

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Tese de doutorado

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO
DAS PROPRIEDADES ELETROCINÉTICAS
DOS MINERAIS DE FERRO: HEMATITA,
GOETHITA E MAGNETITA**

Autora: Andréia Bicalho Henriques

Orientador: Professor Antônio Eduardo Clark Peres

Abril/2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Andréia Bicalho Henriques

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO
DAS PROPRIEDADES ELETROCINÉTICAS
DOS MINERAIS DE FERRO: HEMATITA,
GOETHITA E MAGNETITA**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas

Área de concentração: Tecnologia Mineral
Orientador: Professor Antônio Eduardo Clark Peres

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2012

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS.

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

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

A toda minha família pelo apoio e compreensão, em especial ao meu marido, a minha mãe, a meu pai e as minhas tias Fabiula, Arilda e Neide.

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

Agradeço aos amigos da Minas: Isabel, Alberto, Áurea, Cláudia Cabral, Gisele, Prof. Raul Zanoni, Prof. Galéry, Prof^a. Maria José, Prof. Luiz Cláudio, Prof. Paulo Viana, Prof. Valadão. Em especial, agradeço ao professor Paulo Brandão pelos comentários e sugestões valiosos.

Agradeço aos amigos: Rodrigo Albuquerque, Eliomar Evaristo, Lecino, Eduardo, Aline, Otávia, Efigênia, Olívia, Itamar pelo apoio e incentivo.

Agradeço aos bolsistas Gilberto Rodrigues e Keiler Oliveira pela amizade e por todo apoio nos procedimentos experimentais.

Agradeço a Samarco, CSN, Vale e ArcelorMittal por cederem as amostras.

Agradeço ao MCT/CT-Mineral/VALE/CNPq.

RESUMO

Os óxidos de ferro constituem os principais minerais encontrados nos depósitos ferríferos brasileiros, sendo hematita, magnetita e goethita os mais importantes. Estes minerais-minério apresentam diferentes propriedades químicas, físicas e eletrocinéticas. Com o objetivo de entender melhor as propriedades mineralógicas e eletrocinéticas dos principais minerais-minério de ferro este trabalho visou: caracterizar mineralogicamente hematita, goethita e magnetita originárias do Quadrilátero Ferrífero, Serra dos Carajás e região de pegmatito; e medir suas propriedades eletrocinéticas através de microeletroforese e pelo método empírico de Mular e Roberts.

As principais fases minerais identificadas por DRX, microscopia ótica, MEV/EDS e espectrometria de infravermelho foram na amostra hematita compacta: hematita; na amostra hematita especular: hematita e quartzo; na amostra hematita martítica: hematita e quartzo; na amostra hematita mista Carajás: hematita, goethita e gibbsita; na amostra goethita: goethita, hematita, quartzo e gibbsita; e na amostra magnetita: magnetita e hematita. A hematita compacta apresentou cristais granulares e a amostra goethita apresentou goethita botrioidal. As amostras hematita especular, martítica, mista Carajás e magnetita apresentaram a feição martítica da hematita. Nas amostras hematita especular e hematita martítica observaram-se cristais lamelares. A variação de hematita microcristalina foi observada somente na amostra hematita mista Carajás.

Todas as amostras se apresentaram mesoporosas e macroporosas, sendo que a goethita apresentou maior volume de poros dentre as amostras estudadas, seguida pela hematita mista Carajás. A hematita martítica apresentou volume de poros superior à magnetita, hematita compacta e hematita especular. Consequentemente, a goethita apresentou maior área superficial específica ($10,9\text{m}^2/\text{g}$) seguida da hematita mista Carajás ($5,2\text{m}^2/\text{g}$). As áreas superficiais específicas das demais amostras foram menores: hematita martítica - $1,8\text{m}^2/\text{g}$; magnetita - $1,0\text{m}^2/\text{g}$; hematita compacta - $0,81\text{m}^2/\text{g}$; e hematita especular - $0,80\text{m}^2/\text{g}$.

A presença de quartzo e silicatos nas amostras hematita compacta, hematita especular e hematita martítica deixou o PIE mais baixo quando comparado com os valores encontrados na literatura (pH 6,7). A presença do mineral gibbsita nas amostras hematita mista Carajás e goethita deixou o PIE mais alto quando comparado com os valores encontrados na literatura. A magnetita apresentou maior coeficiente de variação entre os valores de PIE obtidos pelos métodos microeletroforético (12,0%) e de Mular e Roberts (3,8%) em consequência de sua difícil preparação, por ser um mineral ferrimagnético, com tendência a agregação das partículas.

ABSTRACT

Iron oxides are the main minerals in Brazilian iron deposits, hematite, magnetite, and goethite being the most important. These ore-minerals present different chemical, physical, and electrokinetic properties. Aiming to better understand the mineralogical and electrokinetic properties of the main iron minerals the target of this investigation was: to characterize mineralogically hematite, goethite and magnetite samples collected in the Iron Quadrangle, Serra of Carajás region and pegmatites area; and to measure their electrokinetic properties by microelectrophoresis and the empirical method of Mular and Roberts.

The main mineral phases identified by XRD, optical microscopy, SEM/EDS, and infrared spectrometry in the compact hematite sample were: hematite; in the specular hematite sample: hematite, and quartz; in the martite-hematite sample: hematite, and quartz; in the mixed Carajás hematite sample: hematite, goethite, and gibbsite; in the goethite sample: goethite, hematite, quartz, and gibbsite; and in the magnetite sample: magnetite, and hematite. The compact hematite showed granular crystals and botryoidal goethite was present in the goethite sample. The specular hematite, martite-hematite, mixed Carajás, and magnetite samples showed the martitic morphological variety of hematite. In the specular hematite and martite-hematite samples lamellar crystals were also observed. The variation of microcrystalline hematite was observed only in the mixed Carajás hematite sample.

All samples showed mesoporous and macroporous range, and goethite showed the highest pore volume among the samples studied, followed by mixed Carajás hematite. The martite-hematite presented higher pore volume than magnetite, compact hematite and specular hematite. Consequently, the goethite presented the largest specific surface area ($10.9\text{m}^2/\text{g}$) followed by mixed Carajás hematite ($5.2\text{m}^2/\text{g}$). The specific surface areas of the remaining samples were lower: martite-hematite – $1.8\text{m}^2/\text{g}$, magnetite – $1.0\text{m}^2/\text{g}$, compact hematite – $0.81\text{m}^2/\text{g}$, and specular hematite – $0.80\text{m}^2/\text{g}$.

The presence of quartz and silicates in the samples compact hematite, specular hematite, and martite-hematite left the isoelectric point, IEP, pH lower than the value reported in the literature (pH 6.7). The presence of the mineral gibbsite in the samples mixed Carajás hematite and goethite yielded values of the IEP pH higher than those reported in the literature. Magnetite presented the highest coefficient of variation between the values of the IEP pH obtained by the microelectrophoretic (12.0%) and Mular and Roberts (3.8%) methods due to difficulties in sample preparation caused by the ferrimagnetic character of the mineral resulting in a tendency to particles aggregation.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Depósitos minerais ferríferos no Brasil.....	4
3.1.1 Gênese do minério de ferro no Quadrilátero Ferrífero – QF.....	5
3.1.1.1 Localização da mina de Casa de Pedra.....	6
3.1.1.2 Localização da mina de Alegria.....	7
3.1.1.3 Localização da mina do Andrade.....	7
3.1.2 Gênese do minério de ferro de Carajás	9
3.1.2.1 Localização da mina N4E.....	11
3.2 Região de pegmatito.....	12
3.3 Propriedades químicas e estruturais dos minerais de ferro.....	14
3.3.1 Goethita.....	17
3.3.2 Hematita.....	18
3.3.3 Magnetita.....	20
3.4 Geração de cargas nos óxidos e hidróxidos de ferro.....	22
3.5 Dupla camada elétrica.....	24
3.6 Potencial zeta.....	33
3.6.1 Potencial zeta e ponto isoelétrico de hematita e goethita.....	39
3.6.2 Potencial zeta e ponto isoelétrico da magnetita.....	42
3.7 Método empírico de Mular e Roberts	48
4. METODOLOGIA.....	49
4.1 Caracterização	49
4.1.1 Materiais, reagentes e equipamentos.....	49
4.1.2 Análise granulométrica.....	51
4.1.3 Área superficial específica e porosimetria.....	51
4.1.4 Identificação de fases por difração de raios X - DRX.....	51
4.1.4.1 Quatificação de fases pelo método Rietveld.....	51
4.1.5 Análise semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X - FRX.....	52
4.1.6 Análise química via úmida	52
4.1.7 Microscopia ótica de luz refletida.....	52
4.1.8 Microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de energia de raios X - MEV/EDS	52
4.1.9 Espectrometria no infravermelho	53
4.1.10 Análise termogravimétrica	53
4.2 Estudos eletrocinéticos.....	54
4.2.1 Eletroforese	54
4.2.2 Mular e Roberts.....	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1 Caracterização	59

5.1.1	Análise granulométrica	59
5.1.2	Área superficial específica e porosimetria	62
5.1.3	Identificação de fases minerais por difração de raios X e quantificação das fases pelo método Rietveld	78
5.1.4	Análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X	87
5.1.5	Análise química via úmida	87
5.1.6	Estudo da microestrutura por microscopia ótica de luz refletida.....	88
5.1.7	Microscopia eletrônica de varredura / espectroscopia de energia de raios X	97
5.1.8	Espectrometria no infravermelho.....	118
5.1.9	Análise termogravimétrica – ATG.....	122
5.2	Estudos Eletrocinéticos	126
5.2.1	Potencial zeta	126
5.2.2	Determinação do ponto isoelétrico pelo método empírico Mular e Roberts.....	133
6.	DISCUSSÃO GERAL.....	139
7.	CONCLUSÕES.....	143
8.	CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO.....	145
9.	RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	146
10.	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	147
11.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	148
12.	ANEXOS	154
12.1	Testes de potencial zeta por microeletroforese	154
12.2	Testes de determinação do ponto isoelétrico pelo método empírico de Mular & Roberts	185

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.I: Fórmula química e composição dos óxidos de ferro	14
Tabela 3.II: Propriedades cristalográficas diferenciadoras.....	15
Tabela 3.III: Propriedades físicas diferenciadoras.....	15
Tabela 3.IV: Propriedades físicas diferenciadoras.....	16
Tabela 3.V: Medida relativa da espessura da camada difusa, $1/K$, espessura característica.....	29
Tabela 3.VI: Efeitos eletrocinéticos.....	34
Tabela 3.VII: Valores para correção de k_a , aplicáveis à equação de Henry.....	38
Tabela 3.VIII: Valores de PIE para hematita natural.....	41
Tabela 3.IX: Valores de PIE para goethita natural.....	42
Tabela 3.X: Valores de PIE para magnetita natural.....	47
Tabela 4.I: Identificação e local de coleta das amostras.....	49
Tabela 5.I: Análise granulométrica.....	59
Tabela 5.II: Áreas superficiais específicas, massa específica e diâmetro médio dos poros, volume total dos poros por adsorção (condensação) gasosa.....	63
Tabela 5.III: Áreas superficiais específicas, massa específica e diâmetro médio dos poros, volume total dos poros e porosidade por PIM.....	73
Tabela 5.IV: Densidades aparentes e verdadeiras	77
Tabela 5.V: Quantificação das fases minerais cristalinas pelo método de Rietveld.....	85
Tabela 5.VI: Cálculo da densidade das fases minerais pelo método de Rietveld.....	85
Tabela 5.VII: Parâmetros de rede obtidos pelo método de Rietveld.....	86
Tabela 5.VIII: Parâmetros de rede obtidos pelo método de Rietveld.....	86
Tabela IX: Indicadores estatísticos da qualidade do ajuste.....	86
Tabela 5.X: Análise semiquantitativa por FRX	87
Tabela 5.XI: Resultados de análise química via úmida.....	87
Tabela 5.XII: Resultados de análise química via úmida.....	88
Tabela 5.XIII: Resultados de microanálise geral da amostra hematita compacta apresentada na figura 5.35	98

Tabela 5.XIV Resultados de microanálise da área 1 da amostra hematita compacta apresentada na figura 5.36.....	99
Tabela 5.XV Resultados de microanálise da área 1 da amostra hematita compacta apresentada na figura 5.37.....	100
Tabela 5.XVI: Resultados de microanálise da amostra hematita especular apresentada na figura 5.38.....	101
Tabela 5.XVII: Resultados de microanálise da área 1 na amostra hematita especular apresentada na figura 5.39.....	102
Tabela 5.XVIII: Resultado da microanálise da área 2 na amostra hematita especular apresentada na figura 5.40.....	103
Tabela 5.XIX: Resultado da microanálise na amostra hematita martítica apresentada na figura 5.41.....	104
Tabela 5.XX: Resultados das microanálises na amostra hematita martítica apresentada na figura 5.43.....	106
Tabela 5.XXI: Resultado da microanálise na amostra hematita mista Carajás apresentada na figura 5.46.....	108
Tabela 5.XXII: Resultado da microanálise na amostra hematita mista Carajás apresentada na figura 5.48.....	110
Tabela 5.XXIII: Resultado da microanálise na amostra goethita apresentada na figura 5.49.....	111
Tabela 5.XXIV: Resultado das microanálises na amostra goethita apresentada na figura 5.50.....	112
Tabela 5.XXV: Resultado das microanálises na amostra goethita apresentada na figura 5.51.	113
Tabela 5.XXVI: Resultado das microanálises na amostra goethita apresentada na figura 5.52.	114
Tabela 5.XXVII: Resultado da microanálise geral na amostra goethita apresentada na figura 5.53.....	115
Tabela 5.XXVIII: Resultado das microanálises na amostra goethita apresentada na figura 5.54.....	116
Tabela 5. XXIX – Perdas de massa verificadas nas análises termogravimétricas.....	122
Tabela 5.XXX: Valores do PIE obtidos por microeletroforese.....	132

Tabela 5.XXXI: Valores do PIE obtidos pela técnica de Mular e Roberts.....138

Tabela 6.I: Quadro geral da caracterização tecnológica e do estudo eletrocinético.....142

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Mapa geológico simplificado do Quadrilátero Ferrífero.....	8
Figura 3.2: Mapa geológico simplificado da Província Carajás	10
Figura 3.3: Mapa geológico da região de pegmatito em Turmalina/MG.....	13
Figura 3.4: Estrutura da goethita, sistema cristalino ortorrômbico.....	18
Figura 3.5: Estrutura da hematita, sistema cristalino hexagonal.....	19
Figura 3.6: Estrutura da magnetita, sistema cristalino isométrico.....	21
Figura 3.7: Variação da carga elétrica do óxido de ferro ou hidróxido por meio da reação com a água.....	22
Figura 3.8: Interface entre superfície plana, carregada positivamente, e solução aquosa de um eletrólito simples.....	24
Figura 3.9: Concentração de íons e variação do potencial elétrico com a distância x da superfície sólida.....	26
Figura 3.10: Concentração de íons e variação do potencial elétrico com a distância x da superfície sólida.....	26
Figura 3.11: Gráfico do potencial elétrico em função da distância x para a camada difusa.....	28
Figura 3.12: Gráfico do potencial elétrico em função da distância da superfície da partícula até o seio da solução iônica.....	31
Figura 3.13: Representação da camada de Stern dividida em dois planos: plano interno de Helmholtz e plano externo de Helmholtz.....	32
Figura 3.14: Célula plana para microeletroforese, em montagem vertical.....	35
Figura 3.15: Ilustração esquemática da superfície da hematita.....	39
Figura 3.16: Ilustração esquemática da superfície da hematita em meio aquoso.....	39
Figura 3.17: Gráfico da variação do potencial zeta com o pH para a hematita.....	40
Figura 3.18: Propriedades anfotéricas da magnetita medida através da adição de magnetita em solução com pH inicial de: 3,0; 5,8; e 10,0.....	43
Figura 3.19: Ilustração esquemática da superfície da magnetita em meio aquoso.....	44
Figura 3.20: Gráfico dos efeitos da concentração de íons indiferentes sobre a magnitude do potencial zeta.....	46

Figura 3.21: Gráfico de ΔpH versus pH_f para a determinação do PCZ, que coincide com o PIE para os óxidos Fe_2O_3 e ZnO	48
Figura 4.1: Aparelho de microeletroforese Zeta-Meter 3,0+.....	56
Figura 4.2: Parte da montagem do Zeta-Meter 3,0+ mostrando o microscópio, célula eletroforética e o feixe de luz projetado.....	57
Figura 5.1: Curva granulométrica, passante acumulada vs. diâmetro de partícula da amostra hematita compacta.....	59
Figura 5.2: Curva granulométrica, passante acumulada vs. diâmetro de partícula da amostra hematita especular.....	60
Figura 5.3: Curva granulométrica, passante acumulada vs. diâmetro de partícula da amostra hematita martítica.	60
Figura 5.4: Curva granulométrica, passante acumulada vs. diâmetro de partícula da amostra hematita mista Carajás.....	61
Figura 5.5: Curva granulométrica, passante acumulada vs. diâmetro de partícula da amostra goethita.	61
Figura 5.6: Curva granulométrica, passante acumulada vs. diâmetro de partícula da amostra magnetita.....	62
Figura 5.7: Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 da amostra hematita compacta.....	64
Figura 5.8: Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 da amostra hematita especular.....	64
Figura 5.9: Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 da amostra hematita martítica.....	65
Figura 5.10: Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 da amostra hematita mista Carajás.....	65
Figura 5.11: Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 da amostra goethita.....	66
Figura 5.12: Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 da amostra magnetita.....	66
Figura 5.13: Curvas de volumes cumulativos de poros versus diâmetro de poros obtidas por adsorção-dessorção gasosa para as amostras de hematita, goethita e magnetita.....	67
Figura 5.14: Curvas de volumes cumulativos versus diâmetro de poros para as amostras, utilizando adsorção-dessorção gasosa.....	68
Figura 5.15: Curvas de distribuição de tamanho de poros segundo o método de BJH...69	
Figura 5.16: Curvas de distribuição de tamanho de poros segundo o método de BJH...70	

Figura 5.17: Curvas de volume cumulativo de poros versus diâmetro de poros obtidas por porosimetria intrusiva de mercúrio para as amostras.....	72
Figura 5.18: Curvas de volumes cumulativos versus diâmetros de poros para as amostras, obtidas por porosimetria intrusiva de mercúrio.....	74
Figura 5.19: Curvas de distribuição de volume incremental (restrito) de poros versus diâmetro de poros obtidas por porosimetria intrusiva de mercúrio (PIM) para as amostras.....	75
Figura 5.20: Curvas de distribuição de volume incremental (restrito) de poros versus diâmetro de poros obtida por porosimetria intrusiva de mercúrio versus diâmetro de poros.....	76
Figura 5.21: Difratoograma de raios X da amostra hematita compacta.....	79
Figura 5.22: Difratoograma de raios X da amostra hematita especular.	79
Figura 5.23: Difratoograma de raios X da amostra hematita martítica.....	80
Figura 5.24 Difratoograma de raios X da amostra hematita mista Carajás.....	80
Figura 5.25: Difratoograma de raios X da amostra goethita.....	81
Figura 5.26: Difratoograma de raios X da amostra magnetita.....	81
Figura 5.27: Refinamento das amostras pelo método de Rietveld: dados experimentais e calculados para as amostras.....	83
Figura 5.28: Refinamento das amostras pelo método de Rietveld: dados experimentais e calculados para as amostras.....	84
Figura 5.29: Imagens óticas da amostra hematita compacta.....	89
Figura 5.30: Imagens óticas da amostra hematita especular.....	90
Figura 5.31: Imagens óticas da amostra hematita martítica.....	91
Figura 5.32: Imagens óticas da amostra hematita mista Carajás.....	93
Figura 5.33: Imagens óticas da amostra goethita.....	95
Figura 5.34: Imagens óticas da amostra magnetita.....	96
Figura 5.35: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita compacta (aumento 1.000 x)	98
Figura 5.36: IER da amostra hematita compacta (aumento 2.000 x).....	99
Figura 5.37: IER da amostra hematita compacta (aumento 2.000 x).....	100
Figura 5.38: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita especular (aumento 200 x)	101

Figura 5.39: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita especular (aumento 500 x)	102
Figura 5.40: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita especular (aumento 200 x).....	103
Figura 5.41: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita martítica (aumento 150 x).....	104
Figura 5.42: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita martítica (aumento 100 x).....	105
Figura 5.43: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita martítica (aumento 150 x).....	106
Figura 5.44: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita mista Carajás (aumento 500 x)	107
Figura 5.45: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita mista Carajás (aumento 2.000 x).....	107
Figura 5.46: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita mista Carajás (aumento 200 x)	108
Figura 5.47: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita mista Carajás (aumento 200 x)	109
Figura 5.48: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra goethita (aumento 250 x)	110
Figura 5.49: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra goethita (aumento 300 x)	111
Figura 5.50: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra goethita (aumento 400 x)	112
Figura 5.51: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra goethita (aumento 1.000 x)	113
Figura 5.52: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra goethita (aumento 3.000 x)	114
Figura 5.53: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra magnetita (aumento 500 x)	115
Figura 5.54: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra magnetita (aumento 500 x)	116

Figura 5.55: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra magnetita (aumento 1.000 x)	117
Figura 5.56: Espectro no infravermelho (IV) da amostra hematita compacta.....	119
Figura 5.57: Espectro no infravermelho (IV) da amostra hematita especular.....	119
Figura 5.58: Espectro no infravermelho (IV) da amostra hematita martítica.....	120
Figura 5.59: Espectro no infravermelho (IV) da amostra hematita mista Carajás.....	120
Figura 5.60: Espectro no infravermelho (IV) da amostra goethita.....	121
Figura 5.61: Espectro no infravermelho (IV) da amostra magnetita.....	121
Figura 5.62: Gráfico de ATG da amostra hematita compacta.....	123
Figura 5.63: Gráfico de ATG da amostra hematita especular.....	123
Figura 5.64: Gráfico de ATG da amostra hematita martítica.....	124
Figura 5.65: Gráfico de ATG da amostra hematita mista Carajás.....	124
Figura 5.66: Gráfico de ATG da amostra goethita.....	125
Figura 5.67: Gráfico de ATG da amostra magnetita.....	125
Figura 5.68: Variação do potencial zeta com pH das amostras em solução de eletrólito KNO_3 2×10^{-3} mol/L.....	127
Figura 5.69: Variação do potencial zeta com pH das amostras em solução de eletrólito NaNO_3 2×10^{-3} mol/L.....	128
Figura 5.70: Variação do potencial zeta com pH da amostra magnetita em solução de eletrólito KCl 2×10^{-3} mol/L.....	129
Figura 5.71: Variação do potencial zeta com pH da amostra magnetita em solução de eletrólito NaCl 2×10^{-3} mol/L.....	130
Figura 5.72: Variação do potencial zeta com pH das amostras na ausência de eletrólito.....	131
Figura 5.73: Variação do ΔpH com pH final (por Mular e Roberts) em solução de eletrólito KNO_3 1×10^{-2} mol/L (inicial) e 1×10^{-1} mol/L (final) das amostras.....	134
Figura 5.74: Variação do ΔpH com pH final (por Mular e Roberts) em solução de eletrólito NaNO_3 1×10^{-2} mol/L (inicial) e 1×10^{-1} mol/L (final) das amostras.....	135
Figura 5.75: Variação do ΔpH com pH final (por Mular e Roberts) em solução de eletrólito KCl 1×10^{-2} mol/L (inicial) e 1×10^{-1} mol/L (final) das amostras.....	136
Figura 5.76: Variação do ΔpH com pH final (por Mular e Roberts) em solução de eletrólito NaCl 1×10^{-2} mol/L (inicial) e 1×10^{-1} mol/L (final) das amostras.....	137

1. INTRODUÇÃO

A hematita - óxido de ferro (Fe_2O_3), a goethita - oxi-hidróxido de ferro $\text{FeO}(\text{OH})$ e a magnetita - óxido de ferro (Fe_3O_4) são os principais minerais-minério dos depósitos ferríferos brasileiros.

Os principais grandes depósitos minerais ferríferos brasileiros são distribuídos em dois núcleos: a Província Mineral do Quadrilátero Ferrífero no Cráton São Francisco e a Província Mineral Carajás no Cráton Amazonas, cada uma delas apresentando uma metalogenia peculiar e específica. Dessa forma têm-se no Brasil grandes jazidas nos estados de Minas Gerais e Pará, sendo o país grande produtor mundial. As reservas brasileiras estão assim distribuídas: Minas Gerais (57,2%), Pará (21,5%), Mato Grosso do Sul (19,8%) e outros estados (1,5%) (Ministério de Minas e Energia, 2008).

Parte das reservas nacionais de minério de ferro apresentam teores elevados de sílica, que concentra-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 concentração magnética (Henriques, 2009).

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 os óxidos de ferro 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 (Henriques, 2009).

Hematita, goethita e magnetita são minerais da classe dos óxidos e em meio aquoso apresentam superfícies eletricamente carregadas 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_{ζ}) 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 nas superfícies 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 eletrocinético. 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.

O conhecimento da relação entre as características físicas, químicas e eletrocinéticas dos minerais pode significar melhor desempenho nos processos físico-químicos das etapas de beneficiamento mineral. É relevante, portanto, um maior domínio sobre as etapas de beneficiamento para aumentar a eficiência dos processos, especialmente frente aos desafios da redução dos teores de ferro nas jazidas e das suas complexidades mineralógicas.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi de estudar e compreender melhor a relação entre as propriedades mineralógicas e eletrocinéticas de hematitas de diferentes feições, goethita e magnetita para melhor compreensão dos processos físico-químicos das etapas de beneficiamento mineral.

Os objetivos específicos foram:

- caracterizar quatro amostras de hematita: três amostras oriundas do Quadrilátero Ferrífero (*hematita compacta* – Mina de Casa de Pedra, *hematita martítica* – Mina de Alegria e *hematita especular* – Mina do Andrade) e uma amostra coletada na Serra de Carajás, quanto à mineralogia, composição química, área superficial específica, densidade, volume de poros e variação de massa com o aumento da temperatura;
- caracterizar uma amostra de goethita coletada no Quadrilátero Ferrífero – Mina de Alegria, quanto à mineralogia, composição química, área superficial específica, densidade, volume de poros e variação de massa com o aumento da temperatura;
- caracterizar uma amostra de magnetita coletada em região de pegmatito em Turmalina/MG, quanto à mineralogia, composição química, área superficial específica, densidade, volume de poros e variação de massa com o aumento da temperatura;
- avaliar a variação do potencial zeta das amostras de hematita, goethita e magnetita na ausência e na presença de eletrólitos indiferentes em função do pH, e determinar o ponto isoelétrico para cada um dos minerais;
- comparar os valores de pH do ponto isoelétrico obtidos por microeletroforese e pelo método de Mular e Roberts para as amostras de hematita, goethita e magnetita.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Depósitos Minerais Ferríferos no Brasil

Os principais grandes depósitos minerais ferríferos brasileiros são distribuídos em dois núcleos: a Província Mineral do Quadrilátero Ferrífero no Cráton São Francisco e a Província Mineral Carajás no Cráton Amazonas, cada uma delas apresentando uma metalogenia peculiar e específica. Dessa forma têm-se no Brasil grandes jazidas nos estados de Minas Gerais e Pará, 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. Os depósitos minerais ferríferos podem ocorrer ainda em pequenas quantidades em muitas rochas ígneas e metamórficas (Spier et alii, 2006).

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 (Henriques, 2009).

Os minérios de ferro encontram-se hospedados em formações ferríferas bandadas (*banded iron formations* – BIFs), constituídas de itabiritos. O termo BIF consiste na transformação de um BIF-óxido Fe por metamorfismo, e 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 Paleoproterozoico (Gross, 1980).

Os itabiritos apresentam-se duros ou friáveis, com diferentes graus de enriquecimento dependendo da intensidade dos processos supergênicos associados à alteração laterítica. A intensa percolação da água de origem superficial provoca a lixiviação da sílica e a concentração relativa do ferro na forma de hematita residual friável e de goethita

neoformada. Quando atua sobre os itabiritos dolomíticos, a alteração laterítica é particularmente profunda e desenvolve corpos de minérios pulverulentos extremamente ricos (*blue-dust*) (Dardenne e Schobbenhaus, 2003).

3.1.1 Gênese do minério de ferro no Quadrilátero Ferrífero - QF

O Quadrilátero Ferrífero está localizado na borda sul do Cráton São Francisco e é constituído de rochas arqueanas, Supergrupo Rio das Velhas, e proterozóicas, Supergrupos Minas e Espinhaço, como mostrado na figura 3.1 (Dorr, 1969; DOCEGEO, 1988).

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). Os itabiritos da Formação Cauê são geralmente preservados em posições sinformais e fortemente afetados pelos cavalgamentos e pelas zonas de cisalhamento. Aos depósitos itabiríticos do QF relacionam-se as minas: Alegria, Capanema, Cauê, Chacrinha, Conceição, Dois Córregos, Esmeril, Mutuca, Onça, Periquito, Pico e Timbopeba; as reservas são estimadas em aproximadamente 29 bilhões de toneladas de minério com teor de ferro entre 50 e 65% (Coelho, 1986).

Nas porções menos deformadas do QF, ou seja, na sua porção ocidental, as feições primárias dos BIFs são ainda preservadas o que permite observar o bandamento primário formado por laminações alternantes de quartzo e de óxidos de ferro com espessuras milimétricas (microbandas) a centimétricas (mesobandas). Em algumas jazidas o bandamento primário é realçado pela presença de dolomita nas laminações silicosas. Assim pode-se definir dois tipos de itabiritos que constituem o minério das jazidas do QF: itabirito comum ou silicoso e/ou itabirito dolomítico, cujos teores de ferro podem variar de 20 a 50%. Em ambos os tipos de itabiritos, a hematita é o mineral de ferro predominante, e magnetita aparece subordinadamente (Dardenne e Schobbenhaus, 2003).

Com a deformação e o metamorfismo subsequentes, seguidos pelo intemperismo, uma sequência de gerações de óxidos de ferro, definida por Rosière e Chemale Jr. (2001) para os depósitos do QF, resulta em um aumento significativo e quase absoluto da hematita nos itabiritos e nos minérios. A denominação de minério rico é utilizada para corpos de alto teor de ferro, quimicamente mais homogêneos e constituídos quase inteiramente por óxidos de ferro, os quais são assim distinguidos: i. minérios compactos, maciços, bandados e laminados, foliados (xistosos), lineados e brechados, com hematita predominante; ii. minérios pulverulentos, foliados e lineados, grosseiros a finos, às vezes sem estrutura interna (*blue-dust*). A ocorrência desses tipos está fortemente condicionada à estrutura tectônica, em zonas de alta e de baixa deformação e influenciada por fluidos metamórficos.

Os corpos de hematita compacta, frequentemente preservados em posições sinclinais, apresentam todas as deformações tectônicas e metamórficas observadas na área, o que significa que eles representam fácies sedimentares originais interdigitadas com os itabiritos laminados (Dardenne e Schobbenhaus, 2003). A hematita compacta é um tipo especial de minério de ferro de alto grau que contém características químicas e físicas especiais, alto teor de 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.

3.1.1.1 Localização da mina de Casa de Pedra

A mina de Casa de Pedra está localizada no município de Congonhas, no estado de Minas Gerais. Em 2009, Casa de Pedra, mostrada na figura 3.1 com o número 33, produziu 40 milhões de toneladas de concentrado. A mina produz minério de ferro de elevado teor e com ótimas propriedades físicas, sendo os produtos classificados em granulado, *sinter feed* e *pellet feed*.

3.1.1.2 Localização da mina de Alegria

Alegria é uma mina de minério de ferro lavrada pela Vale. Está localizada próximo da cidade de Mariana, estado de Minas Gerais, e é mostrada na figura 3.1 com o número 26. A mina é constituída por itabiritos de baixo teor, consistindo principalmente por hematita, goethita e quartzo. O processo consiste das etapas: lavra, beneficiamento, transporte, pelotização e o embarque.

3.1.1.3 Localização da mina do Andrade

A mina do Andrade está localizada no município de João Monlevade, estado de Minas Gerais. A mina do Andrade, um dos mais antigos ativos de mineração do país, é a mina que contém mais hematita especular no Brasil e mantém desde 2005 uma produção anual de 1,5 milhões de toneladas, o suficiente para suprir a usina João de Monlevade. A mina do Andrade tem recursos estimados em 430 milhões de toneladas de minério com teor de ferro de 65%.

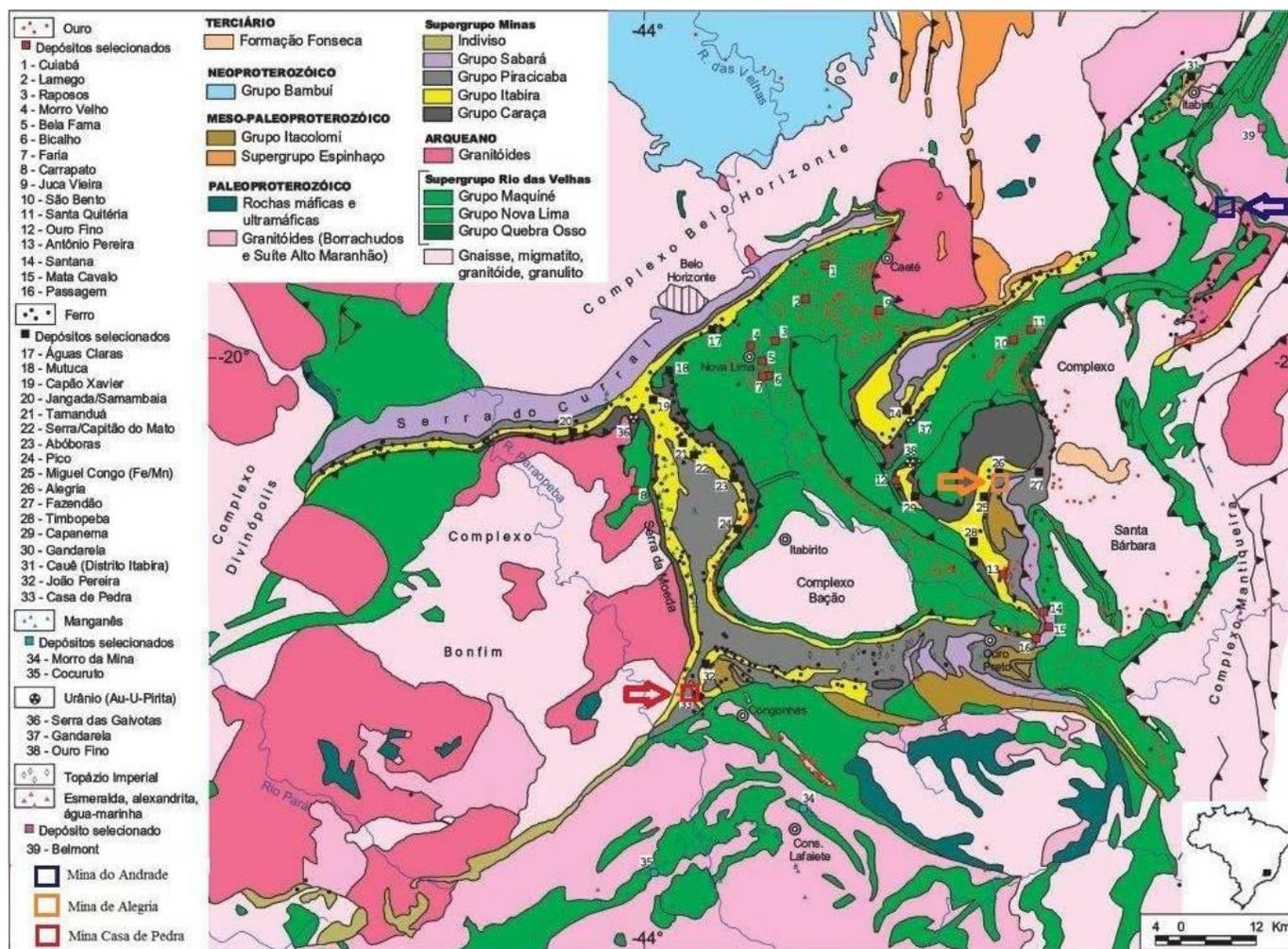


Figura 3.1: Mapa geológico simplificado do Quadrilátero Ferrífero.

Fonte: DOCEGEO (1988).

3.1.2 Gênese do minério de ferro de Carajás

Os enormes depósitos de ferro da Serra dos Carajás estão localizados no Cráton Amazonas e são associados à sequência vulcanossedimentar do Grupo Grão Pará constituída de três unidades: i. unidade vulcânica máfica inferior, denominada Formação Parauapebas; ii. unidade de jaspilitos intermediária, denominada Formação Carajás; e iii. unidade vulcânica máfica superior. Sills e diques de rochas máficas a intermediárias são intrusivos nas três unidades definidas (Dardenne e Schobbenhaus, 2003).

Ao longo da Serra dos Carajás, o Grupo Grão Pará é dividido em três segmentos: Serra Norte, Serra Leste e Serra Sul, cujo grau de metamorfismo varia sensivelmente. Na Serra Sul a influência da zona de cisalhamento de alto ângulo provocou a completa recristalização dos jaspilitos, levando à formação de itabiritos.

A mineração a céu aberto se desenvolveu especialmente nos corpos N4 e N8, onde o metamorfismo é ausente e limitado às zonas de cisalhamento locais (figura 3.2). Nessas áreas, o minério é constituído por uma camada de jaspilitos, com espessura variando entre 100 a 400m, totalmente preservados. A característica marcante desses jaspilitos é a presença de bandas alternadas de minerais de ferro (hematita e magnetita) e de jaspe (SiO_2), as quais definem macroscopicamente mesobandas com espessuras respectivas 2-30mm e 2-40mm (Dardenne e Schobbenhaus, 2003).

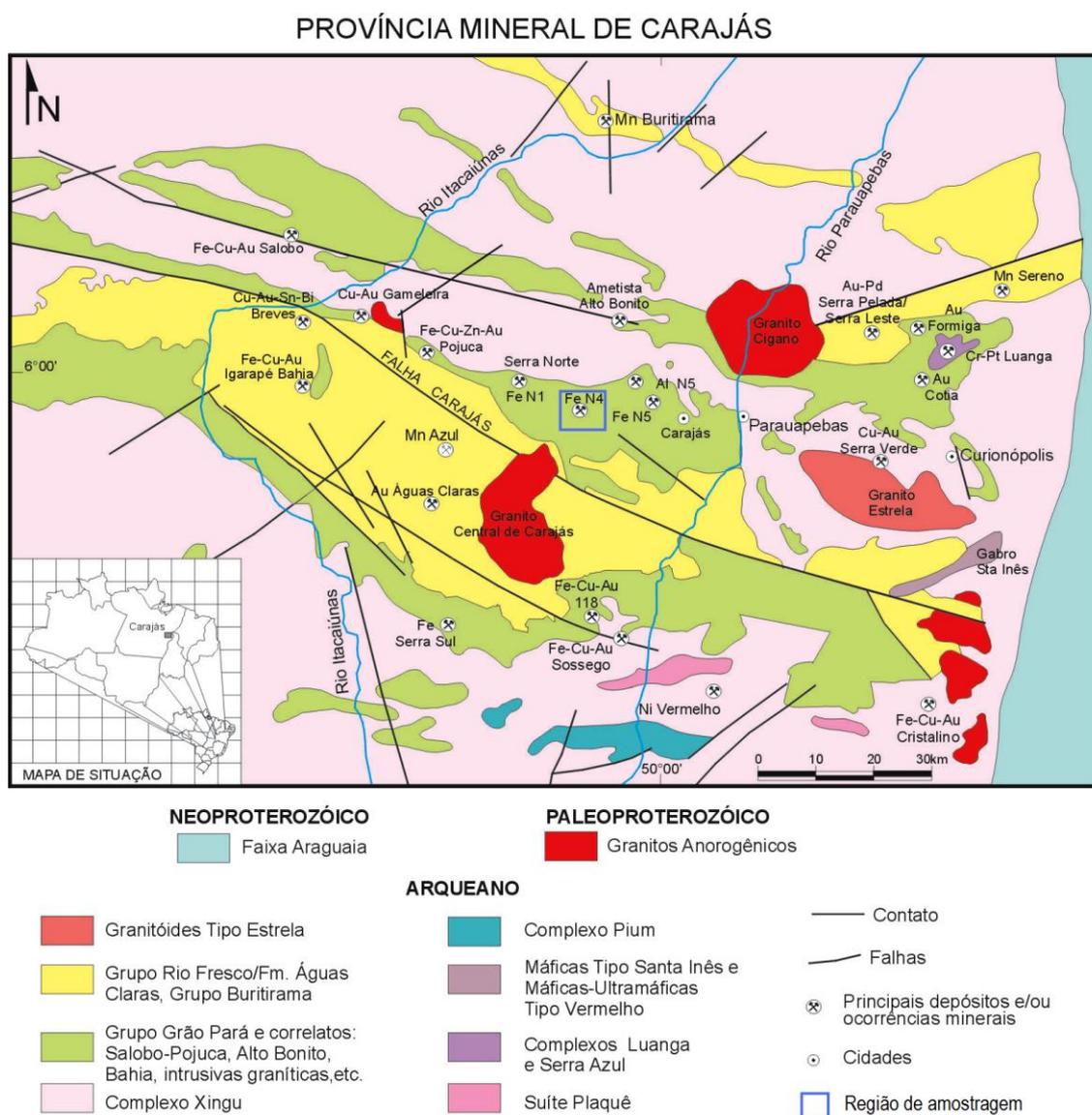


Figura 3.2: Mapa geológico simplificado da Província Carajás.

Fonte: DOCEGEO (1988).

A origem dos jaspilitos da Serra dos Carajás é relacionada à precipitação química de bandas silicosas e ferruginosas, a partir de fluidos hidrotermais oriundos da lixiviação dos basaltos pelas circulações convectivas da água do mar infiltrada em profundidade nas fraturas geradas pelo rifteamento. Dessa forma, o depósito de ferro de Carajás distingue-se do tipo Lago Superior pelo seu acentuado caráter vulcanogênico. Entretanto, também não é considerado do tipo Algoma em função da natureza oxidada

dos minerais de ferro, hematita e magnetita, bem como das características geoquímicas (Dardenne e Schobbenhaus, 2003).

3.1.2.1. Localização da mina N4E

A Província Mineral de Carajás está situada na região leste-sudeste do estado do Pará, limitada a leste pelos rios Araguaia-Tocantins, oeste pelo rio Xingu, norte pela Serra do Bacajá e a sul pela Serra dos Gradaús. Os principais depósitos de ferro são os das serras Norte (N1 a N9), Sul (S1 a S45) e Leste (SL1 a SL3).

A primeira grande mina de ferro da província mineral de Carajás, a mina N4E (mostrada na figura 3.2), está localizada no município de Marabá e suas reservas mineráveis foram calculadas em cerca de 1,251 bilhões t de minério com teor médio de ferro de 60,9% (Coelho, 1986).

O depósito de ferro atualmente explotado em Carajás foi originado a partir da atuação dos mecanismos de alteração laterítica que provocaram essencialmente uma dessilicificação (lixiviação supergênica da sílica) dos jaspilitos e uma concentração residual da hematita. A produção atual da mina de Carajás é da ordem de 100Mt/ano de minério com teor médio de ferro de 60,9%. As reservas totais foram estimadas como superiores a 18 bilhões de toneladas de minério com teores de ferro entre 60 e 67%.

3.2 Região de pegmatito

A amostra de magnetita foi coletada na região de pegmatito pelo fato de ter sido a amostra de magnetita mais pura encontrada, ou seja, com maior porcentagem da fase mineral magnetita, cerca de 95,7%. A magnetita originária de depósitos minerais ferríferos brasileiros geralmente encontra-se parcialmente martitizada e, portanto, não adequada para este estudo.

Os pegmatitos podem ser graníticos, heterogêneos ou não, de direção e mergulho bem variáveis em relação à rocha encaixante, e de tamanho e forma das mais diversas. Comumente localizados no embasamento (mica-xistos, gnaisses, migmatitos, quartzitos e granitóides), os pegmatitos gemíferos são de idade pré-cambriana superior e quase sempre lavrados artesanalmente.

Os pegmatitos pouco diferenciados caracterizam-se pela presença de biotita, minerais portadores de terras-raras abundantes, zircão, fluorita e minerais opacos de ferro, como, por exemplo, a magnetita, bem como um zoneamento incipiente ou quase ausente. O feldspato potássico predomina associado localmente à amazonita. Esses pegmatitos são grandes produtores de água-marinha e ainda contêm crisoberilo, topázio, fenacita, granada etc. O volume de magnetita encontrado em pegmatitos é muito pequeno não sendo viável a sua extração para atender o mercado siderúrgico. Além de portadores de gemas, os depósitos pegmatíticos são fontes de suprimento de minerais industriais como feldspato, quartzo, mica, caulim, cristal de rocha, tantalita, columbita, berilo, cassiterita, entre outros minerais de menor expressão.

Os principais pegmatitos encontram-se em Minas Gerais: vale do rio Mucuri, vizinhanças de Teófilo Ottoni, Medina, Vale do Jequitinhonha e Santa Maria do Itabira; no extremo sul da Bahia e no Espírito Santo; e ainda Ceará, Goiás, Paraíba e Rio Grande do Norte (Schobbenhaus et alii, 1991).

A figura 3.3 mostra a região de pegmatito nas proximidades da cidade de Turmalina, estado de Minas Gerais, onde foi coletada a amostra de magnetita.

