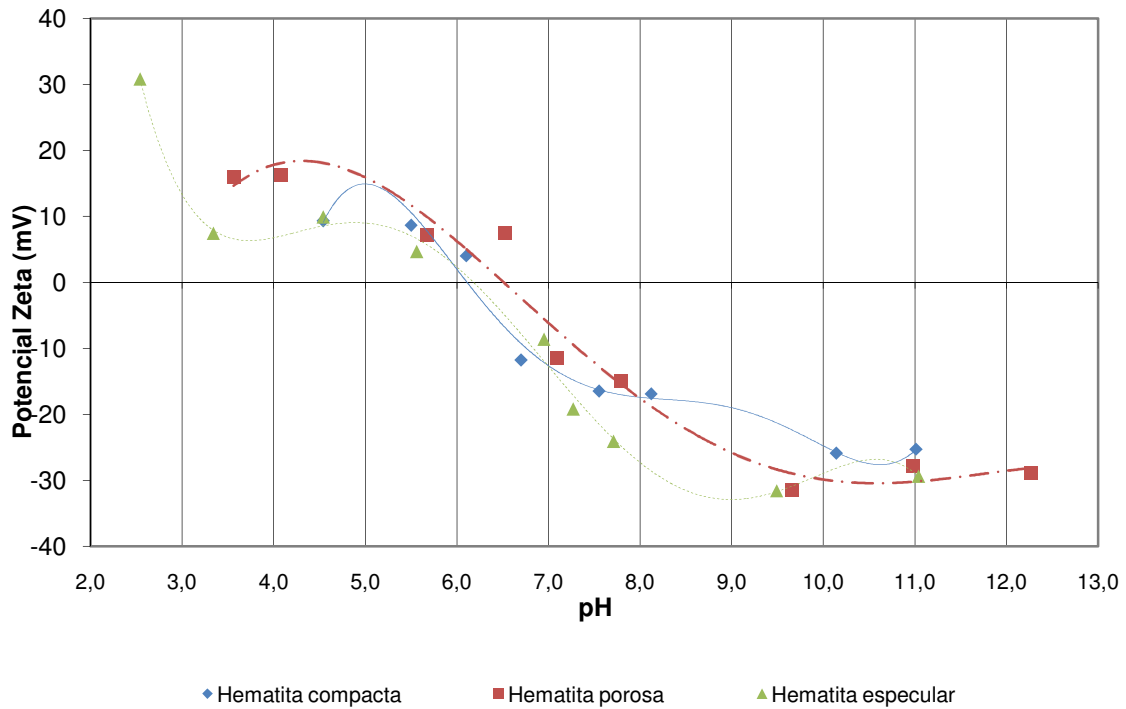


Figura 5.53: Variação de potencial zeta com pH das amostras de hematita em solução de eletrólito NaNO_3 $2 \times 10^{-3} \text{M}$.

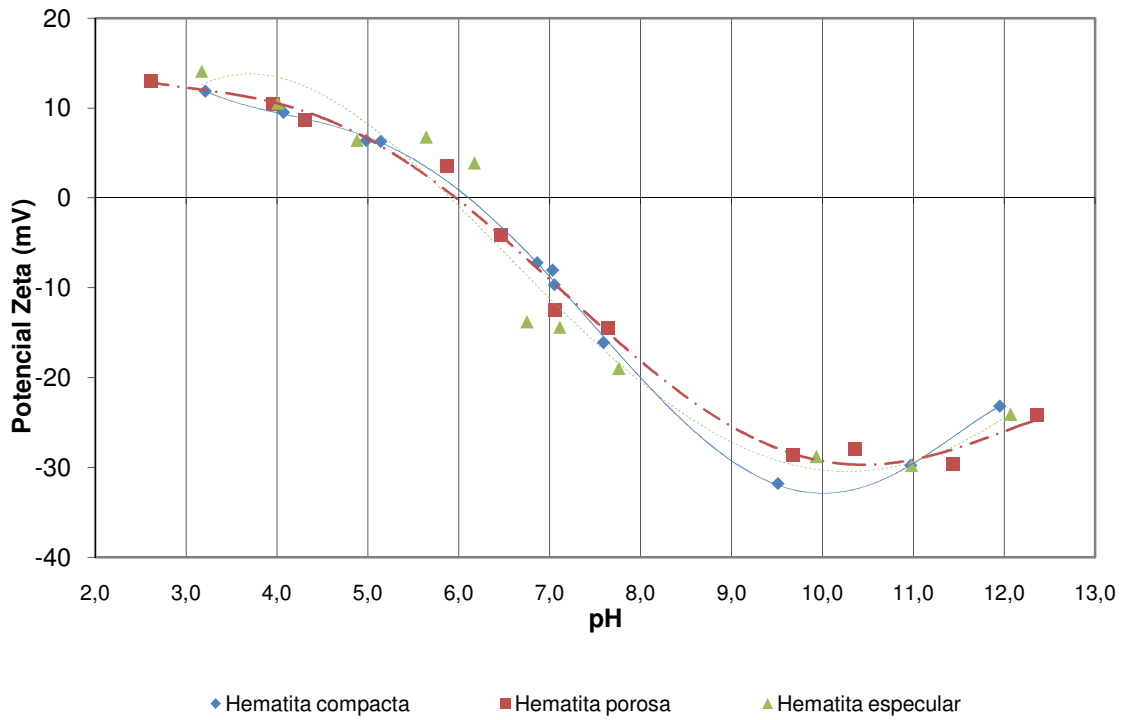


Figura 5.54: Variação de potencial zeta com pH das amostras de hematita em solução de eletrólito KNO_3 2×10^{-3} M.

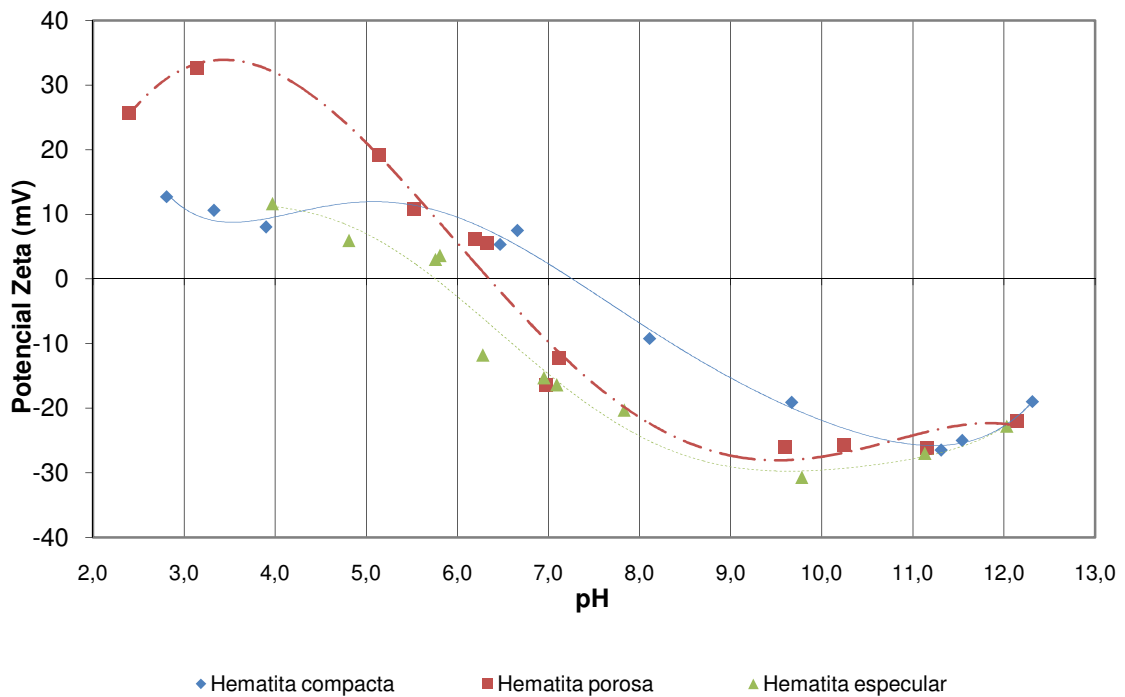


Figura 5.55: Variação de potencial zeta com pH das amostras de hematita em solução de eletrólito NaCl 2×10^{-3} M.

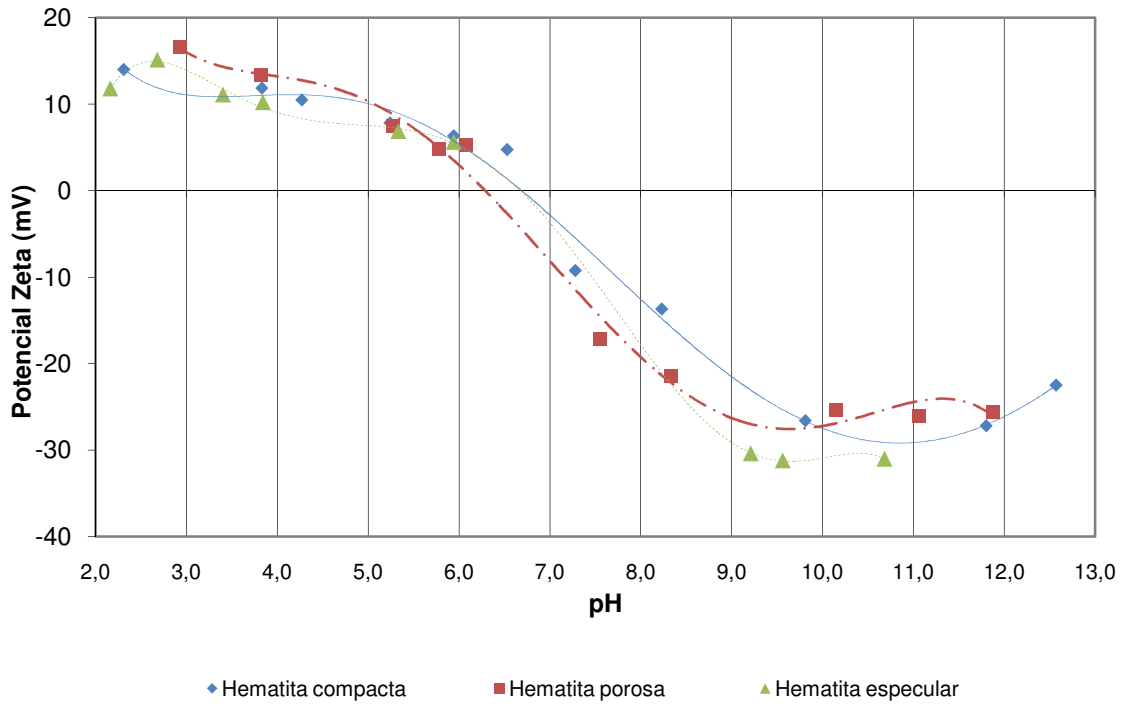


Figura 5.56: Variação de potencial zeta com pH das amostras de hematita em solução de eletrólito $\text{KCl } 2 \times 10^{-3} \text{M}$.

Tabela 5.XXI: Valores do PIE obtidos por microeletroforese

Amostra	pH com NaNO_3 $2 \times 10^{-3} \text{M}$	pH com KNO_3 $2 \times 10^{-3} \text{M}$	pH com NaCl $2 \times 10^{-3} \text{M}$	pH com KCl $2 \times 10^{-3} \text{M}$
Compacta	6,2	6,1	7,2	6,8
Especular	6,3	6,0	6,2	6,3
Porosa	6,5	6,0	5,8	6,8

Tabela 5.XXII: Cálculo do coeficiente de variação para os resultados de microeletroforese nas amostras analisadas

	NaNO_3	KNO_3	NaCl	KCl
Coefficiente de variação (C_v)	2,4	0,4	11,3	4,4

5.2.2 Determinação do ponto isoelétrico pelo método empírico Mular e Roberts

O ponto isoelétrico, neste estudo, também foi medido pelo método empírico de Mular e Roberts, usando concentração inicial do eletrólito de $1 \times 10^{-2} \text{M}$ e concentração final do eletrólito de $1 \times 10^{-1} \text{M}$. Para o sistema estudado, sabe-se que o PIE coincide com o potencial de carga zero e foi determinado por medida direta de adsorção dos IDPs. O PIE e o potencial de carga zero coincidem com o pH de interseção de uma isoterma obtida por meio de uma titulação potenciométrica que envolve cálculos de densidade de carga de superfície da rede dos íons determinadores de potencial. Os valores de PIE obtidos pelo método de Mular e Roberts são apresentados na tabela 5.XXIII e as figuras 5.57, 5.58, 5.59 e 5.60 mostram a variação de pH em função do pH final para as amostras estudadas. Na tabela 5.XXIV são mostrados os coeficientes de variação para os valores de pH no PIE para o mesmo eletrólito entre as amostras de hematita (compacta, porosa e especular). Os testes realizados pelo método empírico de Mular e Roberts tiveram coeficientes de variação altos com exceção dos testes feitos com NaNO_3 . Os testes feitos com nitrato de sódio apresentaram valores de PIE mais próximos do valor encontrado na literatura para a hematita para as três amostras quando comparado com os outros eletrólitos: compacta – pH 6,7, especular - pH 6,8 e porosa – pH 7,2.

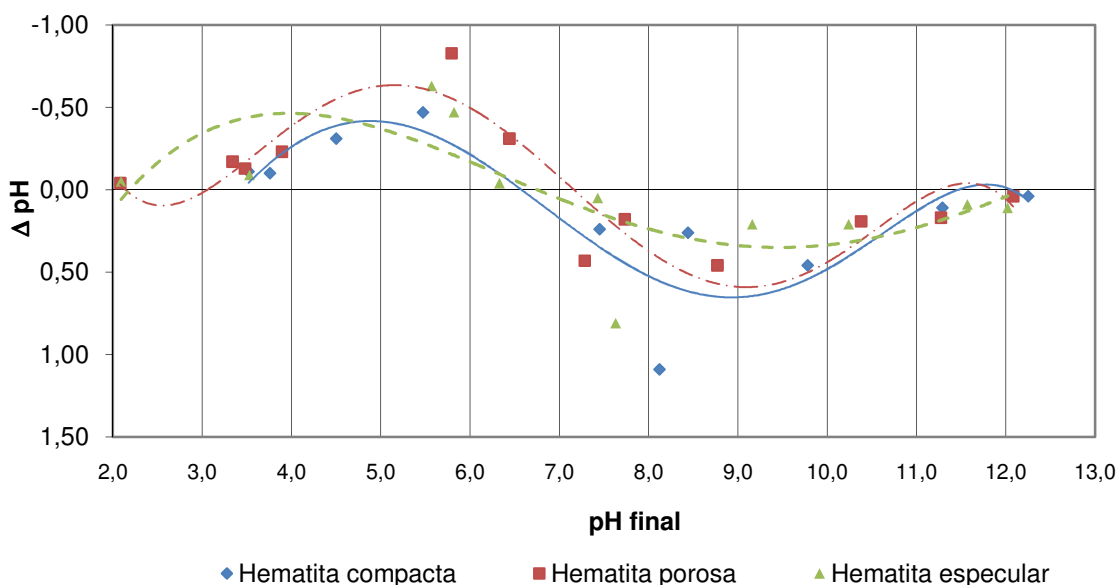


Figura 5.57: Variação do pH com pH final (por Mular e Roberts) em solução de eletrólito NaNO_3 $1 \times 10^{-2} \text{M}$ (inicial) e $1 \times 10^{-1} \text{M}$ (final).