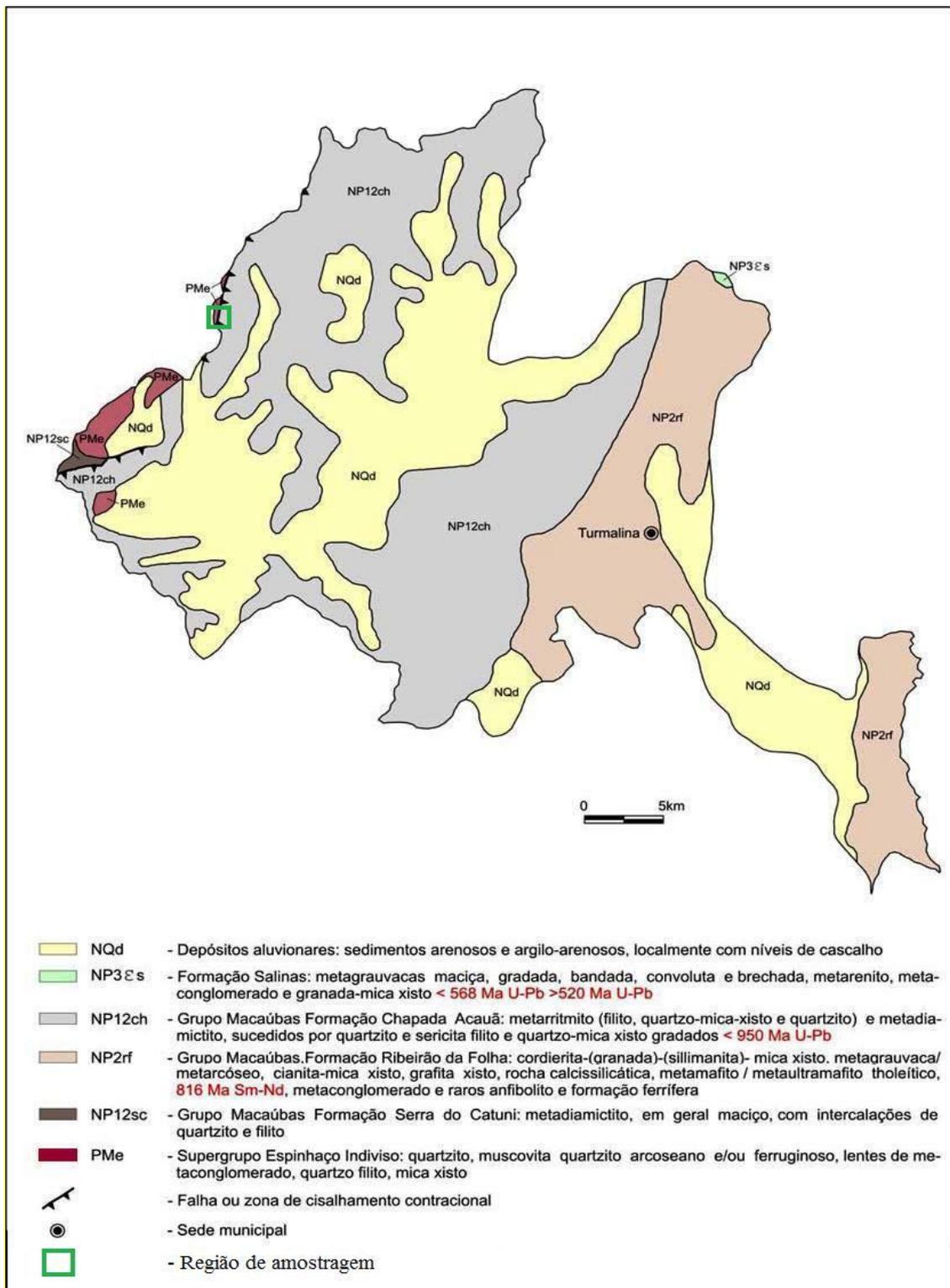


Figura 3.3: Mapa geológico da região de pegmatito em Turmalina/MG.

Fonte: DNPM/CPRM (Schobbenhaus et alii, 1991).

3.3 Propriedades químicas e estruturais dos minerais de ferro

Óxidos formam um grupo de minerais caracterizados por combinação de oxigênio com um ou mais metais. As características gerais dos minerais desta classe incluem dureza e densidade alta. Ocorrem em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, em proporções acessórias ou formando minérios. Os óxidos de ferro constituem os principais minerais encontrados nos depósitos ferríferos brasileiros, dos quais os mais importantes são: hematita, magnetita e goethita. A tabela 3.I mostra a fórmula química e o teor teórico de ferro para três minerais de ferro.

Tabela 3.I: Fórmula química e composição dos óxidos de ferro (Klein, 2001)

Mineral	Fórmula química	Conteúdo teórico em ferro (%)	Conteúdo teórico em ferro após calcinação (%)
hematita	Fe_2O_3	69,97	69,97
goethita	$\text{FeO}(\text{OH})$	62,9	70,0
magnetita	Fe_3O_4	72,40	72,40

As tabelas 3.II, 3.III e 3.IV apresentam de forma comparativa algumas propriedades cristalográficas, texturais e físicas que muitas vezes podem ser usadas como propriedades diferenciadoras em etapas do beneficiamento mineral como, por exemplo, a susceptibilidade magnética, mostrada na tabela 3.IV.

Tabela 3.II: Propriedades cristalográficas diferenciadoras (König et alii, 2002; Klein, 2001)

Mineral	Sistema cristalográfico	Parâmetros de rede (10^{-10} m)	Brilho	Clivagem	Cor
hematita	hexagonal	a = 5.04 b = 5.04 c = 13.76	metálico	ausente ou com partição micácea pronunciada	cinza grafite, vermelho ocre
goethita	ortorrômbico	a = 4.65 b = 10.02 c = 3.04	adamantino submetálico	perfeita	marrom amarelado a marrom escuro
magnetita	isométrico	a = 8.40 b = 8.40 c = 8.40	metálico	ausente	preto

Tabela 3.III: Propriedades físicas diferenciadoras (König et alii, 2002; Klein, 2001)

Mineral	Fratura	Transparência	Dureza	Hábito	Traço
hematita	subconchoidal	opaco	5,5 – 6,5	maciço, placóide ou terroso	vermelho ocre ou sangue
goethita	ausente	subtransluscente	5,0 – 5,5	acicular, maciço, fibroso, radial ou botrioidal	marrom amarelado a marrom escuro
magnetita	subconchoidal	opaco	6,0	cristais octaédricos e aglomerados maciços	preto

Tabela 3.IV: Propriedades físicas diferenciadoras (Miranda, 2002; Klein, 2001)

Mineral	Densidade (g/cm³)	Susceptibilidade magnética (unidades 10⁻⁶ SI)
hematita	5,26	(0,42 - 3,80) x 10 ⁴
goethita	4,27	1,28 - 1,70
magnetita	5,18	7,00 x 10 ⁴ - 2,00 x 10 ⁷

3.3.1. Goethita

A goethita é um mineral de óxido de ferro, com fórmula química $\text{FeO}(\text{OH})$ que pode ocorrer em vários tons de marrom, de marrom amarelado até marrom escuro, o que faz variar da mesma forma o seu traço. É opaco e tem brilho adamantino. Este mineral aparece sob a forma de um agregado cristalino fibroso. É muito dificilmente riscado pelo estilete, o que corresponde a uma dureza entre 5,0 e 5,5. Tem clivagem perfeita e fratura desigual, tem densidade $4,27\text{g/cm}^3$, é quebradiço. A goethita tem um aspecto estriado e áspero, ocorre em ambientes oxidantes, como produto de alteração de minerais portadores de ferro. Forma os “chapéus de ferro” como produto de alteração superficial de veios mineralizados com metais. É um constituinte importante das lateritas. Consiste de Fe em coordenação 6 com oxigênio e $(\text{OH})^-$, formando octaedros de $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$, como pode ser observado na figura 3.4 (Klein, 2001; Gualtieri e Venturelli, 1999).

Propriedades físicas, químicas e cristalográficas:

- Cristalografia: ortorrômbico;
- Classe: óxido;
- Propriedades ópticas: uniaxial negativo;
- Hábito: acicular, maciço, fibroso, radial ou botrioidal;
- Clivagem: perfeita (010);
- Dureza: 5,0 - 5,5;
- Densidade relativa: $4,27\text{g/cm}^3$;
- Fratura: ausente;
- Brilho: adamantino a submetálico;
- Cor: marrom amarelado até marrom escuro;
- Composição: oxi-hidróxido de ferro. 90,0% de Fe_2O_3 , 10,0% de H_2O ;
- Elementos químicos: ferro (62,9%), oxigênio (36,0%) e hidrogênio (1,0%).

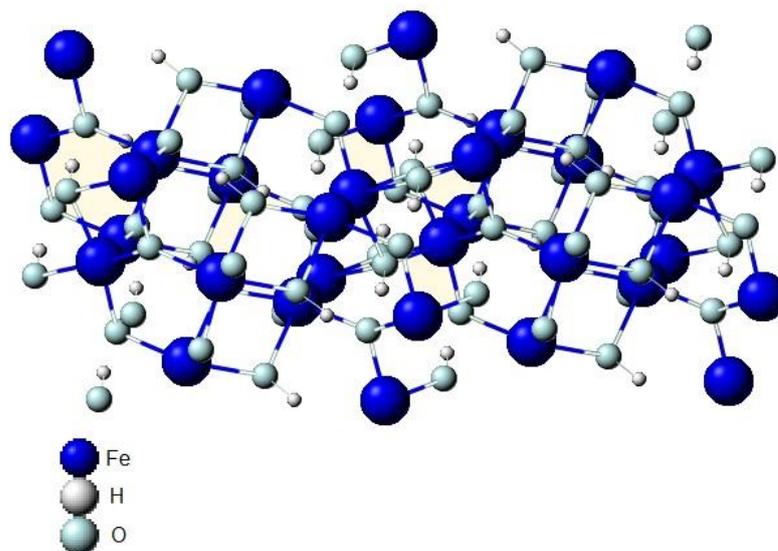


Figura 3.4: Estrutura da goethita, sistema cristalino ortorrômbico (Gualtieri e Venturelli, 1999).

3.3.2. Hematita

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 (Klein, 2001).

Propriedades físicas, químicas e cristalográficas:

- Sistema cristalino: hexagonal;
- 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): 5,5 – 6,5;
- Densidade: 5,26g/cm³;
- Hábito: maciço, placóide, 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 como espelho;
- Traço: vermelho ocre ou cor de sangue;
- Sob luz polarizada refletida: uniaxial negativo;
- Classe: óxido;
- Composição: óxido de ferro;
- Fórmula química: Fe₂O₃;
- Elementos químicos: ferro (69,97%) e oxigênio (30,03%).

A cela unitária é hexagonal, com parâmetros de rede $a = b = 0,5038\text{nm}$ e de $c = 1,3772\text{nm}$, com seis fórmulas mínimas por cela unitária. O arranjo dos cátions produz pares de octaedros de Fe(O)₆, cada um compartilhando suas arestas com três octaedros vizinhos, no mesmo plano, e uma com um octaedro, em um plano adjacente (figura 3.5).

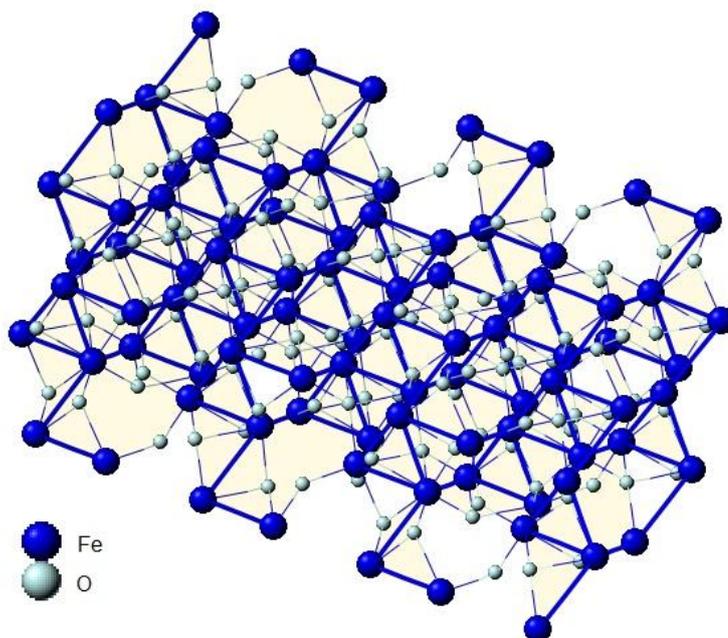


Figura 3.5: Estrutura da hematita, sistema cristalino hexagonal (Blake et alii, 1966).

3.3.3. Magnetita

A magnetita é um mineral magnético formado pelos óxidos de ferro II e III (FeO . Fe_2O_3), cuja fórmula química é Fe_3O_4 . A magnetita apresenta na sua composição, aproximadamente, 69% de Fe_2O_3 e 31% de FeO ou 72,40% de ferro e 27,60% de oxigênio. O mineral apresenta forma cristalina isométrica, geralmente na forma octaédrica. É um material de dureza 6,0, quebradiço, fortemente magnético, de cor preta, de brilho metálico, com peso específico de $5,18\text{g/cm}^3$. É um mineral que se dissolve lentamente em ácido clorídrico (Klein, 2001).

A magnetita é a pedra-imã mais magnética de todos os minerais da terra, e a existência desta propriedade foi utilizada para a fabricação de bússolas. O nome, magnetita vem da região onde a mesma era antigamente encontrada, que era a Magnésia (região da Grécia), e magnésia quer dizer "lugar das pedras mágicas", pois estes fragmentos de rocha "magicamente" atraíam-se!

A magnetita é a fonte mais valiosa entre os minérios de ferro. É encontrada, como pequenos grãos, disseminada nas rochas ígneas (região de pegmatitos) e metamórficas. A magnetita também é encontrada em meteoritos.

A magnetita é um mineral do gupo das espinelas que constituem um grupo de minerais que cristalizam no sistema cúbico, com hábito octaédrico. A sua fórmula geral é $(X)(Y)_2\text{O}_4$, onde X representa cátions que ocupam posições tetraédricas e Y cátions que ocupam posições octaédricas. Cátions divalentes podem ocupar a posição X e cátions trivalentes podem ocupar a posição Y (Lima, 1999).

Propriedades físicas, químicas e cristalográficas:

- Sistema cristalino: isométrico (figura 3.6);
- Brilho: metálico;
- Cor: preto;
- Fortemente magnética;
- Dureza (escala de Mohs): 6,0;

- Fratura: subconchoidal;
- Transparência: opaco;
- Densidade: $5,18\text{g/cm}^3$;
- Hábito: cristais geralmente octaédricos, raramente dodecaédricos, também granular maciço, grosseiro a fino.
- Traço: preto;
- Partição octaédrica em alguns espécimes;
- Classe: óxido;
- Composição: óxido de ferro;
- Fórmula química: Fe_3O_4 - 69% de Fe_2O_3 e 31% de FeO ;
- Elementos químicos: ferro (72,40%) e oxigênio (27,60%).

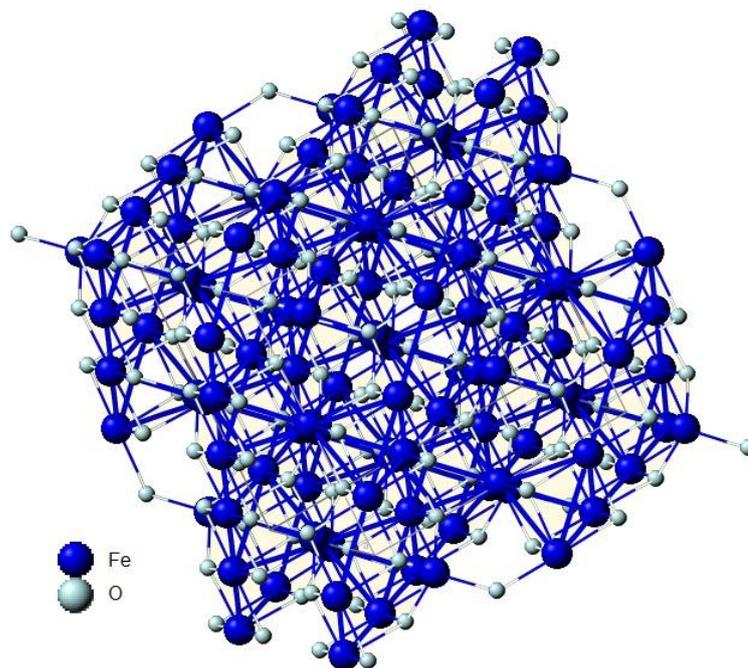


Figura 3.6: Estrutura da magnetita, sistema cristalino isométrico (Wechsler et alii, 1984).

3.4 Geração de cargas nos óxidos e hidróxidos de ferro

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 que 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 carga elétrica inicia-se com o rompimento das ligações químicas através da fratura do sólido. A carga elétrica varia por meio de reações com a água nos óxidos e hidróxidos de ferro, como é mostrado na figura 3.7.

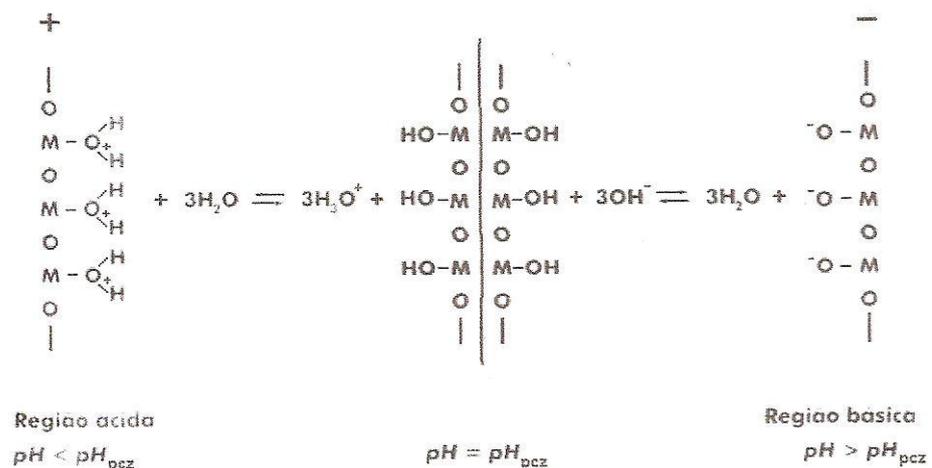


Figura 3.7: Variação da carga elétrica do óxido de ferro ou hidróxido por meio da reação com a água (Pandolfelli et alii, 2000).

A superfície dos óxidos e hidróxidos de ferro em contato com a fase aquosa é dita superfície do tipo I, ou seja, a carga elétrica depende essencialmente da solução e segue os seguintes critérios:

- i. a carga interfacial é determinada apenas por interações entre a superfície sólida e as espécies da água (H_2O , OH^- e H_3O^+);
- ii. é típica de compostos de solubilidade muito baixa e com alto grau de cristalinidade.

A interação com a água forma hidroxilas na superfície dos óxidos metálicos como, por exemplo, a hematita. Segundo Parks (1975) e Cromieres et alii (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 ($\text{M-OH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{M-OH}_2^+$) aumenta sob condições ácidas, enquanto que sua desprotonação ($\text{M-OH} \rightleftharpoons \text{M-O}^- + \text{H}^+$ ou $\text{M-OH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M-O}^- + \text{H}_2\text{O}$) 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 isoeletrico (PIE).

3.5 Dupla camada elétrica

Na camada elétrica difusa (Gouy, 1910; Chapman, 1913), os contraíons (ânions) são fortemente atraídos pela interface positiva; contudo, coíons (cátions) são também atraídos, em concentração menor, pela carga positiva, localmente alta, devido à concentração de ânions (contraíons), como é exemplificado na figura 3.8.

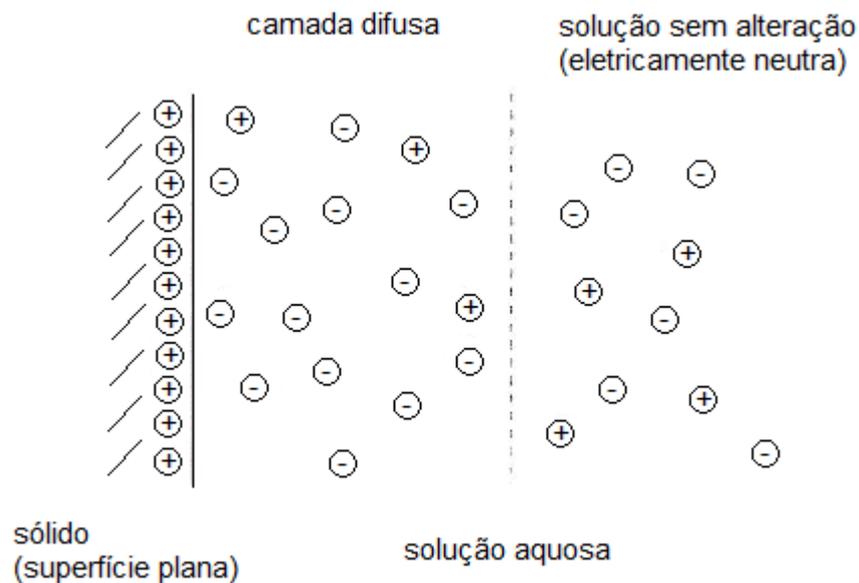


Figura 3.8: Interface entre superfície plana, carregada positivamente, e solução aquosa de um eletrólito simples (Modificado de Shaw, 1975).

A camada difusa é estruturada devido ao equilíbrio entre: i. interação eletrostática ou coulômbica (segregação): fator de organização, descrito por Poisson; ii. efeitos térmicos (mistura, homogeneização): fator de desorganização, descrito por Boltzmann. Este equilíbrio foi explicado, de forma independente, por Gouy e por Chapman, por meio da equação de Poisson-Boltzmann (Pashley e Karaman, 2004).

Equação de Poisson-Boltzmann (para uma dimensão x):

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -\frac{q}{\varepsilon} \sum_i Z_i C_i(B) \exp\left[\frac{-Z_i q \psi(x)}{kT}\right] \quad \text{equação 3.03}$$

Onde:

$\Psi(x)$ = potencial elétrico a qualquer distância da superfície;

x = distância da interface;

q = carga do elétron;

ε = permissividade elétrica do solvente;

k = constante de Boltzmann;

T = temperatura absoluta;

$C_i(B)$ = concentração de cada espécie iônica no seio da solução;

Z_i = valência de cada íon.

A equação diferencial de Poisson-Boltzmann pode ser resolvida, para várias simplificações, então:

$$\psi(x) \cong \psi_0 \exp(kx) \quad \text{equação 3.04}$$

Onde:

Ψ_0 = potencial elétrico na superfície carregada.

Gouy e Chapman consideraram alguns critérios: i. a superfície sólida é considerada plana, infinita e com distribuição uniforme de cargas elétricas; ii. os íons são supostos como pontuais, seguindo a distribuição de Boltzmann; iii. o eletrólito é simples e simétrico, isto é, tipo 1:1, 2:2, 3:3; iv. simplificação de Debye-Hückel: o potencial não é alto: $\Psi_0 \leq 25\text{mV}$.

Como é mostrado, nas figuras 3.9 e 3.10, a densidade de carga, a qualquer distância da superfície, é igual à diferença de concentração entre os íons positivos e negativos naquele local.

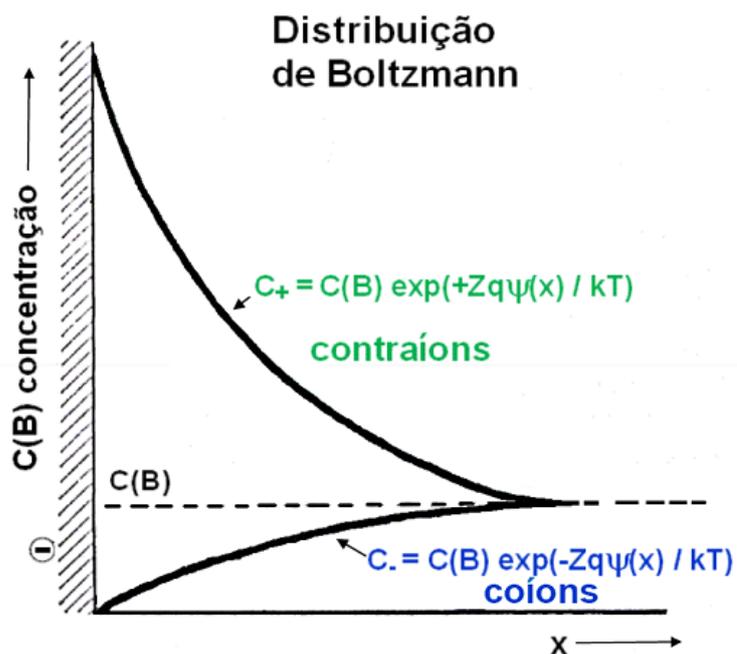


Figura 3.9: Concentração de íons e variação do potencial elétrico com a distância x da superfície sólida (Modificado de Shaw, 1975).

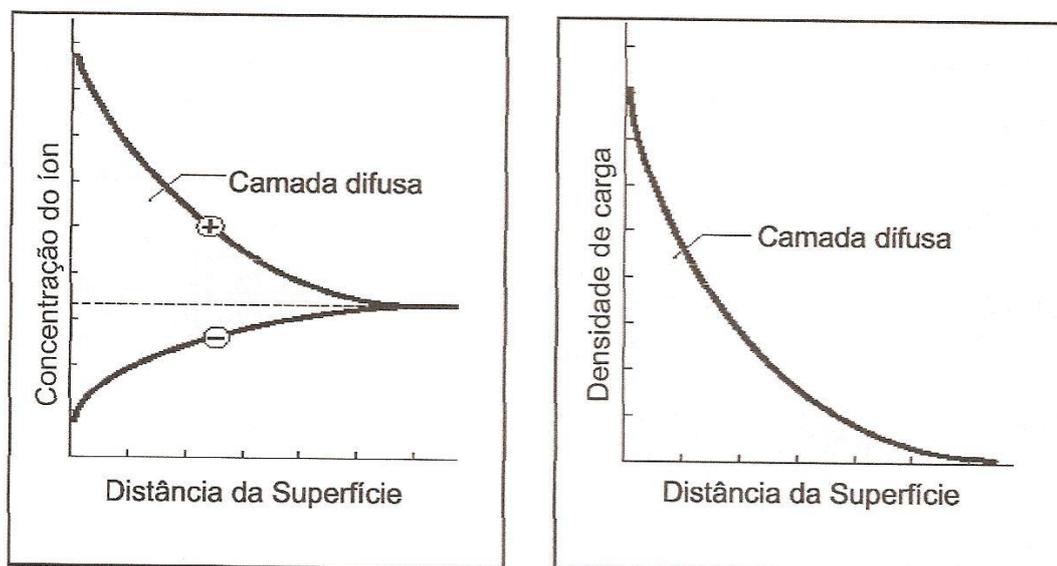


Figura 3.10: Concentração de íons e variação do potencial elétrico com a distância x da superfície sólida (Modificado de Shaw, 1975).

A espessura característica da camada difusa pode ser inferida através da determinação de K , como é descrito na equação 3.05; K é o comprimento recíproco de Debye-Hückel,

em mm^{-1} , sendo K^{-1} : a espessura característica da camada difusa em mm ou comprimento de Debye.

$$K^2 = (4\pi q^2 / \varepsilon k T) \sum_i (Z_i)^2 C_i(B) \quad \text{equação 3.05}$$

Onde:

q = carga do elétron;

ε = permissividade elétrica do solvente;

k = constante de Boltzmann;

T = temperatura absoluta;

$C_i(B)$ = concentração de cada espécie iônica na solução;

Z_i = valência de cada íon.

Substituindo a equação 3.05 na equação simplificada de Poisson-Boltzmann (equação 3.04) e considerando todas as simplificações, tem-se:

$$\psi(x) = \psi_0 \exp(-kx) \quad \text{equação 3.06}$$

Para $x=1/k$

$$\psi(x) = \psi_0 e^{-1} = \frac{\psi_0}{2,7128} = 0,3678\psi_0 \quad \text{equação 3.07}$$

Tem-se que, que quando x for igual a K^{-1} , o potencial correspondente cai para cerca de um terço do valor original. Sendo assim, esta é uma medida comparativa da espessura da camada difusa, em função da composição iônica da solução, ou da força iônica, como pode ser observado no gráfico da figura 3.11 que mostra potencial elétrico em função da distância x para a camada difusa.

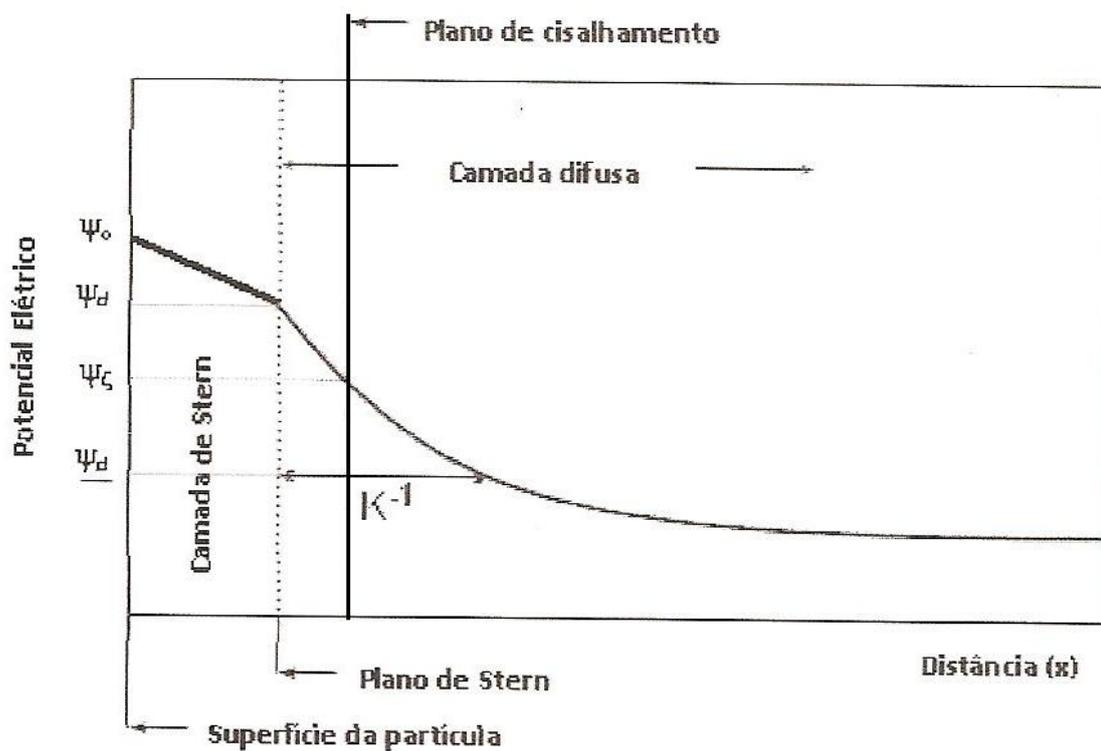


Figura 3.11: Gráfico do potencial elétrico em função da distância x para a camada difusa (Pandolfelli et alii, 2000; alterado).

Na tabela 3.V Brandão (2009) calculou a medida relativa da espessura da camada difusa para diferentes tipos e concentrações de eletrólitos, ou seja, para diferentes composições e forças iônicas. Exemplos de eletrólitos: 1:1 – NaCl, 2:1 – MgCl₂, 2:2 – MgSO₄; 3:3 – AlPO₄.

Tabela 3.V: Medida relativa da espessura da camada difusa, $1/K$, espessura característica (Brandão, 2009)

Tipo de eletrólito	Concentração (mol/litro)	K mm^{-1}	$1/K$ mm
1:1	10^{-5}	10^4	$10^{-4}=10^{-1}\mu\text{m}=10^2\text{nm}$
1:1	10^{-3}	10^5	$10^{-5}=10^{-2}\mu\text{m}=10\text{nm}$
1:1	10^{-1}	10^6	$10^{-6}=10^{-3}\mu\text{m}=1\text{nm}$
1:1	10	10^7	$10^{-7}=10^{-4}\mu\text{m}=10^{-1}\text{nm}$
2:2	10^{-3}	2×10^5	$4,81 \times 10^{-6}$
3:3	10^{-3}	$3,12 \times 10^5$	$3,20 \times 10^{-6}$
1:2	10^{-3}	$1,80 \times 10^5$	$5,56 \times 10^{-6}$
2:1	10^{-3}	$1,80 \times 10^5$	$5,56 \times 10^{-6}$
2:3	10^{-3}	$4,02 \times 10^5$	$2,49 \times 10^{-6}$
3:2	10^{-3}	$4,02 \times 10^5$	$2,49 \times 10^{-6}$
2:3	10^{-1}	$4,02 \times 10^6$	$2,49 \times 10^{-6}$
3:2	10^{-1}	$4,02 \times 10^6$	$2,49 \times 10^{-6}$

A carga superficial dos minerais influencia a distribuição no meio polar dos íons próximos a ela. Íons de carga oposta, chamados contraíons, são atraídos pela superfície, e íons de carga de mesmo sinal (chamados coíons) 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 contraíons, em excesso para manter a neutralidade elétrica, e os coíons.

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 contraíons. Stern, em 1924, modificou o modelo de Gouy-Chapman através da substituição da aproximação da carga pontual por íons de tamanho finito os quais são capazes de chegar perto da superfície do sólido. Stern também combinou o modelo da camada difusa (camada de Gouy-Chapman) com o modelo compacto de Helmholtz (plano condensado ao longo da superfície).

A dupla camada elétrica é composta pela camada compacta ou de Stern, formada por íons adsorvidos especificamente e pela camada difusa ou de Gouy-Chapman, composta por íons adsorvidos não especificamente ou mantidos apenas por interações coulômbicas (Delgado et alii, 2005). A figura 3.12 mostra o potencial eletrostático diminuindo à medida que se afasta da superfície da partícula em direção ao seio da solução. O potencial zeta é mostrado na figura e definido como o potencial medido no plano de cisalhamento, localizado dentro da camada difusa (Hunter, 1993).

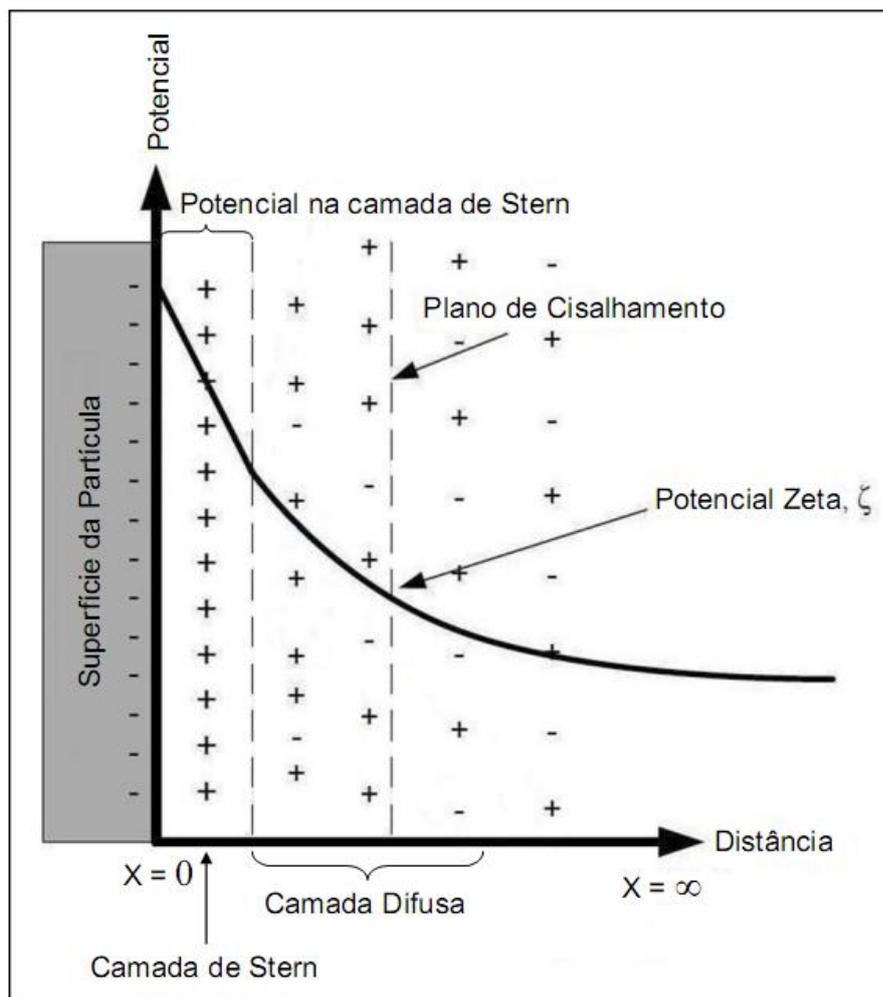


Figura 3.12: Gráfico do potencial elétrico em função da distância da superfície da partícula até o seio da solução iônica (Hunter, 1993).

A camada de Stern pode ser dividida em planos interno e externo de Helmholtz, como é mostrado na figura 3.13. Separar a camada de Stern em dois planos, interno e externo, é necessário para melhor entender que alguns tipos de íons adsorvem especificamente na superfície da partícula por afinidade química; enquanto os outros tipos de íons apenas interagem com a carga de superfície por meio de forças eletrostáticas, como por exemplo as interações coulômbicas (Delgado et alii, 2005).

O diagrama da figura 3.13 mostra as cargas (σ) e os potenciais (ψ) de uma interface com carga positiva. No PIH (plano interno Helmholtz) é onde se localizam os íons especificamente adsorvidos, e a camada difusa começa no ponto d (ou o PEH – plano

externo de Helmholtz). O potencial para o plano de cisalhamento é conhecido como potencial zeta (ζ) (Delgado et alii, 2005).

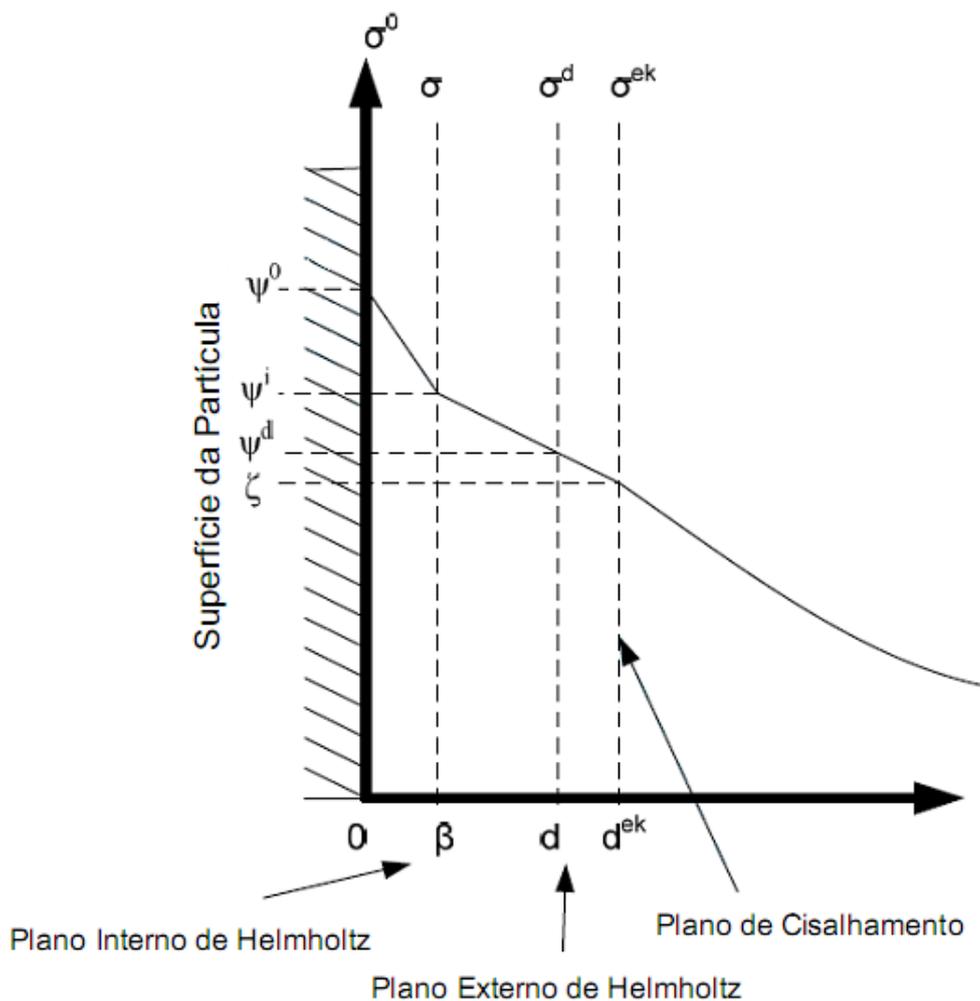


Figura 3.13: Representação da camada de Stern dividida em dois planos: plano interno de Helmholtz e plano externo de Helmholtz (Delgado et alii, 2005).

À medida que se afasta da superfície, o potencial elétrico decresce, inicialmente de forma aproximadamente linear, na camada de Stern, e exponencialmente através da camada difusa.

3.6 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 polo positivo, e a fase positivamente carregada move-se para o polo 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, massa e forma das partículas, das propriedades dos fluidos, da estrutura da dupla camada e, 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 alii, 2007).

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

Tabela 3.VI: 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 alii, 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 (figura 3.14) 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 $0,001\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a $0,01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, podem ser empregados eletrodos de platina enegrecidos; para outras concentrações, deve-se usar eletrodos reversíveis apropriados, como $\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4$ ou $\text{Ag} \mid \text{AgCl}$, para evitar evolução de gás.

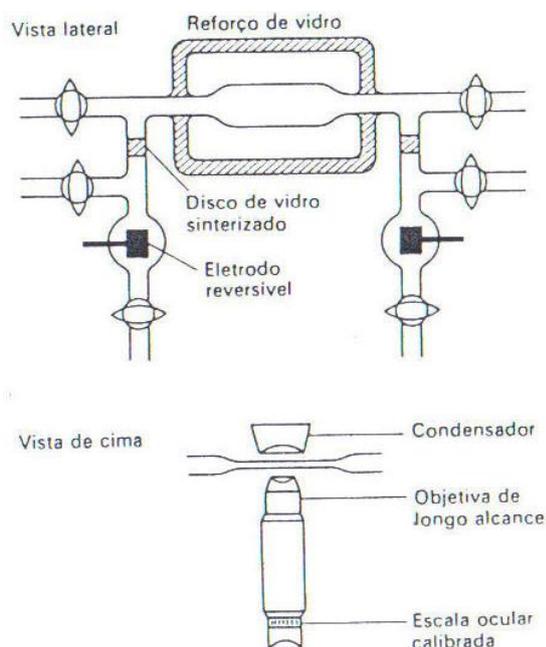


Figura 3.14: Célula plana para microeletroforese, em montagem vertical
(Manual de Operação do Zeta-M).

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 ótica 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 μ m. Na técnica de iluminação oblíqua este limite é de 0,2 μ 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 zetâmetros.

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):

$$K^2 = \frac{F^2 \sum_i c_i z_i^2}{\epsilon RT} \quad \text{equação 3.08}$$

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:

$$M = \varepsilon Z / \eta \quad \text{equação 3.09}$$

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:

$$M = [\varepsilon Z / 1,5 \eta] f(ka) \quad \text{equação 3.10}$$

Onde $f(ka)$ é tabelado (tabela 3.VII) 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.VII: 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

3.6.1 Potencial zeta e ponto isoelétrico de hematita e goethita

A hematita e a goethita apresentam ponto isoelétrico em torno do pH 6,7, abaixo e acima deste valor de pH as cargas superficiais das partículas desses minerais são positivas e negativas, respectivamente (Fuerstenau, 1976; Cromieres et alii, 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 figura 3.15 mostra a superfície hidratada e não carregada da hematita.

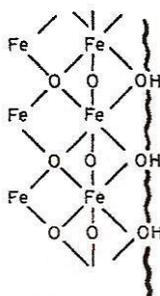


Figura 3.15: Ilustração esquemática da superfície da hematita (Parks e de Bruyn, 1962).

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 é representado na figura 3.16, a seguir.

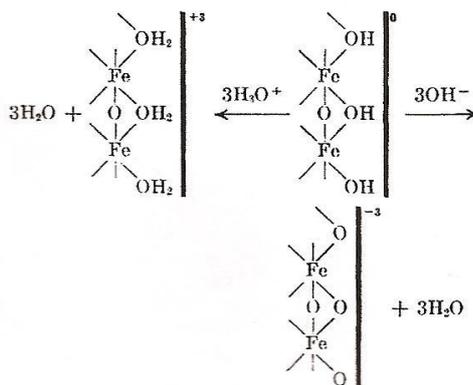


Figura 3.16: Ilustração esquemática da superfície da hematita em meio aquoso (Parks e de Bruyn, 1962).

É comumente sabido que o potencial zeta é uma função do pH. A figura 3.17 demonstra como o potencial zeta da hematita medido por eletroforese com o eletrólito NaCl

0,03mM varia com o pH. O ponto isoelétrico (PIE) ocorre no pH onde o potencial zeta é zero: 6,6 (Pan, 2004). Quando o pH é aumentado ou diminuído a partir do PIE, o potencial zeta também aumenta ou diminui.

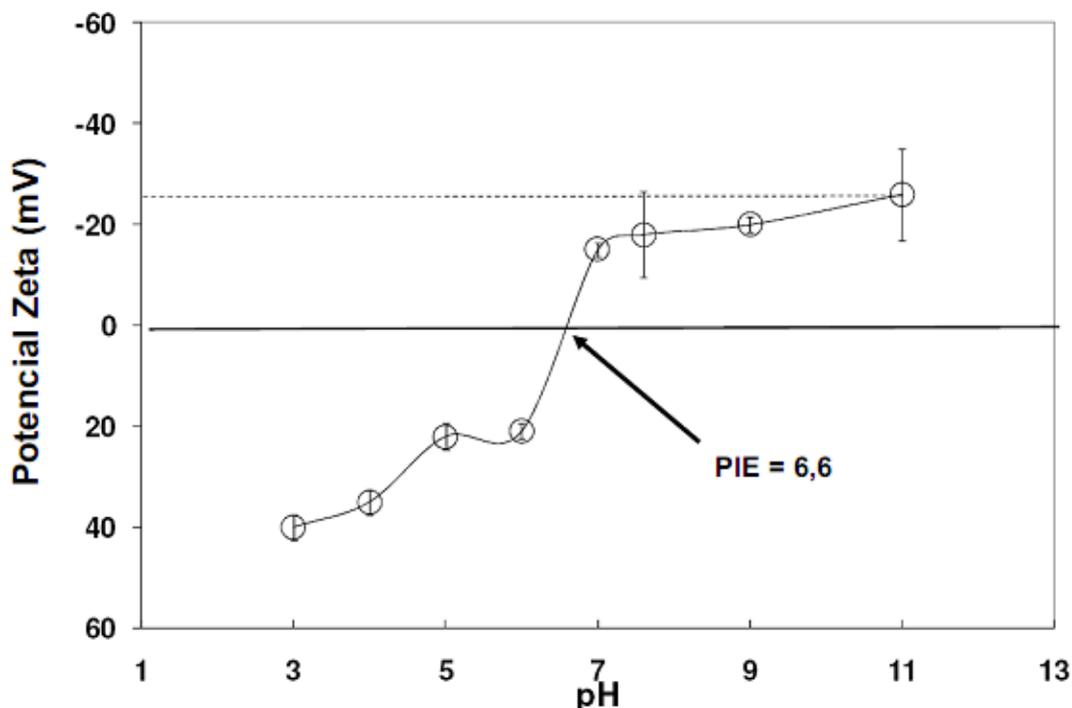


Figura 3.17: Gráfico da variação do potencial zeta com o pH para a hematita (Pan, 2004).

Existe uma grande variação de PIE para hematita em toda a literatura. A tabela 3.VIII, a seguir, mostra alguns trabalhos em que foram medidos o ponto isoelétrico para hematita natural. Alguns valores diferem da literatura anterior, por exemplo, Parks (1975) e Fuerstenau (1976) determinaram o PIE para hematita em torno de 6,7, possivelmente devido ao fato de não ter havido controle em todos os parâmetros utilizados. Os parâmetros investigados na literatura e que devem ser controlados foram: os diferentes métodos (eletroforese, potencial de escoamento, titulações, eletroacústico ou titração potenciométrica), variação da força iônica, o envelhecimento do mineral em solução por 24 horas até 21 dias, estrutura cristalina, grau de pureza (com ou sem sílica fina), preparação de amostras (água destilada, água deionizada, lavada com ácido ou base), etc.

Tabela 3.VIII: Valores de PIE para hematita natural (Carlson, 2010, modificado pelo autor)

PIE [pH]	Eletrólito indiferente	Informações de Procedência	Referências
< 4,0 ^a	0,01mol/L NaNO ₃	Clinton, NY	O'Reilly e Hochella, 2003
< 4,0 ^a	0,01mol/L KNO ₃	Clinton, NY	O'Reilly e Hochella, 2003
6,8 ^a	0,01mol/L NaNO ₃	Rio Marina Mine	O'Reilly e Hochella, 2003
6,8 ^a	0,01mol/L KNO ₃	Rio Marina Mine	O'Reilly e Hochella, 2003
2,7 ^a	0,1mol/L KNO ₃	Iron Prince Depósito, Austrália (presença de silicatos)	Quast, 2006
3,3 ^a	0,01mol/L e 0,001mol/L KCl	Vallenar, Chile (contém maghemita)	Montes et alii, 2007
6,0 ^b	0,01mol/L e 0,001mol/L KCl	Vallenar, Chile (contém maghemita)	Montes et alii, 2007
6,2 ^a 6,1 ^a	0,002mol/L NaNO ₃ 0,002mol/L KNO ₃	Mina de Brucutu/Vale (hematita compacta)	Henriques, 2009
6,3 ^a 6,0 ^a	0,002mol/L NaNO ₃ 0,002mol/L KNO ₃	Mina de Brucutu/Vale (hematita especular)	Henriques, 2009
6,5 ^a 6,0 ^a	0,002mol/L NaNO ₃ 0,002mol/L KNO ₃	Mina de Brucutu/Vale (hematita porosa)	Henriques, 2009

a-eletroforese; b- potencial de escoamento.

A tabela 3.IX mostra alguns trabalhos em que foram medidos o ponto isoelétrico para goethita natural. O PIE para a goethita é em torno de 6,7, semelhante ao PIE da hematita.

Tabela 3.IX: Valores de PIE para goethita natural (Carlson, 2010)

PIE [pH]	Eletrólito indiferente	Informações	Referências
7,0 ^a	0,01mol/L NaNO ₃	hidratado por 4 dias (mínimo)	O'Reilly e Hochella, 2003
6,7 ^a	0,01mol/L KNO ₃	hidratado por 4 dias (mínimo)	O'Reilly e Hochella, 2003

a- eletroforese.

3.6.2 Potencial zeta e ponto isoelétrico da magnetita

Num sistema aquoso, partículas de óxidos de ferro se tornam hidratadas formando grupos FeOH nas superfícies (Erdemoglu e Sarikaya, 2006). A carga pode ser desenvolvida nas superfícies das partículas hidroxiladas pela dissociação anfotérica dos grupos hidróxido. Substâncias anfotéricas, como óxidos de ferro hidratados, podem atuar como ácido ou base, dependendo do pH inicial do sistema. As propriedades anfotéricas da magnetita são mostradas na figura 3.18. Os pHs finais das amostras com pH inicial de 3,0 e 5,8 foram aumentados pela adição de magnetita. Entretanto, o pH final da amostra com um pH inicial de 10,0 diminuiu ligeiramente após a adição de magnetita.

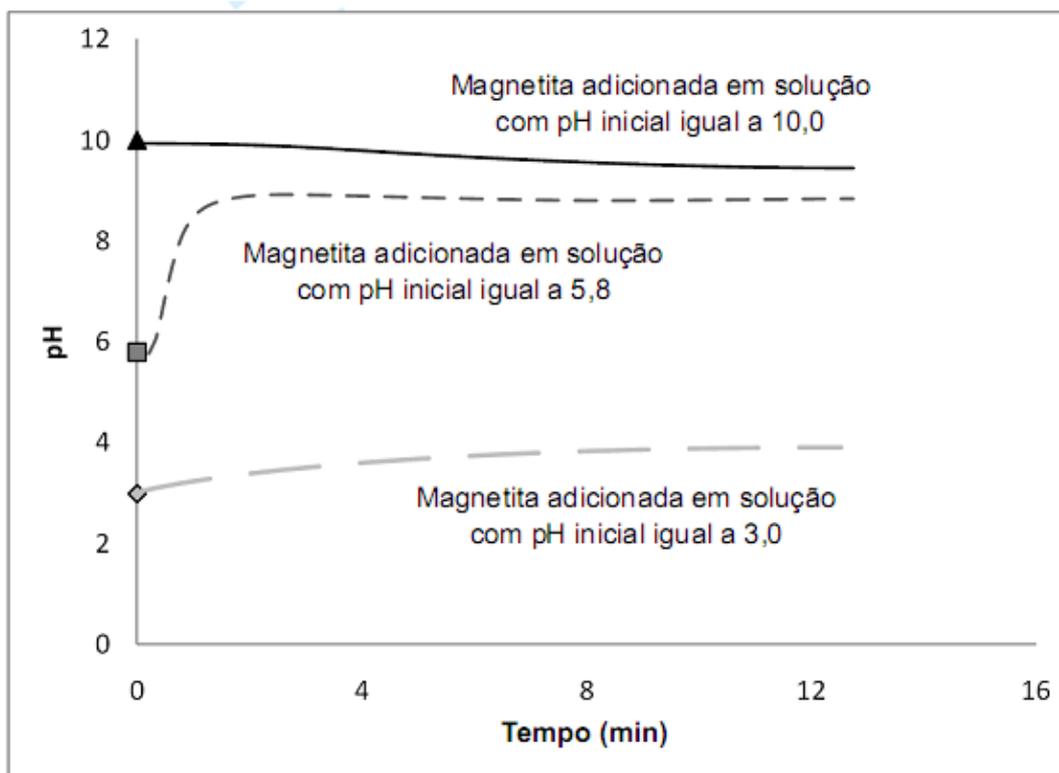


Figura 3.18: Propriedades anfotéricas da magnetita medida através da adição de magnetita em solução com pH inicial de: 3,0; 5,8; e 10,0 (Erdemoglu e Sarikaya, 2006).

A adsorção dos íons H^+ e OH^- causa alterações na química de superfície e no potencial zeta, como ilustrado pelas reações a seguir.



As espécies que se formam na superfície da partícula são $FeOH$, $FeOH_2^+$ e FeO^- . As equações 3.11 e 3.12 mostram como os sítios hidroxilados na superfície da magnetita reagem com ácidos e bases para desenvolver cargas positivas e negativas, dependendo do pH. O princípio é também ilustrado na figura 3.19 (Carlson, 2010).

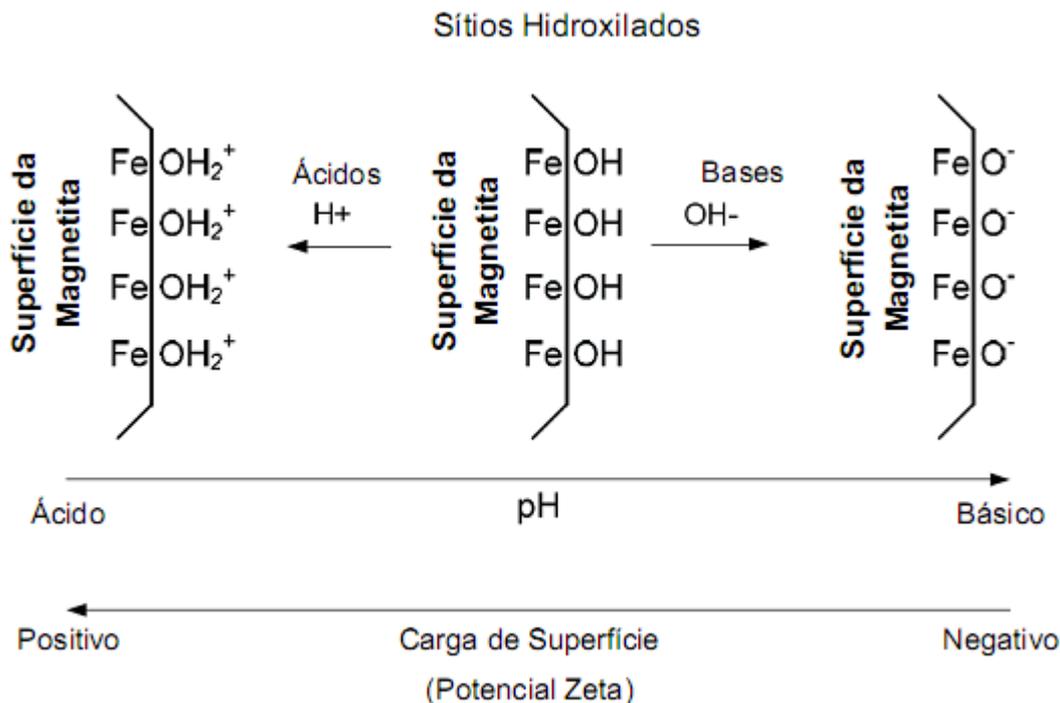


Figura 3.19: Ilustração esquemática da superfície da magnetita em meio aquoso (Carlson, 2010).

A química de superfície, e conseqüentemente o potencial zeta, da magnetita é afetado por mudanças no pH. Em solução, as superfícies da magnetita tornam-se hidratadas formando sítios hidroxilados. A adição de ácidos ou bases para alteração do pH fará com que os sítios hidroxilados formem OH₂⁺ ou O⁻, portanto, alterando a carga de superfície. O ponto onde os sítios positivos e negativos são iguais é chamado de ponto de carga zero - PCZ. Em pHs mais baixos e mais elevados do que o PCZ, a superfície do óxido puro é de carga positiva e de carga negativa, respectivamente.

Isso traz uma outra diferença importante, as distinções entre ponto de carga zero (PCZ) e o ponto isoelétrico (PIE). O PCZ é o valor do pH onde a carga de superfície é igual a zero, enquanto que o PIE é o pH no qual o potencial zeta é igual à zero. Uma vez que a carga superficial é uma propriedade de superfície e o potencial zeta é medido no plano de cisalhamento, estes dois valores podem ou não ser iguais, dependendo das características dos íons no sistema. Os valores dos PCZ e PIE coincidem se a adsorção

não específica de íons ocorre e, além disso, se a associação dos contraíons é insignificante ou simétrica (Carlson, 2010).

A força iônica dos eletrólitos pode mudar as características do potencial zeta de óxidos de ferro. Existem dois tipos de eletrólitos: indiferente (também conhecido como inerte) e íons de adsorção específica. Íons indiferentes são definidos como os íons que não adsorvem especificamente, e os íons indiferentes podem alterar o valor absoluto (ou magnitude) dos potenciais zeta, mas não mudam os sinais. Em outras palavras, eletrólitos indiferentes não mudam o PCZ ou o PIE. Por outro lado, a adsorção específica de íons pode causar mudanças de sinal. Os íons inertes comumente utilizados são: K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- , etc.

Erdemoglu e Sarikaya (2006) mediram o potencial zeta da magnetita em função do pH com eletrólitos indiferentes, conforme mostrado na figura 3.20. O estudo mostrou que o PIE era próximo de 5,0 para todas as amostras, mas a magnitude do potencial zeta medido em função do pH sofria alterações para diferentes concentrações de eletrólitos (10^{-2} mol/L KNO_3 , 10^{-3} mol/L KNO_3 e 10^{-4} mol/L KNO_3).

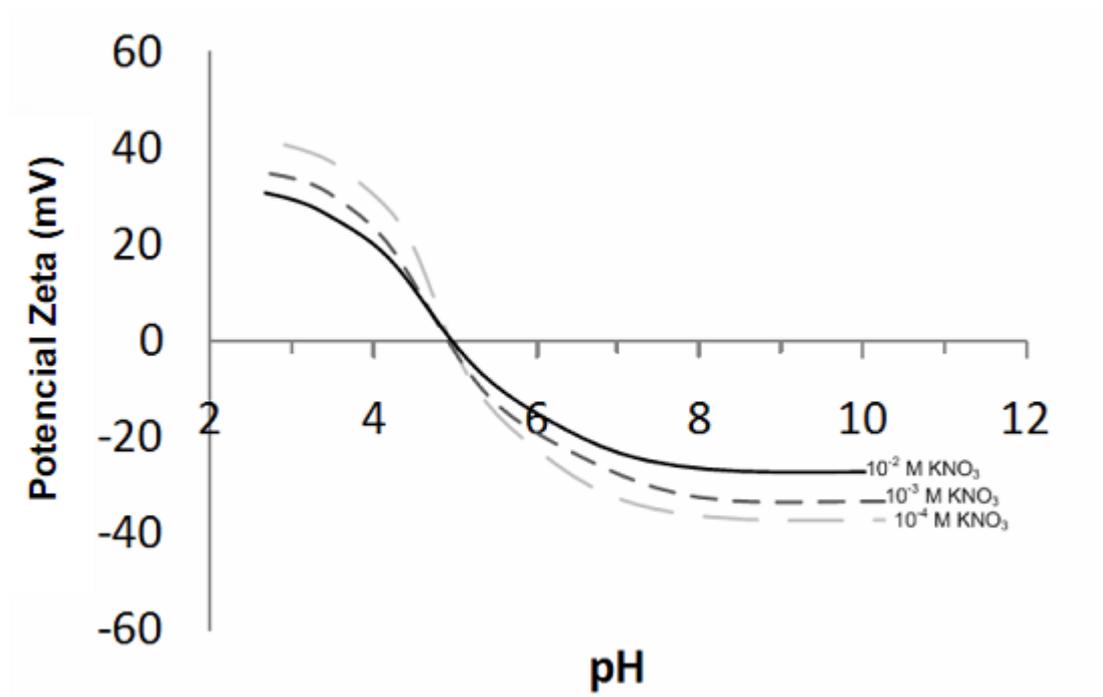


Figura 3.20: Gráfico dos efeitos da concentração de íons indiferentes sobre a magnitude do potencial zeta (Erdemoglu e Sarikaya, 2006).

A tabela 3.X mostra uma breve revisão encontrada na literatura de alguns valores de ponto isoelétrico para magnetitas naturais. Alguns parâmetros que foram estudados pelos autores são mostrados, por exemplo: temperatura, envelhecimento, granulometria, força iônica.

Tabela 3.X: Valores de PIE para magnetita natural (Carlson, 2010)

PIE [pH]	Eletrólito indiferente	Informações	Referências
5 ^a	água destilada	Bingol-Miskel, Turquia	Erdemoglu e Sarikaya 2006
5 ^a	10 ⁻⁴ mol/L KNO ₃	Bingol-Miskel, Turquia	Erdemoglu e Sarikaya 2006
5 ^a	10 ⁻³ mol/L KNO ₃	Bingol-Miskel, Turquia	Erdemoglu e Sarikaya 2006
5 ^a	10 ⁻² mol/L KNO ₃	Bingol-Miskel, Turquia	Erdemoglu e Sarikaya 2006
4,4 ^a	água destilada	partículas de 10µm (25°C)	Kolarik et alii, 1980
4,8 ^a	água destilada	partículas de 1µm (25°C)	Kolarik et alii, 1980
3,4 ^a	água destilada	partículas de 1µm (envelhecida 2 meses a 25°C)	Kolarik et alii, 1980
6,8 ^a	10 ⁻⁴ mol/L KNO ₃	lavada com ácido/base para remover impurezas (25°C)	Kolarik et alii, 1980
6,8 ^a	10 ⁻³ mol/L KNO ₃	lavada com ácido/base para remover impurezas (25°C)	Kolarik et alii, 1980
6,8 ^a	10 ⁻² mol/L KNO ₃	lavada com ácido/base para remover impurezas (25°C)	Kolarik et alii, 1980
4,4 ^a	água destilada	concentrado de minério de ferro	Qiua et alii, 2004
6,5 ^a	não informado	Port Henry, NY	Iwasaki et alii, 1962

a-eletroforese.

3.7 Método empírico de Mular e Roberts (1966)

Trata-se de um método simplificado para determinar o 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, como ilustrado na figura 3.21. 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} mol/L, 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 bruscamente em cada béquer, então a força iônica é aumentada para valores maiores, por exemplo, 10^{-1} mol/L. Então se tem a equação 3.13, cujo ponto isoelétrico corresponde a $\Delta\text{pH}=0$.

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

equação 3.13

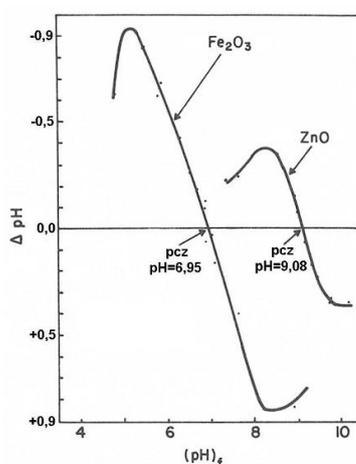


Figura 3.21: Gráfico de ΔpH versus pH_f para a determinação do PCZ, que coincide com o PIE para os óxidos Fe_2O_3 e ZnO (Mular e Roberts, 1966).

4 METODOLOGIA

4.1 Caracterização

4.1.1 Materiais, reagentes e equipamentos

Tabela 4.I: Identificação e local de coleta das amostras

Amostra	Local de Coleta	Gênese
hematita compacta	Mina de Casa de Pedra Congonhas/MG	Quadrilátero Ferrífero
hematita martítica	Mina de Alegria (Samarco) Mariana/MG	Centro-leste do Quadrilátero Ferrífero
hematita especular	Mina do Andrade/ João Monlevade- MG	NE do Quadrilátero Ferrífero
hematita mista Carajás	Mina N4E - Serra de Carajás	Carajás/ Pará
goethita	Mina de Alegria (Samarco) Mariana/MG	Centro-leste do Quadrilátero Ferrífero
magnetita	Turmalina/MG	Região de pegmatito

Os materiais usados nos 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 utilizados 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:

1. pHmetro marca Digimed, digital;
2. deionizador de água;
3. analisador de área superficial e distribuição de tamanhos de poros através de adsorção de gás N₂ marca QUANTACHROME modelo AUTOSORB 1C;
4. analisador de distribuição granulométrica por espalhamento (difração) de radiação laser marca CILAS 1064;
5. porosímetro de intrusão de mercúrio marca Micromeritics, modelo Autopore II;
6. difratômetro de raios X, marca PANalytical, modelo EMPYREAN com tubo de anodo de cobre;
7. espectrômetro de fluorescência de raios X, marca PHILIPS, modelo PW 2400;
8. microscópio ótico, para luz refletida e transmitida, marca Leitz/Leica, modelo Orthoplan Pol, com câmara digital Canon Powershot S80;
9. microscópio eletrônico de varredura/MEV, marca FEI, modelo INSPECT S50;
10. espectrômetro dispersivo em energia/EDS, marca EDS-EDAX-GENESIS;
11. espectrofotômetro de absorção atômica marca Perkin-Elmer, modelo Analyst 300;
12. espectrofotômetro de absorção molecular marca Micronal, modelo B382;
13. espectrômetro de infravermelho marca SHIMADZU, modelo IR Affinity-1;
14. termobalança Shimadzu TGA-50;
15. medidor de potencial zeta modelo ZM3-D-G, Zeta Meter systems 3.0+, utilizando a técnica de eletroforese.

4.1.2 Análise granulométrica

As amostras de hematita, goethita e magnetita 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 AUTOSORB 1C. As amostras foram colocadas em células e submetidas previamente a desgaseificação, posteriormente pesadas e então levadas ao equipamento para a obtenção da área superficial, isotermas de adsorção e dessorção.

A porosimetria de intrusão de mercúrio – PIM – foi realizada num porosímetro de intrusão de mercúrio marca Micromeritics, modelo Autopore II, no Centro de Tecnologia em Ferrosos/VALE.

4.1.4 Identificação de fases por difração de raios X - DRX

As amostras dos minerais de ferro foram submetidas a análises semiquantitativas por difratometria de raios X (DRX), realizadas em um difratômetro Philips-PANalytical modelo EMPYREAN, utilizando radiação CuK α e monocromador.

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 Release 2010 do ICDD – International Centre for Diffraction Data e o software X'Pert HighScore versão 2011.

4.1.4.1 Quantificação de fases pelo método Rietveld

É um método matemático que faz uso da difração de raios X para realizar refinamento de célula unitária, refinamento de estrutura cristalina e análise quantitativa de fases. O programa de software do método de Rietveld utilizado foi o GSAS – General Structure

Analysis System, desenvolvido por Allen C. Larson e Robert B. Von Dreele no laboratório Nacional de Los Alamos.

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

Foram analisados os elementos: Fe, Si, Al, e P nas amostras, e também foram determinadas 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, magnetita e goethita 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 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 embutidas em resina acrílica, lixadas e polidas em pasta de diamante de 9, 3 e 1 μ m. Em seguida, foram recobertas por uma película delgada condutora de ouro (Au), examinadas e as imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca FEI, modelo INSPECT S50. As análises químicas de microrregiões foram realizadas no espectrômetro dispersivo em energia de raios X (EDS) marca EDAX-GENESIS.

A composição química de partículas de microestruturas distintas foi analisada semiquantitativamente por espectroscopia de energia de raios X no microscópio eletrônico. Esta técnica não analisou de forma semiquantitativa elementos leves tais como nitrogênio (N), carbono (C) e boro (B). Os elementos de número atômico ≥ 8 , oxigênio (O), foram analisados qualitativamente e semiquantitativamente. Os resultados foram 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 SHIMADZU, modelo IR Affinity-1.

4.1.10 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram feitas no instrumento Shimadzu TGA-50. Tratam-se de análises que foram 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 difíceis.

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. pesar 0,025g das amostras;
2. preparar as soluções de reagentes a serem utilizadas;
3. tomar cerca de 200 mL de solução de eletrólito indiferente em concentração pré-determinada (2×10^{-3} mol/L) e colocar em uma proveta, adicionar a seguir o mineral já pesado agitando com bastão;
4. ajustar 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. fazer ambiente na 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 calculou-se a média aritmética dos tempos gastos (em segundos) pelas partículas (t_m);
- calculou-se a velocidade média (V_m):
$$V_m = \text{distância percorrida } (\mu\text{m}) / t_m \text{ (s)}$$
- calculou-se o campo elétrico aplicado (E):

$$E = V / D \quad \text{equação 4.01}$$

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).

- calculou-se a mobilidade eletroforética (M);

$$M = V_m / E \quad \text{equação 4.02}$$

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

$$M = \varepsilon Z / \eta \quad \text{equação 4.03}$$

Onde:

M = mobilidade eletroforética

Z = potencial zeta

ε = permissividade do meio eletrolítico

η = viscosidade do fluido

A operação de zetâmetros mais recentes é 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 leva alguns segundos e a realização de uma medida completa dura poucos minutos. O movimento das partículas é observado através da imagem fornecida pelo microscópio que se encontra posicionado acima da célula. A alta qualidade do 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.

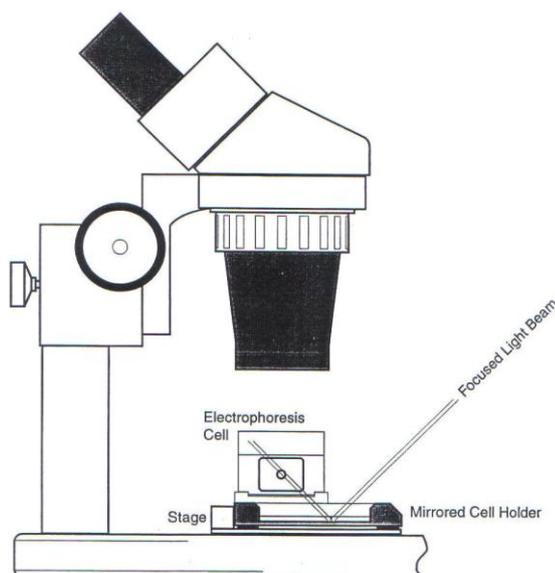


Figura 4.2: Parte da montagem do Zeta-Meter 3,0+ mostrando o microscópio, célula eletroforética e o feixe de luz projetado (Manual Zeta Meter).

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 o ponto isoelétrico - 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.

Procedimento:

1. pesaram-se 2,0g de cada mineral e colocou-se em 100ml de eletrólito (sal) de concentração 10^{-2} mol/L num béquer e formou-se uma suspensão;
2. ajustou-se o pH para valores arbitrários (são feitas 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, evitando 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} mol/L do eletrólito que já continha o mineral passará para 10^{-1} mol/L (importante: considerar a massa já contida na solução antes de se adicionar a massa necessária para elevar a concentração do sal 10 vezes).
5. mediu-se o pH final;
6. fizeram-se os gráficos da variação do pH x pH final (equação 3.09);
7. determinou-se o ponto isoelétrico graficamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização

5.1.1 Análise Granulométrica

As amostras foram cominuídas em moinho de panela, durante 5 minutos, até uma granulometria abaixo de $38\mu\text{m}$, posteriormente foram submetidas ao estudo de distribuição granulométrica num granulômetro por espalhamento da radiação laser. As figuras 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6 apresentam as curvas granulométricas das amostras estudadas: hematita compacta, hematita especular, hematita martítica, hematita mista Carajás, goethita e magnetita, respectivamente. A tabela 5.I mostra os diâmetros passantes 10%, 50% e 90% para as amostras.

Tabela 5.I: Análise Granulométrica

% Passante	Diâmetro (μm)					
	hematita compacta	hematita especular	hematita martítica	hematita mista Carajás	goethita	magnetita
10	0,30	0,63	0,47	0,43	0,31	2,15
50	8,70	7,87	15,18	2,84	2,60	9,60
90	28,08	25,22	32,52	14,12	21,69	26,69
Diâmetro Médio	11,46	10,81	15,37	5,21	7,19	12,66

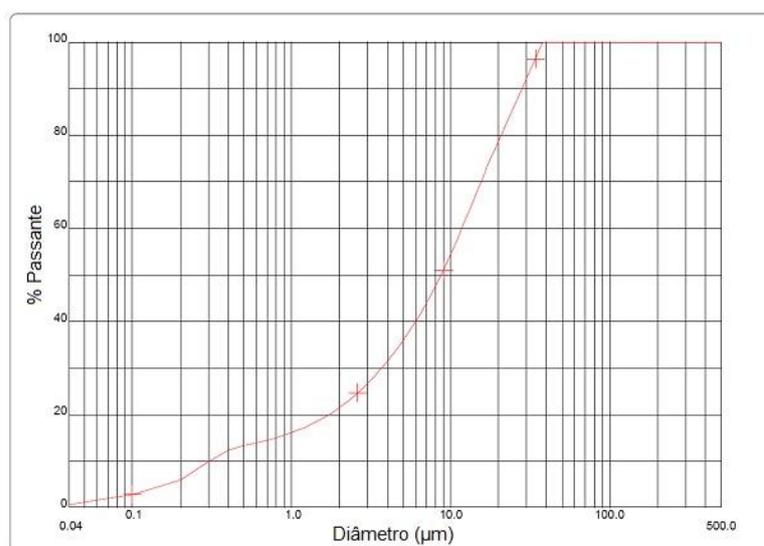


Figura 5.1: Curva granulométrica, passante acumulada vs. diâmetro de partícula da amostra hematita compacta.

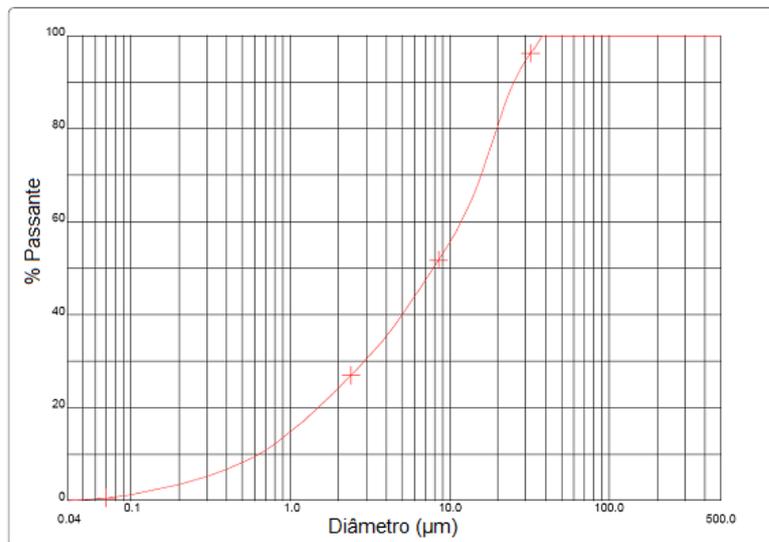


Figura 5.2: Curva granulométrica, passante acumulada vs. diâmetro de partícula da amostra hematita especular.

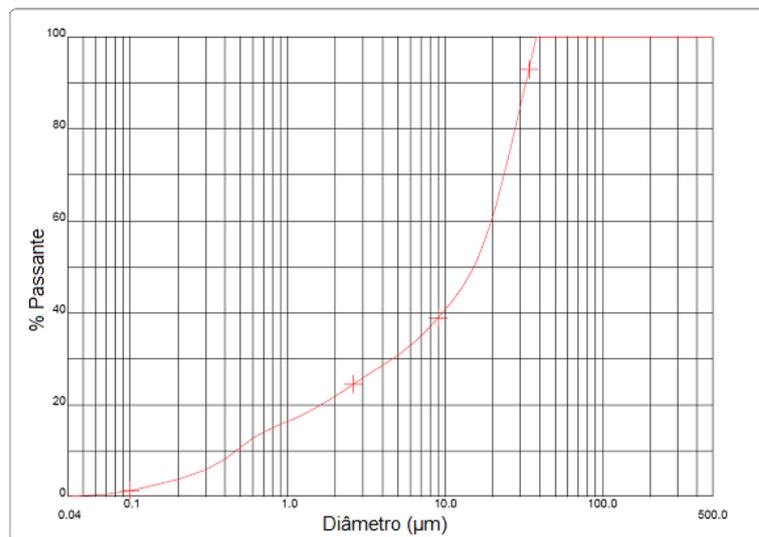


Figura 5.3: Curva granulométrica, passante acumulada vs. diâmetro de partícula da amostra hematita martítica.

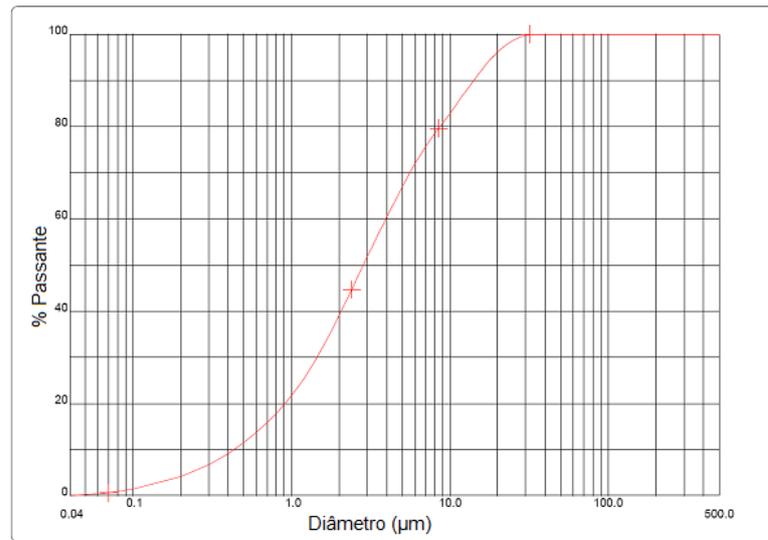


Figura 5.4: Curva granulométrica, passante acumulada vs. diâmetro de partícula da amostra hematita mista Carajás.

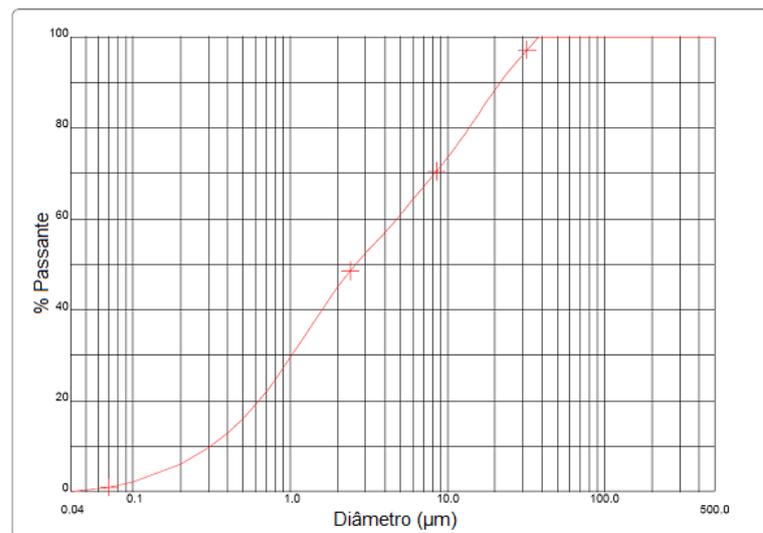


Figura 5.5: Curva granulométrica, passante acumulada vs. diâmetro de partícula da amostra goethita.

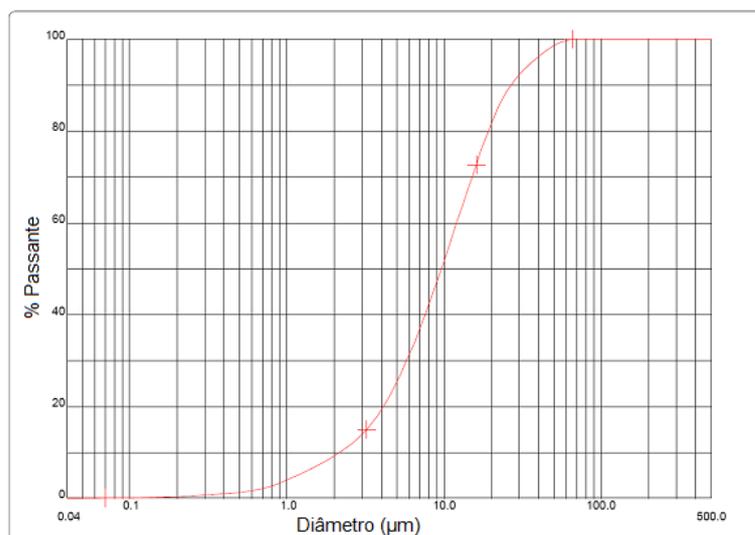


Figura 5.6: Curva granulométrica, passante acumulada vs. diâmetro de partícula da amostra magnetita.

5.1.2 Área Superficial Específica e Porosimetria

Porosimetria de adsorção/condensação gasosa

A tabela 5.II mostra as áreas superficiais específicas determinadas pelo método de BET multipontos na faixa entre 0,05 e 0,35 de P/P_0 para as amostras minerais. A goethita e a hematita mista Carajás apresentaram áreas superficiais maiores ($10,9\text{m}^2/\text{g}$ e $5,2\text{m}^2/\text{g}$, respectivamente), devido à presença de um volume maior de poros; a área superficial específica da amostra hematita martítica foi de $1,8\text{m}^2/\text{g}$; dentre os valores obtidos foi um valor intermediário. As áreas superficiais medidas das amostras hematita compacta, especular e magnetita foram mais baixas ($0,81\text{m}^2/\text{g}$ – hematita compacta; $0,80\text{m}^2/\text{g}$ – hematita especular; e $1,0\text{m}^2/\text{g}$ – magnetita).

As massas específicas foram determinadas através de picnômetro de hélio e deram valores aproximados do valor teórico para as amostras de hematitas compacta e especular, valor teórico: $5,28\text{g}/\text{cm}^3$; e para a amostra de magnetita, valor teórico: $5,18\text{g}/\text{cm}^3$. As massas específicas das amostras hematita martítica e goethita deram valores mais baixos que os teóricos devido ao fato da presença do mineral quartzo (valor teórico: $2,65\text{g}/\text{cm}^3$) em concentrações mais elevadas, como será mostrado na tabela 5.V de quantificação de fases minerais cristalinas pelo método de Rietveld. A

amostra hematita mista Carajás tem goethita em sua composição; por isso teve um valor menor de massa específica: $4,74\text{g/cm}^3$.

Todas as amostras apresentaram diâmetro médio de poros na faixa de 8,61 a 13,6nm evidenciando a presença dominante de poros na faixa mesoporosa, conforme a classificação IUPAC.

Tabela 5.II: Áreas superficiais específicas, massa específica e diâmetro médio dos poros, volume total dos poros por adsorção (condensação) gasosa

Amostra	Área superficial específica (m^2/g)	Massa específica calculada (g/cm^3)	BJH Diâmetro médio dos poros (nm)	BJH Volume total dos poros (cm^3/g)
hematita compacta	0,81	5,16	10,32	0,00209
hematita especular	0,80	5,13	8,61	0,00179
hematita martítica	1,8	4,83	13,68	0,00607
hematita mista Carajás	5,2	4,74	13,19	0,01710
goethita	10,9	3,57	12,03	0,03300
magnetita	1,0	5,17	11,61	0,00290

As isotermas obtidas para todas as amostras de hematita em estudo são do tipo II (típica de materiais mesoporosos), como pode ser visto nas figuras 5.7 a 5.12. Comparando as curvas obtidas nota-se que algumas curvas exibem a histerese. Em algumas amostras nota-se que as isotermas de dessorção são bem próximas das isotermas de adsorção: amostras hematita compacta, hematita especular, hematita martítica e magnetita (comportamento macroporoso). Entretanto, para as amostras hematita mista Carajás e goethita, nota-se a presença de histerese mais acentuada, isto pode ser explicado pela presença do mineral goethita e pelos mais altos volumes totais de poros $0,01710\text{cm}^3/\text{g}$:

hematita mista Carajás; $0,03300\text{cm}^3/\text{g}$: goethita) evidenciando a influência dos poros na faixa mesoporosa.

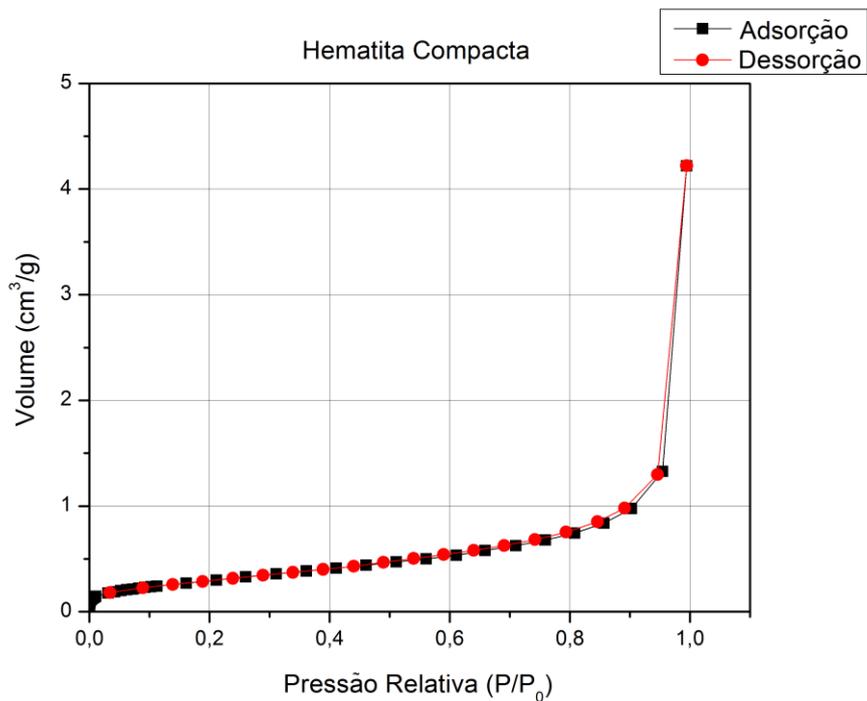


Figura 5.7: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 da amostra hematita compacta.

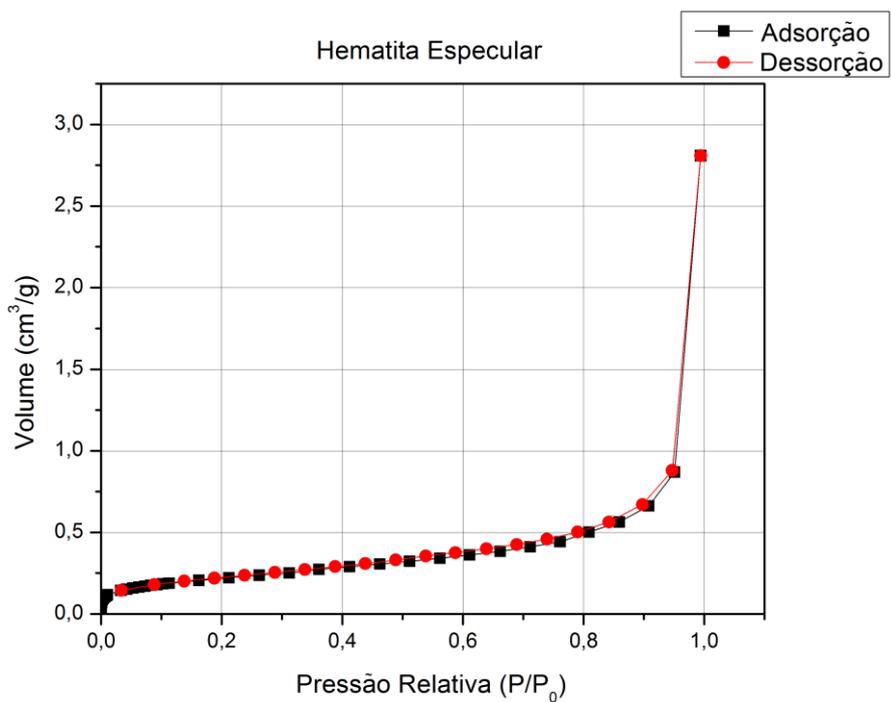


Figura 5.8: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 da amostra hematita especular.

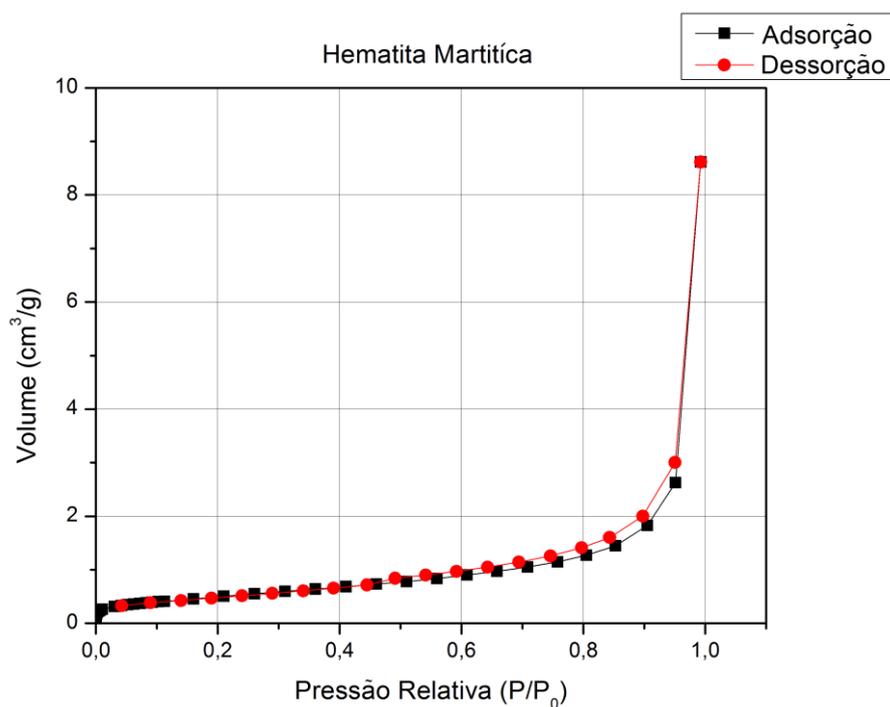


Figura 5.9: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 da amostra hematita martítica.