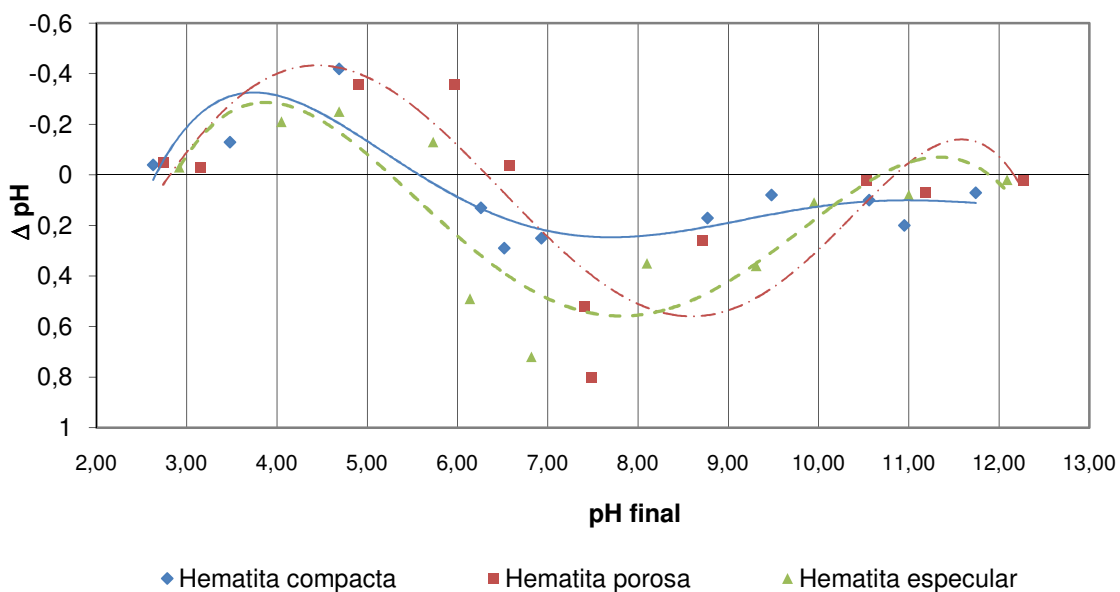


Figura 5.58: Variação do pH com pH final (por Mular e Roberts) em solução de eletrólito KNO₃ 1x10⁻²M (inicial) e 1x10⁻¹M (final).

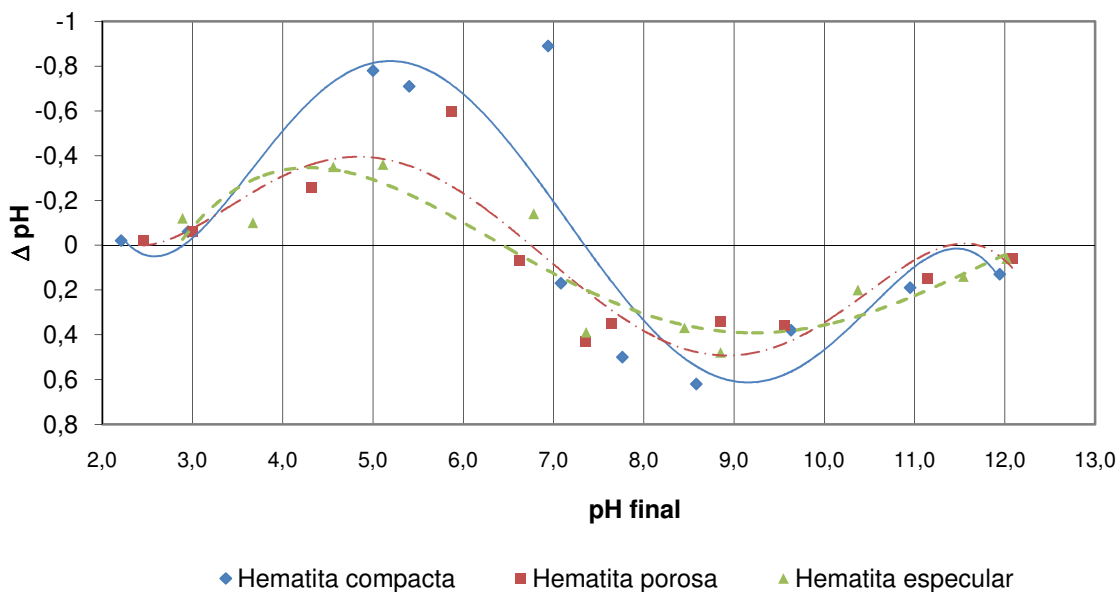


Figura 5.59: Variação do pH com pH final (por Mular e Roberts) em solução de eletrólito NaCl 1x10⁻²M (inicial) e 1x10⁻¹M (final).

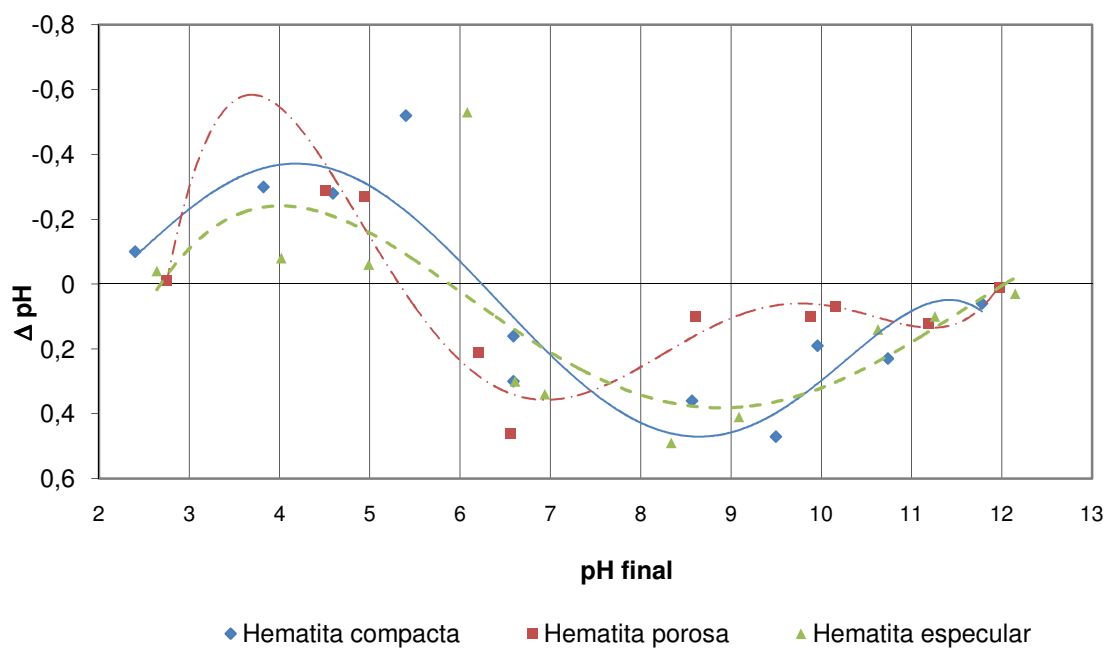


Figura 5.60: Variação do pH com pH final (por Mular e Roberts) em solução de eletrólito KCl $1 \times 10^{-2} \text{M}$ (inicial) e $1 \times 10^{-1} \text{M}$ (final).

Tabela 5.XXIII: Valores do PIE obtido pela técnica de Mular e Roberts

Amostra	pH com NaNO_3	pH com KNO_3	pH com NaCl	pH com KCl
Compacta	6,7	5,6	7,4	6,3
Especular	6,8	5,2	6,5	6,0
Porosa	7,2	6,3	6,8	5,3

Tabela 5.XXIV: Cálculo do coeficiente de variação para os resultados de Mular e Roberts nas amostras analisadas

	NaNO_3	KNO_3	NaCl	KCl
Coeficiente de variação (C_v)	3,8	9,8	6,6	8,8

5.2.3 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X – XPS

A amostra hematita porosa, que tem maior área superficial, foi colocada em suspensões com cloreto de potássio e com nitrato de potássio, de concentração $1 \times 10^{-2} \text{M}$ para ambos, após algumas horas filtrou-se utilizando bomba de vácuo para eliminar o sobrenadante. Os filtrados foram secados em estufa a 50°C , e então foram submetidos à técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X para estudar a possível adsorção dos íons dos eletrólitos na superfície da hematita.

As amostras submetidas ao XPS foram:

- hematita porosa com cloreto em meio ácido (pH=4);
- hematita porosa com cloreto em pH natural (pH=6,2);
- hematita porosa com cloreto em meio alcalino (pH=9);
- hematita porosa com nitrato em meio ácido (pH=4,5).

A espectroscopia de foto-elétrons pode fornecer informações sobre as superfícies dos minerais e das ligações químicas estabelecidas em sua interface com a solução eletrolítica.

O processo pelo qual a carga superficial é estabelecida no mineral hematita é a adsorção dos íons H^+ e OH^- de forma específica. Este mecanismo pode ser representado como:

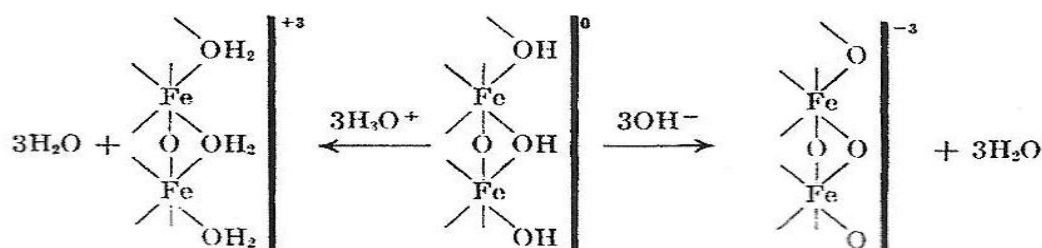
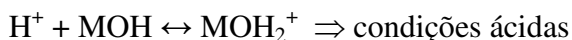
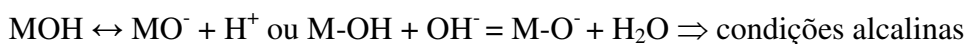


Figura 5.61: Ilustração esquemática da superfície da hematita em meio aquoso (Parks e de Bruyn, 1962).

Ou seja:



Avaliando os sistemas estudados e o comportamento eletrocinético das partículas de hematita identificaram-se as espécies iônicas que exercem controle fundamental na carga superficial do mineral e no potencial de superfície de uma fase dispersa como sendo os íons H^+ e OH^- , que são os íons determinadores de potencial. Entretanto, analisando os resultados de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X nas figuras 5.62 e 5.63, nota-se uma leve adsorção do íon cloreto na superfície da hematita numa concentração bem baixa, pouco mais de poucos PPM, de acordo com o método de análise. Assim as espécies iônicas utilizadas como eletrólito indiferente (Na^+ , Cl^- , K^+ , NO_3^-) tiveram a função de controlar a extensão da dupla camada difusa, mas observou-se um possível envolvimento do ânion cloreto em interações específicas com a superfície de hematita, o qual merece ser investigado com maior profundidade.

A figura 5.62 mostra um espectro XPS para a amostra hematita porosa exposta previamente em soluções de cloreto de potássio, pH 4, pH 6 e pH 9; e com nitrato de potássio, pH 4,5 (de concentração $1 \times 10^{-2} \text{M}$ para ambos). Os espectros das amostras analisadas são praticamente iguais; foi possível identificar as linhas de ferro e oxigênio através de suas energias de ligação características.

A figura 5.63 mostra um espectro de XPS com melhor resolução e com tempo maior de acumulação para a energia específica de ligação do cloro também para as mesmas amostras, como se pode perceber a linha do cloro é muito fraca, não somente porque a seção de choque é baixa para Cl-2p, mas porque realmente a concentração de cloro na superfície das amostras é bem baixa, pouco mais que ppm. A amostra com nitrato em meio ácido (pH 4,5) não deveria ter cloro, como de fato é observado pela ausência da linha do Cl-2p; e nas outras três amostras (hematita porosa com cloreto em pH 4, pH 6 e pH 9) a ocorrência de cloro parece ser aproximadamente a mesma para as três, pois não houve nenhuma normalização dos espectros e as intensidades são aproximadamente iguais.

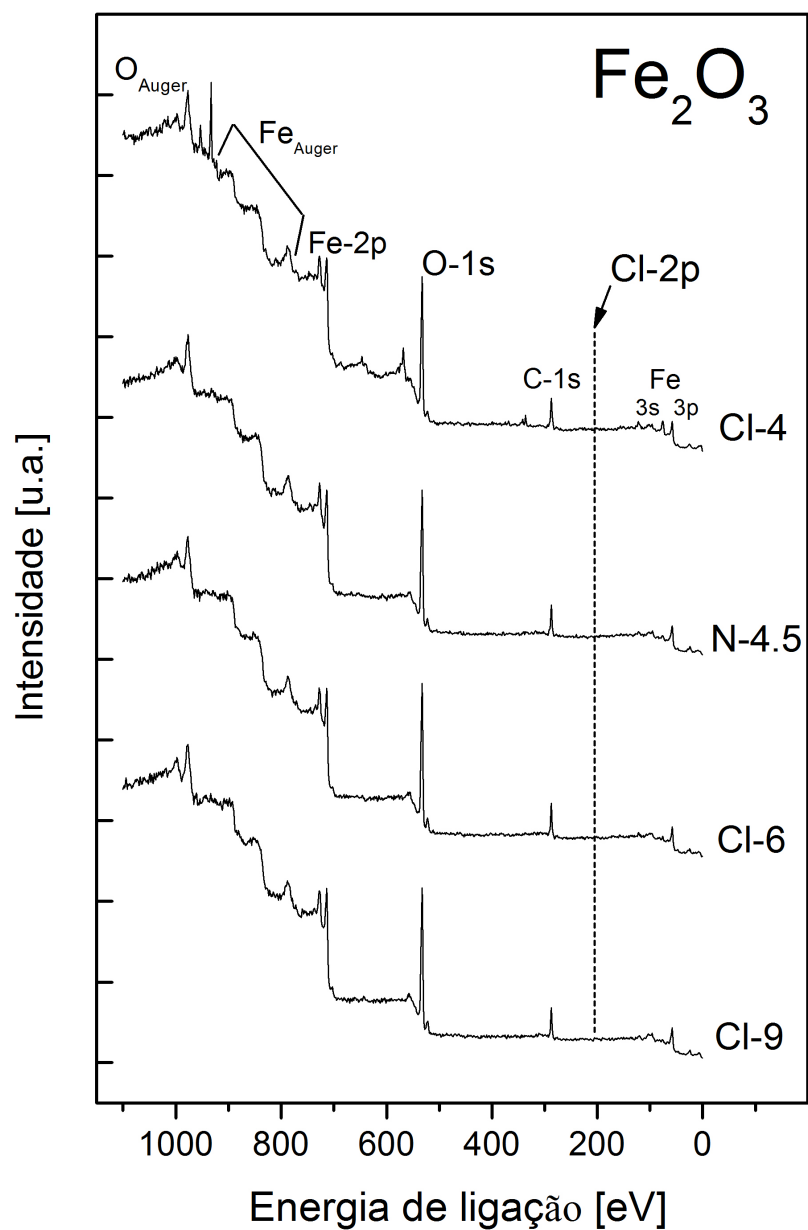


Figura 5.62: Espectro XPS (Al $K\alpha= 1.487\text{eV}$) para amostra hematita porosa exposta previamente em soluções de cloreto de potássio, pH 4, pH 6 e pH 9; e com nitrato de potássio, pH 4,5 (de concentração $1 \times 10^{-2}\text{M}$ para ambos).