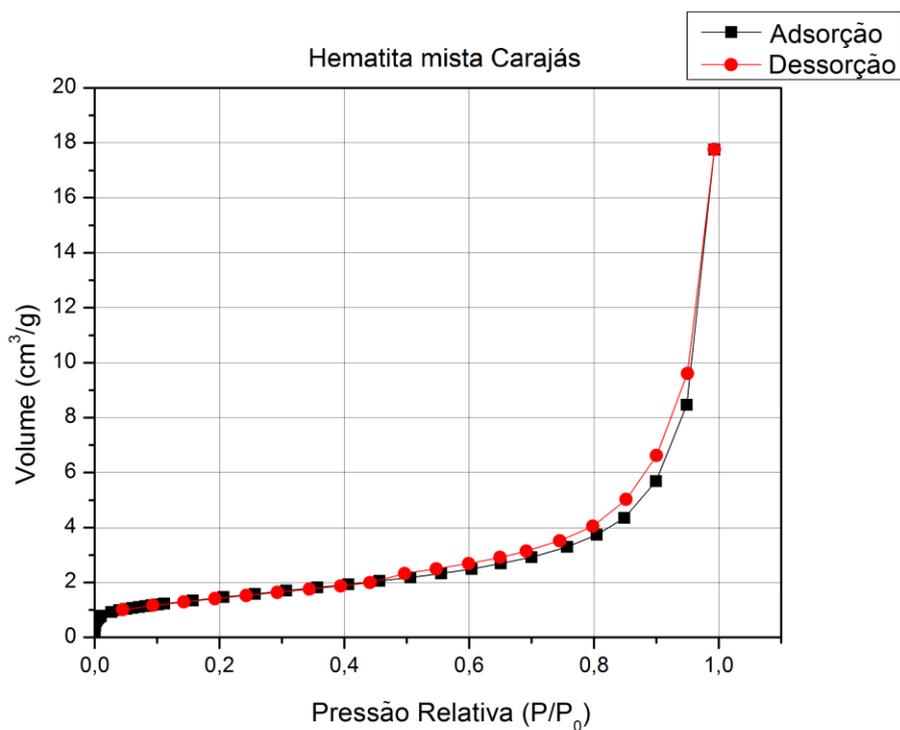


Figura 5.10: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 da amostra hematita mista Carajás.

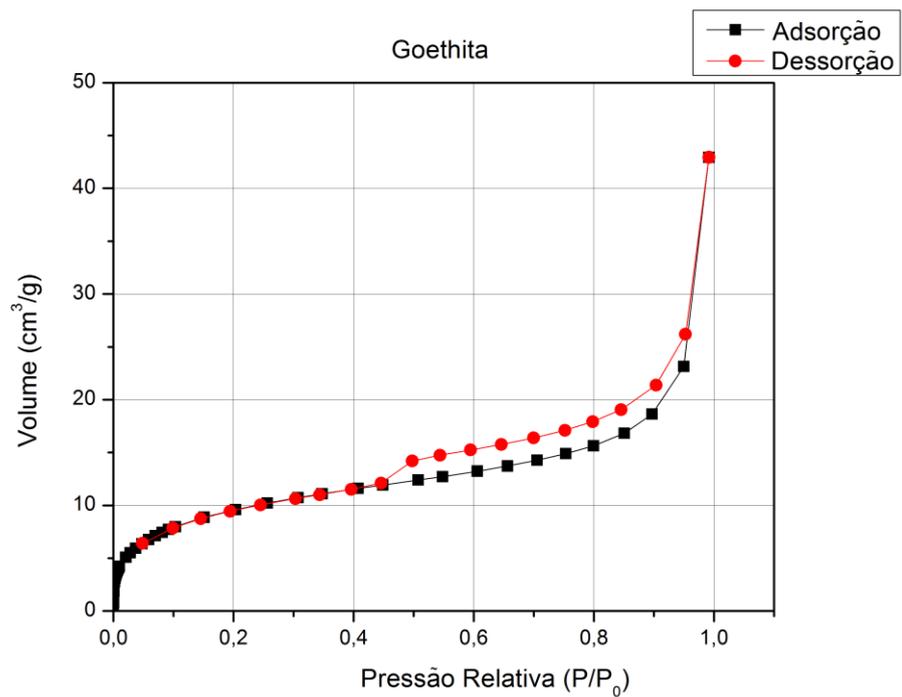


Figura 5.11: Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ da amostra goethita.

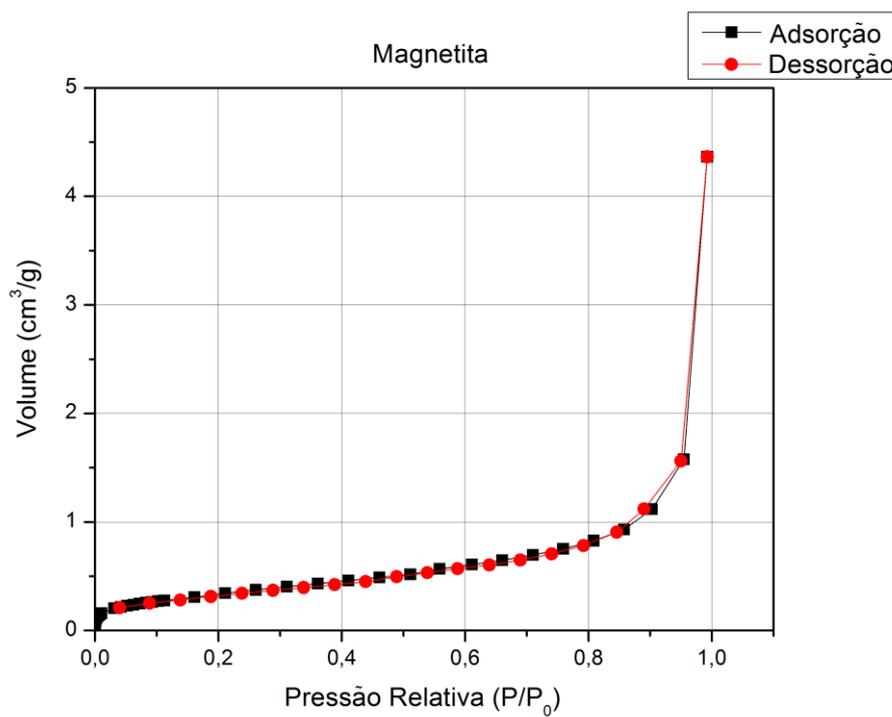


Figura 5.12: Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ da amostra magnetita.

As curvas de volumes cumulativos de poros versus diâmetro médio de poros obtidas por adsorção-dessorção de nitrogênio modelo de BJH), mostradas na figura 5.13, exibem perfil semelhante evidenciado pelo aumento rápido do volume a partir de poros com diâmetros superiores a 10nm. Pode-se observar que todas as amostras apresentam uma fração pequena de poros na faixa mesoporosa (poros com diâmetros maiores que 2nm e inferiores a 50nm) e uma fração maior de poros na faixa macroporosa (segundo a classificação IUPAC), sendo que a goethita apresentou maior volume de poros dentre as amostras estudadas, seguida pela hematita mista Carajás, como foi mostrado anteriormente na tabela 5.II (goethita: $0,03300\text{cm}^3/\text{g}$; hematita mista Carajás: $0,01710\text{cm}^3/\text{g}$). A hematita martítica apresentou volume de poros superior à magnetita, hematita compacta e hematita especular.

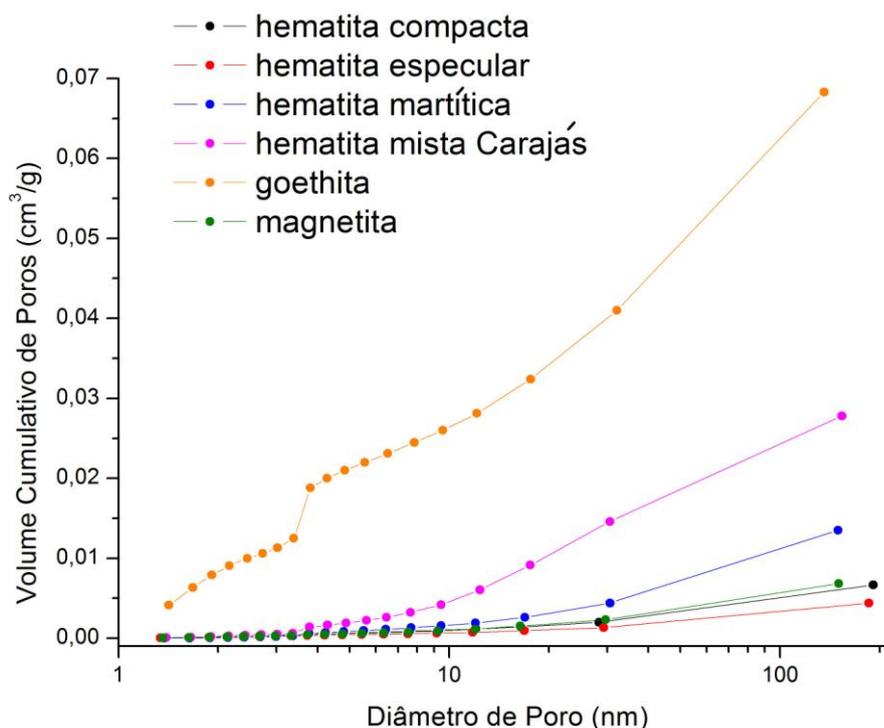


Figura 5.13: Curvas de volumes cumulativos de poros versus diâmetro de poros obtidas por adsorção-dessorção gasosa para as amostras de hematita, goethita e magnetita.

A figura 5.14 mostra as curvas de volumes cumulativos de poros versus diâmetro médio de poros obtidos por adsorção-dessorção gasosa, utilizando nitrogênio, para as amostras, exibidas individualmente. Nas curvas de volumes cumulativos apresentadas pode-se observar que quanto mais gás adsorvido (eixo da ordenada - y) mais porosa é a amostra.

A goethita (figura 5.14 (e)) apresentou maior volume de gás adsorvido, seguida pela hematita mista Carajás (figura 5.14 (d)). Nota-se a ampla faixa de distribuição de tamanho de poros e tendência predominante de poros na faixa meso e macroporosa.

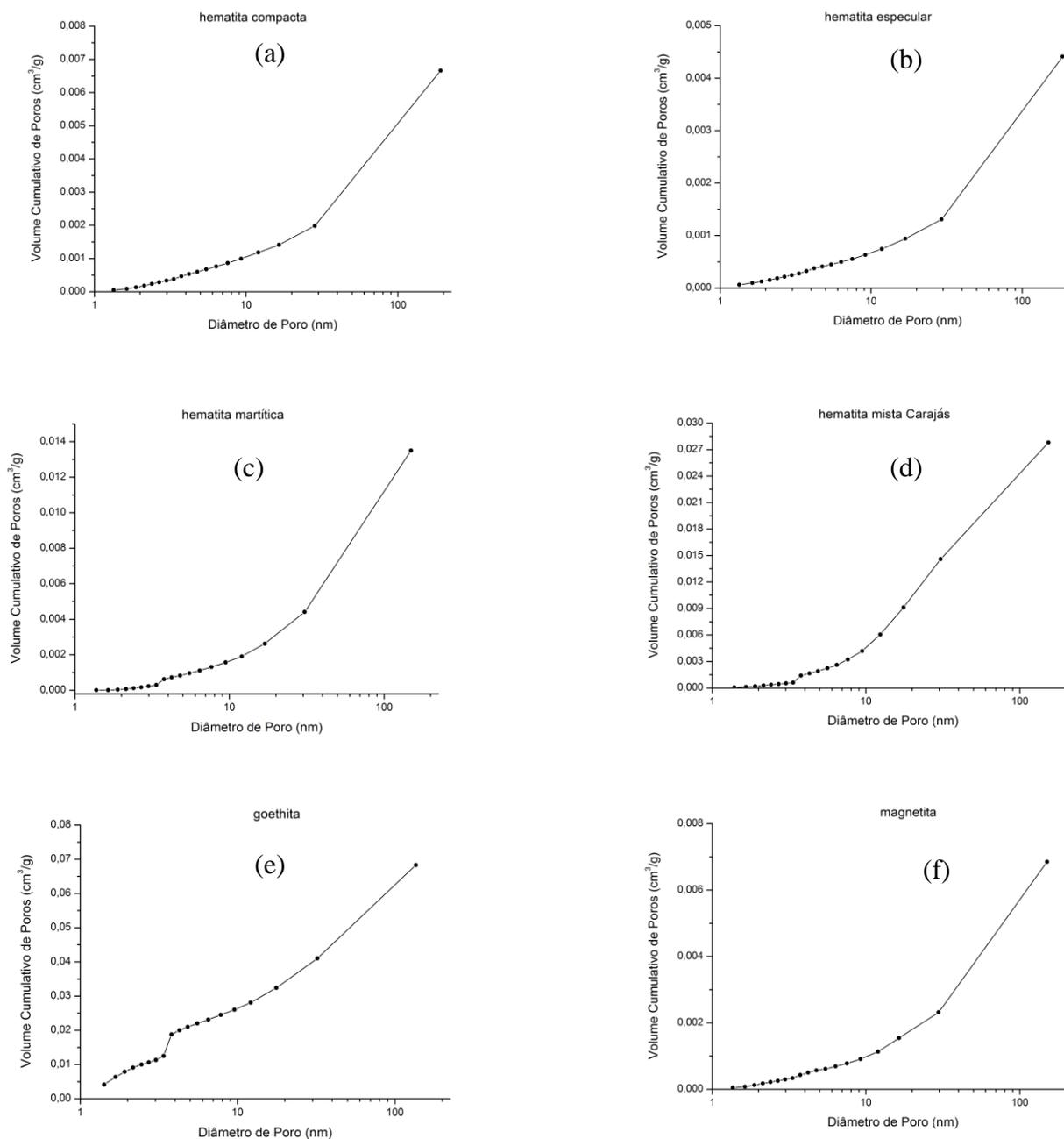


Figura 5.14: Curvas de volumes cumulativos versus diâmetro de poros para as amostras, utilizando adsorção-dessorção gasosa: (a) hematita compacta, (b) hematita especular, (c) hematita martítica, (d) hematita mista Carajás, (e) goethita e (f) magnetita.

A figura 5.15 exibe as curvas da derivada do logaritmo do volume dessorvido versus diâmetro de poros obtidas segundo o método BJH. Analisando a figura 5.15 observa-se que as amostras exibem poros numa ampla faixa de tamanhos, sendo que a goethita exibe um pico em torno de 4nm e uma distribuição mais larga na faixa macroporosa. De modo semelhante à goethita, a hematita mista Carajás apresentou distribuição numa ampla faixa com um pico em torno de 4nm. As hemáticas especular, compacta, martítica e a magnetita apresentaram curvas de distribuição de tamanho de poros muito semelhantes, não havendo diferença significativa entre elas.

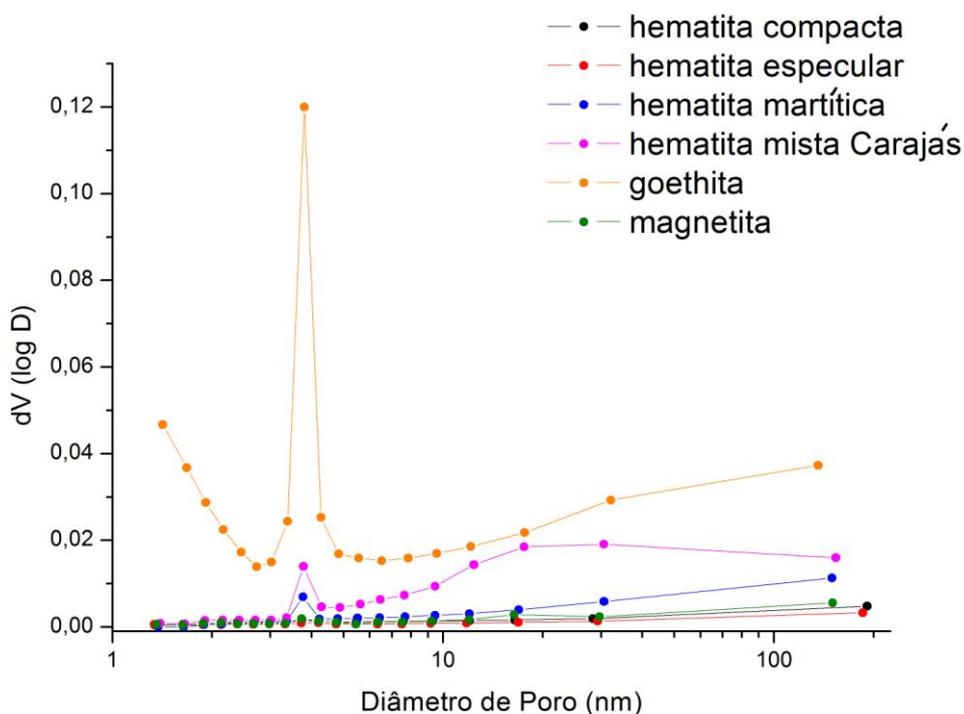


Figura 5.15: Curvas de distribuição de tamanho de poros segundo o método de BJH: derivada do volume dessorvido versus diâmetro de poros.

A figura 5.16 mostra as curvas de distribuição de tamanho de poros segundo o método de BJH: derivada do volume dessorvido versus diâmetro de poros para as amostras exibidas individualmente.

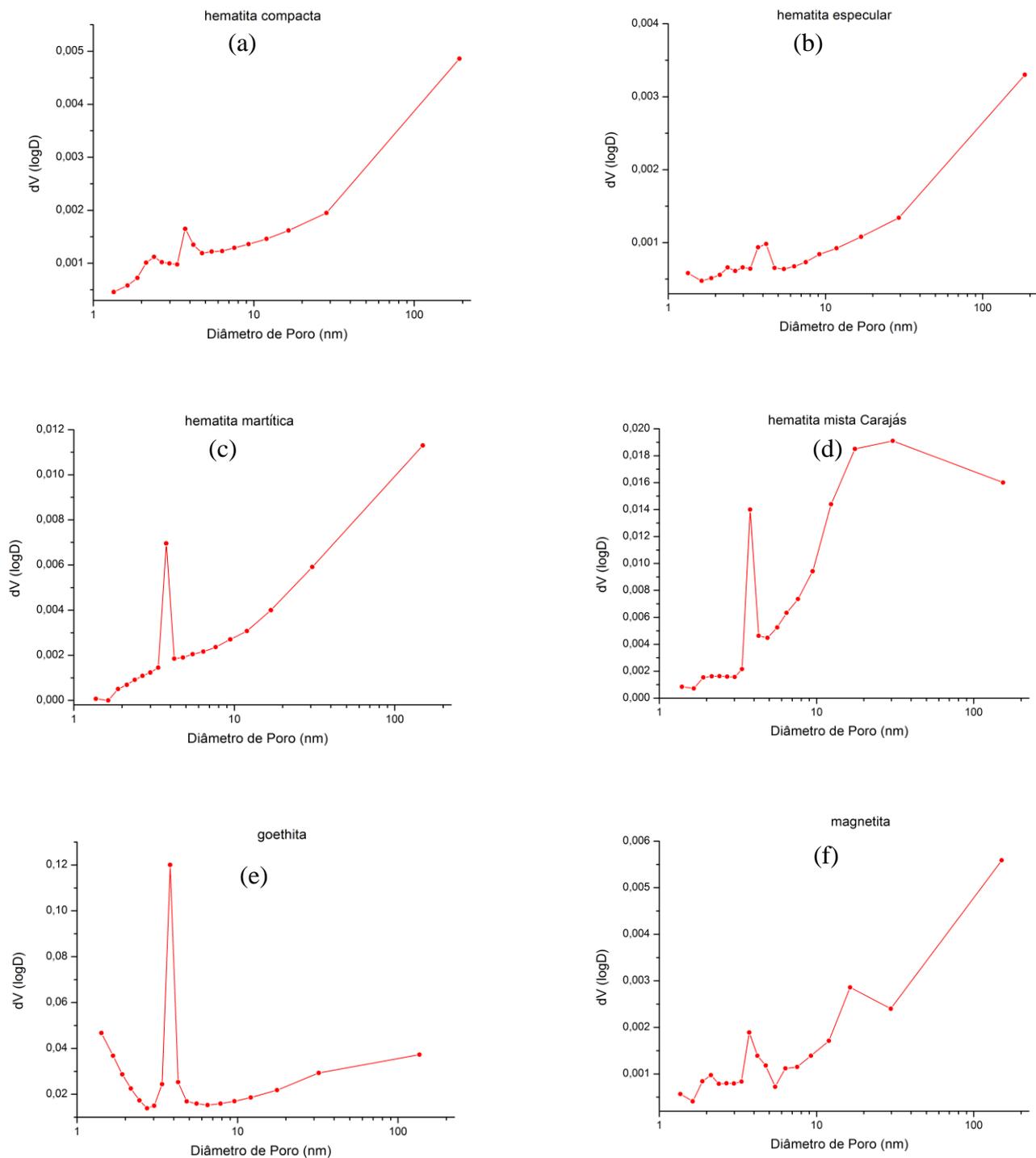


Figura 5.16: Curvas de distribuição de tamanho de poros segundo o método de BJH: derivada do volume dessorvido versus diâmetro de poros: (a) hematita compacta, (b) hematita especular, (c) hematita martítica, (d) hematita mista Carajás, (e) goethita e (f) magnetita.

Novamente, observa-se para a goethita (figura 5.16 (e)) e a hematita mista Carajás (figura 5.16 (d)) a influência de poros na faixa mesoporosa. Sendo que a goethita exibe uma distribuição monomodal e a hematita mista Carajás mostra uma distribuição bimodal com um pico próximo de 40nm. As demais curvas representativas das amostras exibidas na figura 5.16 (a), (b), (c), (f) mostram a forte influência dos poros de diâmetro superior a 100nm excetuando-se a hematita martítica (figura 5.16 (c)) que exibe um pico em torno de 6nm.

Porosimetria de intrusão de mercúrio - PIM

A figura 5.17 mostra o volume cumulativo obtido por porosimetria intrusiva de mercúrio para as amostras de hematita compacta, hematita especular, hematita martítica, hematita mista Carajás, magnetita e goethita. A hematita mista Carajás e a goethita apresentaram maior volume cumulativo inferiores a $1\mu\text{m}$. Os diâmetros médios dos poros encontrados para a hematita mista Carajás e para a goethita foram $0,111\mu\text{m}$, $0,055\mu\text{m}$, respectivamente, como mostrado na tabela 5.III. A magnetita apresentou menor volume de poros na faixa macroporosa e diâmetro médio de poros de $0,120\mu\text{m}$. A hematita especular (diâmetro médio dos poros $0,194\mu\text{m}$) apresentou maior volume cumulativo que a hematita martítica (diâmetro médio dos poros $0,171\mu\text{m}$) que, por sua vez, foi superior à hematita compacta (diâmetro médio dos poros $0,083\mu\text{m}$). Os valores dos diâmetros médios de poros evidenciaram a natureza macroporosa das amostras, com exceção da amostra goethita que apresentou maior porosidade na faixa mesoporosa.

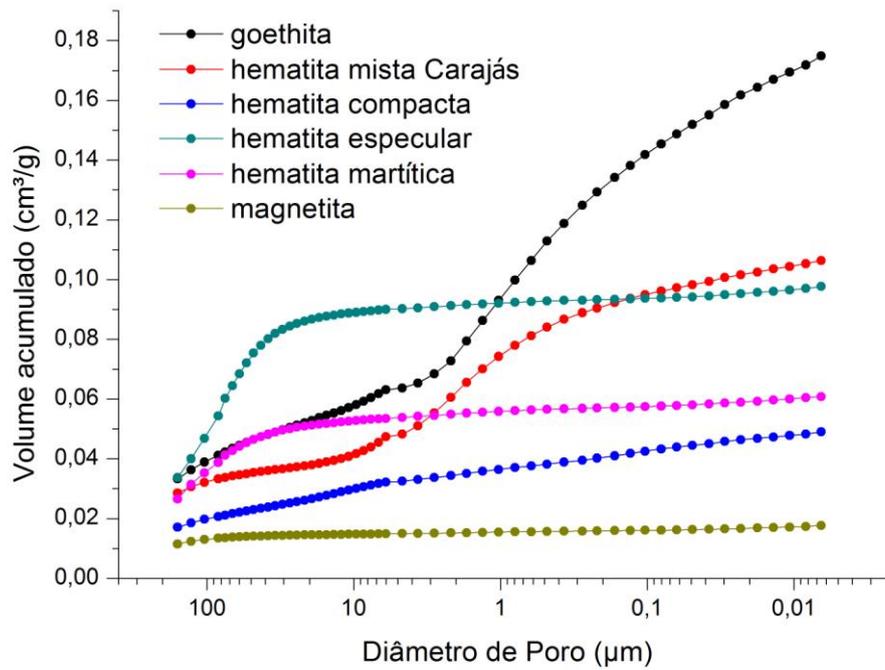


Figura 5.17: Curvas de volume cumulativo de poros versus diâmetro de poros obtidos por porosimetria intrusiva de mercúrio para as amostras.

Tabela 5.III: Áreas superficiais específicas, massa específica e diâmetro médio dos poros, volume total dos poros e porosidade por PIM

Amostra	Área total dos poros (m ² /g)	Densidade aparente (g/cm ³)	Diâmetro médio dos poros (µm)	Volume total de intrusão (cm ³ /g)
hematita compacta	2,48	5,06	0,083	0,050
hematita especular	2,03	5,33	0,194	0,099
hematita martítica	1,44	5,24	0,171	0,061
hematita mista Carajás	3,90	4,81	0,111	0,108
goethita	13,25	3,60	0,055	0,181
magnetita	0,61	5,11	0,120	0,018

A figura 5.18 mostra as curvas de volumes cumulativos de poros versus diâmetros de poros obtidas por porosimetria intrusiva de mercúrio para as amostras, exibidas individualmente. Quanto maior o volume intrudido significa que mais poros estão presentes nas amostras. Como pode ser visto na tabela 5.III, o volume total de intrusão para a goethita foi de 0,181cm³/g e o volume total de intrusão para a hematita mista Carajás foi de 0,108cm³/g. A amostra que apresentou maior porosidade na faixa mesoporosa foi a goethita. É relevante ressaltar que na composição de ambas as amostras está presente o mineral goethita, com menor porcentagem na amostra hematita mista Carajás.

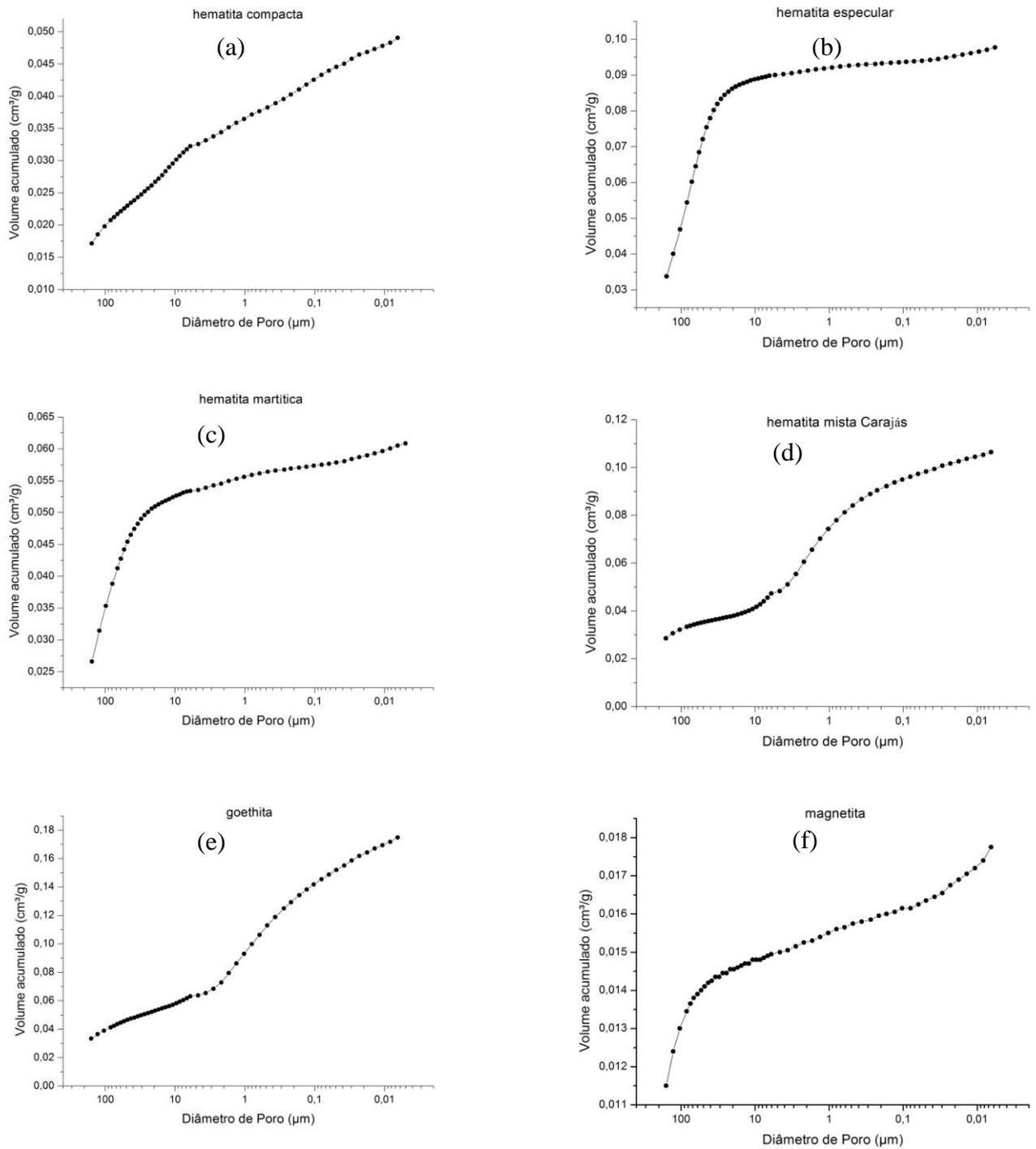


Figura 5.18: Curvas de volumes cumulativos versus diâmetros de poros para as amostras, obtidas por porosimetria intrusiva de mercúrio: (a) hematita compacta, (b) hematita especular, (c) hematita martítica, (d) hematita mista Carajás, (e) goethita e (f) magnetita.

A figura 5.19 mostra que a goethita e a hematita mista Carajás apresentam distribuição bimodal na faixa macroporosa, sendo que a goethita apresenta uma faixa mais larga que a hematita mista Carajás para macroporos entre 0,01 e 4 μm . Mediante a comparação das curvas de distribuição de tamanho de poros, observa-se que a magnetita, a hematita compacta, a hematita martítica e a hematita especular apresentam curvas semelhantes, sendo que a hematita especular apresenta um pico de máximo em torno de 100 μm .

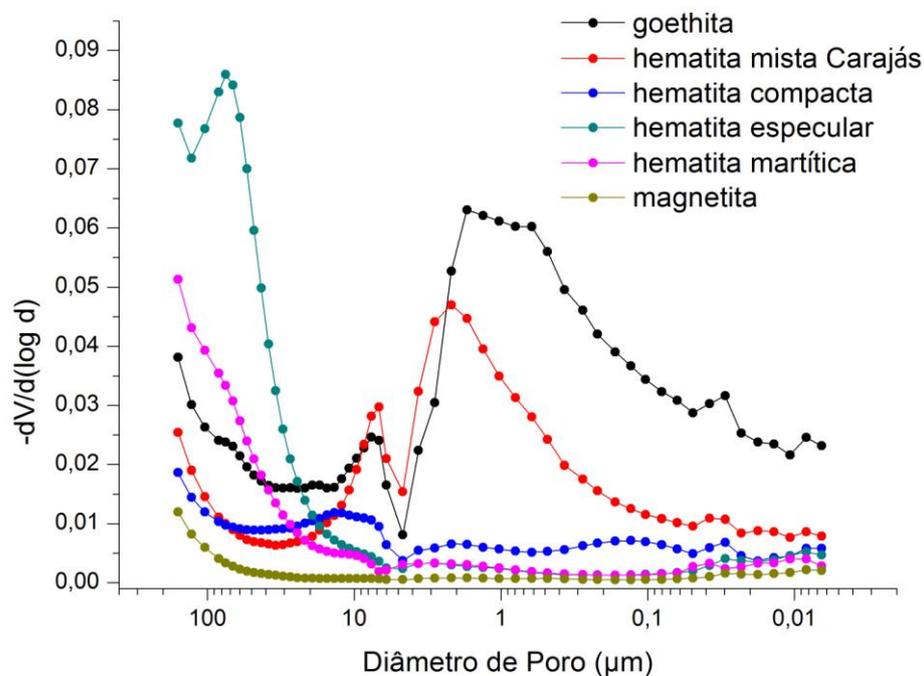


Figura 5.19: Curvas de distribuição de volume incremental (restrito) de poros versus diâmetro de poros obtidas por porosimetria intrusiva de mercúrio (PIM) para as amostras.

A figura 5.20 mostra as curvas de distribuição de volume incremental (restrito) de poros obtidas por porosimetria intrusiva de mercúrio (PIM) versus diâmetro de poros para as amostras, exibidas individualmente.

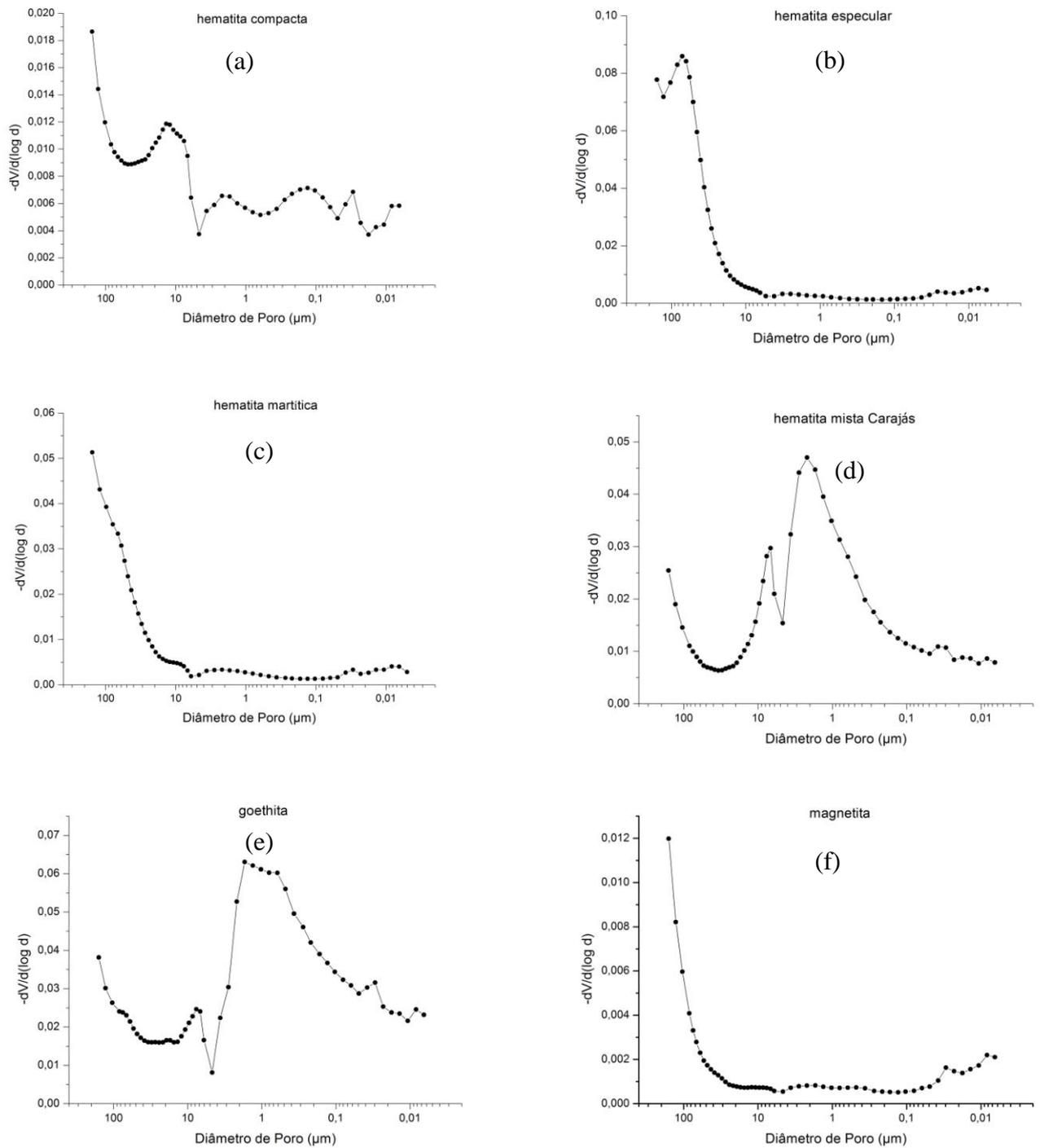


Figura 5.20: Curvas de distribuição de volume incremental (restrito) de poros versus diâmetro de poros obtida por porosimetria intrusiva de mercúrio versus diâmetro de poros: (a) hematita compacta, (b) hematita especular, (c) hematita martítica, (d) hematita mista Carajás, (e) goethita e (f) magnetita.

As técnicas de picnometria de mercúrio e de hélio foram utilizadas para obtenção das porosidade total e das densidades aparentes e verdadeiras das amostras estudadas e são mostradas na tabela 5.IV. Através das densidades aparentes e verdadeiras calculou-se a porosidade total em porcentagem para as amostras. As amostras goethita e hematita mista Carajás apresentaram maior porosidade total: 29,42% e 26,31%, respectivamente. As demais amostras apresentaram porosidade total na seguinte ordem decrescente: hematita especular: 13,08%, hematita compacta: 10,25%, hematita martítica: 2,54% e finalmente magnetita: 2,33%.

Tabela 5.IV: Densidade aparente e verdadeira para as amostras estudadas

Amostra	Densidade aparente (g/cm ³)	Densidade verdadeira (g/cm ³)	Porosidade* (%)
hematita compacta	4,64	5,16	10,25
hematita especular	4,46	5,13	13,08
hematita martítica	4,71	4,83	2,54
hematita mista Carajás	3,50	4,74	26,31
goethita	2,52	3,57	29,42
magnetita	5,05	5,17	2,33

$$* \text{ Porosidade} = \frac{\rho_{\text{verdadeira}} - \rho_{\text{aparente}}}{\rho_{\text{verdadeira}}} \times 100$$

5.1.3 Identificação de fases minerais por difração de raios X e quantificação das fases pelo método Rietveld

Os difratogramas indexados das amostras hematita compacta, hematita especular, hematita martítica, hematita mista Carajás, goethita e magnetita são mostrados nas figuras 5.21, 5.22, 5.23, 5.24, 5.25 e 5.26, respectivamente. As amostras analisadas não apresentaram fases amorfas, como pode ser observado nos difratogramas pela ausência do domo de amorfização. As fases minerais identificadas por DRX nas amostras são apresentadas na tabela 5.V, que também mostra a quantificação das fases pelo método matemático de Rietveld. Os padrões do banco de dados PDF-2 do ICDD utilizados para a identificação foram:

- i. hematita: ficha número 89-0599;
- ii. goethita: ficha número 29-0713;
- iii. magnetita: ficha número 85-1436;
- iv. quartzo: ficha número 88-2302;
- v. gibbsita: ficha número 76-1782.

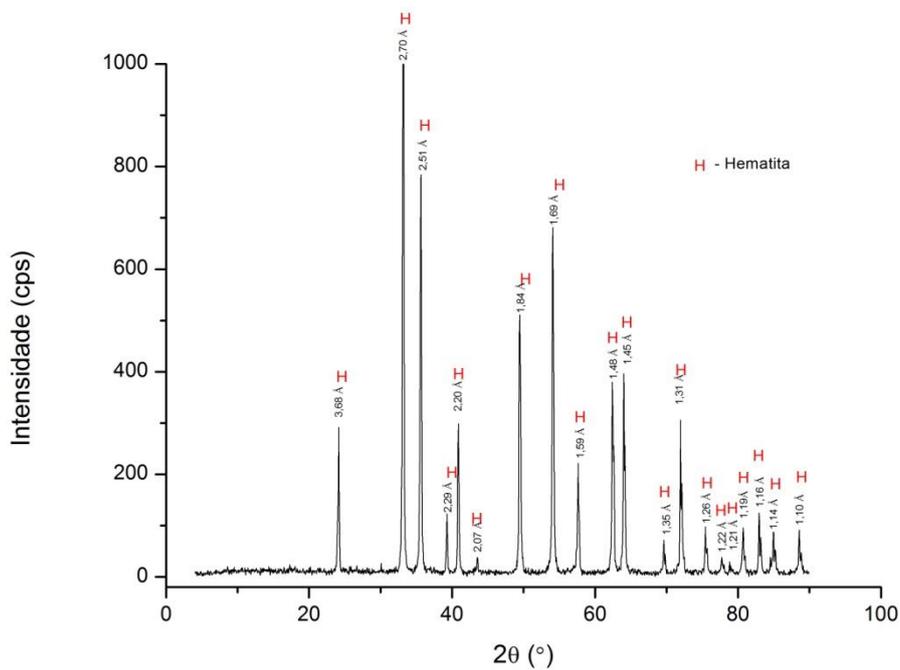


Figura 5.21: Difratoograma de raios X da amostra hematita compacta ($\lambda K\alpha$ Cu=1,54060Å).

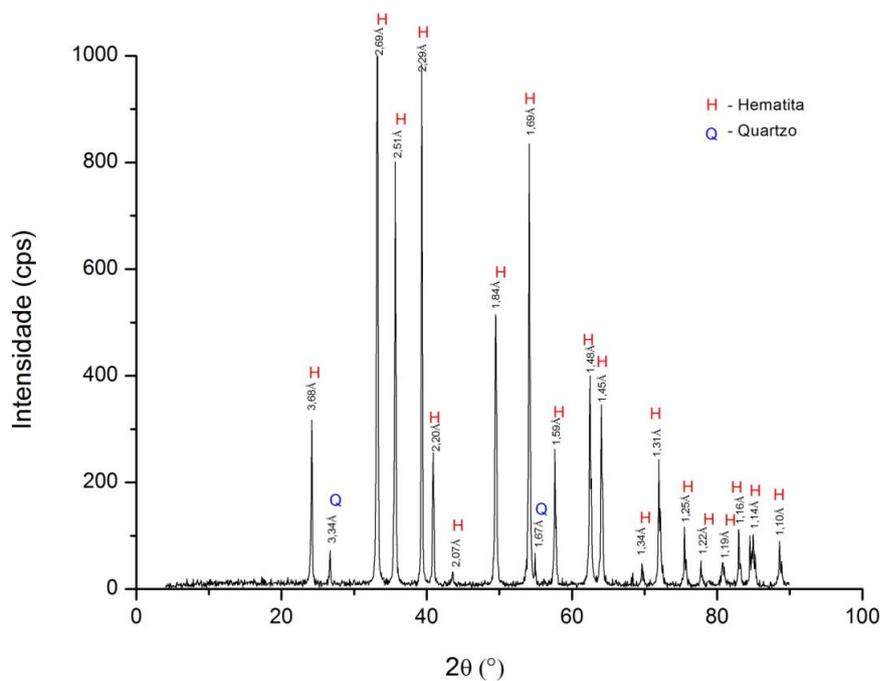


Figura 5.22: Difratoograma de raios X da amostra hematita especular ($\lambda K\alpha$ Cu=1,54060Å).

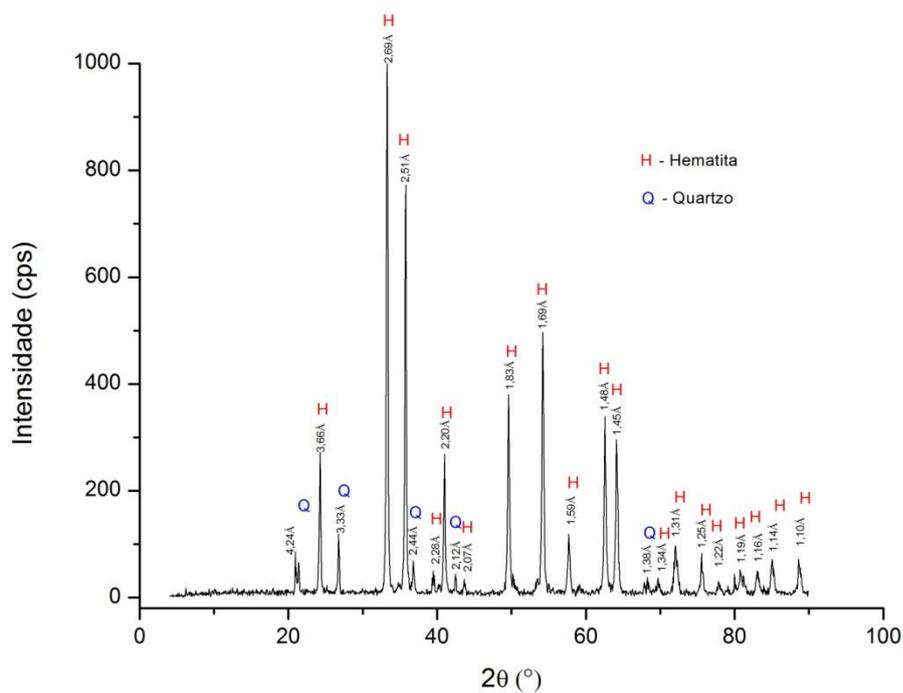


Figura 5.23: Difratoograma de raios X da amostra hematita martítica ($\lambda K\alpha$ Cu=1,54060Å).

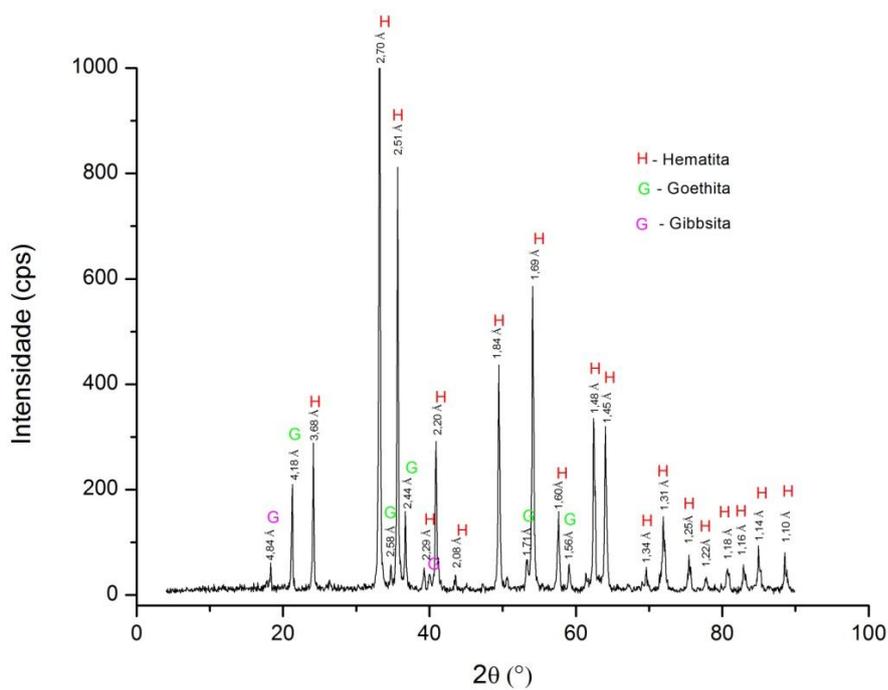


Figura 5.24: Difratoograma de raios X da amostra hematita mista Carajás ($\lambda K\alpha$ Cu=1,54060Å).

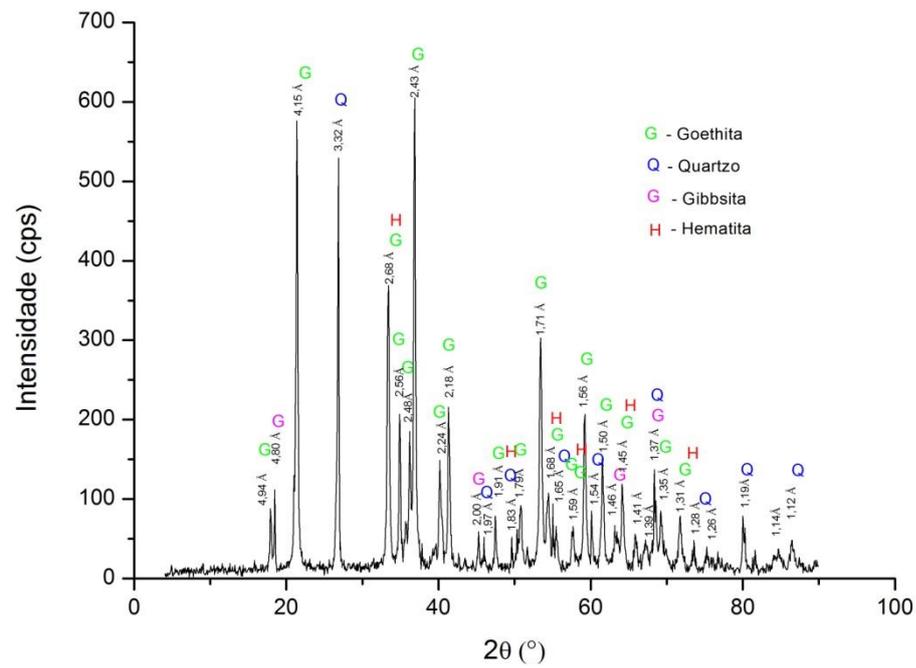


Figura 5.25: Difratoograma de raios X da amostra goethita ($\lambda K\alpha$ Cu=1,54060Å).

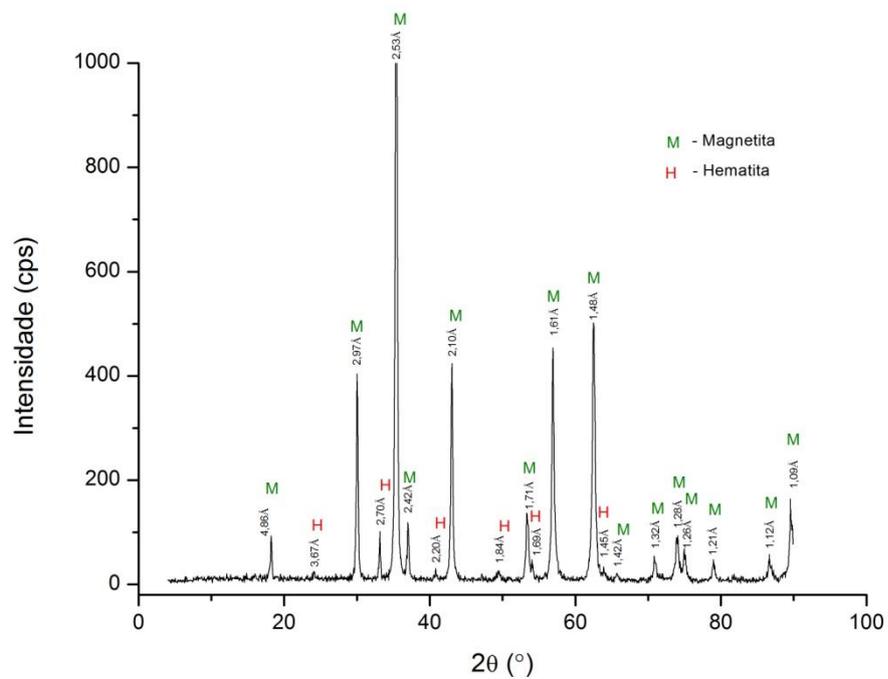


Figura 5.26: Difratoograma de raios X da amostra magnetita ($\lambda K\alpha$ Cu=1,54060Å).

As figuras 5.27 e 5.28 mostram os difratogramas obtidos experimentalmente, os difratogramas calculados e a diferença entre eles que representa o resultado do refinamento, quanto menor o resíduo melhor o refinamento. A quantificação de fases pelo método de Rietveld é um método matemático que faz uso da difração de raios X para realizar refinamento da estrutura cristalina e análise quantitativa de fases.

A tabela 5.V mostra as fases minerais identificadas por DRX nas amostras e a quantificação das fases pelo método matemático de Rietveld. Nas tabelas 5.VI, 5.VII e 5.VIII são apresentados os cálculos de densidade e dos parâmetros de rede para os minerais identificados realizados pelo método de Rietveld por difração de raios X.

Os resultados da análise quantitativa de fases são apresentados na tabela 5.V. Através do refinamento pelo método de Rietveld foi possível determinar, para cada amostra, a quantificação das fases. As densidades cristalográficas são mostradas na tabela VI, e os parâmetros de rede são apresentados nas tabelas VII e VIII, e determinaram-se também os indicadores estatísticos da qualidade do ajuste, conforme pode ser observado na tabela 5.IX.

Os indicadores estatísticos da qualidade do ajuste (χ^2) com valores iguais ou abaixo de 3,0 estão dentro da faixa de valores aceitáveis. O fator estatístico que se refere à qualidade do refinamento de estrutura cristalina (Rwp) apresentou valores baixos (menores que 0,24) mostrando um refinamento de boa qualidade. Os gráficos dos ajustes de Rietveld aos dados de difração de raios X para as amostras são mostrados nas figuras 5.27 e 5.28.

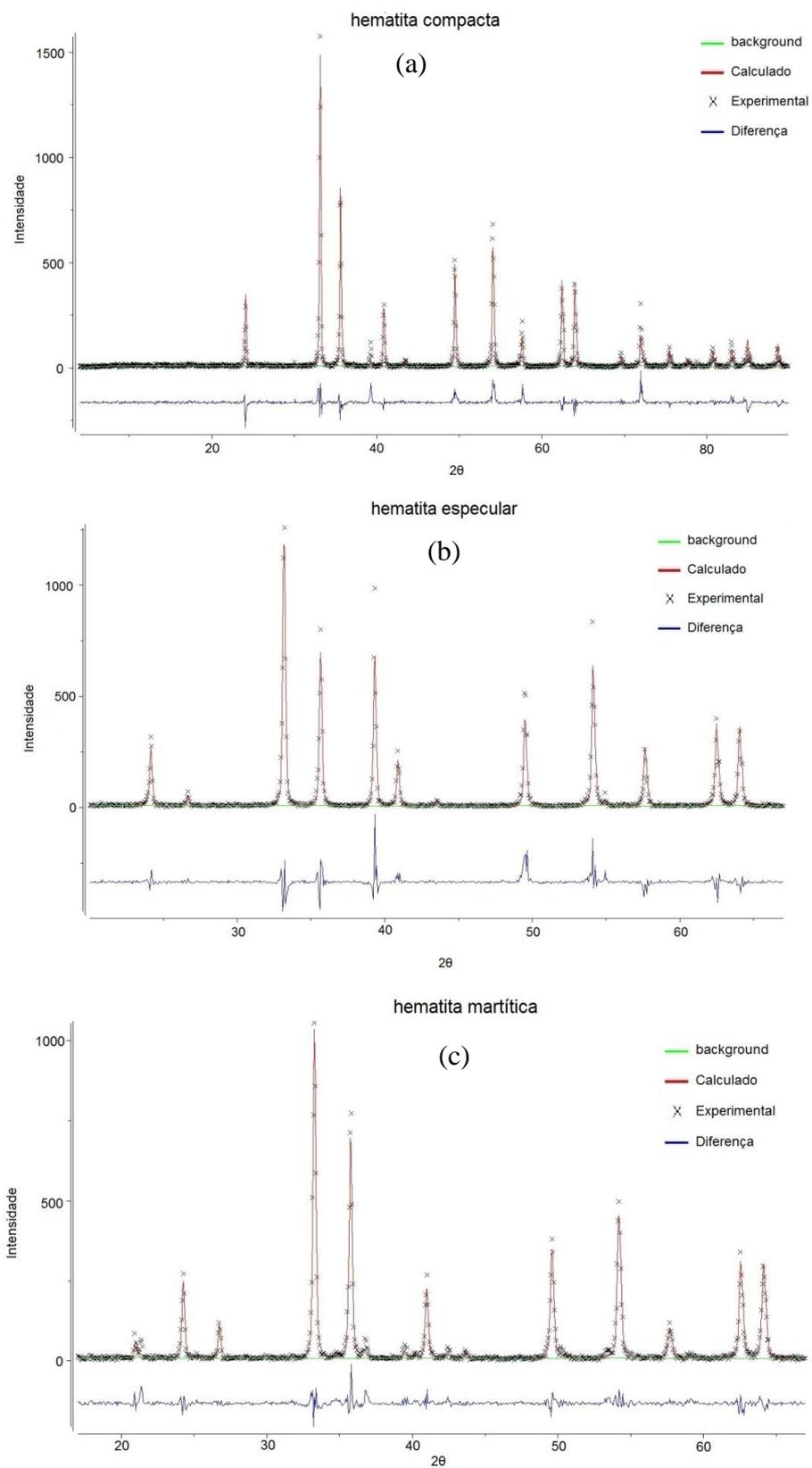


Figura 5.27: Refinamento das análises pelo método de Rietveld: dados experimentais e calculados para as amostras: (a) hematita compacta, (b) hematita especular e (c) hematita martítica.

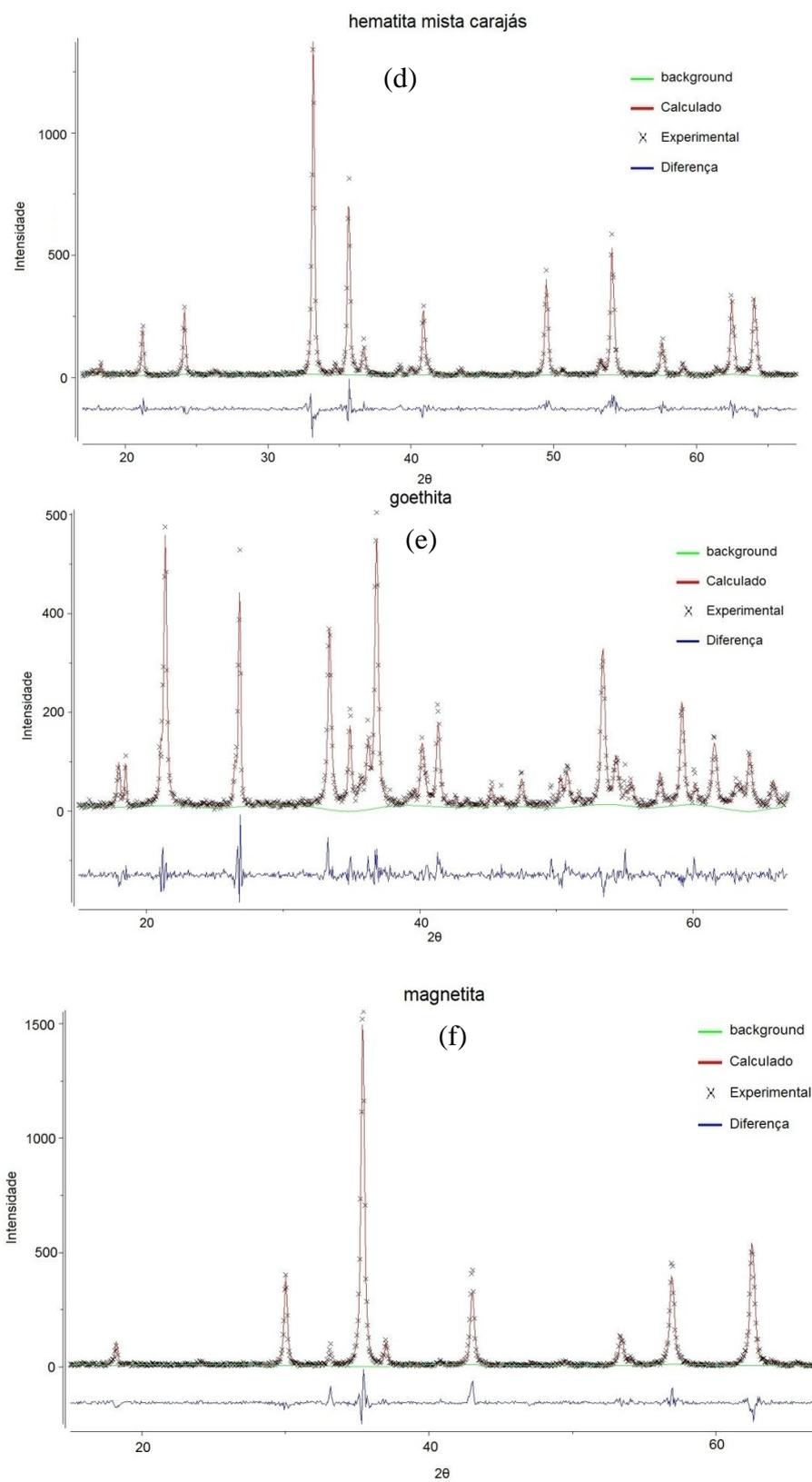


Figura 5.28: Refinamento das análises pelo método de Rietveld: dados experimentais e calculados para as amostras: (d) hematita mista Carajás, (e) goethita e (f) magnetita.

Tabela 5.V: Quantificação das fases minerais cristalinas pelo método de Rietveld

Amostra	% fases (massa)				
	hematita	quartzo	goethita	magnetita	gibbsita
hematita compacta	100,0	-	-	-	-
hematita especular	97,2	2,8	-	-	-
hematita martítica	92,0	8,0	-	-	-
hematita mista Carajás	81,5	-	14,8	-	3,7
goethita	13,5	17,7	66,0	-	2,8
magnetita	4,3	-	-	95,7	-

Tabela 5.VI: Cálculo da densidade das fases minerais pelo método de Rietveld

Amostra	densidade (g/cm ³)				
	hematita	quartzo	goethita	magnetita	gibbsita
Valores teóricos	5,26	2,65	4,27	5,18	2,3-2,4
hematita compacta	5,28	-	-	-	-
hematita especular	5,25	2,58	-	-	-
hematita martítica	5,25	2,64	-	-	-
hematita mista Carajás	5,27	-	4,23	-	2,33
goethita	5,32	2,65	4,21	-	2,35
magnetita	5,30	-	-	5,20	-

Tabela 5.VII: Parâmetros de rede obtidos pelo Método de Rietveld

Amostra	hematita especular		hematita compacta	goethita			
	hematita	quartzo	hematita	hematita	quartzo	goethita	gibbsita
a*	5,034	5,141	5,031	5,020	4,910	9,955	8,650
b*	5,034	5,141	5,031	5,020	4,910	3,019	5,056
c*	13,747	5,070	13,738	13,697	5,404	4,608	9,702
alpha	90	90	90	90	90	90	90
beta	90	90	90	90	90	90	85,796
gamma	120	120	120	120	120	90	90

*Parâmetros de rede dados em Å

Tabela 5.VIII: Parâmetros de rede obtidos pelo Método de Rietveld

Amostra	hematita martítica		magnetita		hematita mista Carajás		
	hematita	quartzo	hematita	magnetita	gibbsita	goethita	hematita
a*	5,035	4,919	5,048	8,395	8,692	9,948	5,031
b*	5,035	4,919	5,048	8,395	5,083	3,017	5,031
c*	13,750	5,411	13,786	8,395	9,699	4,600	13,747
alpha	90	90	90	90	90	90	90
beta	90	90	90	90	85,589	90	90
gamma	120	120	120	90	90	90	120

*Parâmetros de rede dados em Å

Tabela 5.IX: Indicadores estatísticos da qualidade do ajuste

Amostra	χ^2	Rwp
hematita compacta	1,763	0,2049
hematita especular	2,361	0,2322
hematita martítica	1,994	0,2308
hematita mista Carajás	1,536	0,1854
goethita	1,590	0,1811
magnetita	1,776	0,2081

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.X. Em todas as amostras os elementos ferro e oxigênio têm alta ocorrência; nas amostras hematita martítica e goethita o elemento silício ocorre em concentrações mais baixas.

Tabela 5.X: Análise semiquantitativa por FRX

Ocorrência	hematita compacta	hematita especular	hematita martítica	hematita mista Carajás	goethita	magnetita
Alta	Fe, O	Fe, O	Fe, O	Fe, O	Fe, O,	Fe, O
Baixa	-	-	Si	-	Si	-
Traço	Mn, Cr, Ca, P, Si, Al, Mg	Si, Cr, Ca, S, P, Al	P, Al, Mn, Ti, Ni	Al, Mn, Ti, Ca, S, Cr, P, Si	Al, Mn, Ti, Ca, K, P	Ca, Ti, Mn, P, Si, Al

5.1.5 Análise química via úmida

Na tabela 5.XI são apresentados os resultados das análises químicas por via úmida das amostras de hematita. Nota-se que as amostras hematita compacta e hematita especular têm teores altos de Fe total (69,85% e 69,76%, respectivamente), devido a predominância de hematita e menor ocorrência de contaminantes. A amostra martítica apresentou teor de Fe total de 58,57%. Dentre as amostras de hematitas é a que apresenta menor teor de Fe e maior teor de SiO₂ (14,48%). Na amostra hematita mista Carajás o teor de Fe foi de 66,34% e o principal contaminante foi alumínio (2,17%) que aparece como gibbsita (3,8% identificado por DRX e calculado por Rietveld).

Tabela 5.XI: Resultados de análise química via úmida

Analito (%)	hematita compacta	hematita especular	hematita martítica	hematita mista Carajás
Fe total	69,85	69,76	58,57	66,34
Al ₂ O ₃	0,43	0,41	0,37	2,17
SiO ₂	0,15	1,06	14,48	0,70
Perda ao fogo	0,30	0,16	1,27	2,95

Na tabela 5.XII são apresentados os resultados das análises químicas por via úmida das amostras de goethita e magnetita. Na amostra goethita o teor de Fe foi de 47,49% e os principais contaminantes foram quartzo (19,02%) e 2,65% de Al_2O_3 (por DRX identificou-se gibbsita e calculou-se por Rietveld: 2,8%). O teor de Fe na amostra magnetita foi de 72,14% e os outros elementos apresentaram teores baixos comparando-se com as demais amostras analisadas.

Tabela 5.XII: Resultados de análise química via úmida

Analito (%)	goethita	magnetita
Fe total	47,49	72,14
Al_2O_3	2,65	0,17
SiO_2	19,02	0,12
Perda ao fogo	10,60	0,12

5.1.6 Estudo da microestrutura por microscopia ótica de luz refletida

As partículas minerais das amostras foram embutidas em resina, lixadas e polidas em pasta de diamante de 9, 3 e 1 μm para estudos morfológicos e texturais no microscópio ótico de luz refletida.

Amostra: hematita compacta

A figura 5.29 mostra cristais granulares de hematita com presença de poros e em associação compacta. Observam-se arrancamentos de grãos devido ao polimento, pois este tipo de mineral é de preparação difícil.

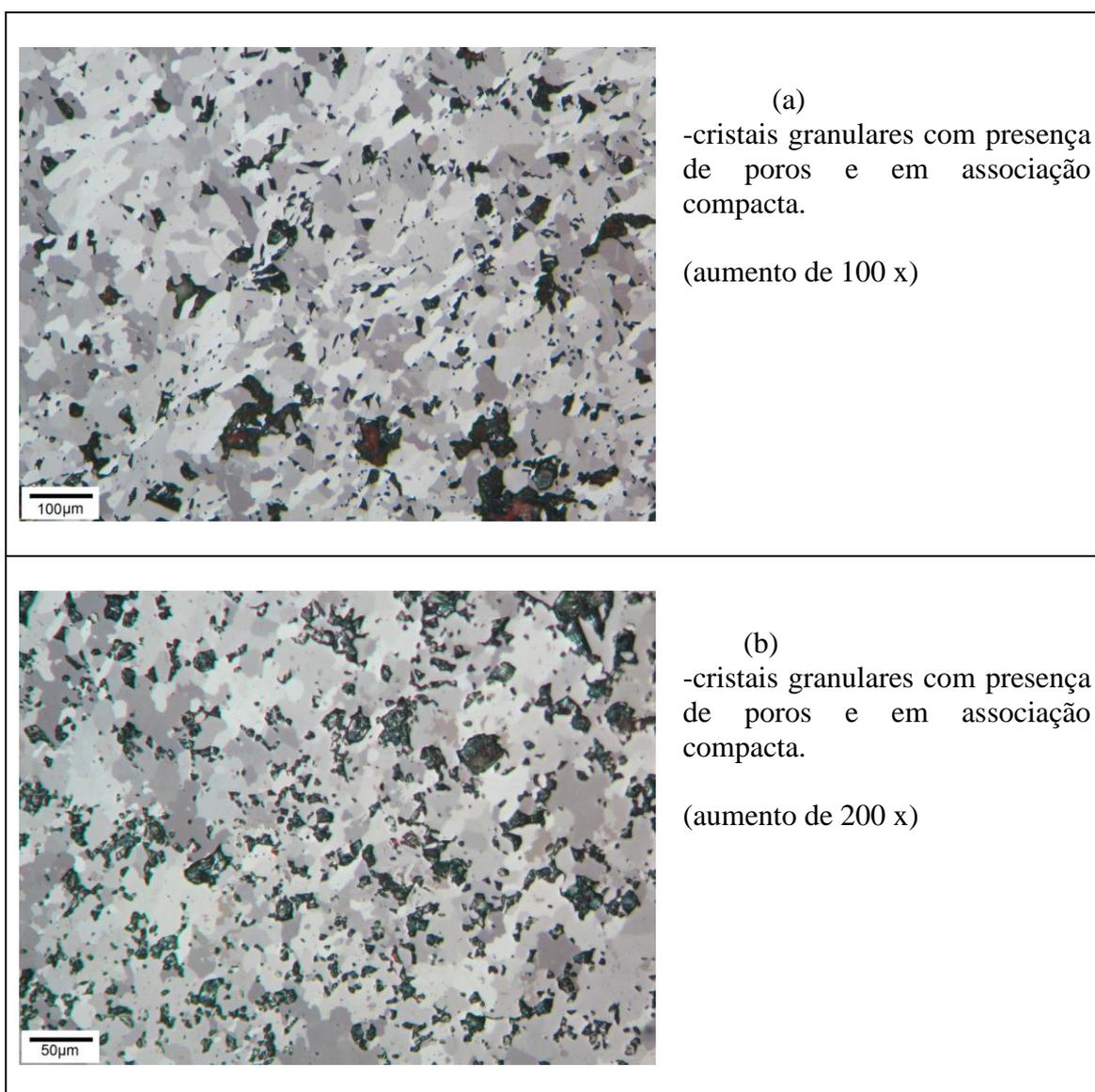


Figura 5.29: Imagens óticas da amostra hematita compacta. Luz refletida, nicóis parcialmente cruzados.

Amostra: hematita especular

A figura 5.30 apresenta imagens do microscópio ótico de luz refletida da amostra hematita especular. Observam-se maiores quantidades de cristais lamelares (relação de comprimento:largura maior que 5:1) com orientação pronunciada, e presença de cristais granulares com menor ocorrência. Observam-se poros e poucos arrancamentos de grãos devido ao polimento.

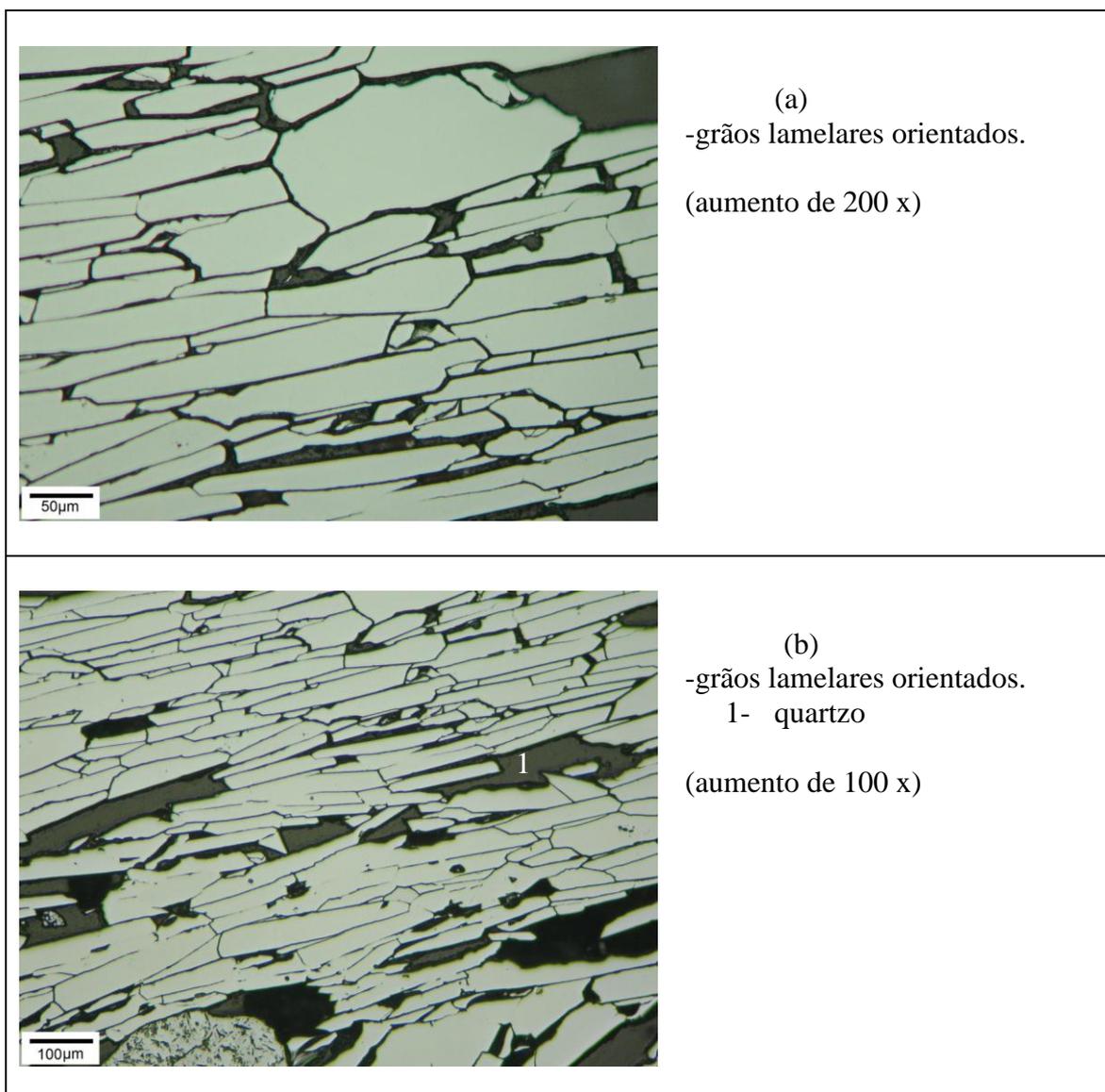


Figura 5.30: Imagens óticas da amostra hematita especular. Luz refletida, apenas polarizador.

Amostra: hematita martítica

A figura 5.31 apresenta imagens do microscópio ótico de luz refletida da amostra hematita martítica. As imagens (a) e (b) mostram alguns fenocristais de hematita martítica e podem-se observar as fibras de recristalização no habitus da magnetita.

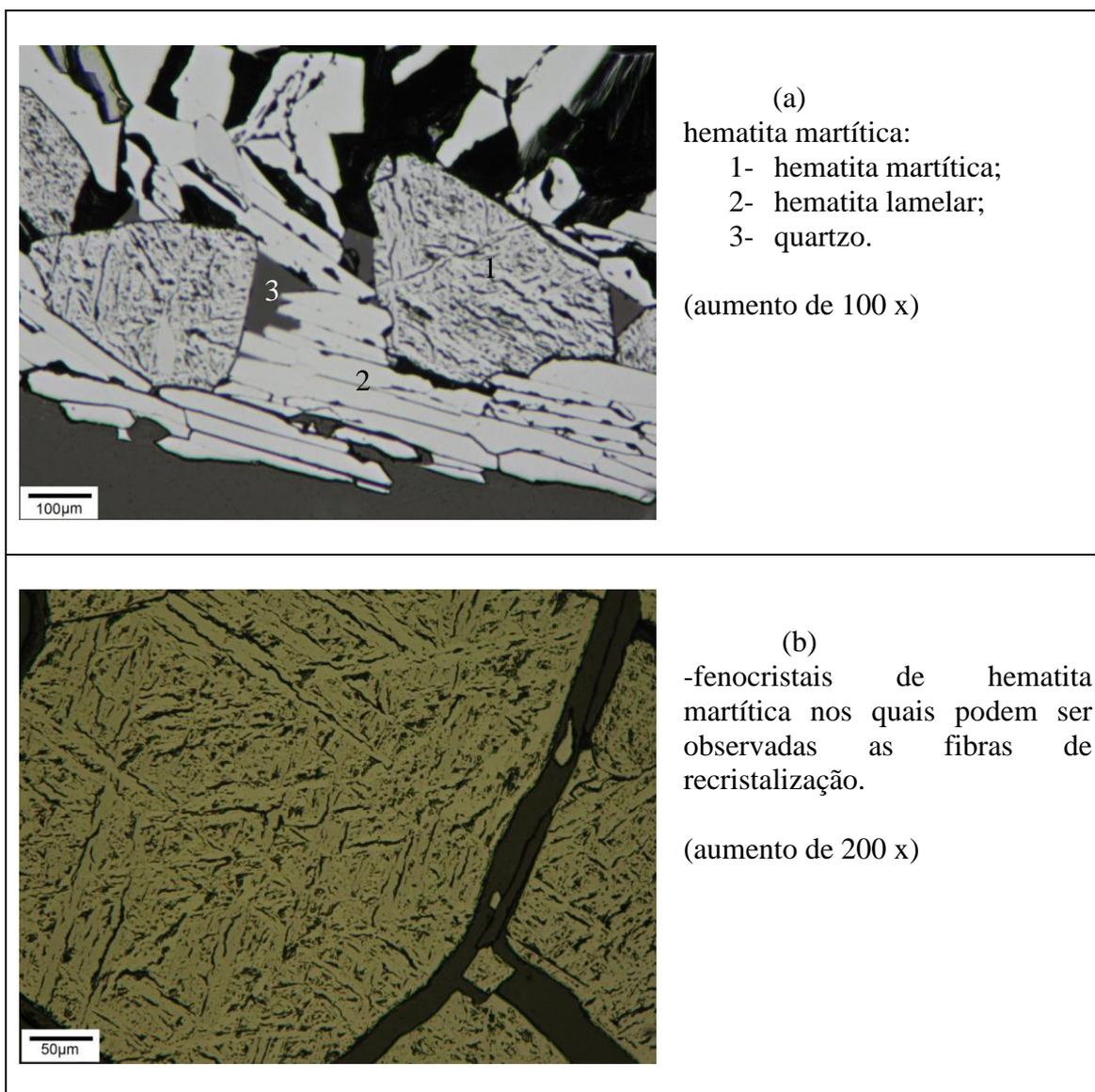


Figura 5.31: Imagens óticas da amostra hematita martítica. Luz refletida, apenas polarizador.

Amostra: hematita mista Carajás

Na figura 5.32 observam-se imagens da amostra hematita mista Carajás: a imagem (a) mostra grãos de hematita microcristalina, com características microlamelares, intercrescida com goethita; a imagem (b) apresenta grãos euédricos de hematita marítica (hematita pseudomorfoseando magnetita), em matriz goethítica; na imagem (c) têm-se diferentes ocorrências de goethita, goethita terrosa porosa e goethita maciça.

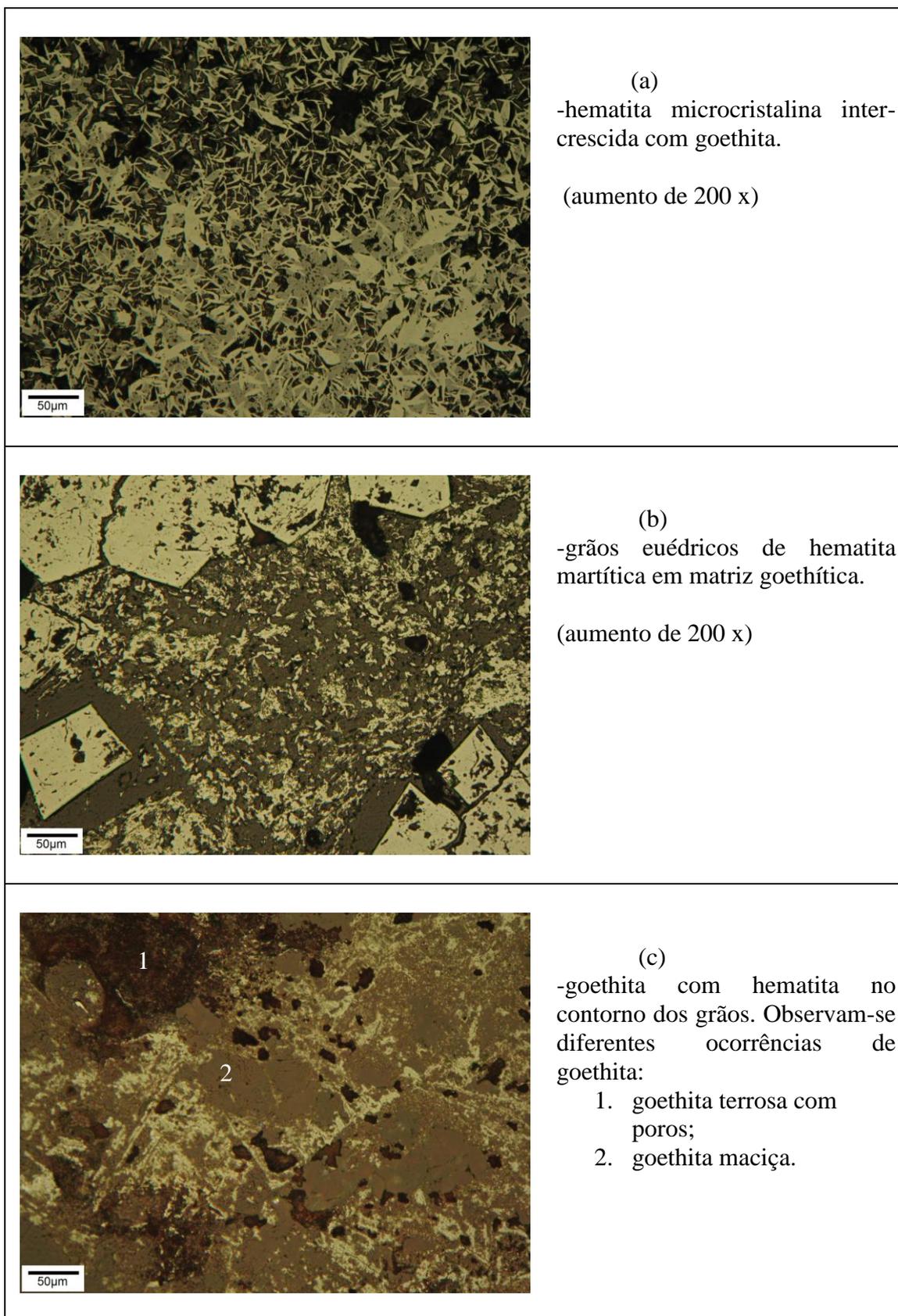


Figura 5.32: Imagens óticas da amostra hematita mista Carajás. Luz refletida, apenas polarizador.

Amostra: goethita

A figura 5.33 apresenta imagens do microscópio ótico de luz refletida da amostra goethita. Na imagem (a) observa-se a porosidade típica da goethita, e na imagem (b) observa-se a goethita botrioidal.. Na imagem (c) pode-se observar alguns minerais: 1- goethita na coloração branca; 2- cristais euédricos de quartzo na cor cinza; 3- gibbsita localizada nas bordas dos cristais de quartzo circundando-os.

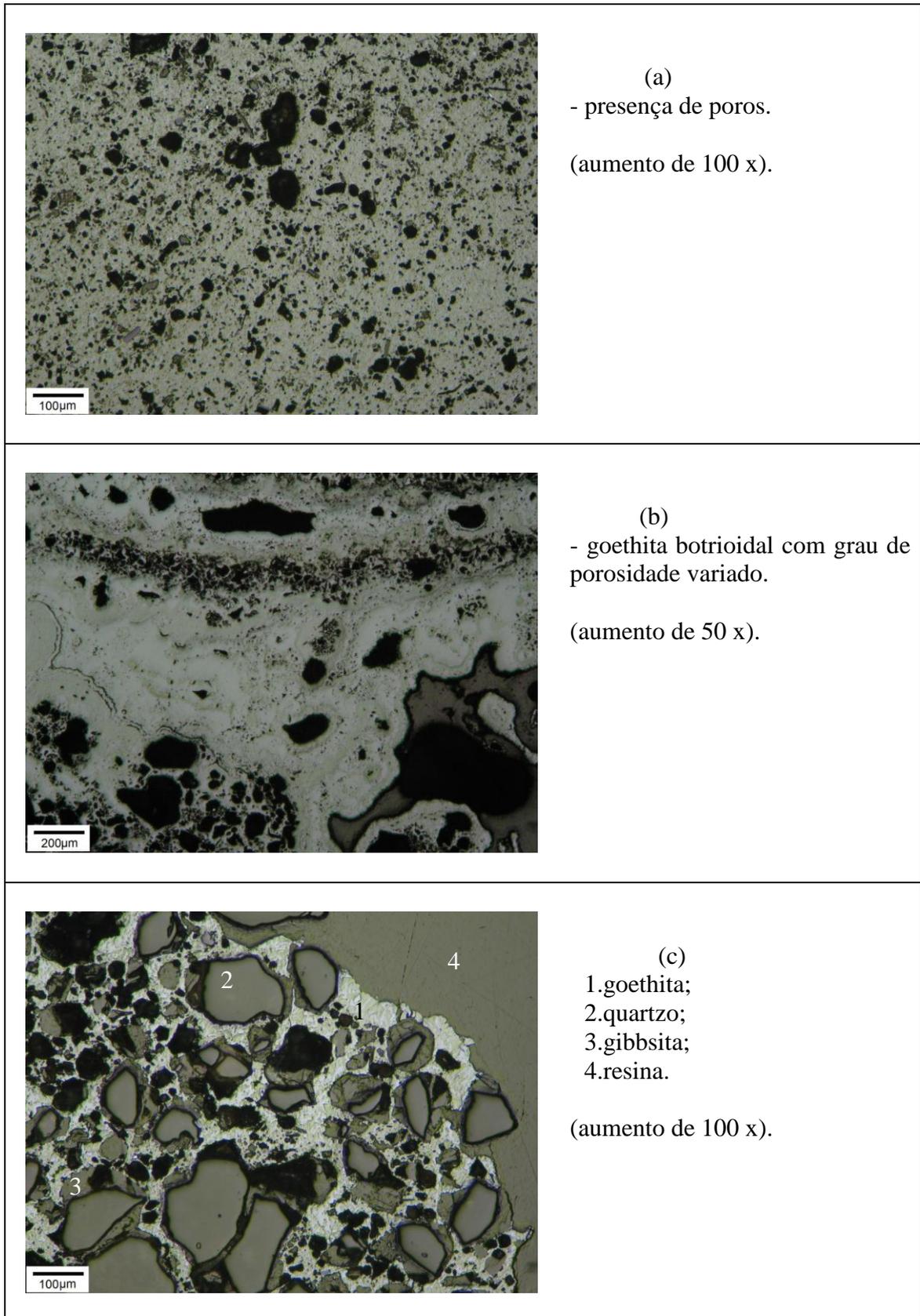


Figura 5.33: Imagens óticas da amostra goethita. Luz refletida, apenas polarizador.

Amostra: magnetita

A figura 5.34 apresenta imagens do microscópio ótico de luz refletida da amostra magnetita. A imagem (a) mostra a estrutura maciça da magnetita com poucos poros e alguns contatos de hematita na cor mais clara. A imagem (b) mostra um cristal de magnetita com presença de hematita martítica nas bordas.

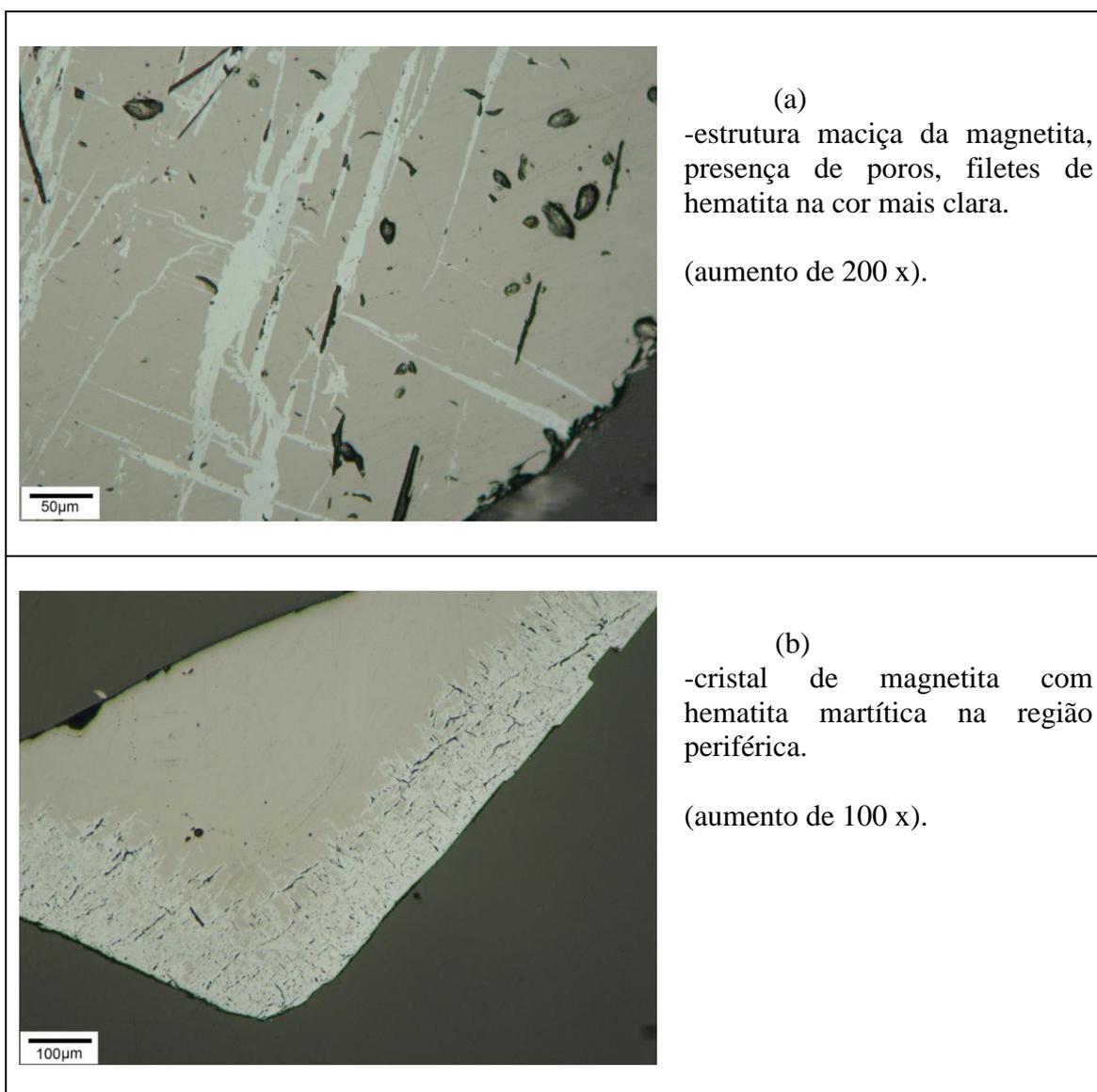


Figura 5.34: Imagens óticas da amostra magnetita. Luz refletida, apenas polarizador.

5.1.7 Microscopia eletrônica de varredura / espectroscopia de energia de raios X

As partículas minerais das amostras de hematita compacta, hematita especular, hematita martítica, hematita mista Carajás, goethita e magnetita foram embutidas em resina, lixadas e polidas em pasta de diamante de 9, 3 e 1µm para estudos morfológicos e de trama no microscópio eletrônico de varredura. As amostras foram recobertas por um filme condutor de ouro (Au) quando examinadas no microscópio eletrônico de varredura - MEV-FEI-INSPECT S50 e analisadas no espectrômetro dispersivo em energia de raios X - EDS-EDAX-GENESIS.

Amostra: hematita compacta

Na figura 5.35 é mostrada uma imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita compacta. O resultado da análise por EDS na área mostrada está na tabela 5.XIII que contém o quadro resumo da análise.

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.