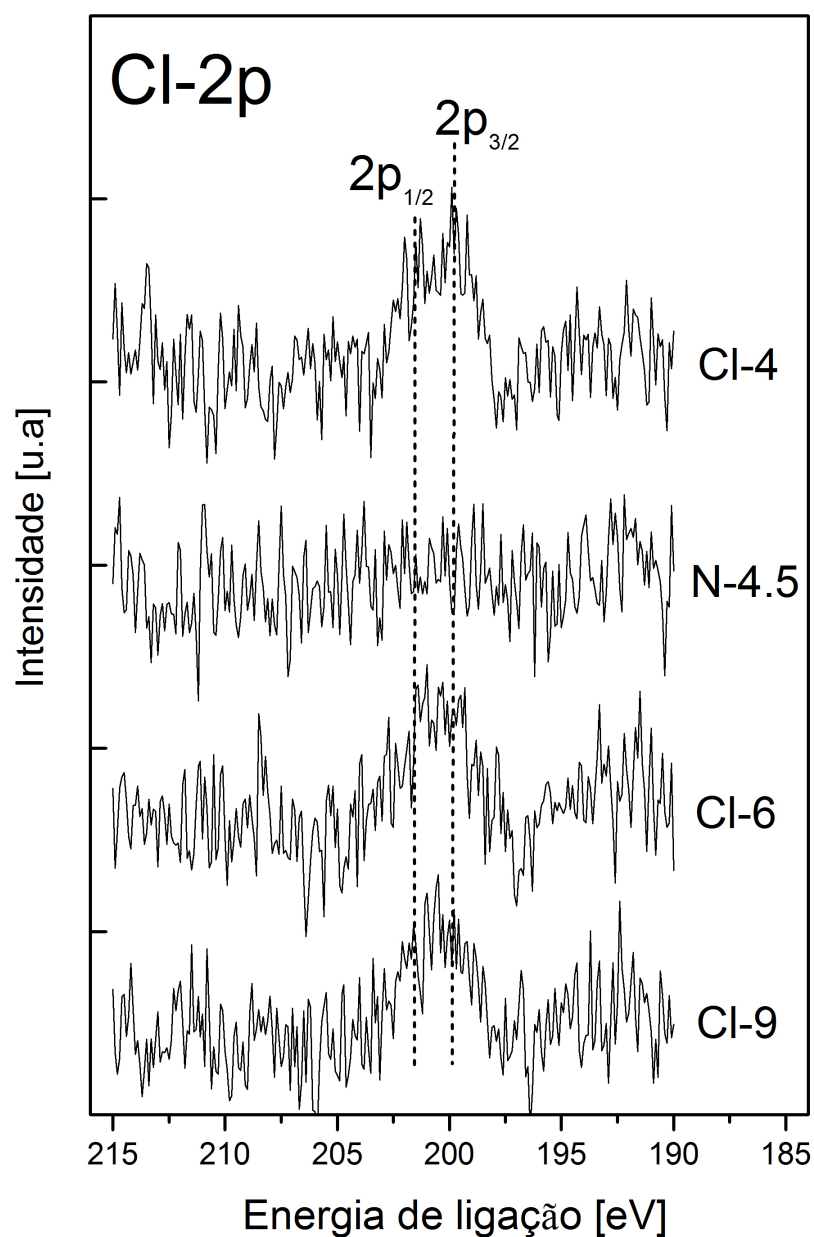


Figura 5.63: Espectro XPS com melhor resolução e com tempo maior de acumulação para a energia específica de ligação do cloro ($Al\ K\alpha = 1.487\text{eV}$) para amostra hematita porosa exposta previamente em soluções de cloreto de potássio, pH 4, pH 6 e pH 9; e com nitrato de potássio, pH 4,5 (de concentração $1 \times 10^{-2}\text{M}$ para ambos).

6. DISCUSSÃO GERAL

A amostra hematita compacta tem quartzo como contaminante em baixa ocorrência e área superficial de $1,604 \text{ m}^2/\text{g}$. Os cristais de hematita são lamelares com orientação, em sua maioria; com associação compacta; poucos poros; presença de cristais granulares em menores quantidades.

A amostra hematita especular tem outros silicatos (caulinita e moscovita) como contaminantes em baixa ocorrência e mostra uma área superficial de $0,617 \text{ m}^2/\text{g}$. Os cristais de hematita são lamelares; presença de poros; e ocorrência de muito arrancamento de grãos durante o polimento, amostra mais friável.

A amostra hematita porosa tem goethita e gibbsita como contaminantes em baixa ocorrência e uma maior área superficial de $2,327 \text{ m}^2/\text{g}$. Na amostra hematita porosa, os cristais são lamelares orientados, menor ocorrência de cristais granulares; presença de microdobramento nas partículas; presença de grãos lamelares de hematita com intercalações de goethita; ocorrência de goethita botrioidal e fibrosa típica.

Os pontos isoelétricos que mais se aproximaram dos valores citados na literatura foram aqueles determinados pela técnica microeletroforese, através da medição do potencial zeta.

Os eletrólitos com os íons nitrato foram mais adequados do que os eletrólitos com os íons cloreto para a hematita:

- nitrato de sódio pela técnica de eletroforese: hematita porosa apresentou valor do ponto isoelétrico (PIE) em pH 6,5, as hematitas compacta e especular apresentaram valores de PIE mais baixos (pH 6,2 e 6,3, respectivamente);

- nitrato de potássio pela técnica de eletroforese: hematita compacta apresentou valor do ponto isoelétrico (PIE) em pH 6,1, as hematitas compacta e especular apresentaram valores de PIE pH 6,0 para ambas;

- nitrato de sódio pelo método de Mular e Roberts: hematita compacta apresentou valor do ponto isoelétrico (PIE) em pH 6,7, hematita especular pH 6,8 e hematita porosa pH 7,2 no PIE.

Avaliando os sistemas estudados e o comportamento eletrocinético das partículas de hematita identificaram-se as espécies iônicas que exercem controle fundamental na carga superficial do mineral e no potencial de superfície de uma fase dispersa como sendo os íons H^+ e OH^- , que são os íons determinadores de potencial. Assim as espécies iônicas utilizadas como eletrólito indiferente (Na^+ , Cl^- , K^+ , NO_3^-) tiveram a função de controlar a extensão da camada difusa, mas observou-se um possível envolvimento do ânion cloreto em interações específicas com a superfície de hematita, o qual merece ser investigado com maior profundidade.

7. CONCLUSÕES

- Todas as amostras de hematita: compacta, especular e porosa apresentaram cristais lamelares predominantemente;
- A amostra hematita porosa apresentou maior área superficial;
- Identificou-se goethita botrioidal e fibrosa somente na amostra hematita porosa;
- A técnica microeletroforese, através da medição do potencial zeta usada para determinação do ponto isoelétrico, teve melhor desempenho em relação ao método empírico de Mular e Roberts na determinação do ponto isoelétrico;
- Observou-se melhor desempenho dos sais de nitrato em relação aos sais de cloreto, sugerindo uma possível adsorção em concentrações baixas do cloro na superfície da hematita.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementação desse estudo, pretende-se futuramente:

- caracterizar e estudar o comportamento eletrocinético das amostras de hematita provenientes de diferentes gêneses dos depósitos brasileiros e também hematita sintética para efeito de comparação;
- investigar com maior profundidade as interações entre o mineral hematita e as espécies iônicas utilizadas como eletrólitos indiferentes principalmente os sais de cloreto;
- também determinar potencial zeta de amostras dos minerais: goethita e magnetita.

9.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAM, N. K., **Physics and chemistry of surfaces**, Oxford University Press, London, Third edition, 1941.
- ADAMSON, A. W., **Physical Chemistry of Surfaces**, Wiley-Interscience, New York, Fourth Edition, 1982.
- BARNES, A., SAPSFORD, D. J., DEY, M., WILLIAMS, K. P., **Heterogeneous Fe(II) oxidation and zeta potential**, Journal of Geochemical Exploration, 2008.
- CHAPMAN, D. L., **A contribution to the theory of electrocapillarity**, Philos. Mag. 25, p. 475-481, 1913.
- CROMIERES, L., MOULIN, V., FOUREST, B., GIFFAUT, E., **Physico-chemical characterization of the colloidal hematite/water interface: experimentation and modelling**, Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng Aspects 202, p. 101-115, 2002.
- DELGADO, A. V., GONZÁLEZ-CABALLERO F., HUNTER R. J., KOOPAL L. K., LYKLEMA J., **Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena**, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 309, Issue 2, p. 245-252, 2007.
- DORR, J. V. N., **Nature and origin of the high grade hematite ores of Minas Gerais, Brazil**. Econ. Geol, 60(1), p. 1-46, Prof Paper 614-A, Washington, DC, 110pp, 1965.
- DORR, J. V. N., **Physiographic, stratigraphic and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil**. USGS, Prof Paper 614-A, Washington, DC, 110p, 1969.
- FUERSTENAU, M. C., **Flotation**, A. M. Gaudin Memorial Volume, AIME 232, p. 24-28, 1976;

GOUY, G., **Constitution of the Electric Charge at the Surface of an Electrolyte.** J. Phys., Paris, vol. 9(4), p. 457-467, 1910.

GROSS, G. A., **A classification of iron formations based on depositional environments.** Can. Mineral 18, p. 215-222, 1980.

HELMHOLTZ, H. L. F. , *Wiss. Abh. Phys. Tech. Reichsanst.*1, 925, 1879.

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

KLEIN, C., **Mineral Science**, 2ª edição, New York, p.380-382, 2001.

KÖNIG, U., PÖLLMANN, H., ANGÉLICA, R. S., **O refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro**, REM: Revista Escola de Minas, vol.55, nº2, Ouro Preto, Brasil, 2002.

LEJA, J. **Surface Chemistry of Froth Flotation**, Plenum, Nova York, 1ª edição, 1982.

Manual de Operação do Zeta-Meter System 3.0. Zeta-Meter, INC. 765, Middlebrow Avenue. PO Box 3008. Staunton, VA 24402.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, **Sinopse 2008 Mineração & Transformação Mineral (Metálicos e Não-Metálicos)**, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral de Transformação e Tecnologia Deptº Mineral, p. 2, 2008.

MULAR, A. L., ROBERTS, R. B., **A simplified method to determine isoelectric points of oxides**, Transactions, Vol. LXIX, p. 438-439, 1966.

OLIVEIRA, N. V., ENDO, I., OLIVEIRA, L. G. S., **Geometria do Sinclinal Gandarela baseada na deconvolução Euler 2D 2 3D – Quadrilátero Ferrífero (MG)**, Revista Brasileira de Geofísica, vol. 23 nº3, São Paulo, 2005.

- PARKS, G. A. **Adsorption in the Marine Environment**, in: Riley, J., Skirrow, F. eds, Chemical Oceanography, Academic Press, London, 1975.
- PARKS, G. A., BRUYN, P. L., **The zero point of charge of oxides**, The Journal of Physical Chemistry, 66(6), p. 967-973, 1962.
- PERRIN, J., **Mecanisme de l'éctrisation de contact et solutions colloïdales**, The Journal of Physical Chemistry, n° 2, p. 601-651, 1904.
- REVISTA E PORTAL MEIO FILTRANTE, **Meios filtrantes com carga modificada**, Ano I, Edição n°4, Brasil, 2003.
- ROSIERE, C. A., CHEMALE JR, F. **Itabiritos e minérios de ferro de alto teor do Quadrilátero Ferrífero – Uma visão geral e discussão**, Geonomos 8(2), p. 27-43, 2001.
- SPIER, C. A., OLIVEIRA, S. M. B., SIAL, A. N., RIOS, F. J. **Geochemistry and genesis of the banded iron formations of the Cauê Formation, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil**, Elsevier: Precambrian Research 152, p. 170-206, 2006.
- SU-ZHEN L., REN-KOU X. **Electrical double layer interaction between oppositely charged particle as related to surface charge density and ionic strength**, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng Aspects 326, p. 157-161, 2008.