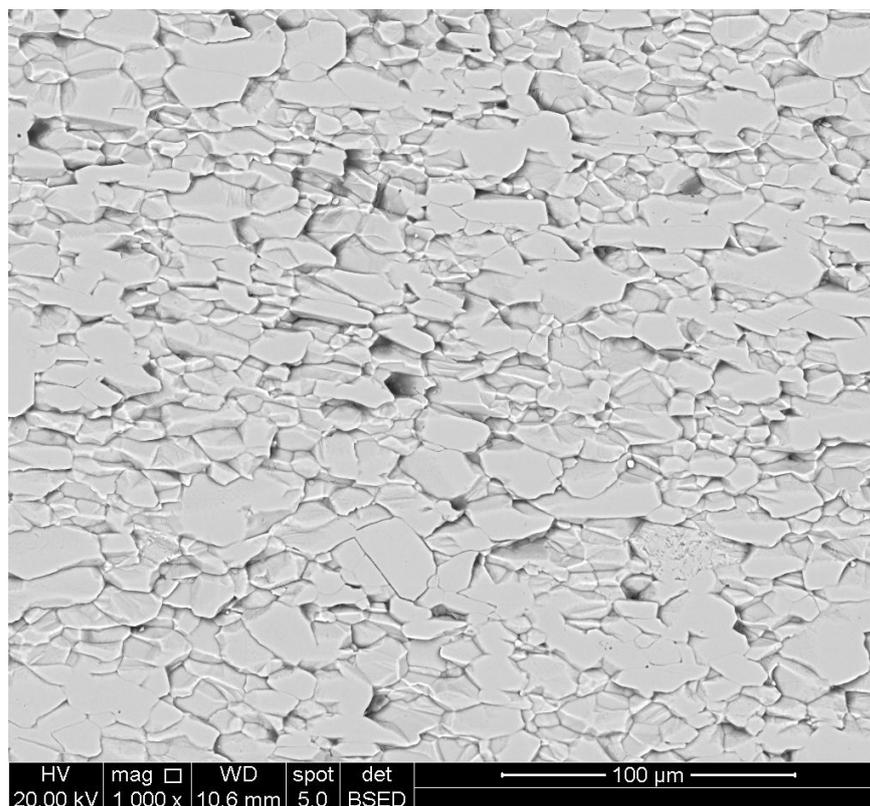


Figura 5.35: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita compacta (aumento 1.000 x).

Tabela 5.XIII: Resultados de microanálise geral da amostra hematita compacta apresentada na figura 5.35

Elemento	Teor (%)
O	19,38
Fe	80,62

Na figura 5.36 é mostrada uma imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita compacta. O resultado da análise por EDS na área 1 mostrada é apresentado na tabela 5.XIV que contém o quadro resumo da análise; trata-se de partículas do mineral quartzo que pode ser observado através dos pontos escuros na imagem da figura 5.36.

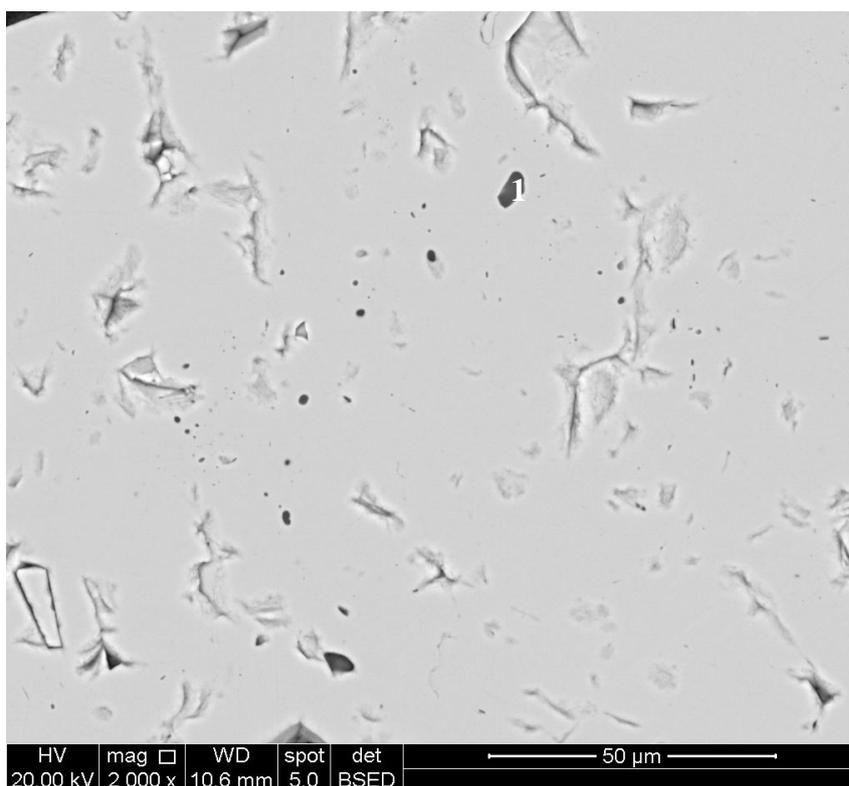


Figura 5.36: IER da amostra hematita compacta (aumento 2.000 x).

Tabela 5.XIV Resultados de microanálise da área 1 da amostra hematita compacta apresentada na figura 5.36

Elemento	Teor (%)
O	29,47
Si	43,43
Fe	27,10

Na figura 5.37 é mostrada uma imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita compacta. O resultado da análise por EDS na área 1 é apresentado na tabela 5.XV que contém o quadro resumo da análise; trata-se de partículas do mineral apatita que pode ser observado através dos pontos cinzas na imagem da figura 5.37.

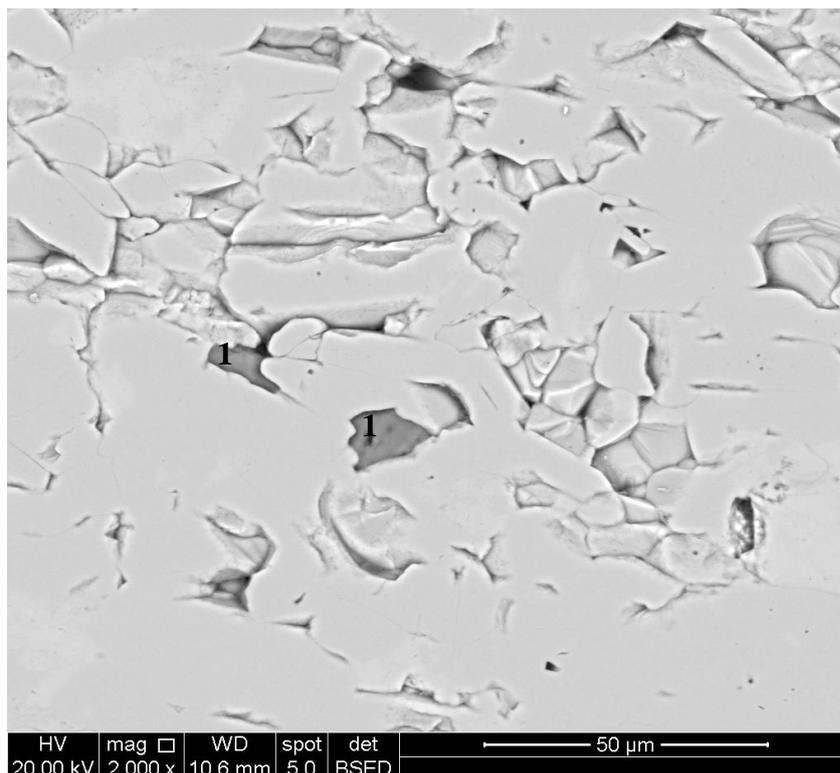


Figura 5.37: IER da amostra hematita compacta (aumento 2.000 x).

Tabela 5.XV Resultados de microanálise da área 1 da amostra hematita compacta apresentada na figura 5.37

Elemento	Teor (%)
O	25,52
P	24,41
Ca	47,38
Fe	2,68

Amostra: hematita especular

Na figura 5.38 é mostrada uma imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita especular. Os resultados das análises por EDS nas áreas mostradas são apresentados na tabela 5.XVI que contém o quadro resumo das análises. A área 1 mostra o mineral quartzo (mais escura) e a área 2 mostra os grãos lamelares de hematita (toda região mais clara).

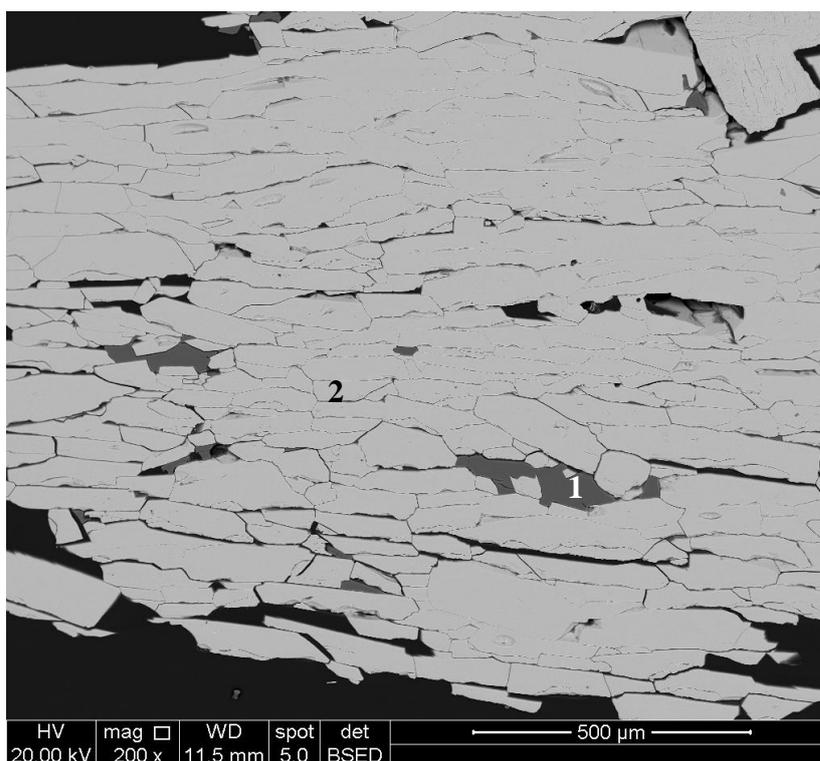


Figura 5.38: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita especular (aumento 200 x).

Tabela 5.XVI: Resultados de microanálise da amostra hematita especular apresentada na figura 5.38

Elemento	Teor (%)	
	Área 1	Área 2
O	35,54	17,96
Fe	1,33	82,04
Si	63,14	-

Na figura 5.39 é também mostrada uma imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita especular. O resultado da análise por EDS na área mostrada é apresentado na tabela 5.XVII que contém o quadro resumo da análise. A área 1 mostra uma área de silicificação mais escura e porosa contendo quartzo secundário e um argilomineral micáceo e toda a região clara trata-se de hematita granular.

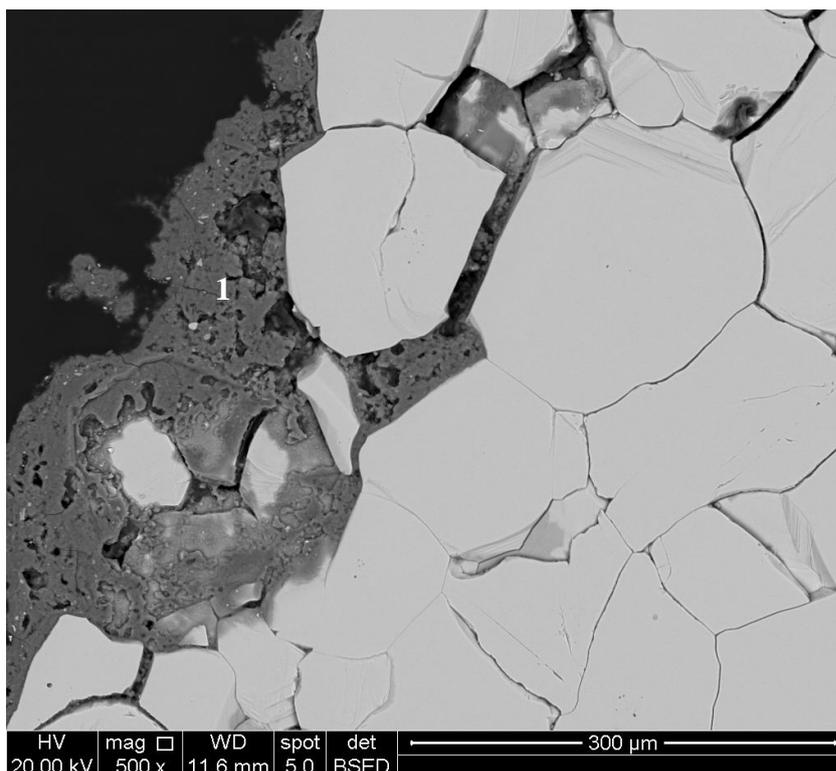


Figura 5.39: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita especular (aumento 500 x).

Tabela 5.XVII: Resultados de microanálise da área 1 na amostra hematita especular apresentada na figura 5.39

Elemento	Teor (%)
O	37,09
Al	4,10
Si	53,59
K	1,07
Fe	4,16

Na figura 5.40 é mostrada uma imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita especular. O resultado da análise por EDS na área 2 mostrada é apresentado na tabela 5.XVIII que contém o quadro resumo da análise. A área 1 mostra grãos de hematita martítica, a área 2 mostra uma região de coloração cinza intermediária – fosfato de cálcio (mineral apatita) como é mostrado na tabela 5.XVIII (presença de oxigênio, fósforo e cálcio), a região 3 trata-se do mineral quartzo.

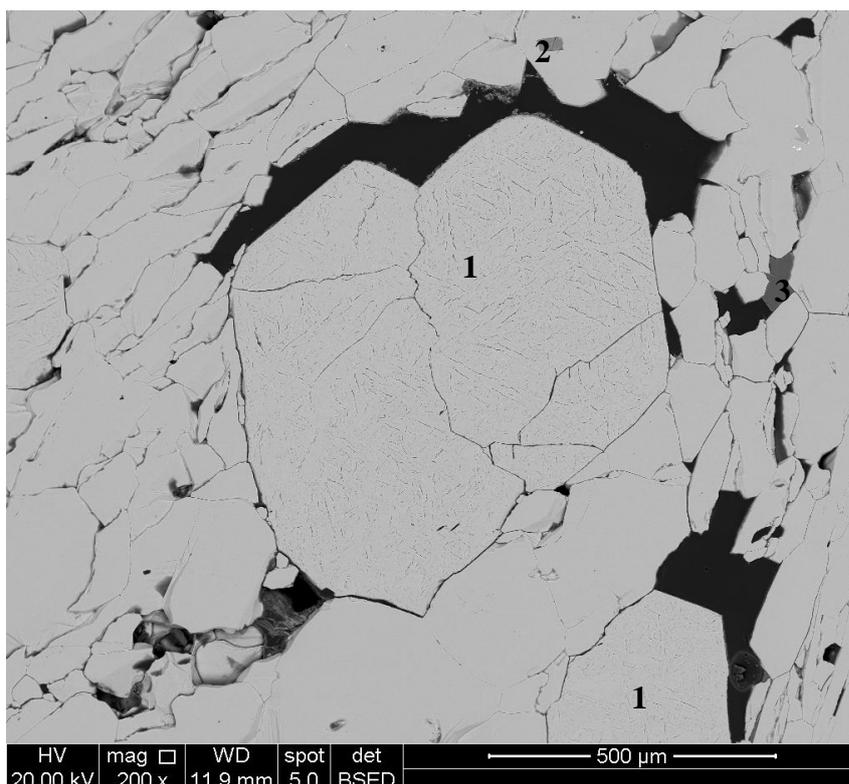


Figura 5.40: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita especular (aumento 200 x).

Tabela 5.XVIII: Resultado da microanálise da área 2 na amostra hematita especular apresentada na figura 5.40

Elemento	Teor (%)
O	26,32
P	24,51
Ca	46,74
Fe	2,43

Amostra: hematita martítica

A imagem de elétrons retroespalhados mostrada na figura 5.41 é da amostra hematita martítica. Os resultados das análises por EDS nas áreas mostradas são apresentados na tabela 5.XIX que contém o quadro resumo das análises. A área 1 mostra o mineral quartzo (mais escura) e a área 2 mostra um fenocristal de hematita martítica onde se observa a trama de recristalização.

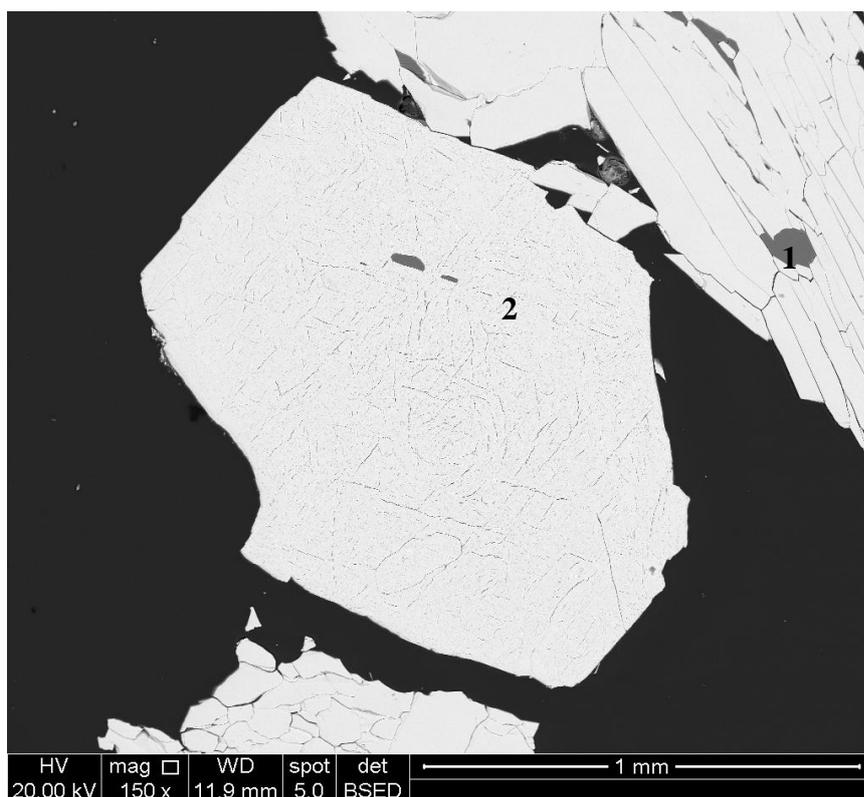


Figura 5.41: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita martítica (aumento 150 x).

Tabela 5.XIX: Resultado da microanálise na amostra hematita martítica apresentada na figura 5.41

Elemento	Teor (%)	
	Área 1	Área 2
O	39,06	20,26
Si	59,38	-
Fe	1,55	79,74

Na figura 5.42 é mostrada uma imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita martítica. A área mais escura é composta por quartzo, a região mais clara é constituída por grãos de hematita que se apresentam em diferentes feições: martítica, granular e lamelar.

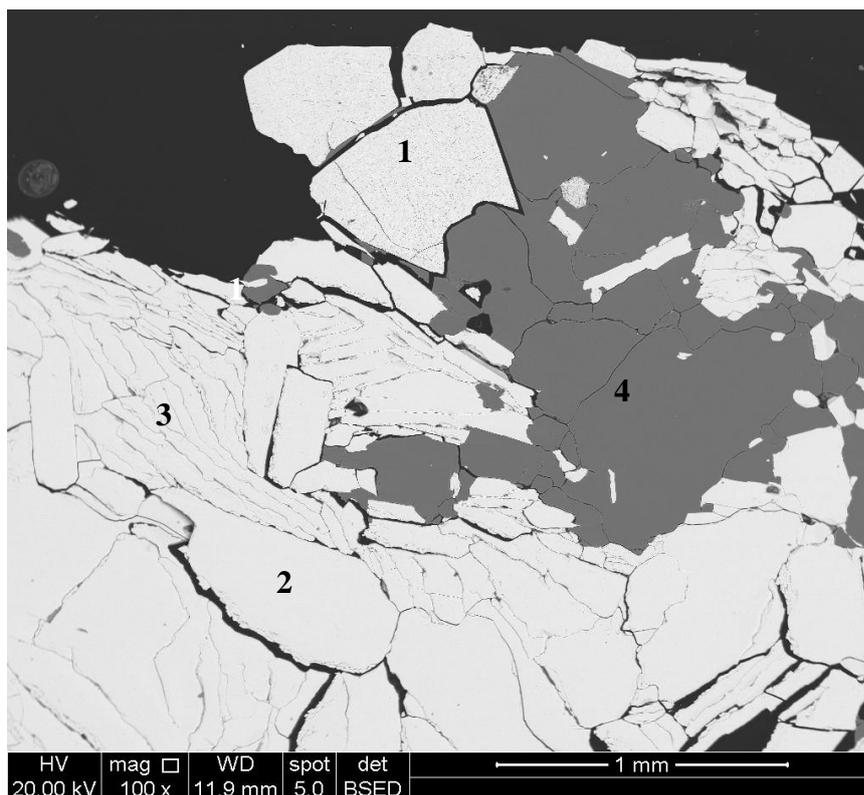


Figura 5.42: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita martítica (aumento 100 x).

- 1- Hematita martítica;
- 2- Hematita granular;
- 3- Hematita lamelar;
- 4- Quartzo.

Na figura 5.43 é mostrada uma imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita martítica. Os resultados das análises por EDS nas áreas mostradas são apresentados na tabela 5.XX. A área 1 mostra uma região mais escura que se trata de quartzo e toda a região clara 2 trata-se de hematita lamelar.

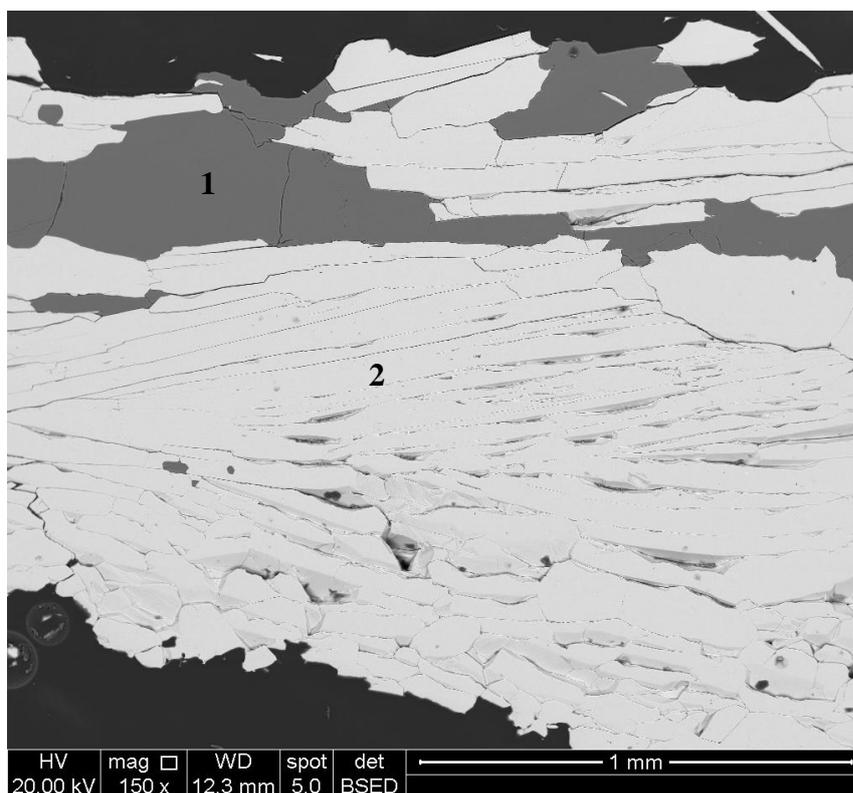


Figura 5.43: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita martítica (aumento 150 x).

Tabela 5.XX: Resultados das microanálises na amostra hematita martítica apresentada na figura 5.43

Elemento	Teor (%)	
	Área 1	Área 2
O	39,79	19,77
Si	60,21	-
Fe	-	80,23

Amostra: hematita mista Carajás

As imagens de elétrons retroespalhados da amostra hematita mista Carajás apresentadas nas figuras 5.44 e 5.45 mostram a trama microcristalina da hematita.

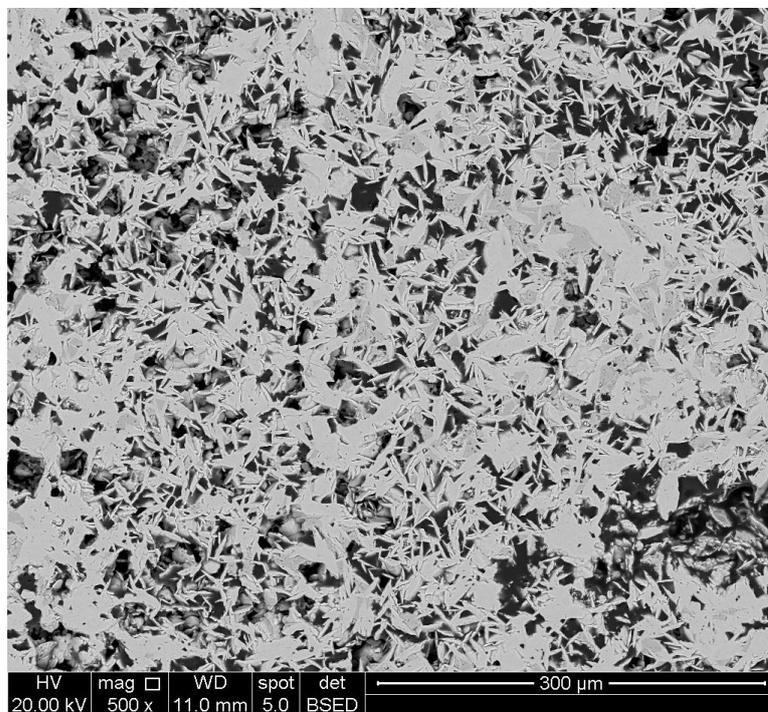


Figura 5.44: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita mista Carajás (aumento 500 x).

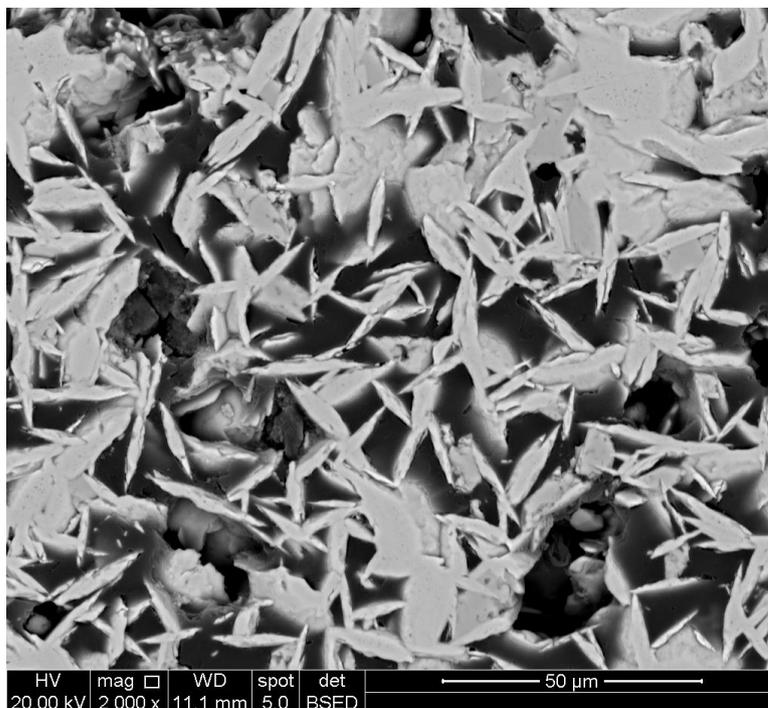


Figura 5.45: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita mista Carajás (aumento 2.000 x).

A imagem de elétrons retroespalhados da amostra hematita mista Carajás é mostrada na figura 5.46. Os resultados das análises por EDS nas áreas mostradas são apresentados na tabela 5.XXI que contém o quadro resumo das análises.

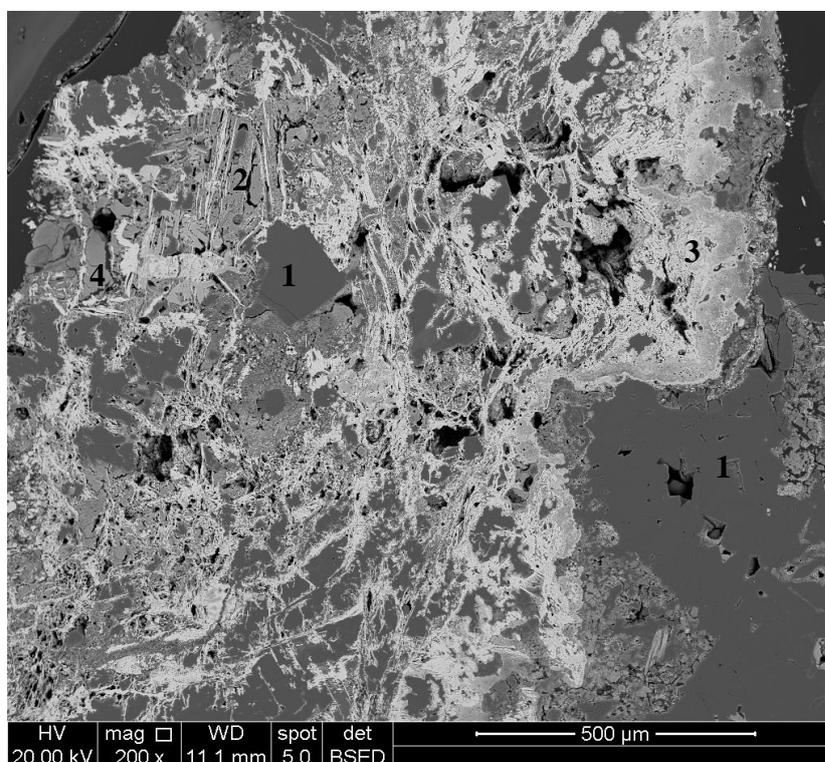


Figura 5.46: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita mista Carajás (aumento 200 x).

- 1- Gibbsita;
- 2- Goethita (tem alumínio como principal contaminante);
- 3- Hematita intercrescida com goethita;
- 4- Goethita (tem alumínio como principal contaminante).

Tabela 5.XXI: Resultado da microanálise na amostra hematita mista Carajás apresentada na figura 5.46

Elemento	Teor (%)			
	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4
O	45,02	18,35	16,65	18,30
Al	53,02	5,64	1,18	8,84
Fe	1,12	74,24	80,93	72,03
Ca	-	0,43	-	-
Ti	-	1,34	0,50	0,84
Si	-	-	0,75	-

Na figura 5.47 é mostrada uma imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita mista Carajás onde se observam grãos de hematita martítica que preservam o habitus octaédrico original da magnetita; isto é chamado pseudomorfismo que ocorre quando um mineral tem a forma de outro.

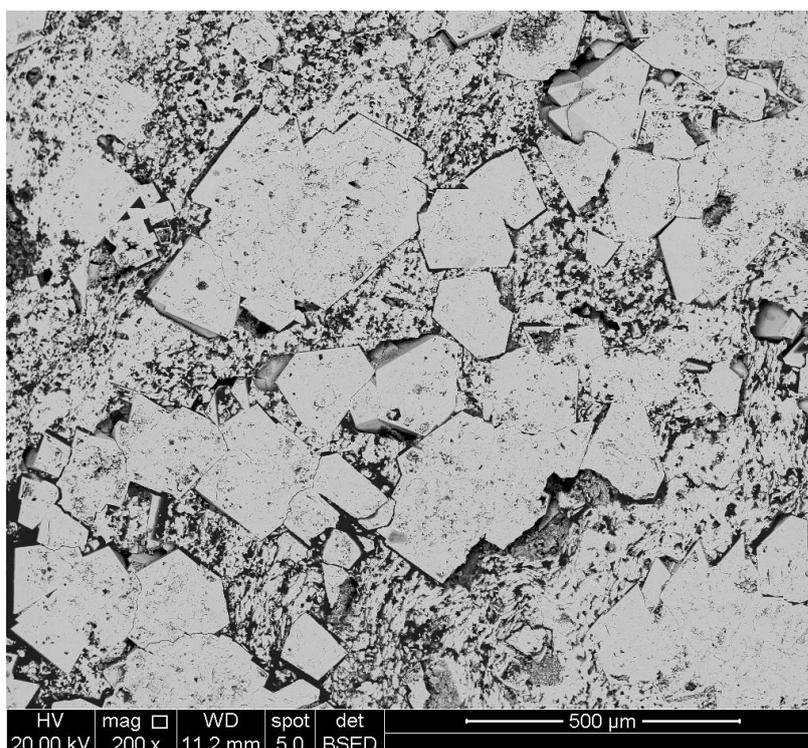


Figura 5.47: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra hematita mista Carajás (aumento 200 x).

Amostra: goethita

Na figura 5.48 é mostrada uma imagem de elétrons retroespalhados (IER) da goethita. Os resultados das análises por EDS nas áreas mostradas são apresentados na tabela 5.XXII que contém o quadro resumo das análises. A figura mostra goethita botrioidal, com grau de porosidade variado.

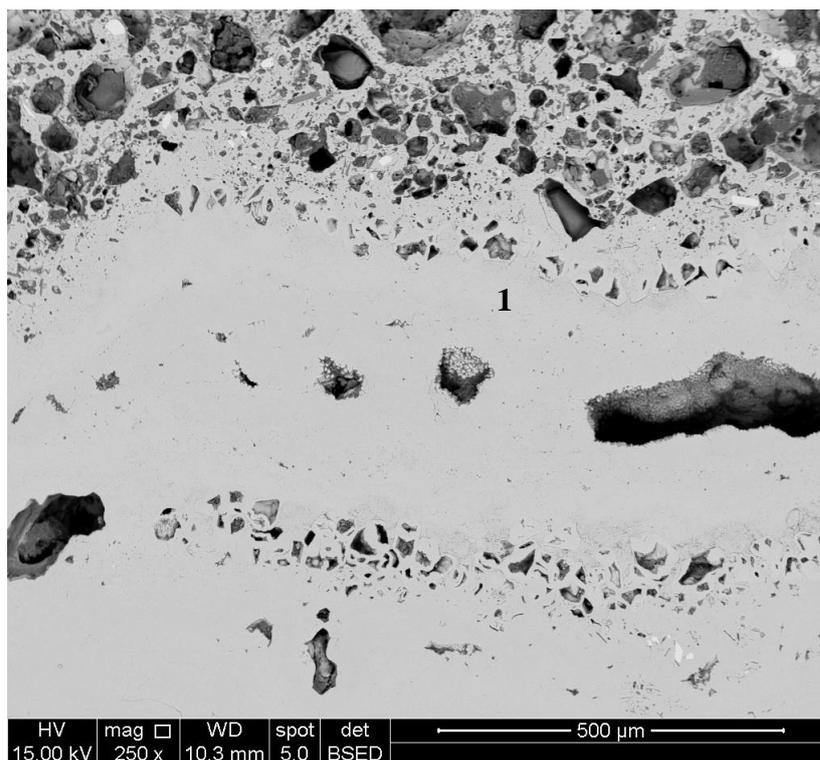


Figura 5.48: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra goethita (aumento 250 x).

Tabela 5.XXII: Resultado da microanálise da área 1 na amostra goethita apresentada na figura 5.48

Elemento	Teor (%)
O	25,26
Fe	71,39
Si	2,38
Al	0,96

Na figura 5.49 é mostrada uma imagem de elétrons retroespalhados (IER) da goethita. Os resultados das análises por EDS nas áreas mostradas são apresentados na tabela 5.XXIII.

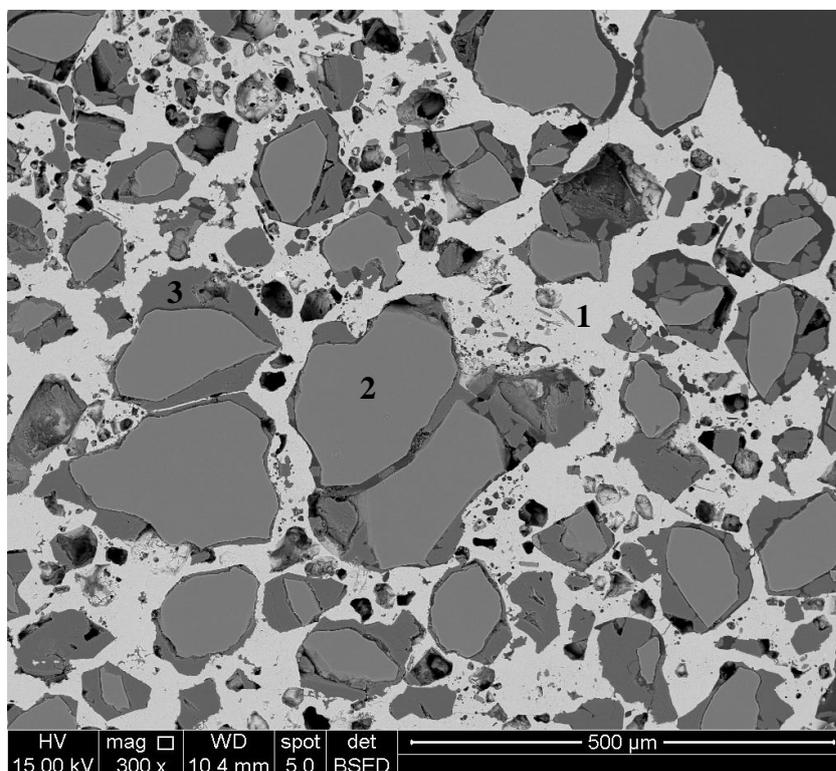


Figura 5.49: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra goethita (aumento 300 x).

- 1- Goethita;
- 2- Quartzo;
- 3- Gibbsita.

Tabela 5.XXIII: Resultado das microanálises na amostra goethita apresentada na figura 5.49

Elemento	Teor (%)		
	Área 1	Área 2	Área 3
O	25,47	38,08	46,88
Fe	73,30	0,73	1,82
Si	1,23	61,18	-
Al	-	-	51,30

Na figura 5.50 é mostrada uma imagem de elétrons retroespalhados (IER) da goethita. Os resultados das análises por EDS nas áreas mostradas são apresentados na tabela 5.XXIV.

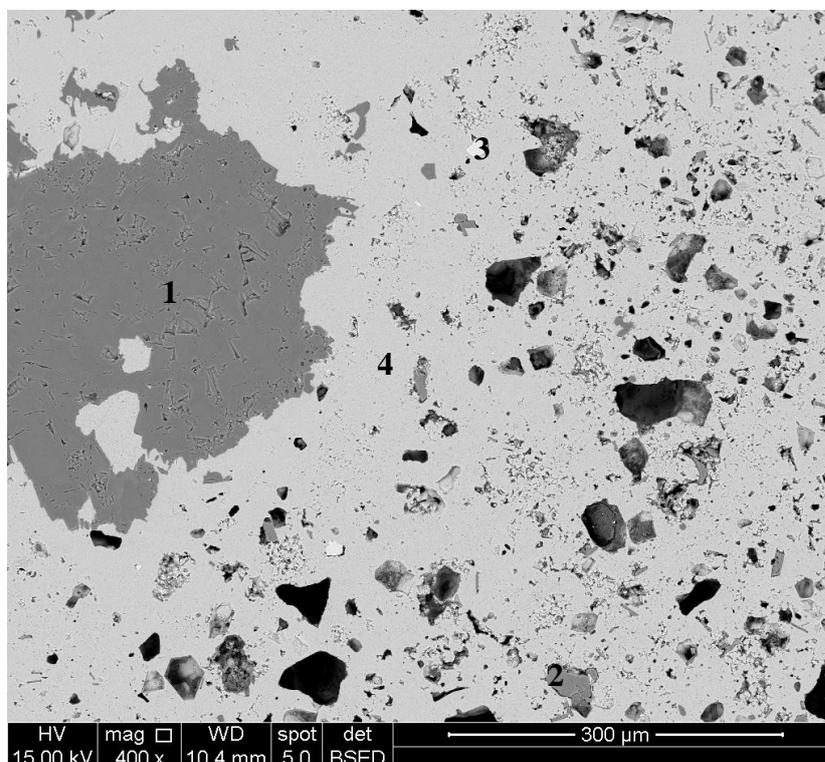


Figura 5.50: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra goethita (aumento 400 x). 1- clorita; 2- mica (grupo da moscovita); 3- hematita; 4- goethita.

Tabela 5.XXIV: Resultado das microanálises na amostra goethita apresentada na figura 5.50

Elemento	Teor (%)			
	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4
O	36,53	35,12	18,50	24,79
Fe	6,02	3,64	81,43	73,48
Si	24,73	29,30	-	1,35
Al	21,36	19,37	-	0,38
Mg	8,11	2,48	-	-
Na	2,32	0,86	-	-
Ca	0,94	-	-	-
K	-	9,22	-	-

Na figura 5.51 é mostrada uma imagem de elétrons retroespalhados (IER) da goethita. Os resultados das análises por EDS nas áreas mostradas são apresentados na tabela 5.XXV.

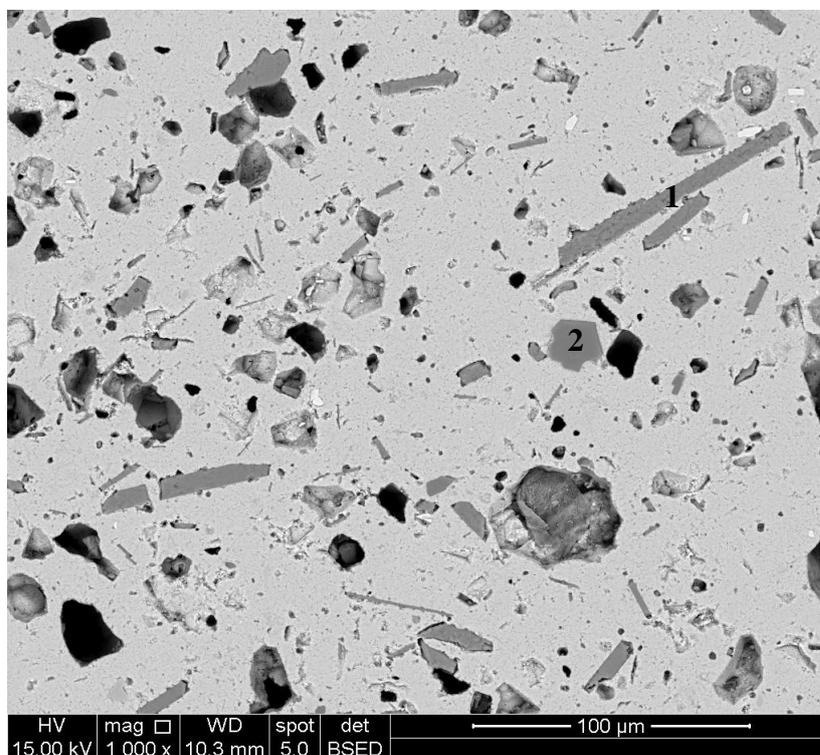


Figura 5.51: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra goethita (aumento 1.000 x). 1- mica (grupo da moscovita); 2- clorita.

Tabela 5.XXV: Resultado das microanálises na amostra goethita apresentada na figura 5.51

Elemento	Teor (%)	
	Área 1	Área 2
O	31,87	36,89
Fe	5,17	6,88
Si	30,01	24,06
Al	20,64	22,15
K	9,78	0,18
Mg	1,79	7,34
Na	0,73	2,52

Na figura 5.52 é mostrada uma imagem de elétrons retroespalhados (IER) da goethita. Os resultados da análise geral por EDS são apresentados na tabela 5.XXVI. A imagem mostra a significativa presença de poros muito pequenos na goethita.

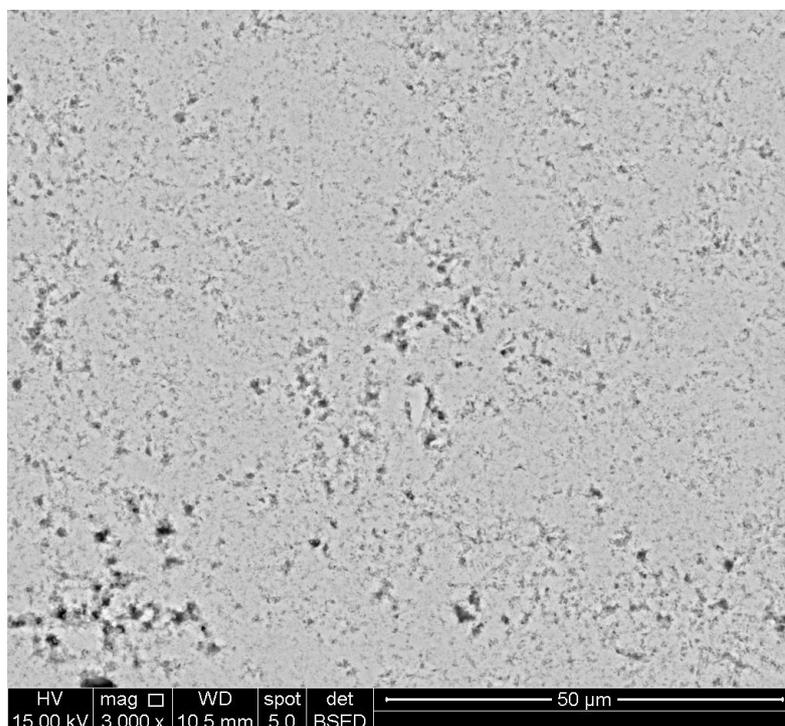


Figura 5.52: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra goethita (aumento 3.000 x).

Tabela 5.XXVI: Resultado da microanálise geral na amostra goethita apresentada na figura 5.52

Elemento	Teor (%)
O	24,45
Fe	73,27
Al	1,73
Si	0,56

Amostra: magnetita

Na figura 5.53 é mostrada uma imagem de elétrons retroespalhados (IER) da magnetita. Os resultados das análises por EDS nas áreas mostradas são apresentados na tabela 5.XXVII que contém o quadro resumo das análises. Na imagem notam-se duas tonalidades de cinza, o tom mais claro e mais abundante representa a fase magnetita que tem um pouco mais ferro, já o tom mais escuro é a fase hematita com menos ferro como pode ser visto na tabela 5.XXVII.