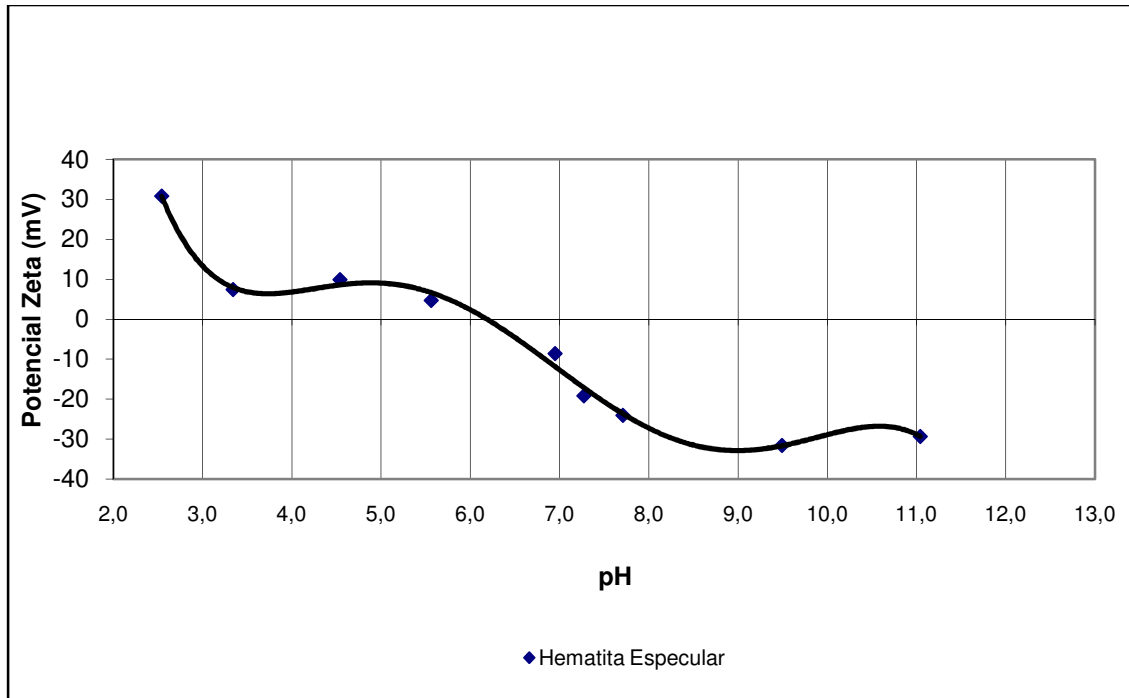
10. ANEXOS

10.1 Testes de potencial zeta por microeletroforese

Teste de Potencial Zeta

Hematita Compacta c\ NaNO₃ 2x10⁻³ M

pH	T (°C)	PZ (mV)	Desvio	N (medidas)	V (volts)	Condutividade (μS/cm)
4,54	20	9,31	1,3	15	100	315
5,50	20	8,65	1,1	10	100	374
6,10	20	4,00	0,7	7	100	257
6,70	20	-11,8	1,1	15	100	252
7,55	20	-16,5	1,5	15	75	206
8,12	20	-16,9	1,2	15	100	220
10,14	20	-25,9	1,3	15	100	230
11,01	20	-25,3	1,7	15	100	349



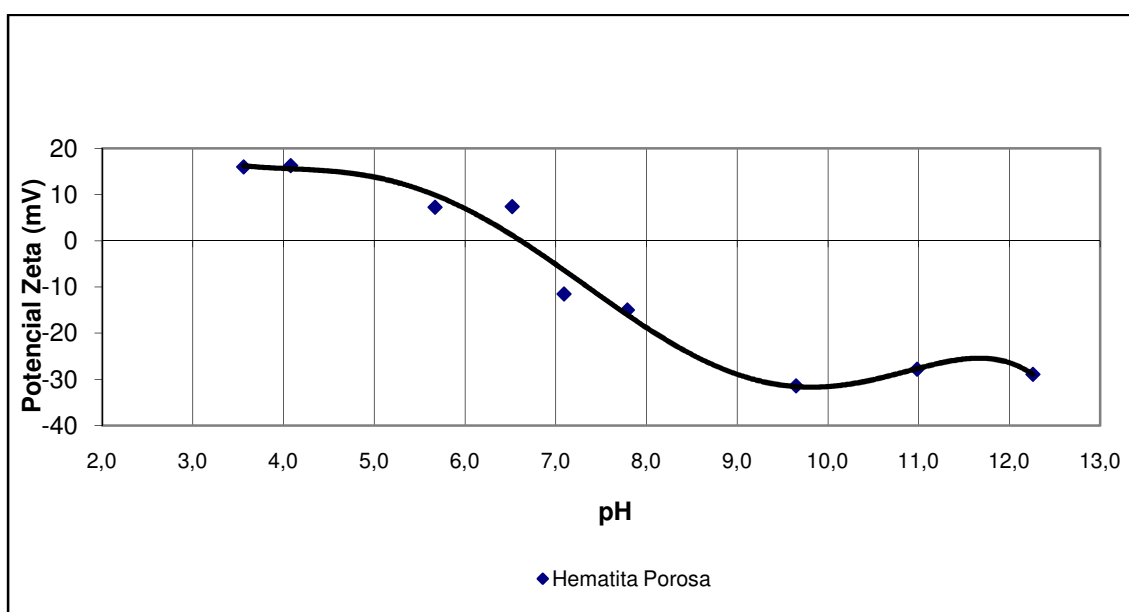
pH do PIE= 6,2

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = 0,001x^6 - 0,137x^5 + 3,552x^4 - 41,92x^3 + 246,5x^2 - 701,4x + 774,7$

Teste de Potencial Zeta - PZ

Hematita Porosa c\ NaNO₃ 2x10⁻³ M

pH	T (°C)	PZ (mV)	Desvio	N (medidas)	V (volts)	Condutividade (µS/cm)
3,56	23	15,98	1,6	11	100	431
4,08	21	16,28	1,8	15	100	417
5,67	19	7,25	0,6	10	100	335
6,52	19	7,42	1,0	15	100	327
7,09	19	-11,5	1,1	14	100	467
7,79	19	-15	1,5	15	100	217
9,65	19	-31,4	2,3	15	100	218
10,98	19	-27,8	1,3	15	100	325
12,26	19	-28,9	1,7	15	100	2160



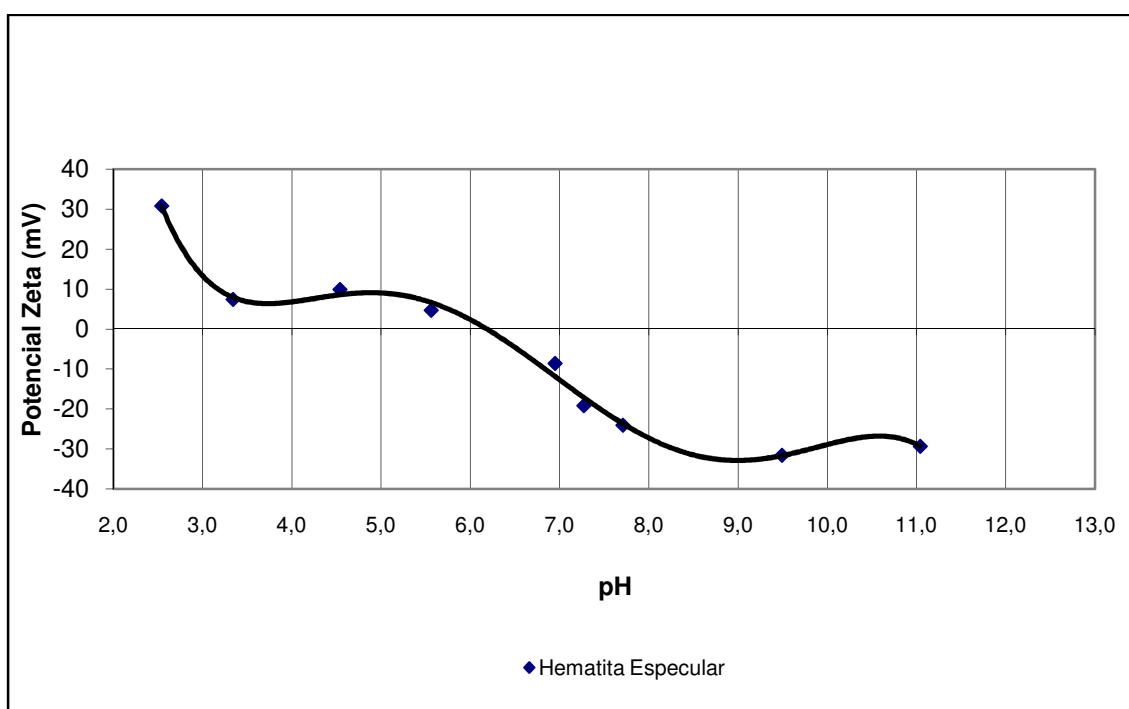
pH do PIE= 6,5

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,000x^6 + 0,005x^5 + 0,354x^4 - 7,337x^3 + 53,25x^2 - 168,6x + 214,0$

Teste de Potencial Zeta

Hematita Especular c\ NaNO₃ 2x10⁻³ M

pH	T (°C)	PZ (mV)	Desvio	N (medidas)	V (volts)	Condutividade (μS/cm)
2,54	22	30,8	2,4	11	100	1253
3,34	22	7,41	0,8	7	100	334
4,54	21	9,9	0,8	6	100	137
5,56	21	4,67	0,3	8	100	104
6,95	21	-8,64	1,0	6	100	341
7,27	20	-19,2	1,3	15	100	105
7,71	20	-24,1	2,1	15	100	127
9,49	19	-31,6	2,3	15	100	138
11,04	19	-29,4	1,8	15	100	268



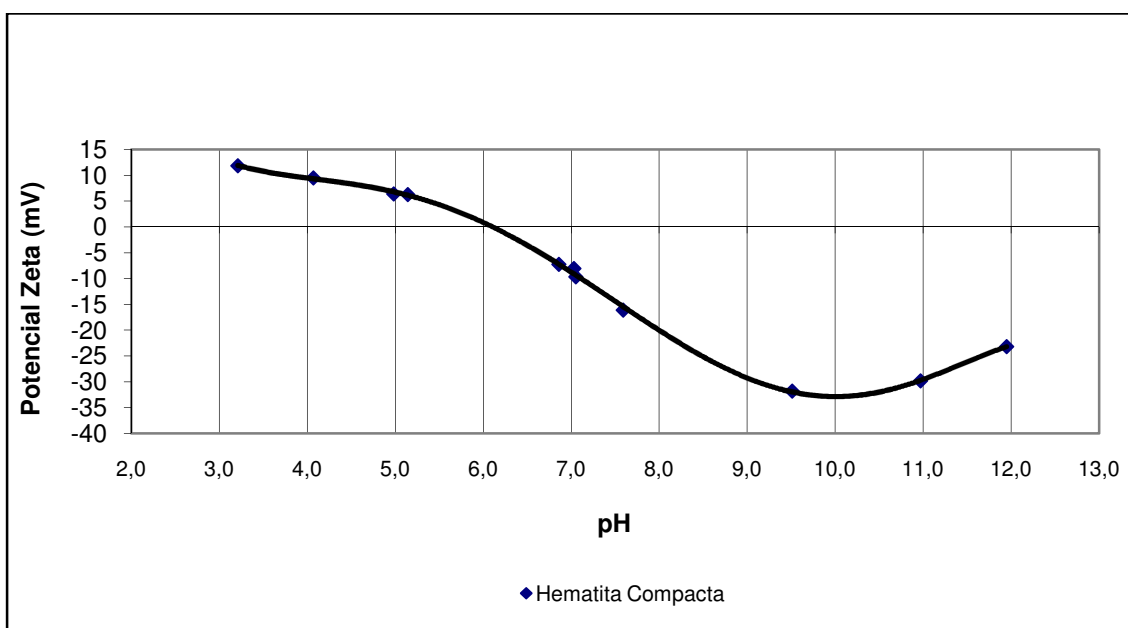
pH do PIE= 6,3

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = 0,001x^6 - 0,137x^5 + 3,552x^4 - 41,92x^3 + 246,5x^2 - 701,4x + 774,7$

Teste de Potencial Zeta

Hematita Compacta c\ KNO₃ 2x10⁻³ M

pH	T (°C)	PZ (mV)	Desvio	N (medidas)	V (volts)	Condutividade (μS/cm)
3,21	19,20	11,85	1,15	15	100	565
4,07	19,50	9,51	0,81	15	100	357
4,98	19,00	6,38	0,61	11	100	261
5,14	18,50	6,27	0,21	15	100	246
6,86	18,00	-7,24	0,59	15	100	252
7,03	18,30	-8,06	0,79	15	100	204
7,05	18,50	-9,68	0,85	15	100	209
7,59	18,00	-16,10	1,03	15	100	283
9,51	18,20	-31,80	2,08	15	100	460
10,97	17,40	-29,80	2,46	15	100	503
11,95	17,30	-23,20	2,03	15	100	1894



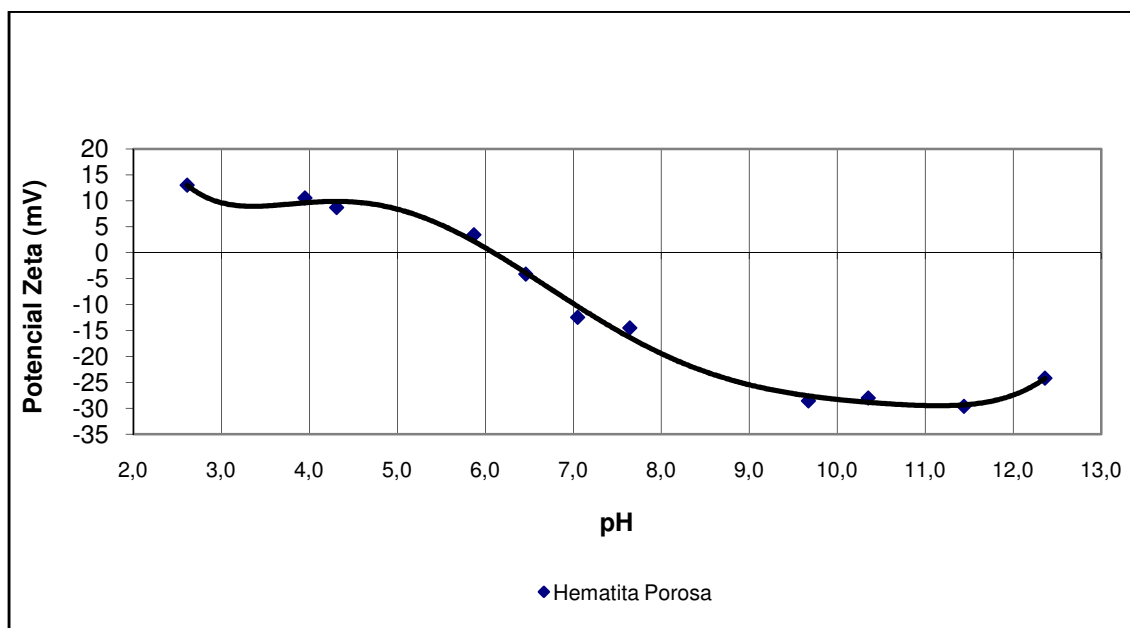
pH do PIE= 6,1

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,000x^6 + 0,018x^5 - 0,055x^4 - 2,146x^3 + 22,09x^2 - 81,32x + 116,6$

Teste de Potencial Zeta

Hematita Porosa c\ KNO₃ 2x10⁻³ M

pH	T (°C)	PZ (mV)	Desvio	N (medidas)	V (volts)	Condutividade (μS/cm)
2,61	20,40	13,01	1,08	15	100	854
3,95	18,80	10,52	0,87	15	100	399
4,31	18,50	8,68	0,92	15	100	298
5,87	18,90	3,48	0,22	7	100	271
6,46	18,20	-4,16	0,39	5	100	301
7,05	17,90	-12,50	0,88	15	100	254
7,64	18,80	-14,50	0,96	15	100	246
9,67	17,50	-28,60	1,36	15	100	468
10,35	18,00	-28,00	1,53	15	100	679
11,44	18,00	-29,60	1,78	15	100	833
12,36	18,00	-24,20	1,42	15	100	1184



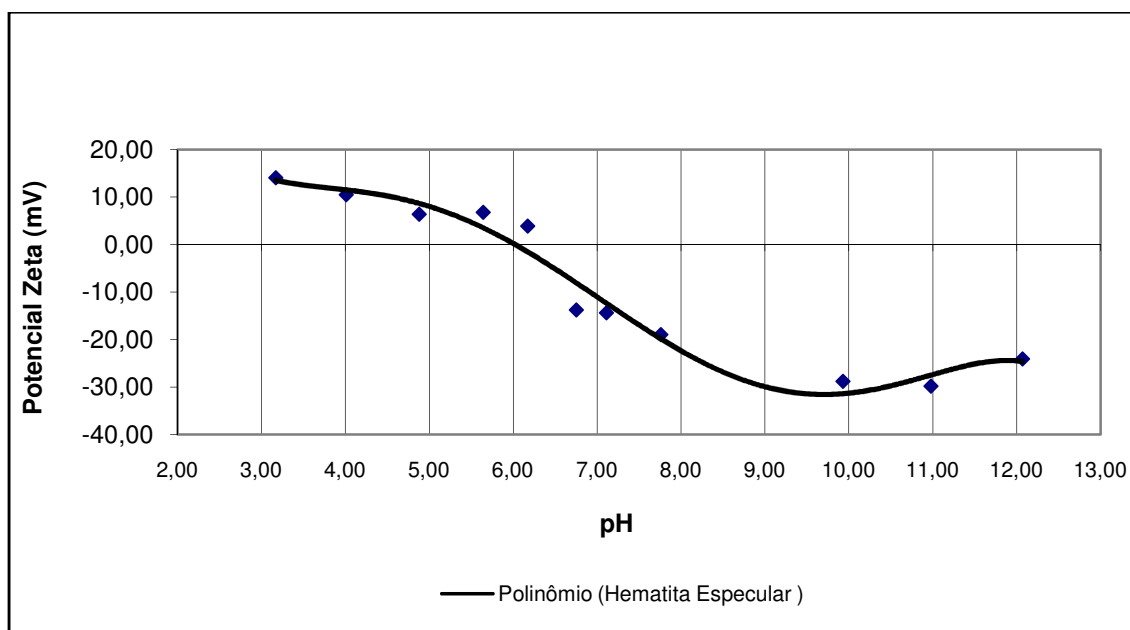
pH do PIE= 6,0

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = 0,003x^6 - 0,17x^5 + 3,197x^4 - 30,32x^3 + 150,5x^2 - 370,6x + 365,1$

Teste de Potencial Zeta

Hematita Especular c\ KNO₃ 2x10⁻³ M

pH	T (°C)	PZ (mV)	Desvio	N (medidas)	V (volts)	Condutividade (μS/cm)
3,17	20,10	14,08	1,33	15	100	560
4,01	19,00	10,52	0,71	15	100	344
4,88	18,00	6,39	0,45	15	100	269
5,64	18,00	6,76	0,50	11	100	270
6,17	18,00	3,88	0,35	5	100	280
6,75	18,00	-13,80	1,00	15	100	263
7,11	18,50	-14,40	1,33	15	100	247
7,76	18,00	-19,00	1,68	15	100	252
9,93	18,00	-28,80	2,45	15	100	266
10,98	17,30	-29,80	2,42	15	100	352
12,07	18,00	-24,10	1,64	15	100	1748



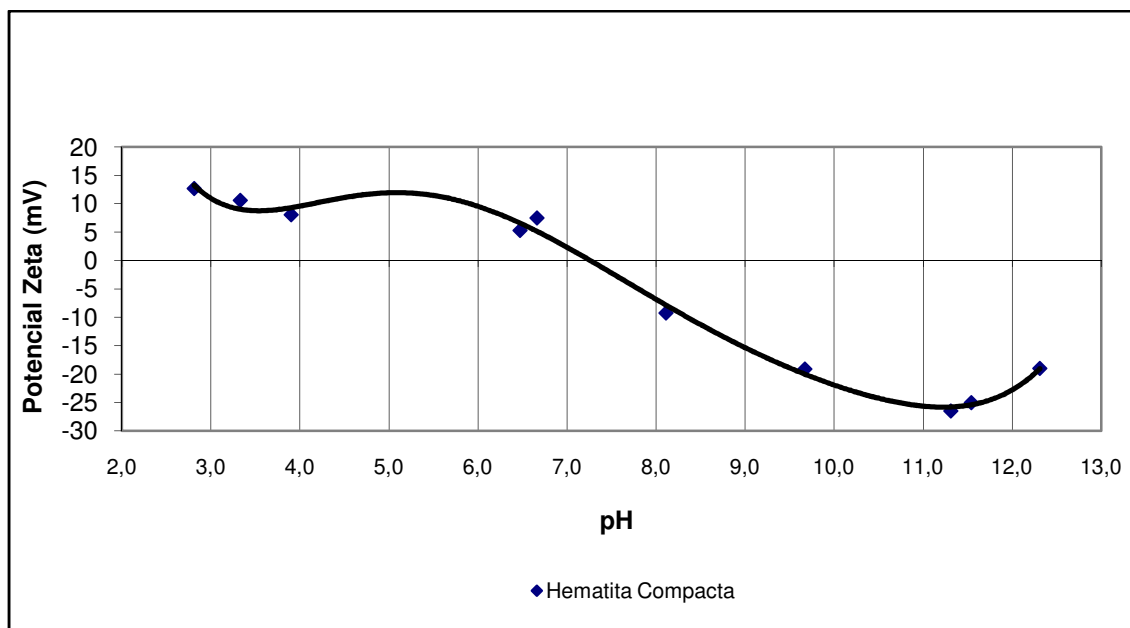
pH do PIE= 6,0

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,016x^5 + 0,593x^4 - 7,925x^3 + 47,98x^2 - 136,4x + 161,6$

Teste de Potencial Zeta

Hematita Compacta c\ NaCl 2×10^{-3} M

pH	T (°C)	PZ (mV)	Desvio	N (medidas)	V (volts)	Condutividade (μ S/cm)
2,81	22,9	12,71	1,3	15	100	389
3,33	23,8	10,6	1,2	15	100	253
3,90	22	8,04	0,6	15	100	158,4
6,47	22,6	5,33	0,2	2	100	0,4
6,66	19,8	7,48	1,0	5	100	173
8,11	21,6	-9,24	0,9	15	100	101,5
9,67	21,5	-19,1	1,5	15	100	96,3
11,31	20,5	-26,5	1,8	15	100	327
11,54	20,5	-25	1,6	15	100	653
12,31	20,5	-19	1,8	15	75	2960



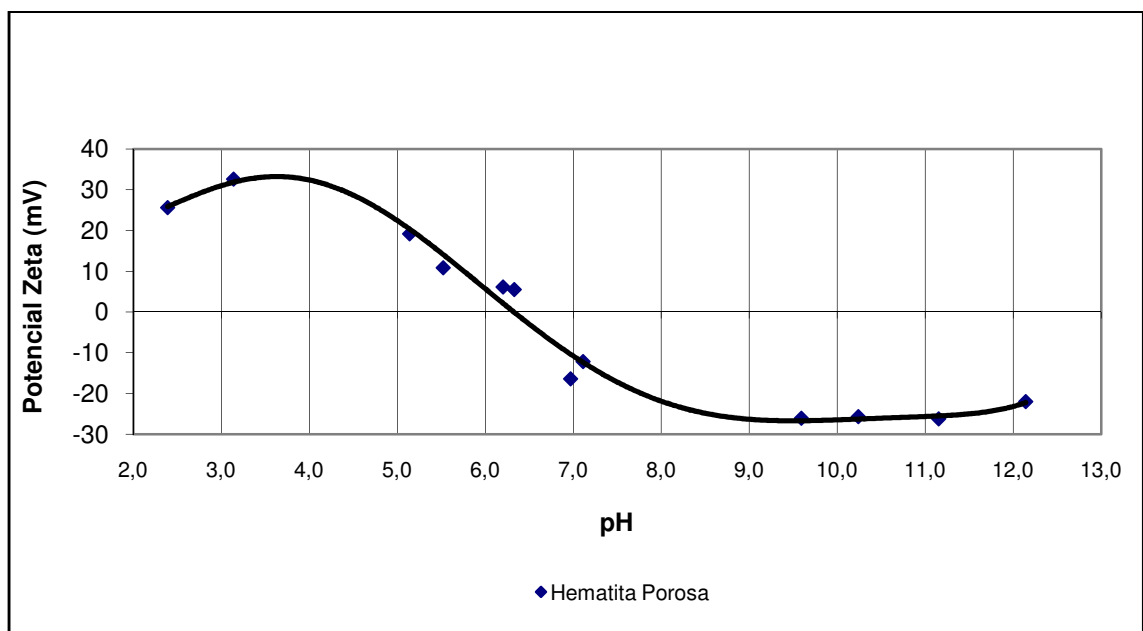
pH do PIE= 7,2

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = 0,002x^6 - 0,141x^5 + 2,763x^4 - 27,71x^3 + 147,6x^2 - 392,7x + 416,6$

Teste de Potencial Zeta

Hematita Porosa c\ NaCl 2×10^{-3} M

pH	T (°C)	PZ (mV)	Desvio	N (medidas)	V (volts)	Condutividade (μS/cm)
2,39	23,8	25,64	2,1	15	75	1986
3,14	21,1	32,60	2,9	15	100	550
5,14	20,5	19,20	1,5	15	100	104
5,52	20,2	10,81	1,2	15	100	68
6,20	19,5	6,10	0,7	6	100	67
6,33	19,0	5,49	0,6	15	100	60
6,97	20,2	-16,40	1,3	15	100	68
7,11	22,8	-12,20	1,2	15	100	107
9,59	20,6	-26,10	2,2	15	100	79
10,24	20,1	-25,70	2,0	15	100	86
11,15	21,3	-26,20	1,3	15	100	296
12,14	20,4	-22,00	1,4	15	100	1223



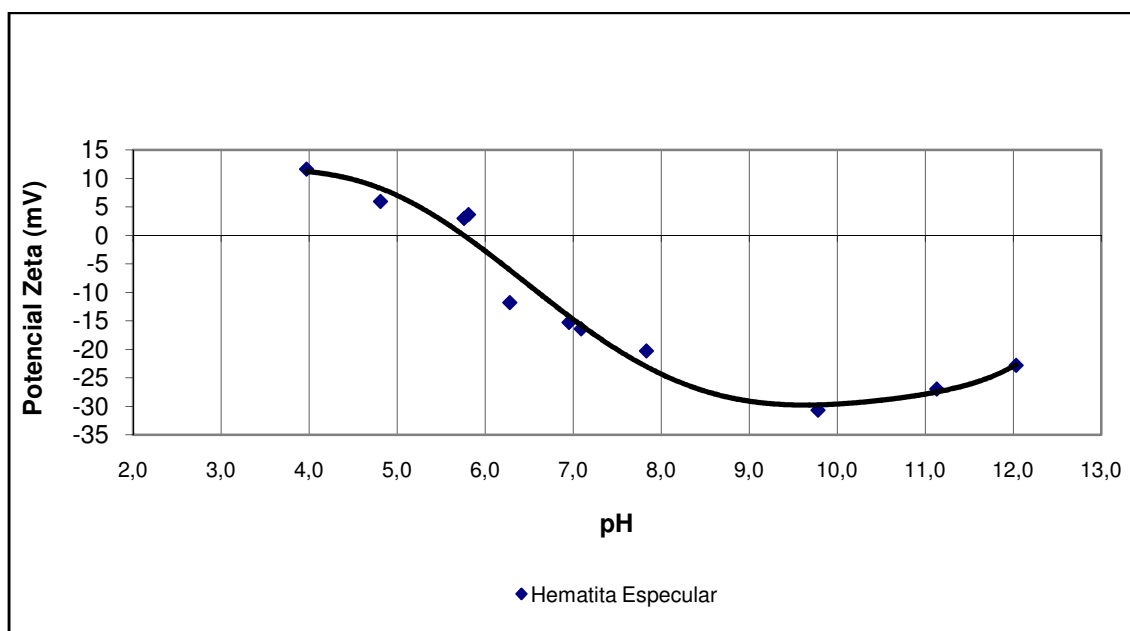
pH do PIE= 6,2

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = 0,003x^6 - 0,143x^5 + 2,451x^4 - 20,13x^3 + 79,44x^2 - 137,7x + 106,8$

Teste de Potencial Zeta

Hematita Especular c\ NaCl 2×10^{-3} M

pH	T (°C)	PZ (mV)	Desvio	N (medidas)	V (volts)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
3,97	21,0	11,66	0,94	11	100	103
4,81	19,2	5,96	0,46	15	100	78
5,76	19,7	3,00	0,66	4	100	74
5,81	22,5	3,63	0,82	6	100	203
6,28	20,2	-11,80	1,15	15	100	77
6,95	20,8	-15,30	1,87	15	100	73
7,09	22,5	-16,40	1,41	15	100	67
7,83	21,0	-20,30	1,78	15	100	76
9,78	21,9	-30,70	1,35	15	100	86
11,13	21,0	-27,00	1,90	15	100	267
12,03	21,5	-22,80	2,25	15	100	1999



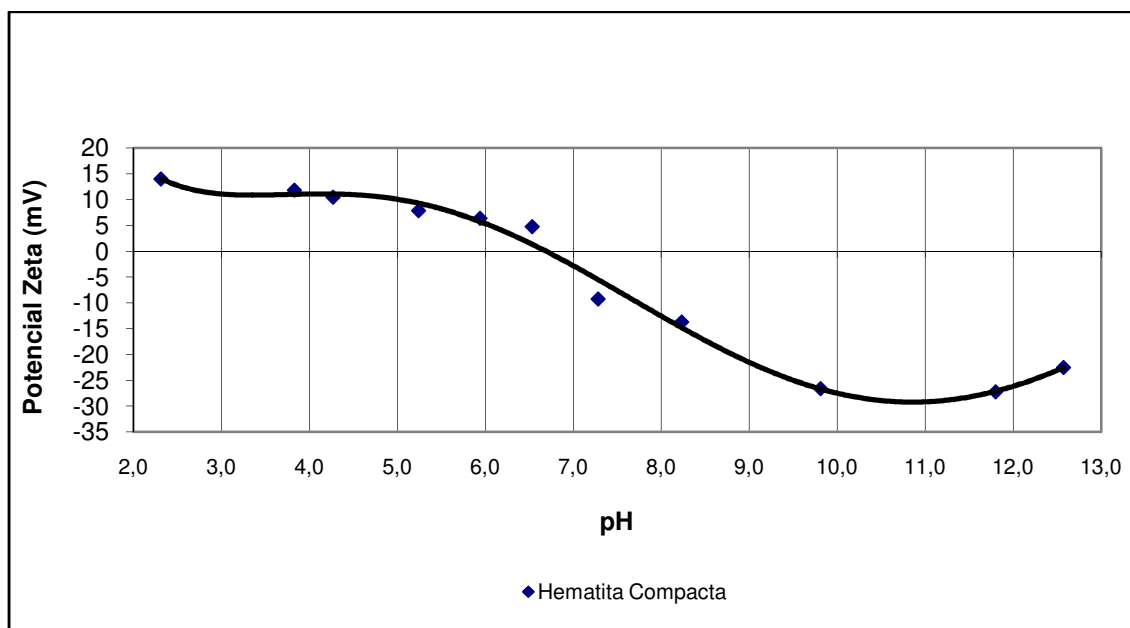
pH do PIE= 5,8

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = 0,003x^6 - 0,167x^5 + 3,146x^4 - 29,61x^3 + 145,6x^2 - 357,9x + 359,4$