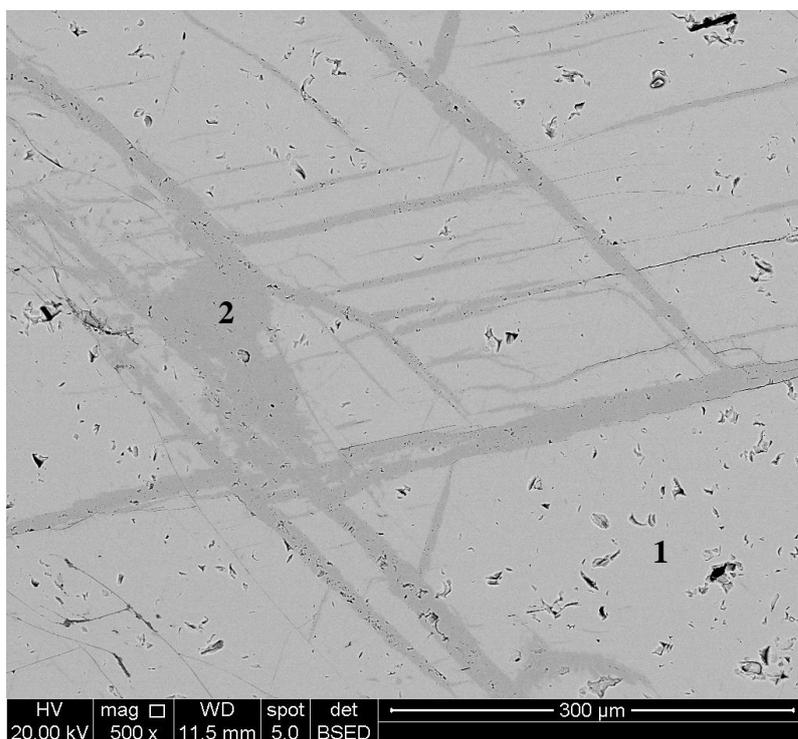


Figura 5.53: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra magnetita (aumento 500 x).

- 1- Magnetita: região mais clara;
- 2- Hematita: região mais escura (faixas).

Tabela 5.XXVII: Resultado das microanálises na amostra goethita apresentada na figura 5.53

Elemento	Teor (%)	
	Área 1	Área 2
O	17,14	18,35
Fe	82,86	81,65

A figura 5.54 mostra uma imagem de elétrons retroespalhados (IER) da magnetita. Os resultados das análises por EDS nas áreas mostradas são apresentados na tabela 5.XXVIII.

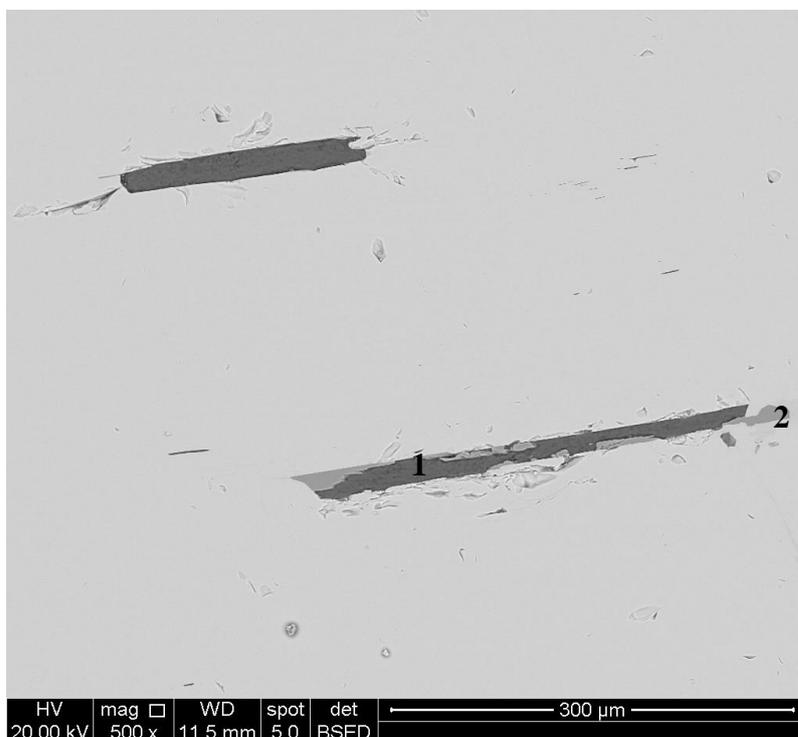


Figura 5.54: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra magnetita (aumento 500 x).

- 1- Aluminossilicato de magnésio e ferro: região mais escura (clorita);
2- Óxido de titânio.

Tabela 5.XXVIII: Resultado das microanálises na amostra goethita apresentada na figura 5.54

Elemento	Teor (%)	
	Área 1	Área 2
O	32,61	28,16
Ti	-	69,34
Mg	22,01	-
Al	15,61	-
Si	20,19	-
Fe	9,58	2,50

A figura 5.55 mostra uma imagem de elétrons retroespalhados (IER) da magnetita. A região examinada é próxima à borda do cristal onde se notou uma área de martitização onde se observa a trama de recristalização.

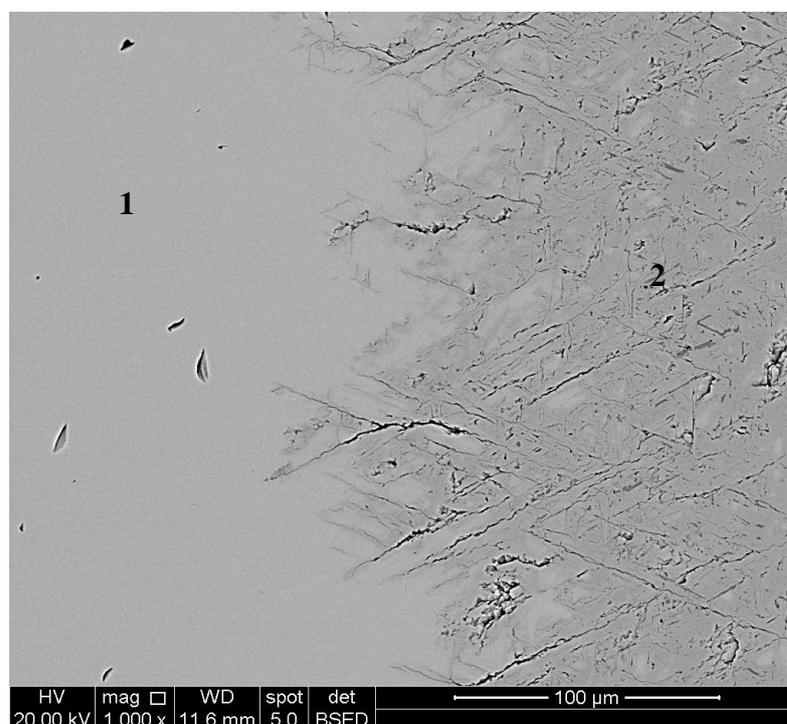


Figura 5.55: Imagem de elétrons retroespalhados (IER) da amostra magnetita (aumento 1.000 x).

- 1- Magnetita;
- 2- Hematita martítica.

5.1.8 Espectrometria no infravermelho

As análises por espectrometria na faixa do infravermelho das amostras de hematita (figuras 5.56 a 5.59) indicaram a presença do mineral hematita em todas as amostras, e quartzo nas amostras hematita especular e hematita martítica. A hematita tem absorção intensa em números de onda abaixo de 750cm^{-1} (vibrações de estiramento Fe-O). O quartzo tem absorção intensa na região de 1200cm^{-1} a 950cm^{-1} (vibrações de estiramento Si-O-Si) e também em 780cm^{-1} .

Na amostra hematita mista Carajás (figura 5.59) identificou-se além de hematita também goethita e gibbsita. A goethita tem absorção intensa em números de onda aproximados 890cm^{-1} e 790cm^{-1} , dobramentos de Fe-O-H; há também a raia em aproximadamente 3120cm^{-1} que é característica e diagnóstica da goethita: estiramento de OH, deslocado pela ligação de hidrogênio com o oxigênio. A gibbsita apresenta absorção intensa em números de onda aproximados na região 3622cm^{-1} e 3380cm^{-1} (vibrações de estiramento) e também absorção intensa na região de 1060cm^{-1} a 914cm^{-1} (vibrações de dobramento Al-O-OH).

O asterisco (*) que aparece nas figuras 5.56 a 5.61 indica as bandas com interferência com as vibrações da água, proveniente da hidratação do KBr: modo de estiramento em aproximadamente 3.400cm^{-1} e modo de dobramento em aproximadamente 1.630cm^{-1} .

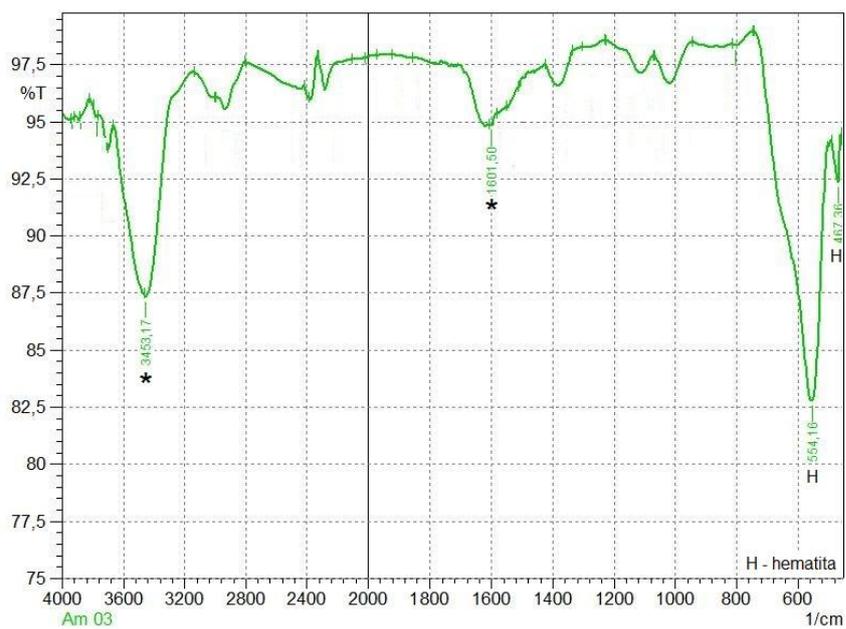


Figura 5.56: Espectro no infravermelho (IV) da amostra hematita compacta.

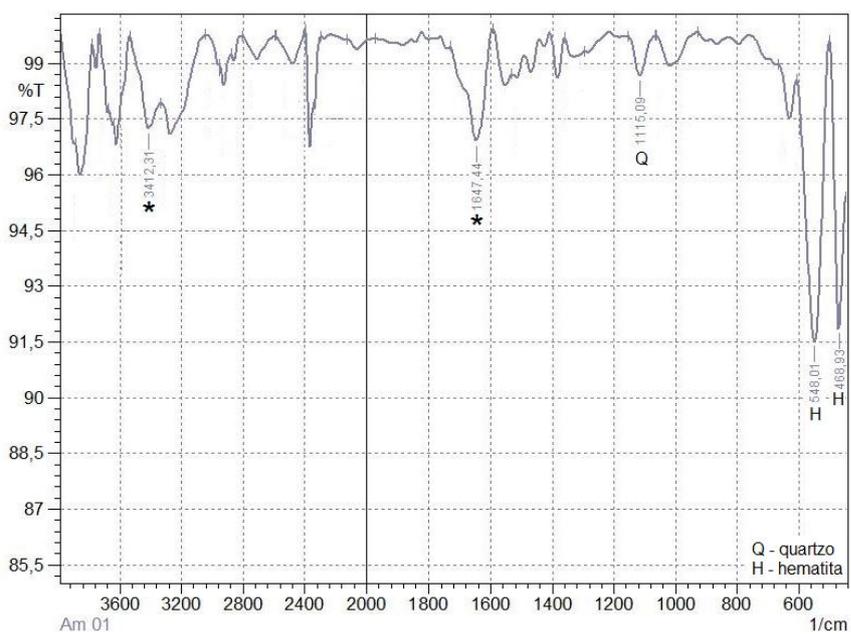


Figura 5.57: Espectro no infravermelho (IV) da amostra hematita especular.

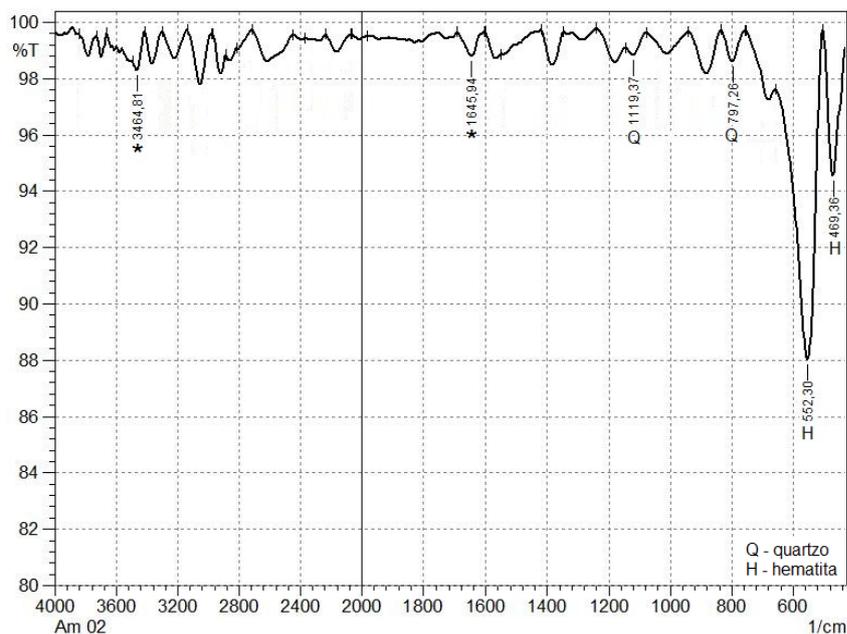


Figura 5.58: Espectro no infravermelho (IV) da amostra hematita mártica.

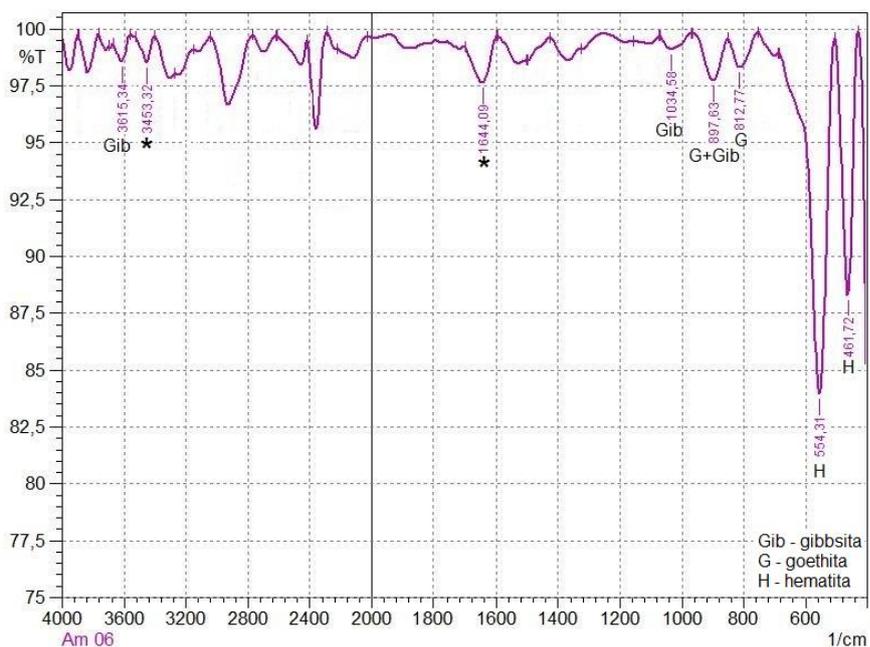


Figura 5.59: Espectro no infravermelho (IV) da amostra hematita mista Carajás.

A análise por espectrometria na faixa do infravermelho da amostra goethita (figura 5.60) indicou a presença dos minerais goethita, hematita, quartzo e gibbsita.

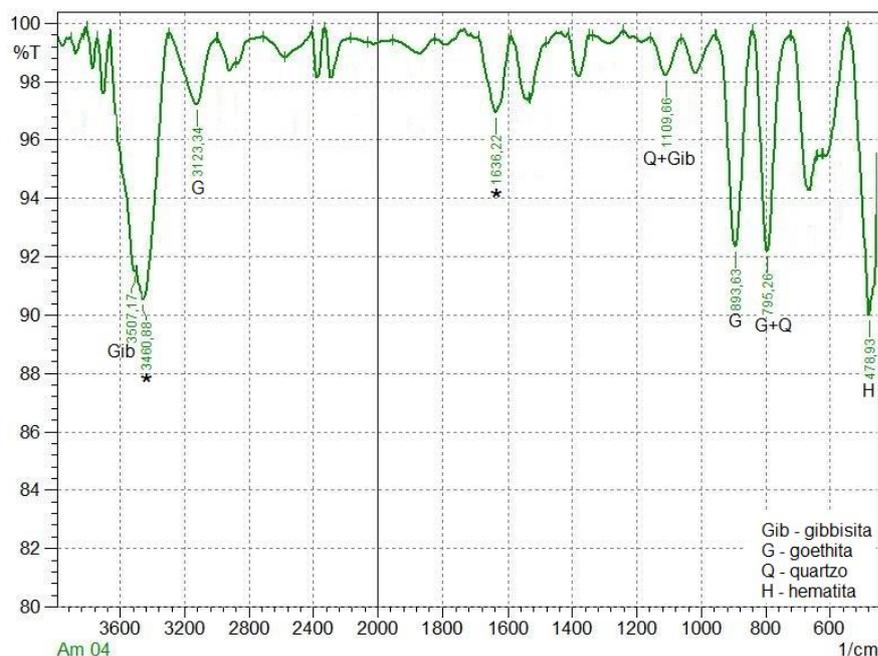


Figura 5.60: Espectro no infravermelho (IV) da amostra goethita.

A análise por espectrometria na faixa do infravermelho da amostra magnetita (figura 5.61) indicou a presença dos minerais magnetita (predominante) e hematita. A magnetita apresenta banda de absorção intensa entre 600cm^{-1} e 550cm^{-1} , característica de Fe-O em estrutura espinélio.

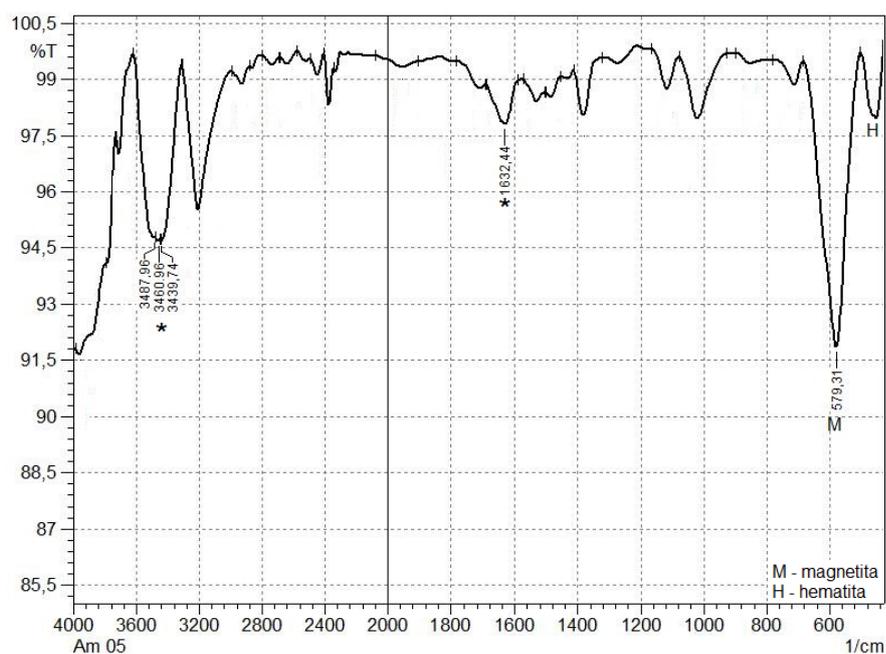


Figura 5.61: Espectro no infravermelho (IV) da amostra magnetita.

5.1.9 Análise termogravimétrica – ATG

As análises termogravimétricas são apresentadas nas figuras 5.62 a 5.67. As regiões de perdas de massas explicitadas nos gráficos das figuras 5.65 e 5.66 e na tabela 5.XXIX para as amostras hematita mista Carajás e goethita seguem o comportamento convencional da goethita, estando associadas à perda de hidroxilas estruturais, ou seja, transformação da goethita em óxido de ferro. Para as demais amostras, com exceção da magnetita, as perdas foram menores, possivelmente devido à presença de água adsorvida nas superfícies e também de água absorvida nos poros dos minerais, como pode ser observado nas figuras 5.62, 5.63 e 5.64. Para a amostra magnetita não houve perda de massa (como mostrado na figura 5.67 e na tabela 5.XXIX).

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

Amostra	Extensão (°C)	Perda de Massa (%)
hematita compacta	21,8 – 800	1,8
hematita especular	24,0 – 800	1,9
hematita martítica	28,4 – 800	2,7
hematita mista Carajás	26,2 – 800	3,7
goethita	24,0 – 800	11,1
magnetita	26,4 – 800	0,0

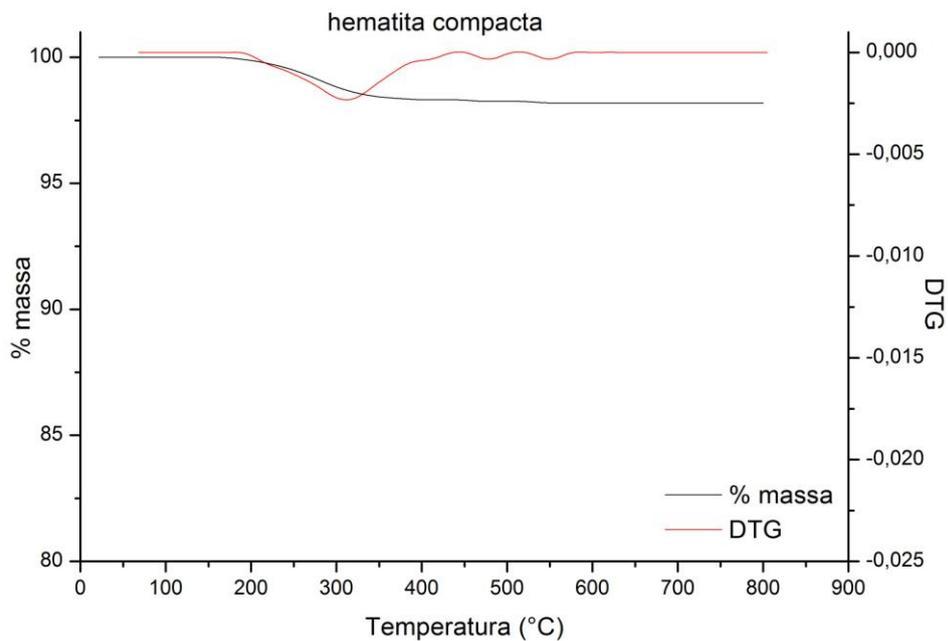


Figura 5.62: Gráfico de ATG da amostra hematita compacta.

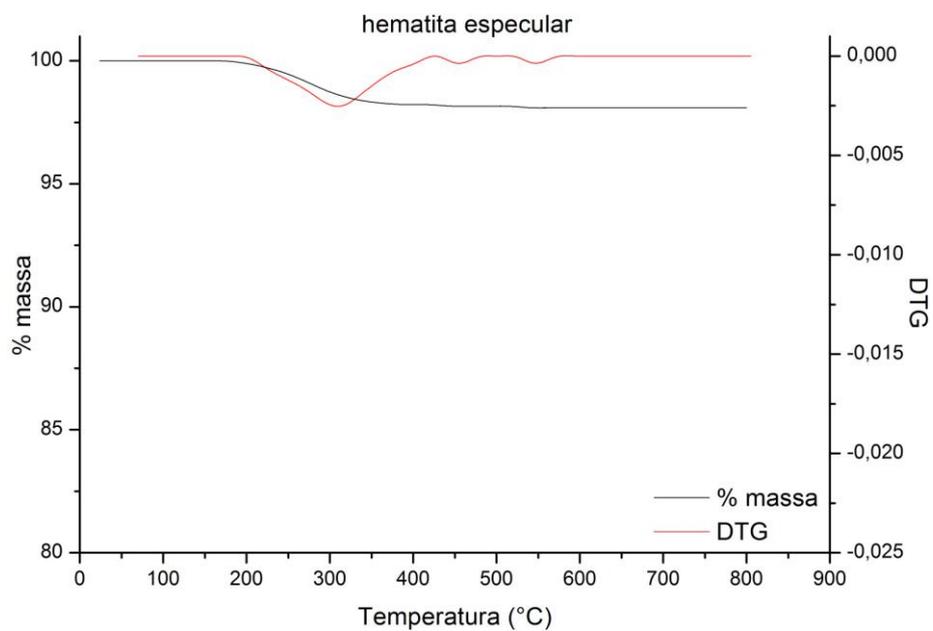


Figura 5.63: Gráfico de ATG da amostra hematita especular.

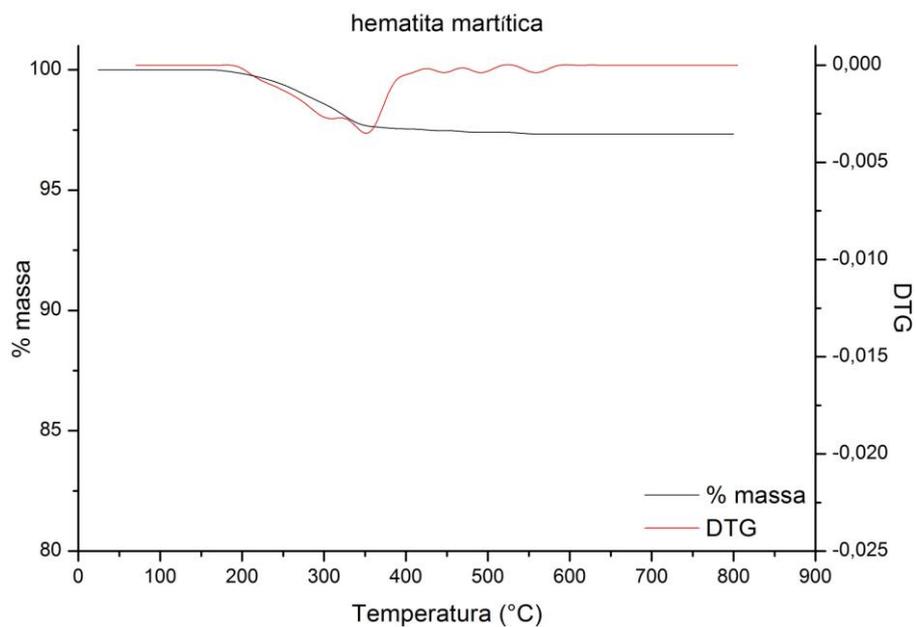


Figura 5.64: Gráfico de ATG da amostra hematita martítica.

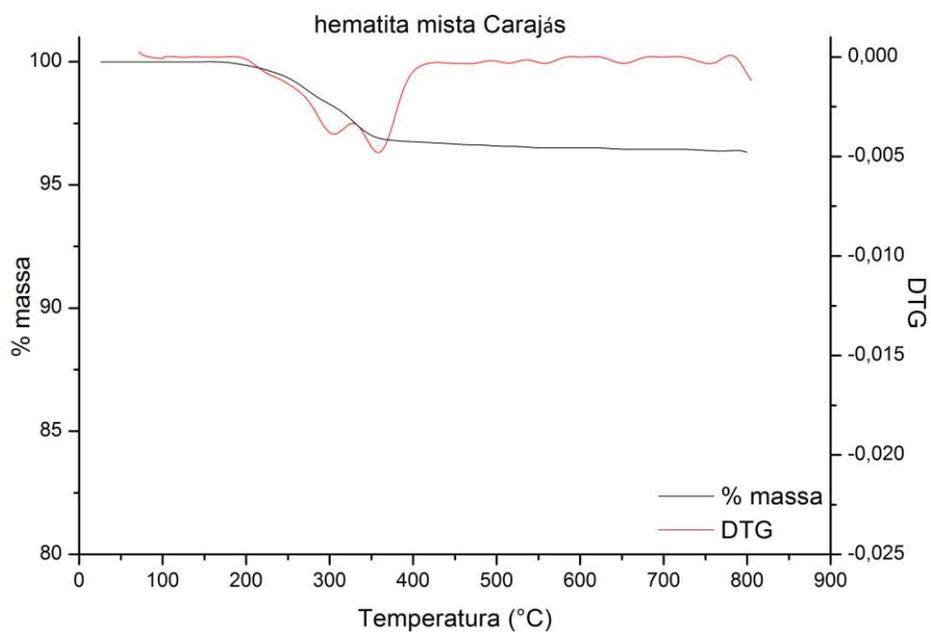


Figura 5.65: Gráfico de ATG da amostra hematita mista Carajás.

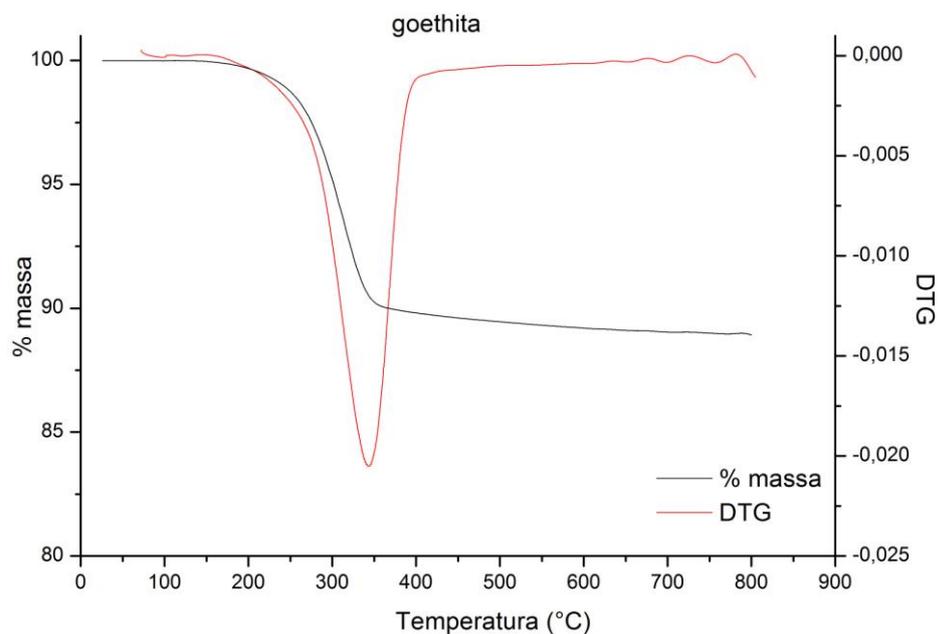


Figura 5.66: Gráfico de ATG da amostra goethita.

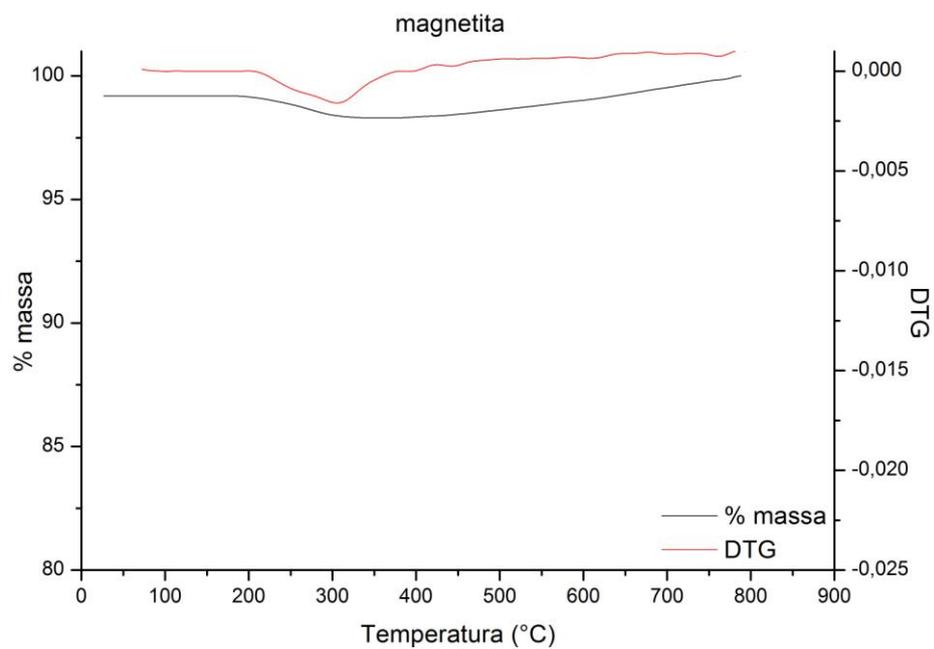


Figura 5.67: Gráfico de ATG da amostra magnetita.

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 e KNO_3 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, sendo os resultados apresentados nas figuras 5.68 a 5.72. A tabela 5.XXX apresenta os valores de pH nos pontos isoelétricos para as amostras estudadas com os diferentes eletrólitos e também na ausência de eletrólito.

A amostra hematita compacta apresentou valor de pH no ponto isoelétrico de 6,2 com KNO_3 e 5,8 com NaNO_3 . A hematita martítica apresentou valor de pH no ponto isoelétrico um pouco mais baixo 6,0 com KNO_3 e 5,6 com NaNO_3 , do que o valor encontrado na literatura (pH 6,7) (Parks, 1975; Cromieres et alii, 2002), que pode ser explicado pela presença de quartzo como contaminante na amostra. A amostra hematita especular apresentou o valor de pH no ponto isoelétrico mais baixo, 5,3 com KNO_3 e 5,8 com NaNO_3 , que também pode ser explicado pela presença de impurezas como, por exemplo, o quartzo. O quartzo, assim como alguns silicatos, apresenta valores de PIE mais baixos que a hematita e, portanto, tendem a deslocar o PIE do sistema para valores mais baixos.

Na caracterização das amostras hematita mista Carajás e goethita identificou-se gibbsita como contaminante, 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 ao da hematita. A amostra hematita mista Carajás apresentou valor de pH no ponto isoelétrico mais alto (7,3 para ambos eletrólitos) do que o valor encontrado na literatura (pH 6,7) que pode ser justificado pela presença da gibbsita que pode elevar o pH no PIE para valores mais altos. A amostra goethita apresentou valor de pH 8,5 no PIE para ambos os eletrólitos, também justificado pela presença de gibbsita.

A amostra magnetita apresentou os seguintes valores de pH no PIE: 3,7 com o KNO_3 e 4,4 com o NaNO_3 , valores mais baixos do que o PIE encontrado na literatura para a magnetita.

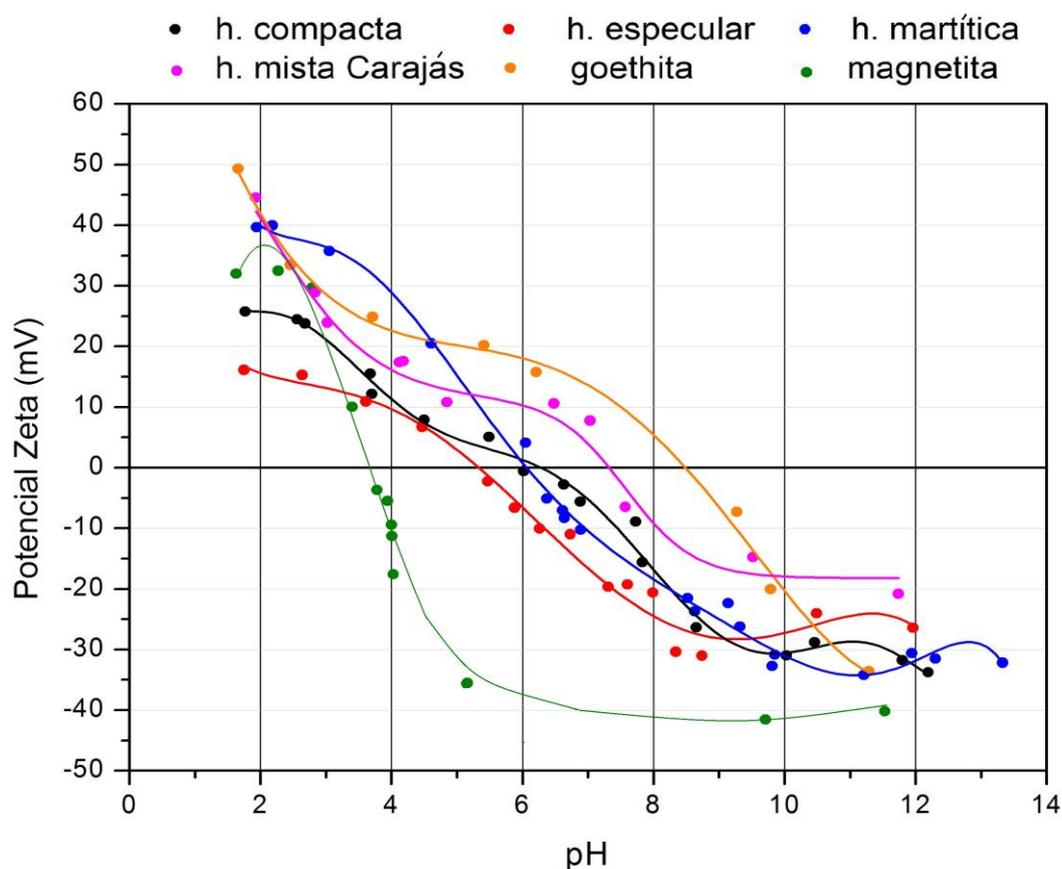


Figura 5.68: Variação do potencial zeta com pH das amostras em solução de eletrólito KNO_3 2×10^{-3} mol/L.

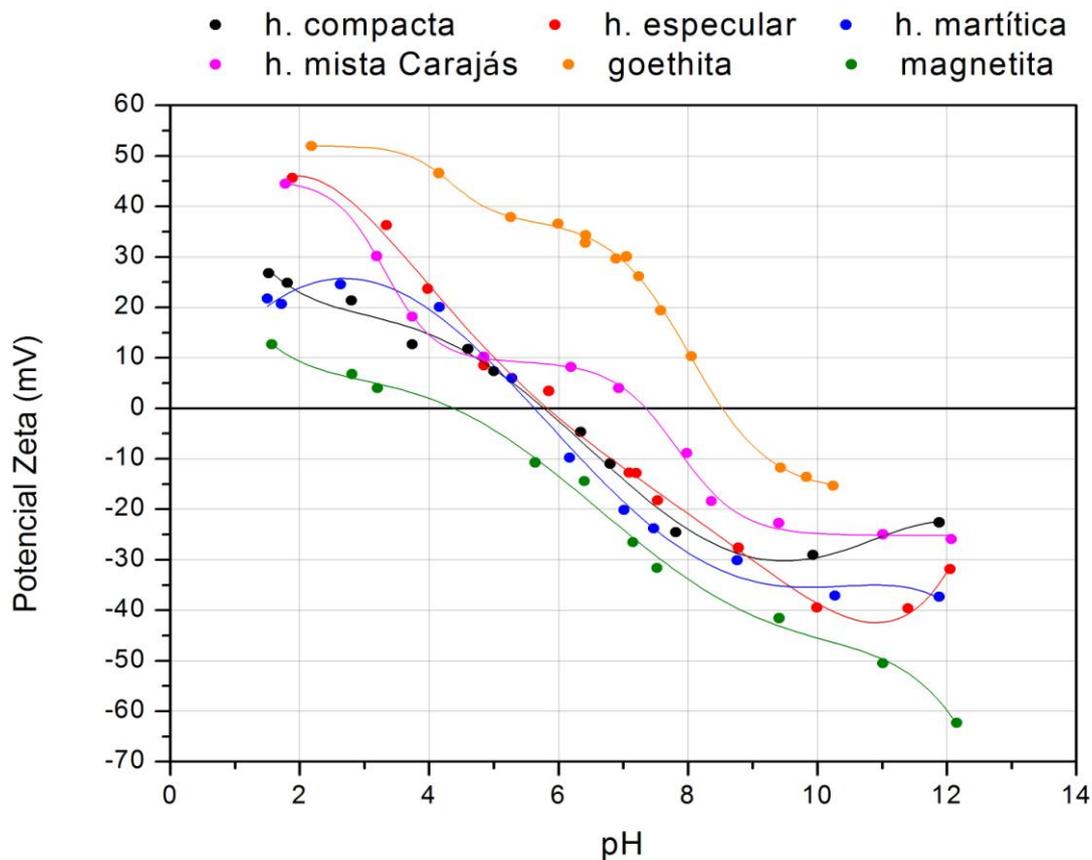


Figura 5.69: Variação do potencial zeta com pH das amostras em solução de eletrólito NaNO_3 2×10^{-3} mol/L.

As figuras 5.70 e 5.71 mostram a variação do potencial zeta com pH das amostras em presença dos eletrólitos KCl e NaCl. A amostra hematita compacta apresentou valor de pH no ponto isoelétrico de 5,6 com KNO_3 e 6,1 com NaCl. A hematita especular apresentou valor de pH no ponto isoelétrico de 6,2 com KCl e 5,8 com NaCl que pode ser justificado pela presença de quartzo como contaminante na amostra. A amostra hematita martítica que também tem quartzo como contaminante apresentou o valor de pH no ponto isoelétrico 6,5 com KCl e 6,0 com NaCl.

Utilizando os cloretos como eletrólitos indiferentes, a amostra hematita mista Carajás apresentou valor de pH no ponto isoelétrico mais alto (7,5 com KCl; 7,7 com NaCl) do que o valor encontrado na literatura (pH 6,7) que pode ser justificado pela presença gibbsita que pode elevar o pH no PIE. A amostra goethita apresentou valor de pH 8,0

utilizando KCl e pH 9,0 utilizando NaCl no PIE, também justificado pela presença de gibbsita.

A amostra magnetita apresentou os seguintes valores de pH no PIE: 5,1 com o KCl e 4,6 com o NaCl, valores mais baixos do que o PIE encontrado na literatura para a magnetita.

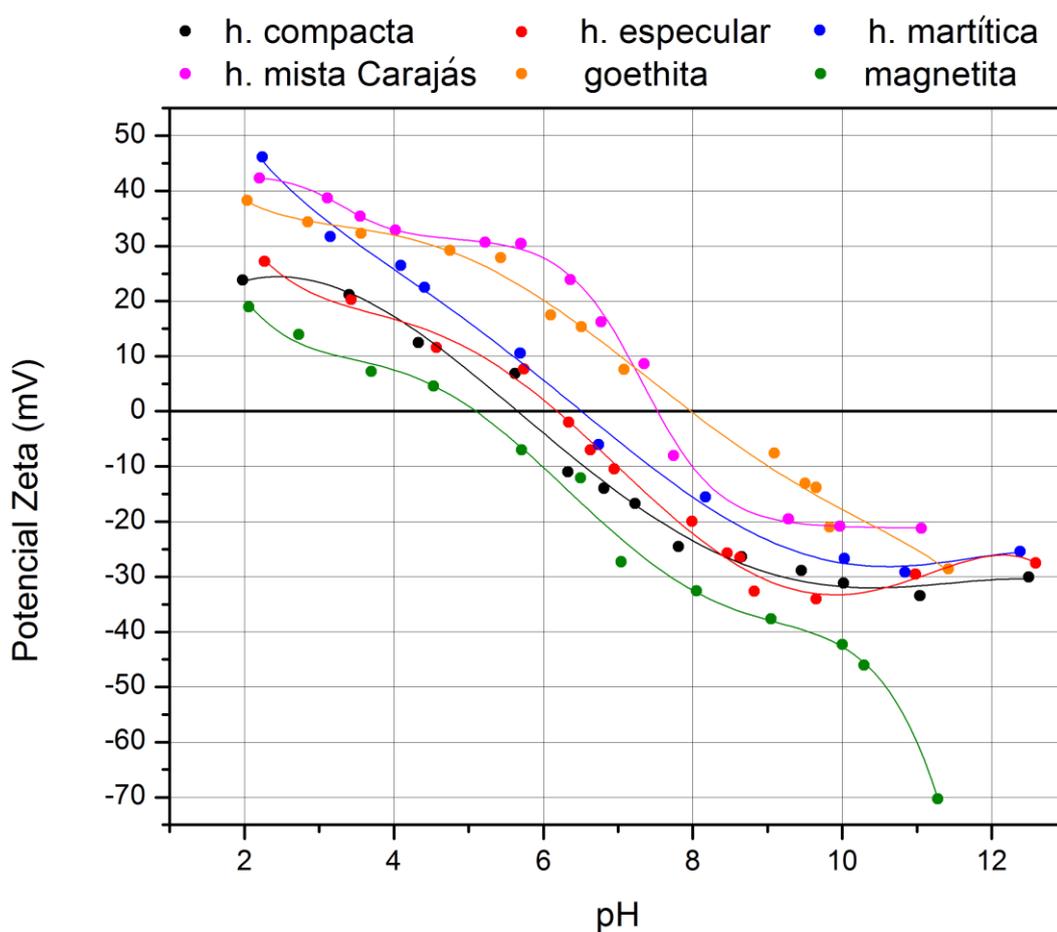


Figura 5.70: Variação do potencial zeta com pH das amostras em solução de eletrólito KCl 2×10^{-3} mol/L.