Teste de Potencial Zeta

Hematita Compacta c\ KCl 2×10^{-3} M

pH	T (°C)	PZ (mV)	Desvio	N (medidas)	V (volts)	Condutividade (μ S/cm)
2,31	21,00	14,00	0,83	15	100	1339
3,83	18,00	11,85	0,89	15	100	362
4,27	18,00	10,49	0,93	15	100	304
5,24	18,90	7,84	0,98	15	100	291
5,94	19,20	6,35	0,68	12	100	285
6,53	19,00	4,74	0,46	15	100	361
7,28	19,00	-9,24	0,84	15	100	326
8,23	19,30	-13,70	1,29	15	100	279
9,81	19,60	-26,60	1,28	15	100	454
11,80	19,00	-27,20	1,78	15	100	620
12,57	18,10	-22,50	1,68	15	100	1964



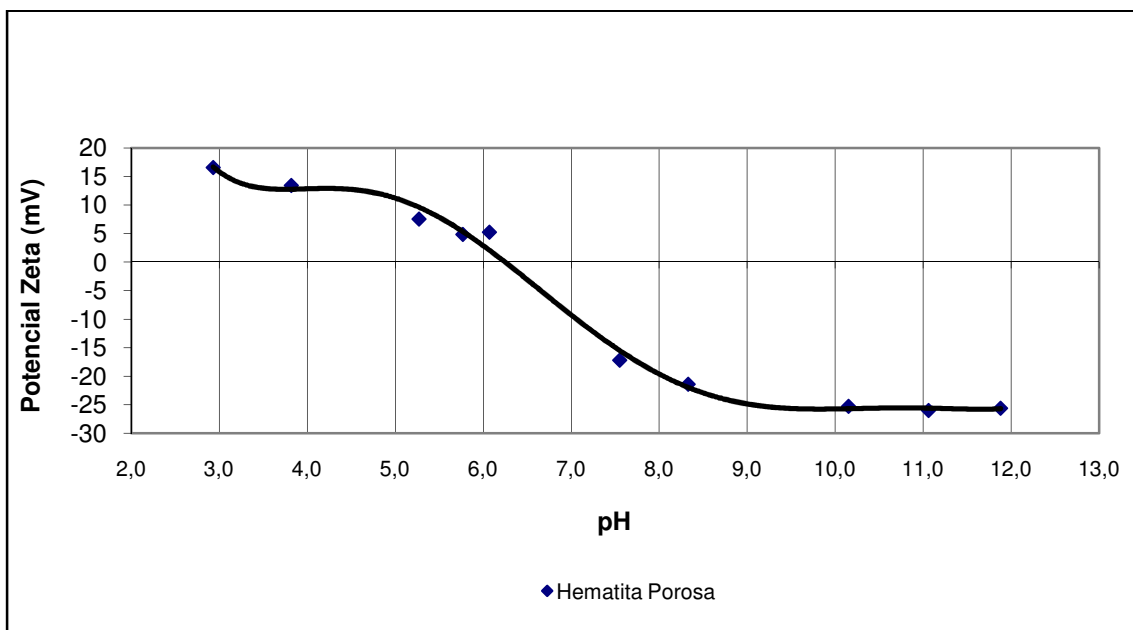
pH do PIE= 6,8

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = 0,000x^6 - 0,023x^5 + 0,572x^4 - 6,599x^3 + 37,3x^2 - 99,80x + 112,1$

Teste de Potencial Zeta

Hematita Porosa c\ KCl 2×10^{-3} M

pH	T (°C)	PZ (mV)	Desvio	N (medidas)	V (volts)	Condutividade (μ S/cm)
2,93	20,4	16,55	1,01	15	100	663
3,82	20,7	13,40	1,12	15	100	333
5,27	19,5	7,52	0,87	14	100	335
5,77	20,4	4,87	0,15	10	100	272
6,07	18,5	5,23	0,45	10	100	321
7,55	19,0	-17,20	1,73	12	100	382
8,33	18,6	-21,40	1,62	15	100	374
10,15	18,2	-25,30	2,32	15	100	364
11,06	18,6	-26,00	1,84	15	100	492
11,88	18,0	-25,60	1,47	15	100	1035



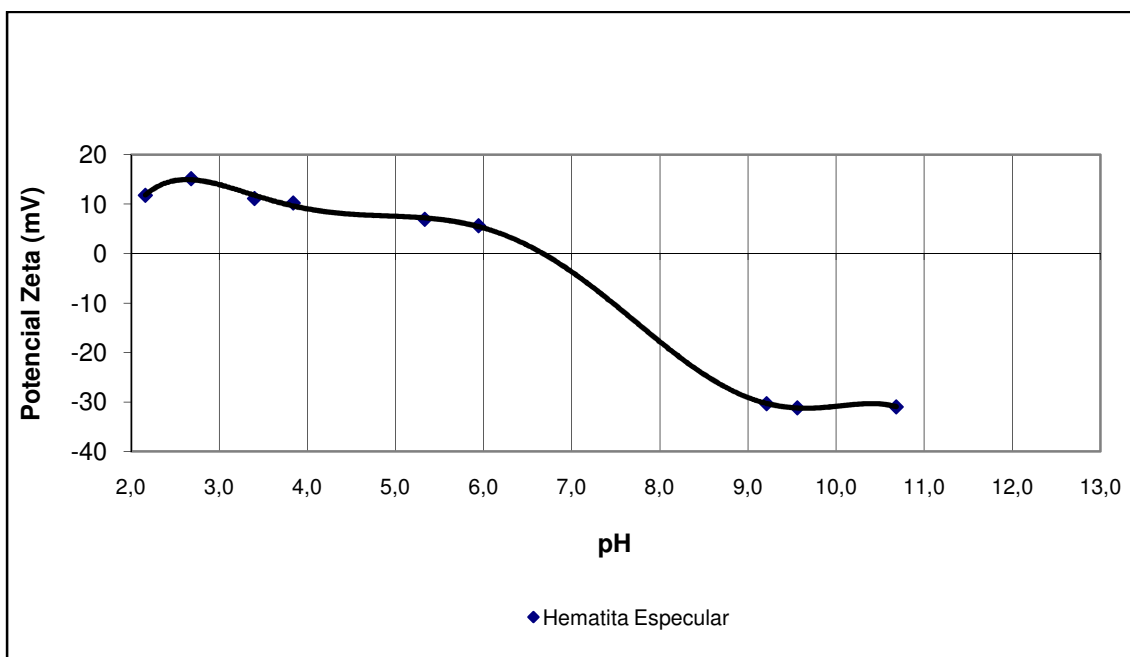
pH do PIE= 6,3

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = 0,004x^6 - 0,217x^5 + 4,178x^4 - 40,50x^3 + 206,5x^2 - 526,5x + 541,4$

Teste de Potencial Zeta

Hematita Especular c\ KCl 2×10^{-3} M

pH	T (°C)	PZ (mV)	Desvio	N (medidas)	V (volts)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
2,16	21,8	11,81	1,04	15	100	3300
2,68	21,0	15,14	1,40	15	100	821
3,40	20,0	11,13	0,84	15	100	339
3,84	19,5	10,24	0,78	15	100	321
5,33	18,5	6,89	0,64	15	100	259
5,94	19,0	5,64	0,62	8	100	321
9,21	18,0	-30,40	2,32	15	100	373
9,56	18,0	-31,20	2,28	15	100	488
10,68	18,0	-31,00	2,73	15	100	608



pH do PIE= 6,8

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,011x^6 + 0,445x^5 - 6,841x^4 + 52,78x^3 - 215,2x^2 + 436,8x - 330,2$

10.2 Testes de Mular e Roberts

Teste de Mular e Roberts

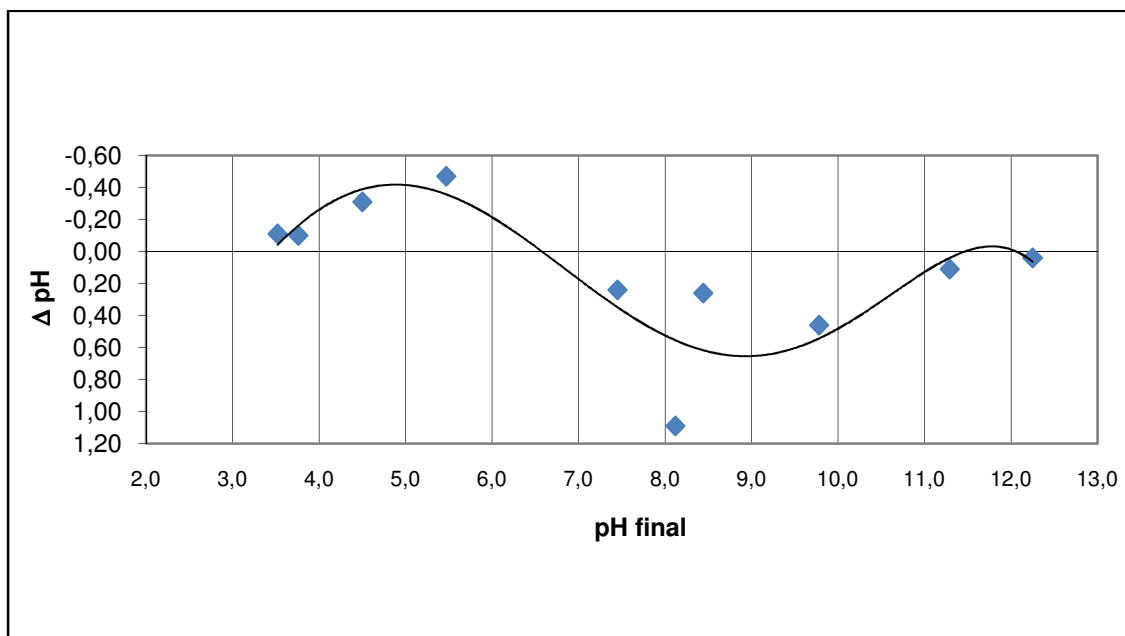
Amostra: hematita compacta

Eletrólito: NaNO_3

Concentração inicial: $1 \times 10^{-2} \text{M}$

Concentração final: $1 \times 10^{-1} \text{M}$

pH inicial	pH final	Δ pH
3,41	3,52	-0,11
3,66	3,76	-0,10
4,19	4,50	-0,31
5,00	5,47	-0,47
7,69	7,45	0,24
8,70	8,44	0,26
9,21	8,12	1,09
10,24	9,78	0,46
11,40	11,29	0,11
12,29	12,25	0,04



pH do PIE = 6,7

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = 0,000x^5 - 0,022x^4 + 0,258x^3 - 1,179x^2 + 1,529x + 0,977$

Teste de Mular e Roberts

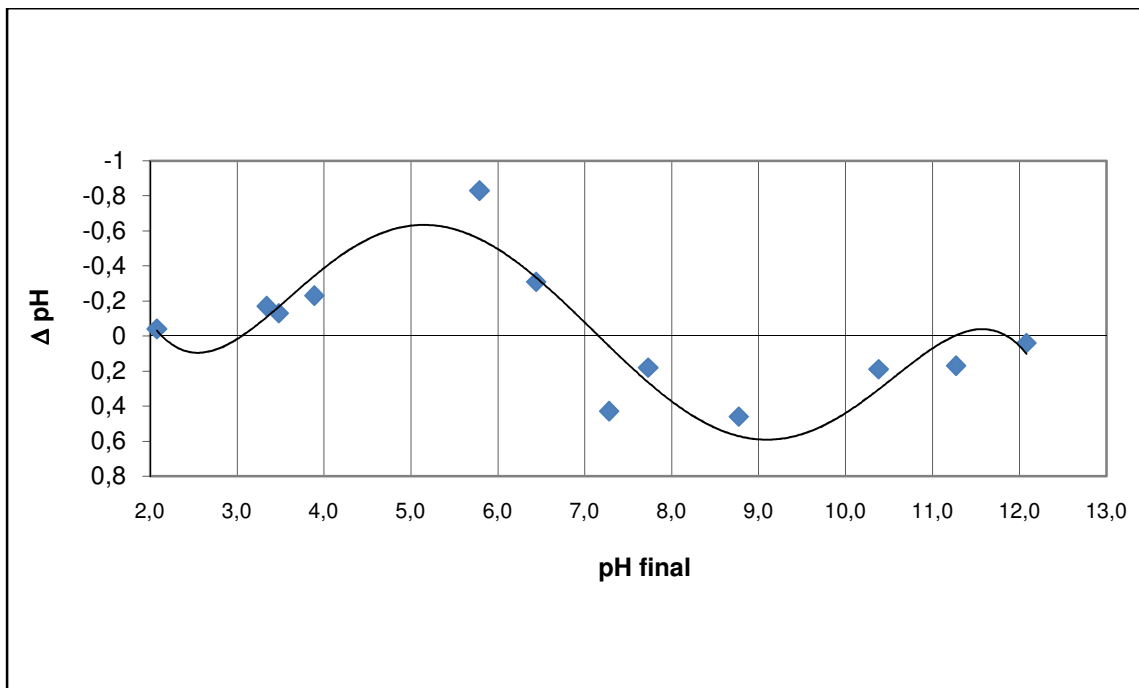
Amostra: hematita porosa

Eletrólito: NaNO_3

Concentração inicial: $1 \times 10^{-2} \text{M}$

Concentração final: $1 \times 10^{-1} \text{M}$

pH inicial	pH final	ΔpH
2,04	2,08	-0,04
3,17	3,34	-0,17
3,35	3,48	-0,13
3,66	3,89	-0,23
4,96	5,79	-0,83
6,13	6,44	-0,31
7,71	7,28	0,43
7,91	7,73	0,18
9,23	8,77	0,46
10,57	10,38	0,19
11,44	11,27	0,17
12,12	12,08	0,04



pH do PIE= 7,2

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = 0,001x^5 - 0,043x^4 + 0,566x^3 - 3,315x^2 + 8,474x - 7,650$

Teste de Mular e Roberts

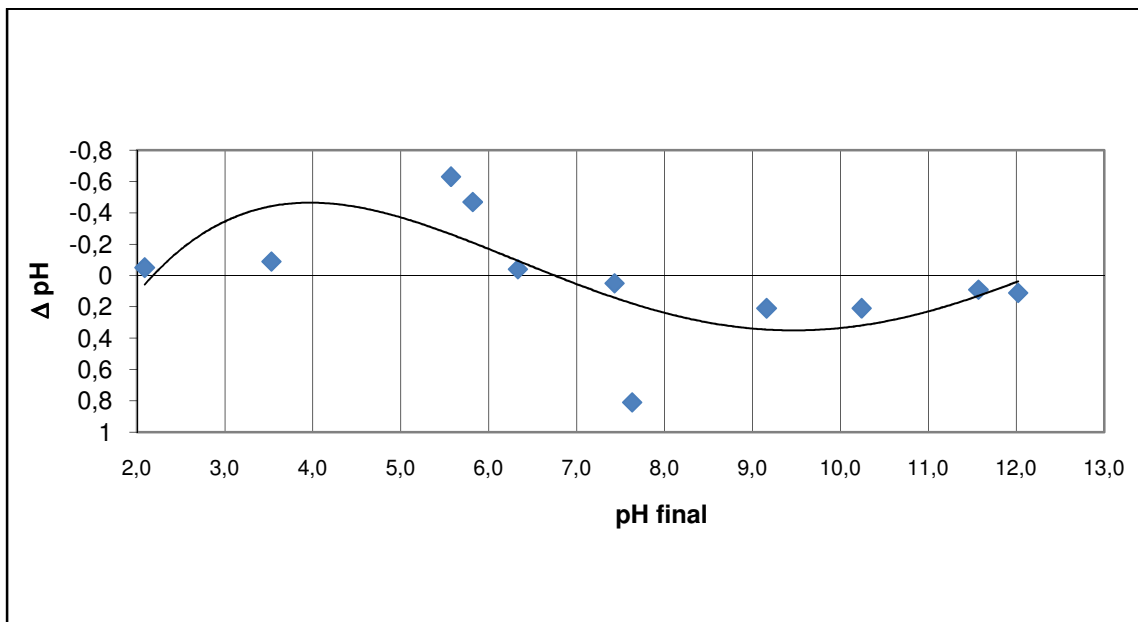
Amostra: hematita especular

Eletrólito: NaNO_3

Concentração inicial: $1 \times 10^{-2} \text{M}$

Concentração final: $1 \times 10^{-1} \text{M}$

pH inicial	pH final	Δ pH
2,04	2,09	-0,05
3,44	3,53	-0,09
4,94	5,57	-0,63
5,35	5,82	-0,47
6,29	6,33	-0,04
7,48	7,43	0,05
8,44	7,63	0,81
9,37	9,16	0,21
10,45	10,24	0,21
11,66	11,57	0,09
12,13	12,02	0,11



pH do PIE= 6,8

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = 0,000x^4 - 0,033x^3 + 0,425x^2 - 2,005x + 2,682$

Teste de Mular e Roberts

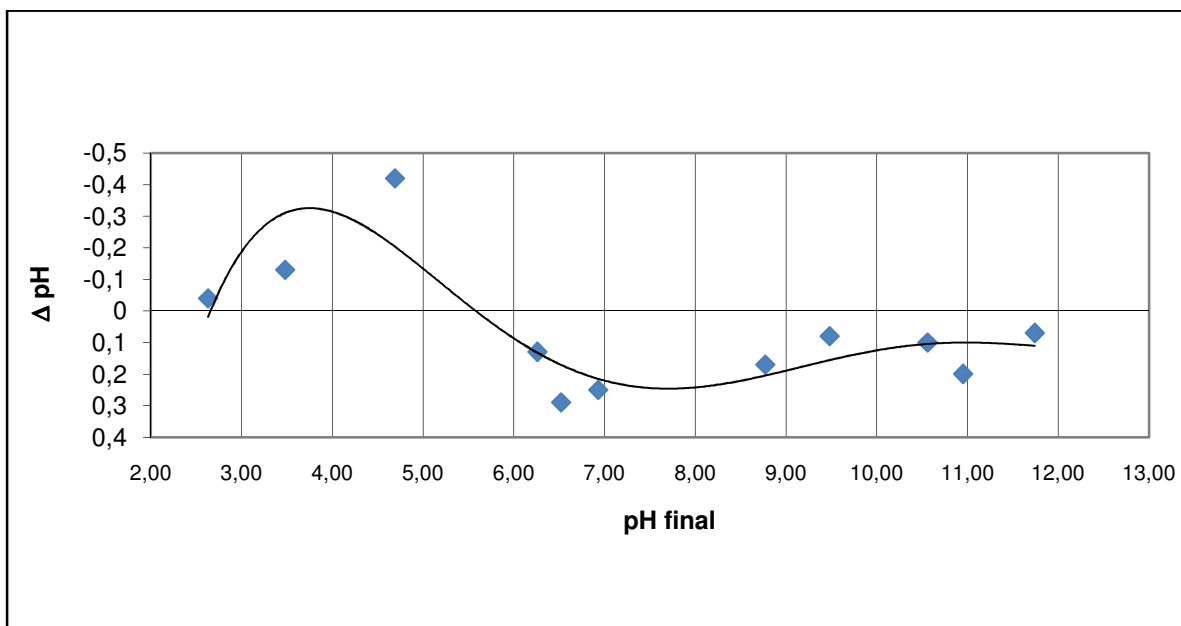
Amostra: hematita compacta

Eletrólito: KNO_3

Concentração inicial: $1 \times 10^{-2} \text{M}$

Concentração final: $1 \times 10^{-1} \text{M}$

pH inicial	pH final	Δ pH
2,59	2,63	-0,04
3,35	3,48	-0,13
4,27	4,69	-0,42
6,39	6,26	0,13
6,81	6,52	0,29
7,18	6,93	0,25
8,94	8,77	0,17
9,56	9,48	0,08
10,66	10,56	0,1
11,15	10,95	0,2
11,81	11,74	0,07



pH do PIE= 5,6

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,000x^5 + 0,013x^4 - 0,227x^3 + 1,756x^2 - 6,168x + 7,612$

Teste de Mular e Roberts

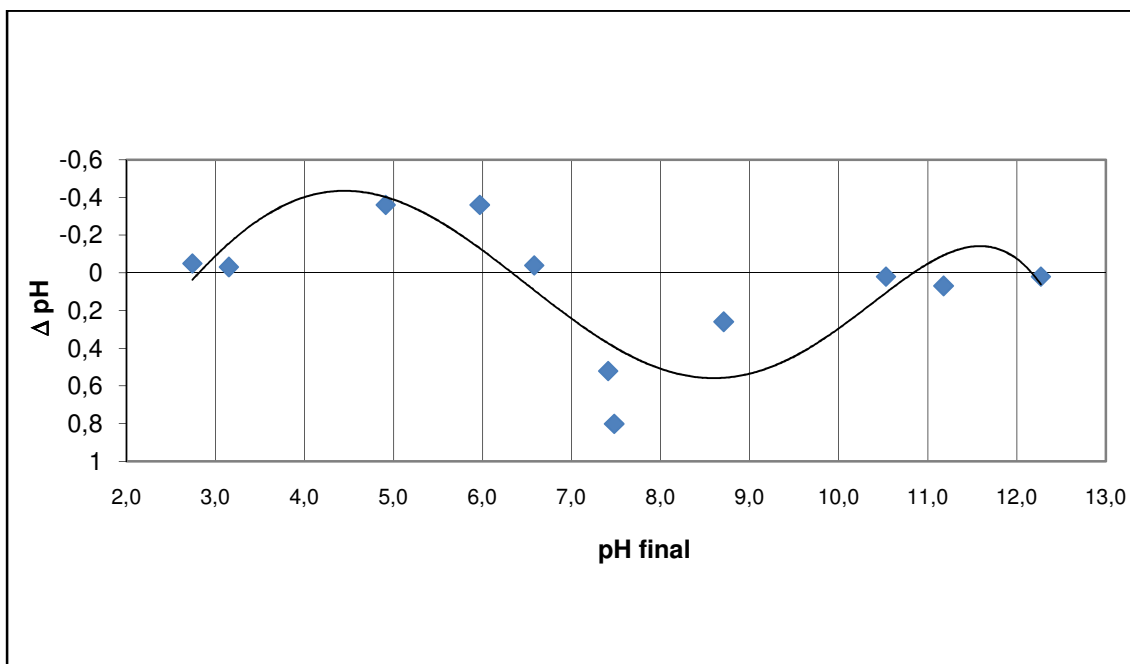
Amostra: hematita porosa

Eletrólito: KNO_3

Concentração inicial: $1 \times 10^{-2} \text{M}$

Concentração final: $1 \times 10^{-1} \text{M}$

pH inicial	pH final	ΔpH
2,69	2,74	-0,05
3,12	3,15	-0,03
4,55	4,91	-0,36
5,61	5,97	-0,36
6,54	6,58	-0,04
7,93	7,41	0,52
8,28	7,48	0,8
8,97	8,71	0,26
10,55	10,53	0,02
11,25	11,18	0,07
12,29	12,27	0,02



pH do PIE= 6,3

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = 0,000x^5 - 0,018x^4 + 0,204x^3 - 0,867x^2 + 0,999x + 0,563$

Teste de Mular e Roberts

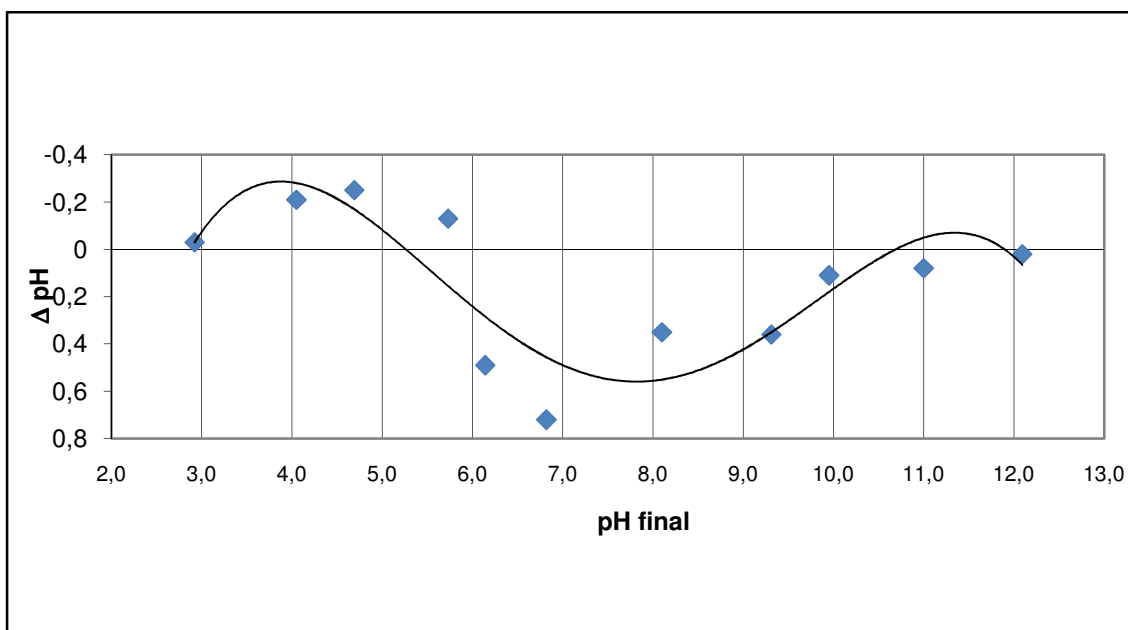
Amostra: hematita especular

Eletrólito: KNO_3

Concentração inicial: $1 \times 10^{-2} \text{M}$

Concentração final: $1 \times 10^{-1} \text{M}$

pH inicial	pH final	ΔpH
2,89	2,92	-0,03
3,84	4,05	-0,21
4,44	4,69	-0,25
5,6	5,73	-0,13
6,63	6,14	0,49
7,54	6,82	0,72
8,45	8,1	0,35
9,67	9,31	0,36
10,06	9,95	0,11
11,08	11	0,08
12,11	12,09	0,02



pH do PIE= 5,2

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = 0,003x^4 - 0,116x^3 + 1,231x^2 - 5,193x + 7,251$

Teste de Mular e Roberts

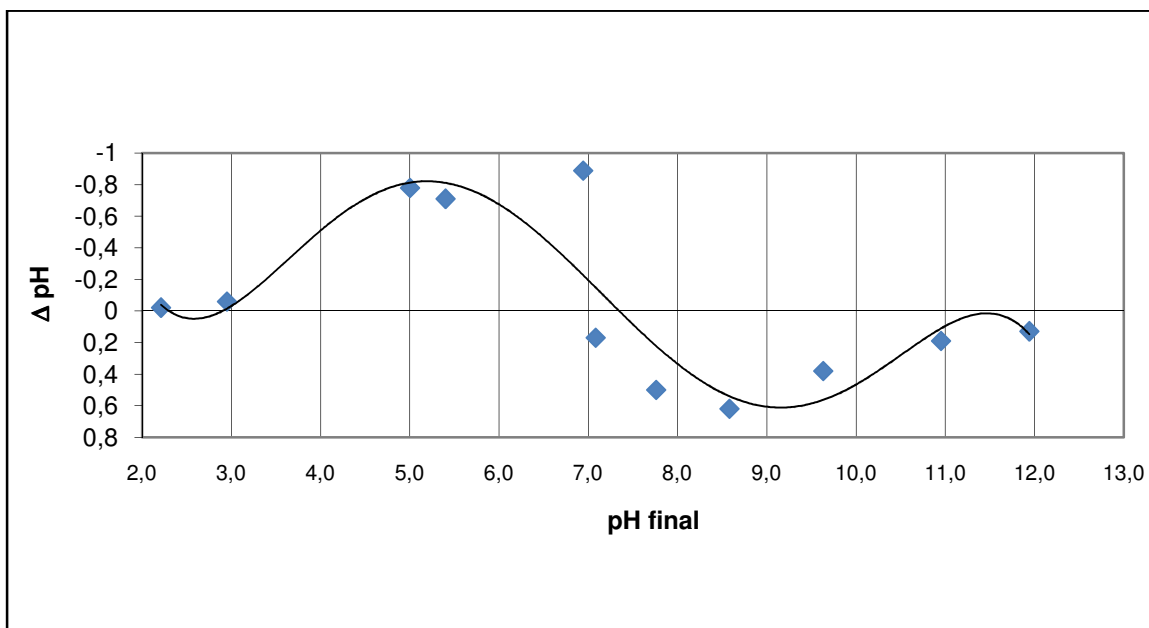
Amostra: hematita compacta

Eletrólito: NaCl

Concentração inicial: $1 \times 10^{-2} \text{M}$

Concentração final: $1 \times 10^{-1} \text{M}$

pH inicial	pH final	ΔpH
2,19	2,21	-0,02
2,89	2,95	-0,06
4,22	5,00	-0,78
4,69	5,4	-0,71
6,05	6,94	-0,89
7,25	7,08	0,17
8,26	7,76	0,50
9,20	8,58	0,62
10,01	9,63	0,38
11,14	10,95	0,19
12,07	11,94	0,13



pH do PIE= 7,4

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = 0,001x^5 - 0,051x^4 + 0,678x^3 - 3,985x^2 + 10,25x - 9,408$

Teste de Mular e Roberts

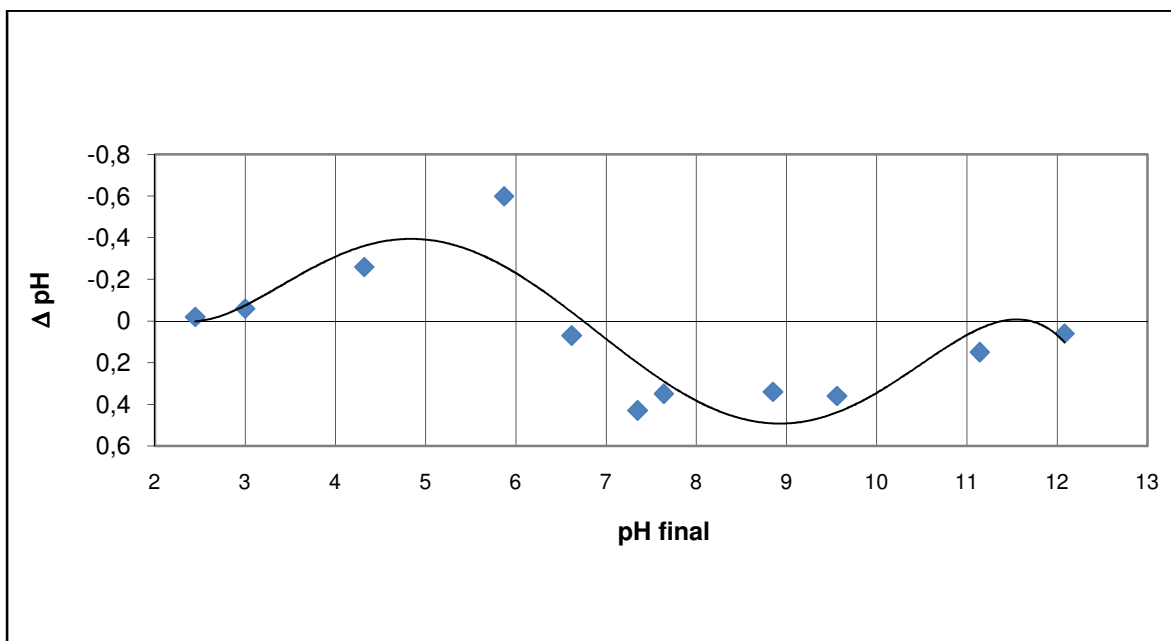
Amostra: hematita porosa

Eletrólito: NaCl

Concentração inicial: $1 \times 10^{-2} \text{M}$

Concentração final: $1 \times 10^{-1} \text{M}$

pH inicial	pH final	ΔpH
2,43	2,45	-0,02
2,94	3,00	-0,06
4,06	4,32	-0,26
5,27	5,87	-0,60
6,69	6,62	0,07
7,78	7,35	0,43
7,99	7,64	0,35
9,19	8,85	0,34
9,92	9,56	0,36
11,29	11,14	0,15
12,14	12,08	0,06



pH do PIE= 6,8

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = 0,000x^5 - 0,026x^4 + 0,340x^3 - 1,914x^2 + 4,659x - 4,035$

Teste de Mular e Roberts

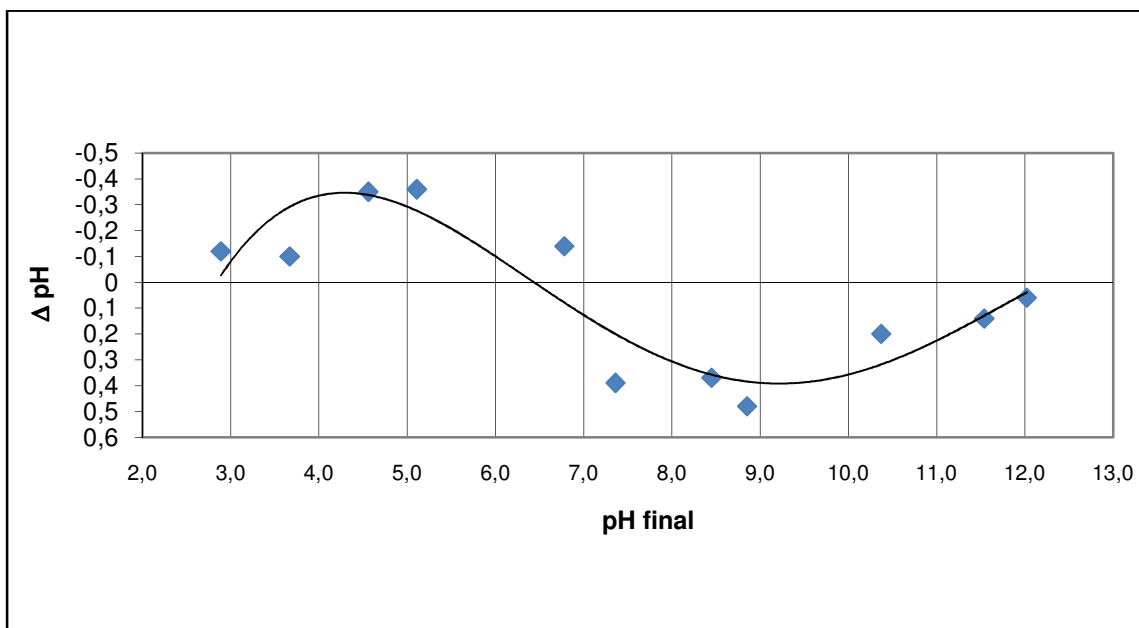
Amostra: hematita especular

Eletrólito: NaCl

Concentração inicial: $1 \times 10^{-2} \text{M}$

Concentração final: $1 \times 10^{-1} \text{M}$

pH inicial	pH final	ΔpH
2,77	2,89	-0,12
3,57	3,67	-0,1
4,21	4,56	-0,35
4,75	5,11	-0,36
6,64	6,78	-0,14
7,75	7,36	0,39
8,82	8,45	0,37
9,33	8,85	0,48
10,57	10,37	0,2
11,68	11,54	0,14
12,08	12,02	0,06



pH do PIE= 6,5

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = 0,001x^4 - 0,049x^3 + 0,606x^2 - 2,919x + 4,438$

Teste de Mular e Roberts

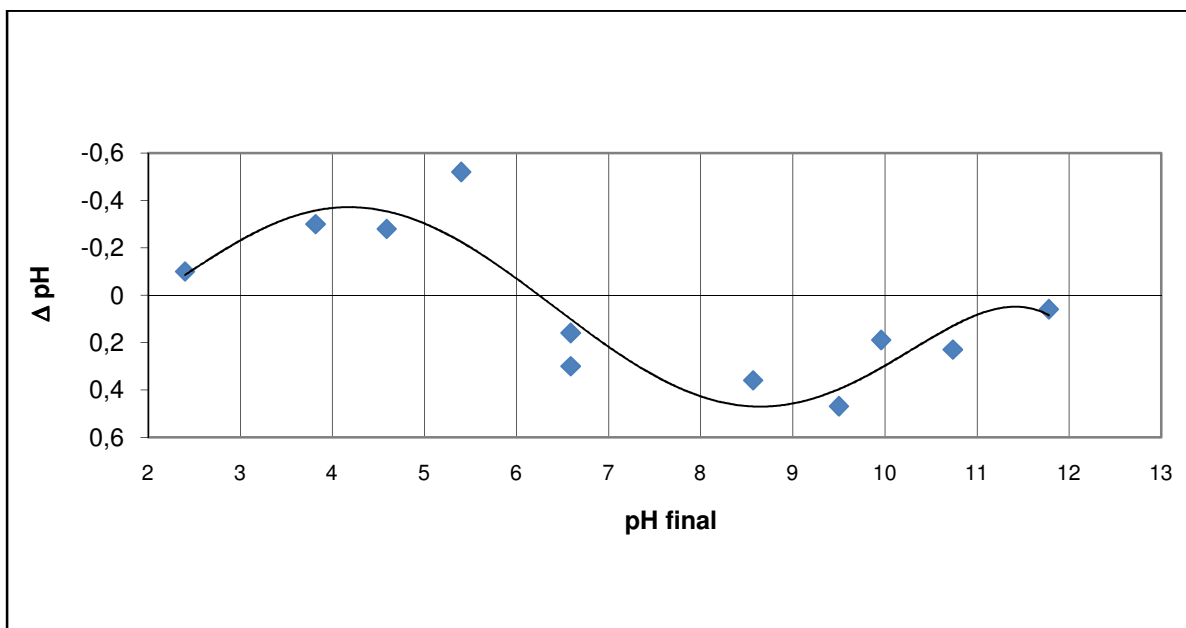
Amostra: hematita compacta

Eletrólito: KCl

Concentração inicial: $1 \times 10^{-2} \text{M}$

Concentração final: $1 \times 10^{-1} \text{M}$

pH inicial	pH final	delta pH
2,30	2,40	-0,10
3,52	3,82	-0,30
4,31	4,59	-0,28
4,88	5,4	-0,52
6,75	6,59	0,16
6,89	6,59	0,3
8,93	8,57	0,36
9,97	9,50	0,47
10,15	9,96	0,19
10,97	10,74	0,23
11,84	11,78	0,06



pH do PIE= 6,3

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = 0,000x^5 - 0,014x^4 + 0,166x^3 - 0,759x^2 + 1,266x - 0,592$

Teste de Mular e Roberts

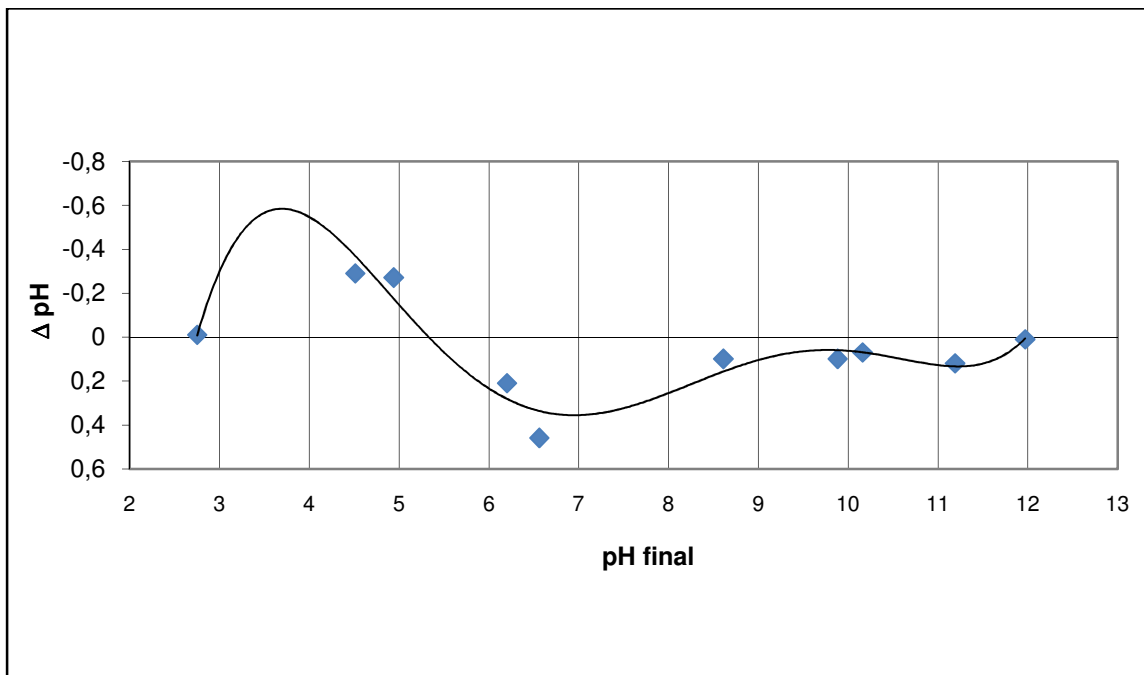
Amostra: hematita porosa

Eletrólito: KCl

Concentração inicial: $1 \times 10^{-2} \text{M}$

Concentração final: $1 \times 10^{-1} \text{M}$

pH inicial	pH final	ΔpH
2,74	2,75	-0,01
4,22	4,51	-0,29
4,67	4,94	-0,27
6,41	6,2	0,21
7,02	6,56	0,46
8,71	8,61	0,1
9,98	9,88	0,1
10,23	10,16	0,07
11,31	11,19	0,12
11,98	11,97	0,01



pH do PIE= 5,3

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,001x^5 + 0,048x^4 - 0,728x^3 + 5,198x^2 - 17,15x + 20,43$

Teste de Mular e Roberts

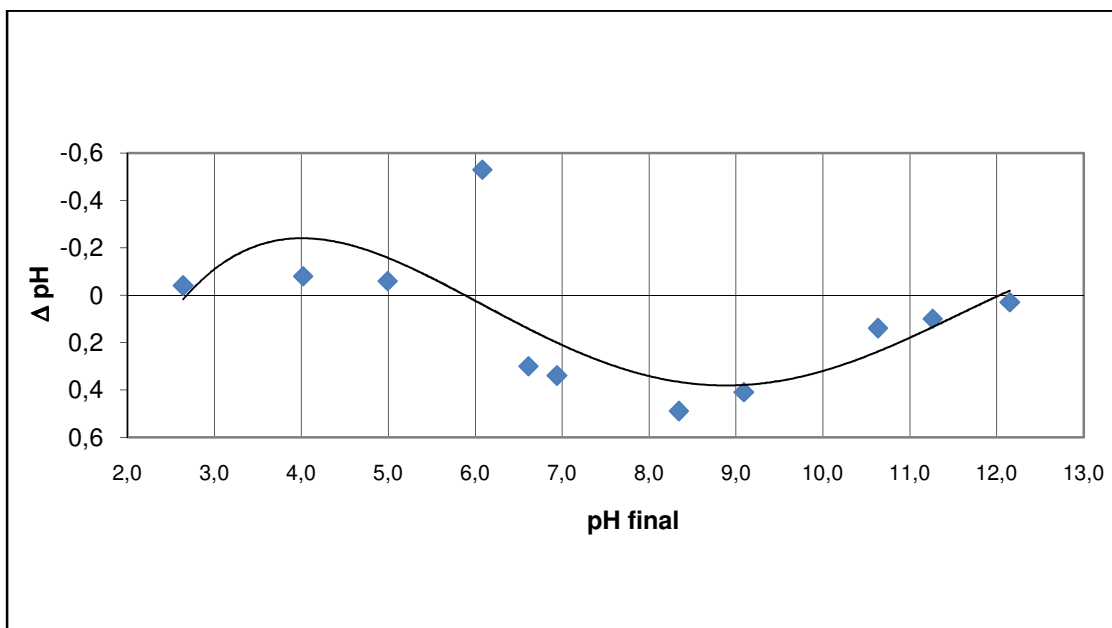
Amostra: hematita especular

Eletrólito: KCl

Concentração inicial: $1 \times 10^{-2} \text{M}$

Concentração final: $1 \times 10^{-1} \text{M}$

pH inicial	pH final	ΔpH
2,6	2,64	-0,04
3,94	4,02	-0,08
4,93	4,99	-0,06
5,55	6,08	-0,53
6,36	6,94	0,34
6,91	6,61	0,3
8,83	8,34	0,49
9,5	9,09	0,41
10,77	10,63	0,14
11,36	11,26	0,1
12,18	12,15	0,03



pH do PIE= 6,0

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = 0,001x^4 - 0,040x^3 + 0,480x^2 - 2,201x + 3,169$