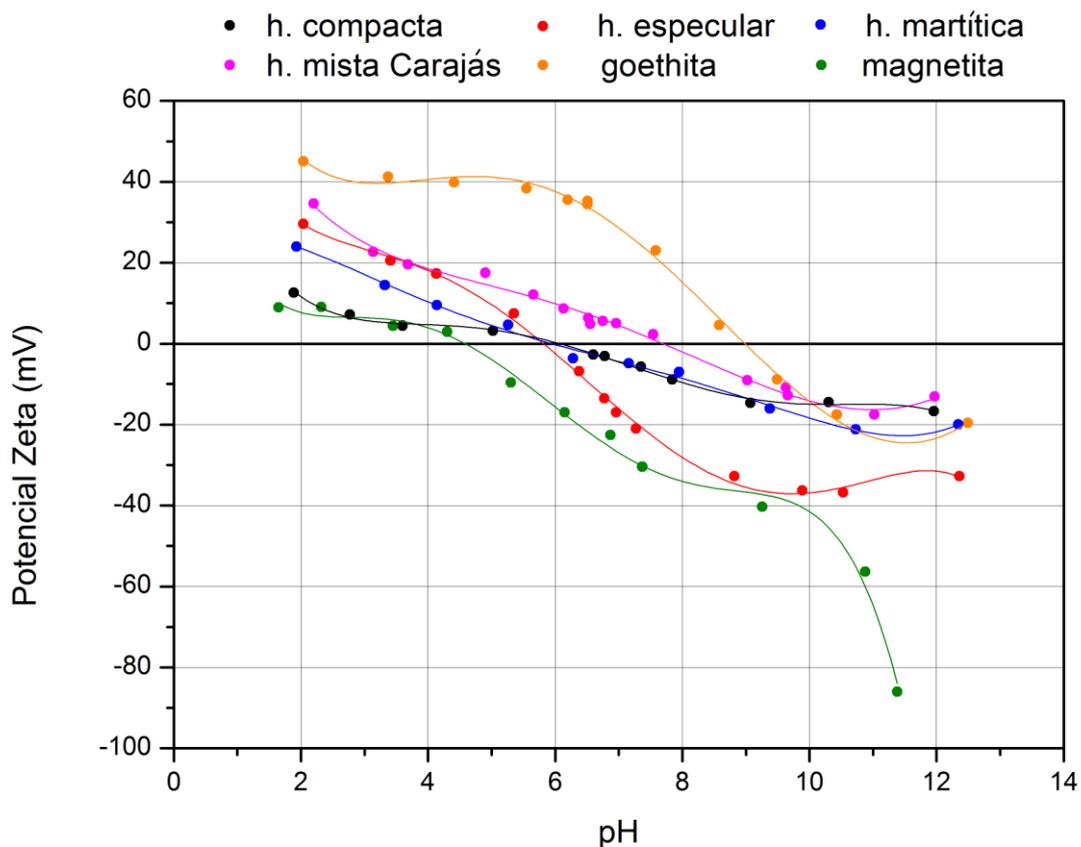


Figura 5.71: Variação do potencial zeta com pH das amostras em solução de eletrólito NaCl 2×10^{-3} mol/L.

A figura 5.72 mostra a variação do potencial zeta com pH das amostras na ausência de eletrólito indiferente. Na ausência de eletrólito é mais difícil a determinação do potencial zeta devido ao fato do não povoamento de íons indiferentes na camada difusa. Nas amostras de hematitas compacta, especular e martítica os valores encontrados de pHs nos PIE foram mais baixos (5,6; 5,1; e 5,3, respectivamente). As amostras hematita mista Carajás e goethita apresentaram PIE mais elevados que os valores encontrados na literatura (8,2: hematita mista Carajás; 8,0: goethita). A magnetita apresentou PIE mais baixo (4,1) que o valor encontrado na literatura.

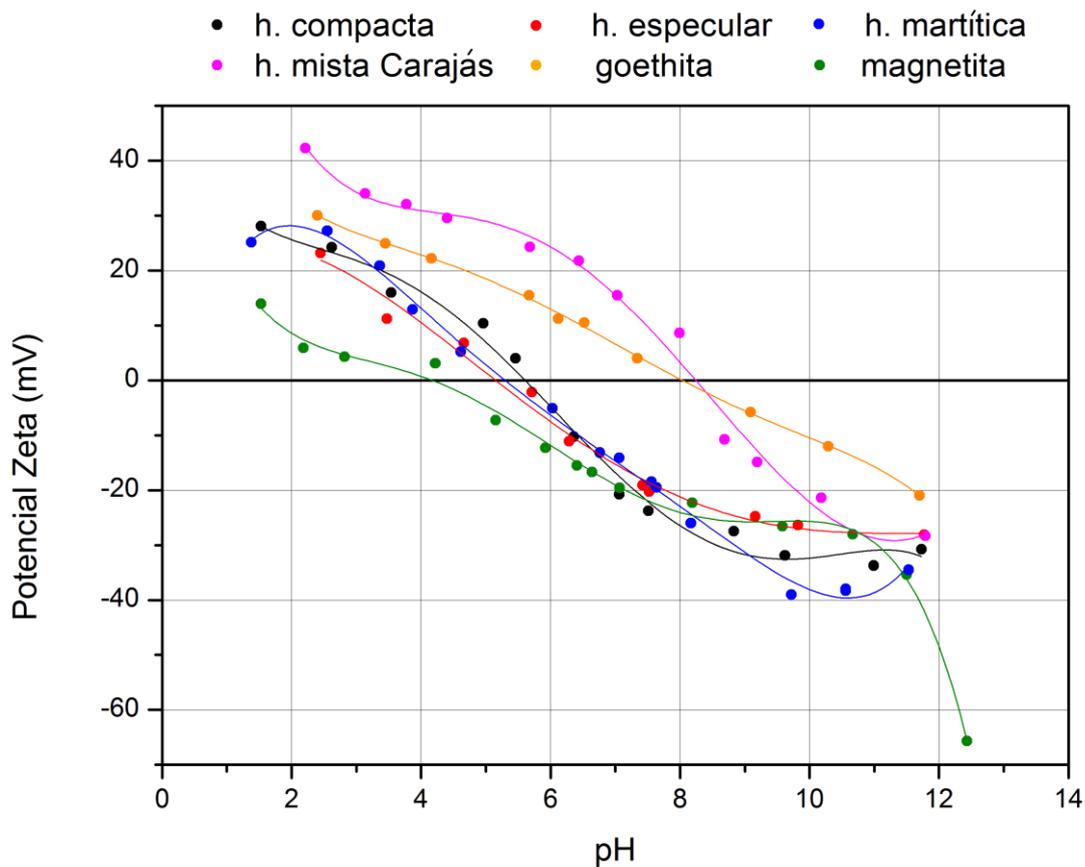


Figura 5.72: Variação do potencial zeta com pH das amostras na ausência de eletrólito.

A tabela 5.XXX mostra os valores de PIE e os coeficientes de variação para os valores de pH no PIE para a mesma amostra utilizando eletrólitos distintos e ainda a ausência de eletrólito. As amostras que apresentaram menores coeficientes de variação foram hematita compacta, hematita mista Carajás e goethita. A amostra que apresentou maior coeficiente de variação (12,0%) foi a magnetita em consequência de sua difícil preparação, pois ela se agrega facilmente por se tratar de um mineral altamente magnético.

Tabela 5.XXX: Valores do PIE obtidos por microeletroforese

Amostra	pH com KNO ₃	pH com NaNO ₃	pH com KCl	pH com NaCl	pH sem eletrólito	Média	Desvio padrão	Coefficiente de variação (%)
hematita compacta	6,2	5,8	5,6	6,1	5,6	5,9	0,3	4,8
hematita especular	5,3	5,8	6,2	5,8	5,1	5,6	0,4	7,8
hematita martítica	6,0	5,6	6,5	6,0	5,3	5,9	0,5	7,7
hematita mista Carajás	7,3	7,3	7,5	7,7	8,2	7,6	0,4	4,9
goethita	8,5	8,5	8,0	9,0	8,0	8,4	0,4	5,0
magnetita	3,7	4,4	5,1	4,6	4,1	4,4	0,5	12,0

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 1×10^{-2} mol/L e concentração final do eletrólito de 1×10^{-1} mol/L. 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.XXXI e as figuras 5.73 a 5.76 mostram a variação de pH em função do pH final para as amostras estudadas. Os testes realizados pelo método empírico de Mular e Roberts apresentaram valores de PIE próximos do valor encontrado na literatura para as amostras de hematitas (compacta, especular, martítica e mista Carajás) e goethita, como pode ser observado na tabela 5.XXXI para todos os eletrólitos utilizados (KNO_3 , NaNO_3 , KCl e NaCl). Mas as amostras hematita compacta, especular e martítica tiveram PIE mais baixo que o valor encontrado na literatura e as amostras hematita mista Carajás e goethita valores ligeiramente maiores que os valores encontrados na literatura (pH= 6,7) (Parks, 1975; Cromieres et alii, 2002). A amostra magnetita apresentou valor no PIE bem mais baixo.

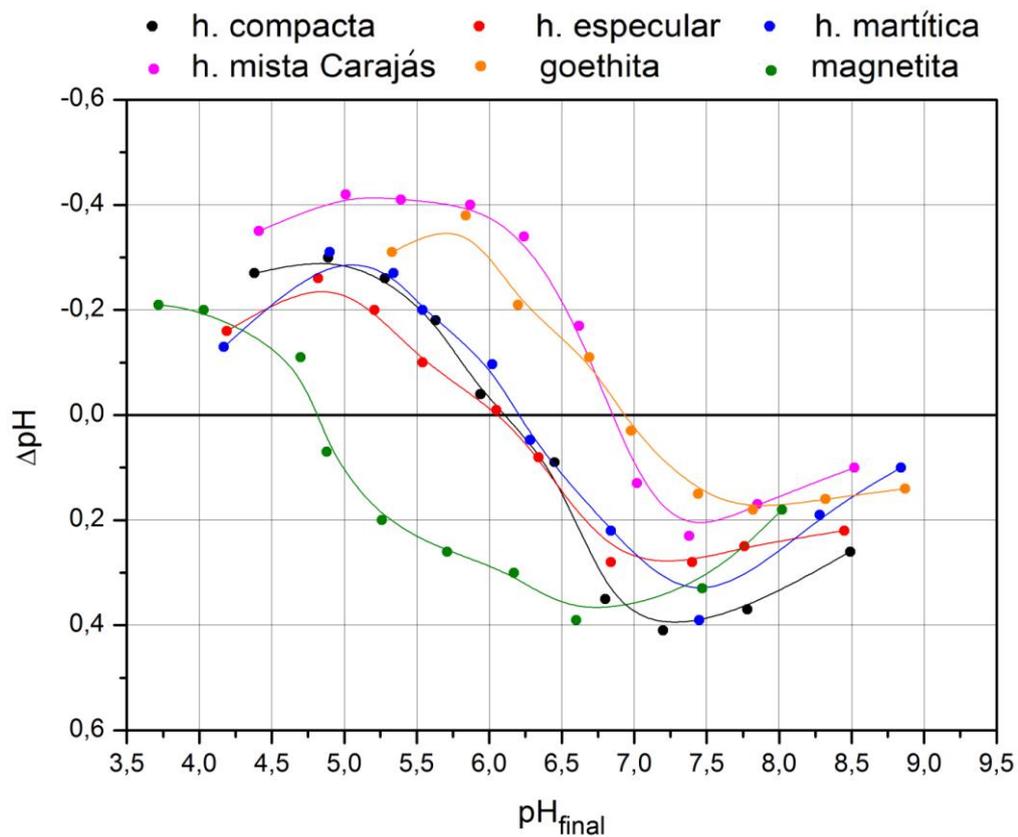


Figura 5.73: Variação de ΔpH com pH_{final} (por Mular e Roberts) em solução de eletrólito KNO_3 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ (inicial) e $1 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ (final) das amostras.

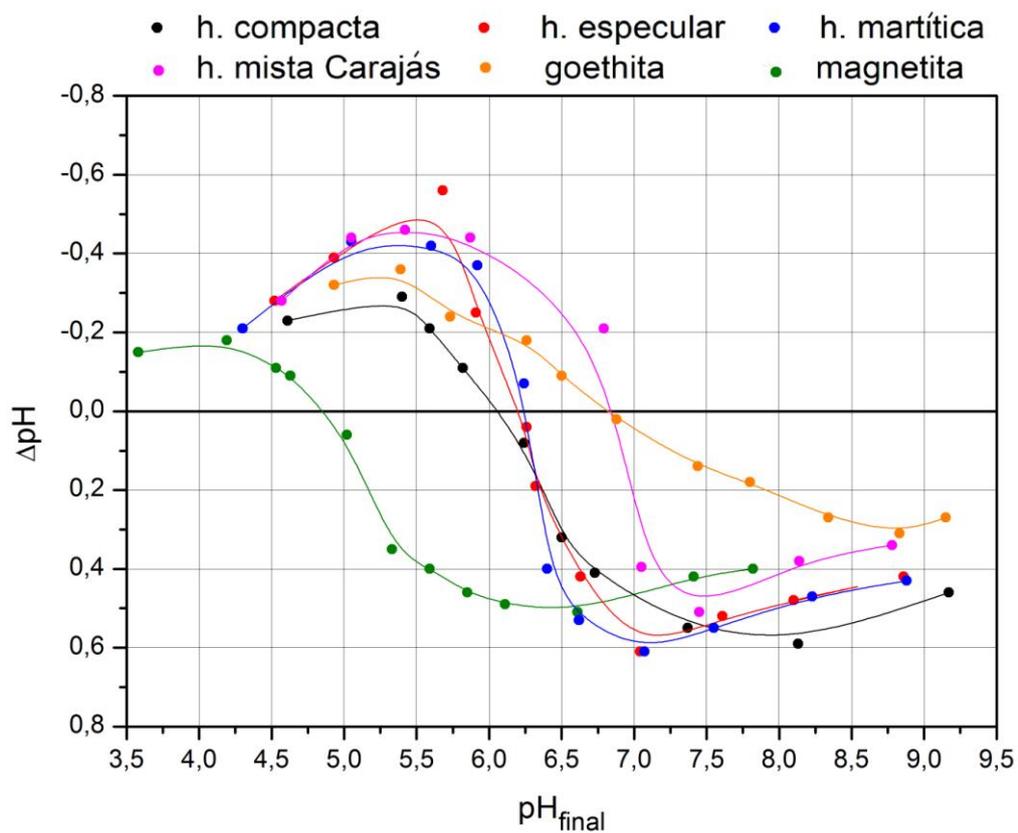


Figura 5.74: Variação de ΔpH com pH_{final} (por Mular e Roberts) em solução de eletrólito NaNO_3 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ (inicial) e $1 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ (final) das amostras.

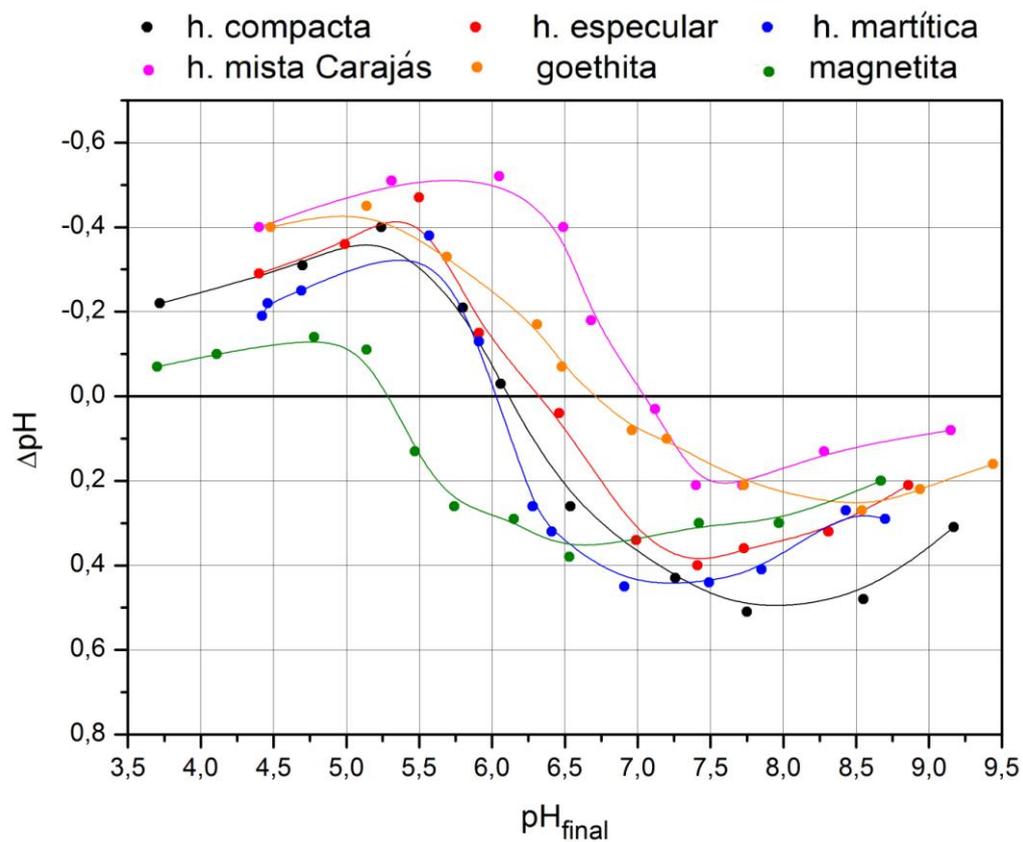


Figura 5.75: Variação de ΔpH com pH_{final} (por Mular e Roberts) em solução de eletrólito $\text{KCl } 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ (inicial) e $1 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ (final) das amostras.

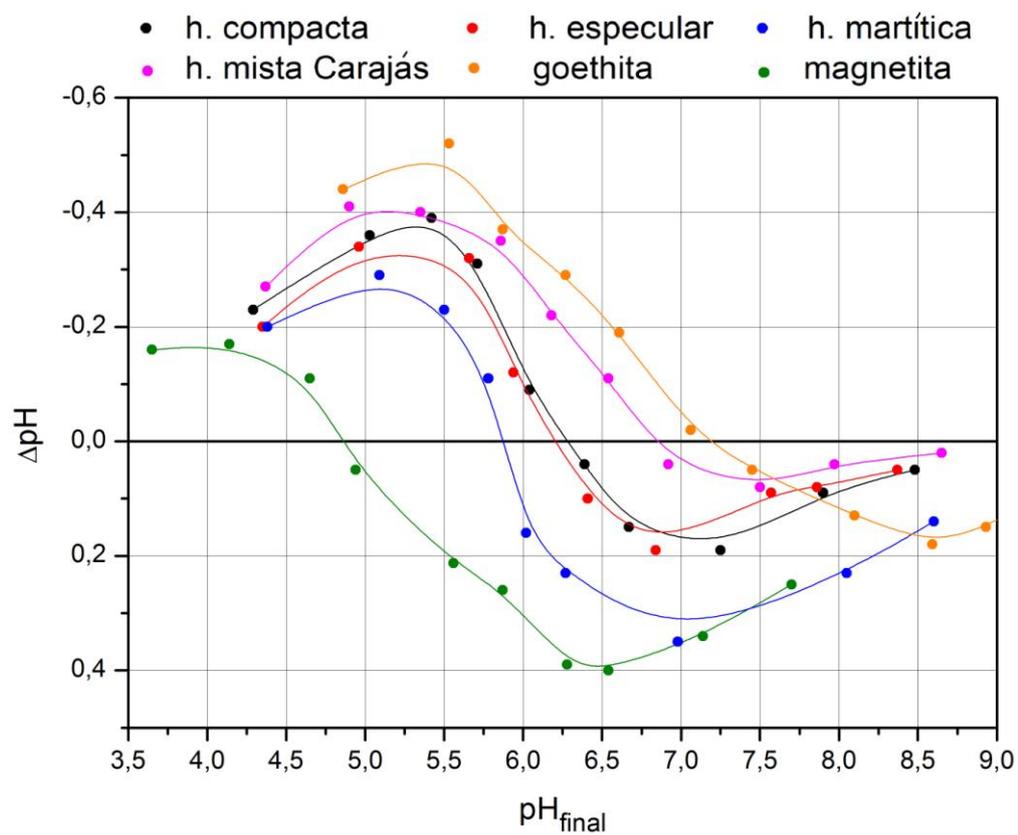


Figura 5.76: Variação de ΔpH com pH_{final} (por Mular e Roberts) em solução de eletrólito $\text{NaCl } 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ (inicial) e $1 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ (final) das amostras.

Na tabela 5.XXXI são mostrados os coeficientes de variação para os valores de pH no PIE para a mesma amostra entre todos os eletrólitos utilizados (KNO_3 , NaNO_3 , KCl e NaCl). Os valores de coeficientes de variação pelo método de Mular e Roberts foram mais baixos que os valores encontrados na eletroforese (item 5.2.1). O maior valor de coeficiente de variação, assim como na eletroforese, foi o da magnetita, 3,8%.

Tabela 5.XXXI: Valores do PIE obtidos pela técnica de Mular e Roberts

Amostra	pH com KNO_3	pH com NaNO_3	pH com KCl	pH com NaCl	Média	Desvio padrão	Coefficiente de variação (%)
hematita compacta	6,1	6,0	6,2	6,3	6,2	0,1	2,1
hematita especular	6,0	6,2	6,3	6,2	6,2	0,1	2,0
hematita martítica	6,2	6,2	6,0	5,8	6,1	0,2	3,2
hematita mista Carajás	6,8	6,8	7,0	6,8	6,9	0,1	1,5
goethita	6,9	6,8	6,8	7,2	6,9	0,2	2,7
magnetita	4,8	4,8	5,2	4,9	4,9	0,2	3,8

6. DISCUSSÃO GERAL

A tabela 6.I mostra um quadro contendo o resumo da caracterização tecnológica e do estudo eletrocinético das amostras.

A amostra hematita compacta apresentou alto teor de Fe (69,85%) e somente o mineral hematita foi identificado por difração de raios X, mas por MEV/EDS foram identificados os minerais quartzo e apatita (em baixas concentrações). Através da microeletroforese foram obtidos valores de pH no ponto isoelétrico (PIE) que variaram de 5,6 até 6,2 com os eletrólitos nitrato de potássio, nitrato de sódio, cloreto de potássio, cloreto de sódio e também na ausência de eletrólitos indiferentes; e através do método de Mular e Roberts os valores de pH no ponto isoelétrico (PIE) variaram de 6,0 até 6,3 com os mesmo eletrólitos. A hematita compacta apresentou baixa área superficial ($0,81\text{m}^2/\text{g}$) e presença de poucos poros e partículas granulares.

A amostra hematita especular tem alto teor de Fe (69,76%) e baixa área superficial ($0,80\text{m}^2/\text{g}$). O principal contaminante identificado foi quartzo, mas também mica e apatita foram identificados por MEV/EDS. Os grãos são principalmente lamelares orientados e apresentam poucos poros. A porosidade total foi de 13,08%, pouco maior que a porosidade total da hematita compacta, hematita martítica e da magnetita. Os valores de PIE obtidos pelo método empírico de Mular e Roberts foram menores que os valores encontrados na literatura (6,7). Os valores obtidos por microeletroforese (KNO_3 – 5,3; NaNO_3 – 5,8; KCl – 6,2; NaCl – 5,8; e sem eletrólito – 5,1) foram também mais baixos que os valores encontrados na literatura, que pode ser explicado pela presença de quartzo (2,8% calculado pelo método de Rietveld).

A amostra hematita martítica também tem quartzo como contaminante principal e conseqüentemente seus valores de PIE obtidos por eletroforese foram mais baixos, com exceção KCl que deu bem próximo da literatura: KNO_3 – 6,0; NaNO_3 – 5,6; KCl – 6,5; NaCl – 6,0; e sem eletrólito – 5,3. Os valores de PIE obtidos pelo método empírico de Mular e Roberts foram também menores que os valores encontrados na literatura (KNO_3 – 6,2; NaNO_3 – 6,2; KCl – 6,0; NaCl – 5,8). A área superficial também foi baixa

($1,8\text{m}^2/\text{g}$), poucos poros (baixa porosidade total: 2,54%). Nesta amostra foram encontradas diferentes feições da hematita: lamelar, granular e martítica.

A amostra hematita mista Carajás tem goethita e gibbsita como contaminantes e apresentou valores do ponto isoelétrico em pH 7,3 para ambos os nitratos (potássio e sódio), pH 7,5 com o cloreto de potássio, e pH 7,7 com o cloreto de sódio, e na ausência de eletrólito o pH foi 8,2 no PIE. Os valores são mais altos que o valor encontrado na literatura que podem ser justificados pela presença de gibbsita, cujo PIE é em torno de pH 8,8. Também pela técnica de Mular e Roberts encontraram-se valores de PIE mais altos que os encontrados na literatura para a hematita mista Carajás (KNO_3 – 6,8; NaNO_3 – 6,8; KCl – 7,0; NaCl – 6,8). A trama da hematita na amostra mista Carajás apresentou-se microcristalina intercrescida com goethita, com presença de hematita martítica e presença considerável de volume de poros ($0,0171\text{cm}^3/\text{g}$ – adsorção/condensação gasosa; $0,108\text{cm}^3/\text{g}$ – intrusão de mercúrio). A porosidade total foi de 26,31%, menor somente que a amostra goethita (29,42%).

Na amostra goethita foram identificados por difração de raios X, além do mineral goethita, hematita, quartzo e gibbsita; e através do MEV/EDS foram identificados também clorita e mica. A goethita apresentou uma trama botrioidal, com grau de porosidade variado. A porosidade total foi a mais alta dentre as amostras estudadas, 29,42%. Apresentou valores do ponto isoelétrico em pH 8,5 para ambos os nitratos (potássio e sódio), pH 8,0 com o cloreto de potássio, e pH 9,0 com o cloreto de sódio, e na ausência de eletrólito o pH foi 8,0 no PIE. Os valores são mais altos que o valor encontrado na literatura que também pode ser justificado pela presença de gibbsita (2,8% calculado pelo método de Rietveld). Também pela técnica de Mular e Roberts foram encontrados valores de PIE pouco maiores que os encontrados na literatura para a goethita (KNO_3 – 6,9; NaNO_3 – 6,8; KCl – 6,8; NaCl – 7,2).

A amostra magnetita apresentou o maior teor de Fe total (72,14%) e além da magnetita, foi identificado o mineral hematita por difração de raios X, mas por MEV/EDS foram identificados clorita e óxido de titânio (em muito baixas concentrações). Apresentou também uma baixa área superficial específica ($1,0\text{m}^2/\text{g}$) em relação às outras amostras

estudadas. Suas partículas mostraram uma trama lisa com estrutura maciça, pouca porosidade e presença de hematita martítica. Foi a amostra que apresentou maior coeficiente de variação (12,0%) dentre os valores de PIE, em consequência de sua difícil preparação, pois ela se agrega facilmente por se tratar de um mineral altamente magnético. Através da microeletroforese foram obtidos valores de PIE bem mais baixos que os valores de PIE para as outras amostras, que variaram de 3,7 até 5,1 com os eletrólitos nitrato de potássio, nitrato de sódio, cloreto de potássio, cloreto de sódio e também na ausência de eletrólitos indiferentes. Também pela técnica de Mular e Roberts foram encontrados valores de PIE menores que os encontrados na literatura para a magnetita ($\text{KNO}_3 - 4,8$; $\text{NaNO}_3 - 4,8$; $\text{KCl} - 5,2$; $\text{NaCl} - 4,9$).

Todas as amostras apresentaram frações representativas de poros na faixa mesoporosa (poros com diâmetros maiores que 2nm e inferiores a 50nm) e na faixa macroporosa (segundo a classificação IUPAC), sendo que a goethita apresentou maior volume de poros (mesoporos) dentre as amostras estudadas, seguida pela hematita mista Carajás. A hematita martítica apresentou volume de poros superior à magnetita, hematita compacta e hematita especular.

As amostras goethita e hematita mista Carajás apresentaram maior área superficial específica (goethita: $10,9\text{m}^2/\text{g}$; hematita mista Carajás: $5,2\text{m}^2/\text{g}$) devido à presença de poros como foi confirmado pelos valores mais altos de volumes totais de poros obtidos pelas isotermas de adsorção/dessorção gasosa (goethita: $0,0330 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$; hematita mista Carajás: $0,0171\text{cm}^3/\text{g}$), e também pelo estudo da trama na microscopia ótica.

Avaliando os sistemas estudados e o comportamento eletrocinético das partículas de hematita, goethita e magnetita 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^+ , K^+ , NO_3^- e Cl^-) tiveram a função de controlar a extensão da camada difusa.

Tabela 6.I: Quadro geral da caracterização física, mineralógica e do estudo eletrocinético

Amostra	hematita compacta	hematita especular	hematita martítica	hematita mista Carajás	goethita	magnetita
Teor de Fe total (%)	69,85	69,76	58,57	66,34	47,49	72,14
Área Superficial específica(m ² /g)	0,81	0,80	1,8	5,2	10,9	1,0
Volume de poros (adsorção/condensação) (cm ³ /g)	0,00209	0,00179	0,00607	0,0171	0,0330	0,00290
Volume de poros (intrusão de Hg) (cm ³ /g)	0,050	0,099	0,061	0,108	0,181	0,018
Porosidade total (%)	10,25	13,08	2,54	26,31	29,42	2,33
Contaminantes	quartzo(MEV/EDS) apatita (MEV/EDS)	quartzo mica (MEV/EDS) apatita (MEV/EDS)	quartzo	goethita gibbsita	hematita quartzo gibbsita clorita (MEV/EDS) mica (MEV/EDS)	hematita clorita (MEV/EDS) óxido de titânio (MEV/EDS)
Estudo morfológico (trama)	presença da feição: granulares, poucos poros, associação compacta	grãos lamelares com orientação, poucos poros, presença de hematita martítica	presença das feições: lamelar, granular e martítica, poucos poros	hematita microcristalina intercrescida com goethita terrosa, presença de hematita martítica e de poros	goethita botrioidal, com grau de porosidade variado	textura lisa com associação compacta, pouca porosidade, presença de hematita martítica
PIE por eletroforese	KNO ₃ – 6,2 NaNO ₃ – 5,8 KCl – 5,6 NaCl – 6,1 s.e. – 5,6	KNO ₃ – 5,3 NaNO ₃ – 5,8 KCl – 6,2 NaCl – 5,8 s.e. – 5,1	KNO ₃ – 6,0 NaNO ₃ – 5,6 KCl – 6,5 NaCl – 6,0 s.e. – 5,3	KNO ₃ – 7,3 NaNO ₃ – 7,3 KCl – 7,5 NaCl – 7,7 s.e. – 8,2	KNO ₃ – 8,5 NaNO ₃ – 8,5 KCl – 8,0 NaCl – 9,0 s.e. – 8,0	KNO ₃ – 3,7 NaNO ₃ – 4,4 KCl – 5,1 NaCl – 4,6 s.e. – 4,1
PIE por Mular e Roberts	KNO ₃ – 6,1 NaNO ₃ – 6,0 KCl – 6,2 NaCl – 6,3	KNO ₃ – 6,0 NaNO ₃ – 6,2 KCl – 6,3 NaCl – 6,2	KNO ₃ – 6,2 NaNO ₃ – 6,2 KCl – 6,0 NaCl – 5,8	KNO ₃ – 6,8 NaNO ₃ – 6,8 KCl – 7,0 NaCl – 6,8	KNO ₃ – 6,9 NaNO ₃ – 6,8 KCl – 6,8 NaCl – 7,2	KNO ₃ – 4,8 NaNO ₃ – 4,8 KCl – 5,2 NaCl – 4,9

7. CONCLUSÕES

- A presença de quartzo ou silicatos nas amostras hematita compacta, hematita especular e hematita martítica deixaram o PIE mais baixos quando comparados com os valores encontrados na literatura.
- A presença do mineral gibbsita nas amostras hematita mista Carajás e goethita deixaram o PIE mais alto quando comparados com os valores encontrados na literatura.
- A magnetita apresentou maior coeficiente de variação entre os valores de PIE obtidos pelos métodos microeletroforético (12,0%) e de Mular e Roberts (3,8%) em consequência de sua difícil preparação, por ser um mineral ferrimagnético, com tendência a agregação das partículas.
- Todas as amostras apresentaram frações representativas de poros na faixa mesoporosa e na faixa macroporosa, sendo que a goethita apresentou maior volume de poros (mesoporos) dentre as amostras estudadas, seguida pela hematita mista Carajás. E de forma semelhante também tiveram maior área superficial. A hematita martítica apresentou volume de poros superior à magnetita, hematita compacta e hematita especular.
- A porosidade foi a característica mais marcante da goethita;
- As amostras hematita especular, martítica, mista Carajás e magnetita apresentaram a feição martítica da hematita. Nas amostras hematita especular e hematita martítica observou-se também cristais lamelares.
- A variação de hematita microcristalina foi observada somente na amostra hematita mista Carajás.

- A hematita compacta apresentou cristais granulares e a amostra goethita apresentou goethita botrioidal.
- Os minerais-minério de ferro apresentaram diferentes propriedades cristalográficas, texturais, químicas, físicas e eletrocinéticas, algumas já utilizadas, outras com potencial para uso como propriedades diferenciadoras na concentração de minérios de ferro.

8. CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO

A caracterização tecnológica e o estudo eletrocinético foram realizados nas amostras, proveniente de diferentes gêneses dos depósitos brasileiros, de forma comparativa e com ênfase nos parâmetros químicos, mineralógicos e microestruturais. Em função das mudanças das características das jazidas e das exigências de qualidade dos produtos, a avaliação de novas rotas vem sendo necessária para se obter melhores resultados.

Este trabalho trouxe um estudo muito detalhado sobre potencial zeta através de eletroforese e pelo método empírico de Mular e Roberts para minerais de ferro de diferentes depósitos minerais brasileiros.

9. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

O estudo dos minerais de ferro: hematita, goethita e magnetita visando conhecer as relações entre as características físicas e químicas, e o comportamento eletrocinético pode significar melhor desempenho nos processos físico-químicos das etapas de beneficiamento mineral. É relevante, portanto, um maior domínio sobre as etapas de beneficiamento para aumentar a eficiência dos processos, especialmente frente aos desafios da redução dos teores de ferro nas jazidas e das suas complexidades mineralógicas.

Os resultados obtidos neste trabalho proporcionaram um melhor conhecimento dos diferentes minerais e minérios que originaram as amostras e podem ajudar na compreensão do seu comportamento frente às etapas de processamento mineral, podendo até prever possíveis problemas.

10. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma complementação interessante para os estudos realizados neste trabalho seria:

- realizar testes de microflotação em tubo de Hallimond para estudar a flotabilidade destas amostras em diferentes pHs;
- executar ensaios de microflotação em presença de coletores e depressores visando tanto a flotação reversa quanto a direta; e
- correlacionar os resultados de caracterização com os ensaios fundamentais de microflotação.

11. 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.
- BLAKE, R. L., HESSEVICK, R. E., ZOLTAI, T., FINGER, L. W., **Refinement of the hematite structure**, American Mineralogist, Vol. 51, p. 123-129, USA, 1966.
- BRANDÃO, P. R. G., **Notas de aula disciplina Agregação e Dispersão**, CPGEM - UFMG, Belo Horizonte, 2009.
- CARLSON, J. J., **Review of PZC and IEP for iron ores**, Department of Chemical Engineering, Michigan Technological University, Houghton, USA, 2010.
- CHAPMAN, D. L., **A contribution to the theory of electrocapillarity**, Philos. Mag. 25, p. 475-481, 1913.
- COELHO, C. E. S., **Depósitos de ferro da Serra dos Carajás**, In: Schobbenahus, C., Coelho, C. E. S. (coords.), **Principais Depósitos Minerais do Brasil**, DNPM/CVRD, v.II, p-29-64, Pará, 1986.
- 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.

- DARDENNE, M. A., SCHOBENHAUS, C., **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil: Cap. VII: Depósitos Minerais no Tempo Geológico e Épocas Metalogenéticas**, CPRM, Brasília, p.365-377, 2003.
- 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.
- DELGADO, A. V., GONZÁLEZ-CABALLERO F., HUNTER R. J., KOOPAL L. K., LYKLEMA J., **Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena**, (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem., Vol.77, nº10, p. 1753-1805, 2005.
- DOCEGEO, **Revisão litoestratigráfica da Província Mineral de Carajás**, In SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 35, Belém, p. 50-54, 1988.
- 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.
- ERDEMOGLU, M., SARIKAYA, M., **Effects of heavy metals and oxalate on the zeta potential of magnetite**, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 300, p 795-804, 2006.
- FLEET, M. E., **The structure of magnetite: two annealed natural magnetites**, Acta Crystallographics, p. 1491-1493, USA, 1984.
- 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.
- GUALTIERI A., VENTURELLI P., **American Mineralogist, In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time**, volume 84, p.895-904, 1999.
- HELMHOLTZ, H. L. F. , **Wiss. Abh. Phys. Tech. Reichsanst.**1, 925, 1879.
- HENRIQUES, A. B., **Caracterização mineralógica e propriedades eletrocinéticas de hematitas do Quadrilátero Ferrífero**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 145p (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), 2009.
- HUNTER, R. J., **Introduction to modern colloid science**, Oxford University Press, Oxford, NY, 1993.
- IWASAKI, I., COOKE, S. R. B., KIM, Y. S., **Some surface property and flotation characteristics of magnetite**, Trans. SME-AIME, Vol. 223, p. 113-120, 1962.
- 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.

- KOLARIK, L. O., DIXON, D. R., FREEMAN, P. A., FURLONG, D. N., HEALY, T. W., Chapter 34: **Effects of pretreatments on the surface characteristics of a natural magnetite**, Fine Particle Processing, SME, New York, p. 652-665, 1980.
- LEJA, J. **Surface Chemistry of Froth Flotation**, Plenum, Nova York, 1ª edição, 1982.
- LIMA, R. F. S., **Effect of chemical composition on the electrokinetic properties and floatability of chromite**, Tese de doutorado, Tohoku University, Japão, 1999.
- 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.
- MIRANDA, J. M. A., **Capítulo 3: Campo magnético crustal**, Centro de Geofísica da Universidade de Lisboa, Portugal, p. 34-39, 2002.
- MONTES, S., MONTES ATENAS, G., VALERO, E., **How fine particles on hematite mineral ultimately define the mineral surface charge and the overall floatability behaviour**, The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Vol. 107, p. 689-695, 2007.
- 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.

- O'REILLY, S. E., HOCELLA, M. F., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 4471-4487, 2003.
- PAN, Z., **Interactions of cationic dendrimers with hematite mineral**, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 238, p. 123-126, 2004.
- PANDOLFELLI, V. C., OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G., **Dispersão e empacotamento de partículas – Princípios e aplicações em processamento cerâmico**, Fazenda Arte Editorial, São Paulo, 195 p., 2000.
- 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.
- PASHLEY, R. M., KARAMAN, M. E., **Applied colloid and surface chemistry**, John Wiley & Sons. Ltd., Chichester, 188 p., 2004.
- PERRIN, J., **Mecanisme de l'éctrisation de contact et solutions colloïdales**, *The Journal of Physical Chemistry*, nº 2, p. 601-651, 1904.
- QIUA, G., JIANGA, T., FAB, K., ZHUA, D., WANGA, D., **Powder Technol.**, 139, p. 1-6, 2004.
- QUAST, K., **Flotation of hematite using C6-C18 saturated fatty acids**, *Minerals Engineering* 19, p. 582-589, 2006.
- 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.

SCHOBENHAUS, C., QUEIROZ, E. T., COELHO, C. E., **Principais depósitos minerais do Brasil**, DNPM/CPRM, Brasília, p. 18-25, 1991.

SHAW, D. J., **Introdução à química dos colóides e de superfícies**, Trad MAAR. J. H., Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo, p.185, 1975.

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.

VALE, Leonardo Queiroz, **Relatório interno**, 1990.

WECHSLER B. A., LINDSLEY D. H., PREWITT C. T., American Mineralogist, **Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$)**, MT100-1350, volume 69, p.754-770, 1984.

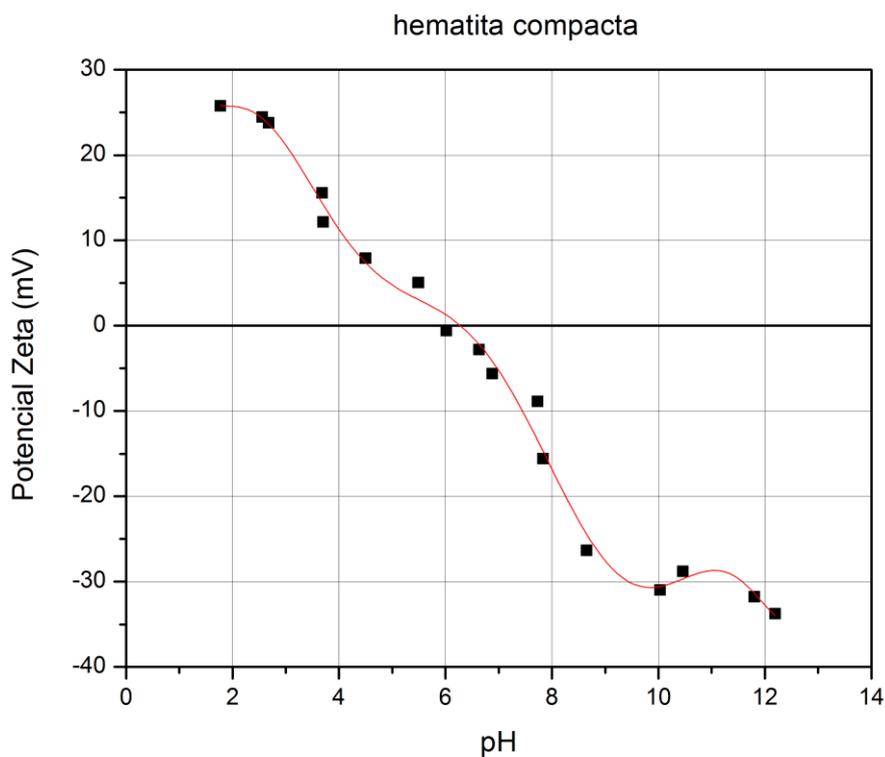
12. ANEXOS

12.1 Testes de potencial zeta por microeletroforese

Teste de Potencial Zeta

hematita compacta c/ KNO_3 2×10^{-3} M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
2,56	24,47	20,9	16	100	1,4	1295
3,70	12,15	19,3	14	100	1,1	193
11,80	-31,77	18,6	21	100	1,1	535
10,03	-30,98	18,3	17	100	2,3	154
4,50	7,92	18,2	12	100	0,7	143
7,83	-15,57	17,9	12	100	1,2	143
1,77	25,77	17,4	12	75	0,5	5665
6,63	-2,79	16,7	7	100	0,2	141
6,88	-5,62	16,3	9	100	0,2	120
8,65	-26,32	16,9	20	100	0,8	124
7,73	-8,87	16,9	13	100	1,1	123
2,68	23,80	22,9	12	75	1,5	1541
3,68	15,55	22,5	11	100	1,4	243
5,49	5,06	22,0	6	100	1,4	152
6,02	-0,57	22,1	4	100	0,1	144
10,46	-28,79	22,1	16	100	1,4	194
12,19	-33,77	22,1	19	75	1,0	2620

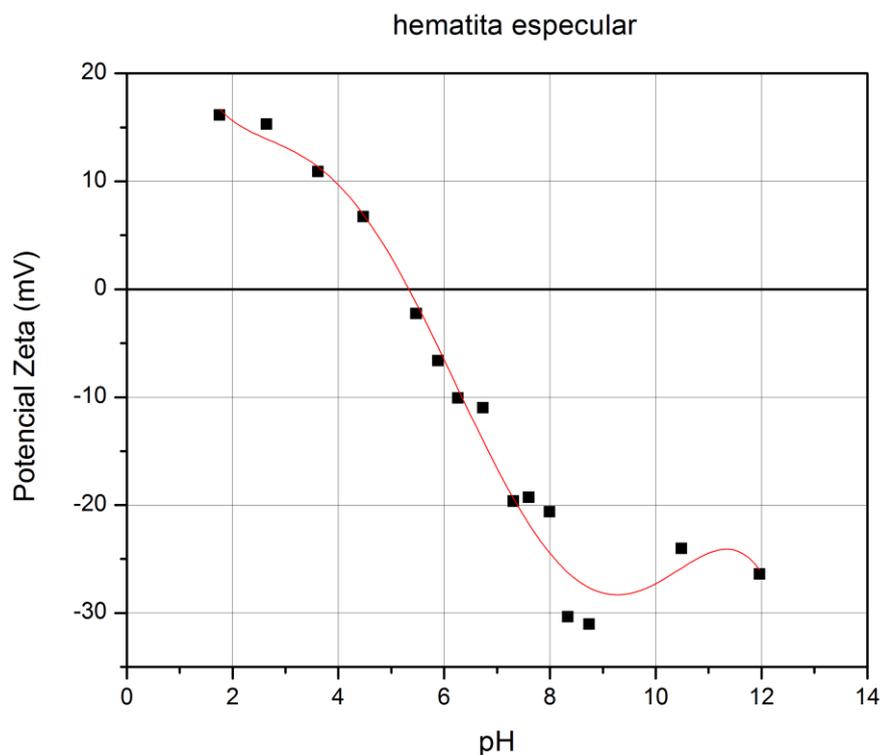


pH do PIE = 6,2

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = 0,0002x^8 - 0,013x^7 + 0,305x^6 - 3,714x^5 + 26,120x^4 - 107,364x^3 + 247,914x^2 - 295,400x + 166,824$

Teste de Potencial Zetahematita especular c/ KNO_3 2×10^{-3} M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
2,64	15,30	21,3	17	100	1,5	1185
4,47	6,73	21,1	14	100	0,6	161
5,88	-6,62	20,2	9	100	0,6	136
6,73	-10,98	20,2	12	100	1,3	131
8,74	-31,02	20,0	21	100	15	138
7,60	-19,28	19,7	9	100	1,1	130
6,26	-10,09	19,3	7	100	0,7	129
10,49	-24,01	19,2	18	100	1,4	166
11,96	-26,39	19,0	21	100	1,3	1025
3,61	10,92	20,7	12	100	0,7	207
1,75	16,15	19,0	5	75	0,4	6905
7,31	-19,64	18,1	21	100	0,7	130
5,47	-2,26	17,2	7	100	0,1	129
7,99	-20,60	17,4	25	100	1,1	131
8,34	-30,36	21,0	16	100	1,4	161



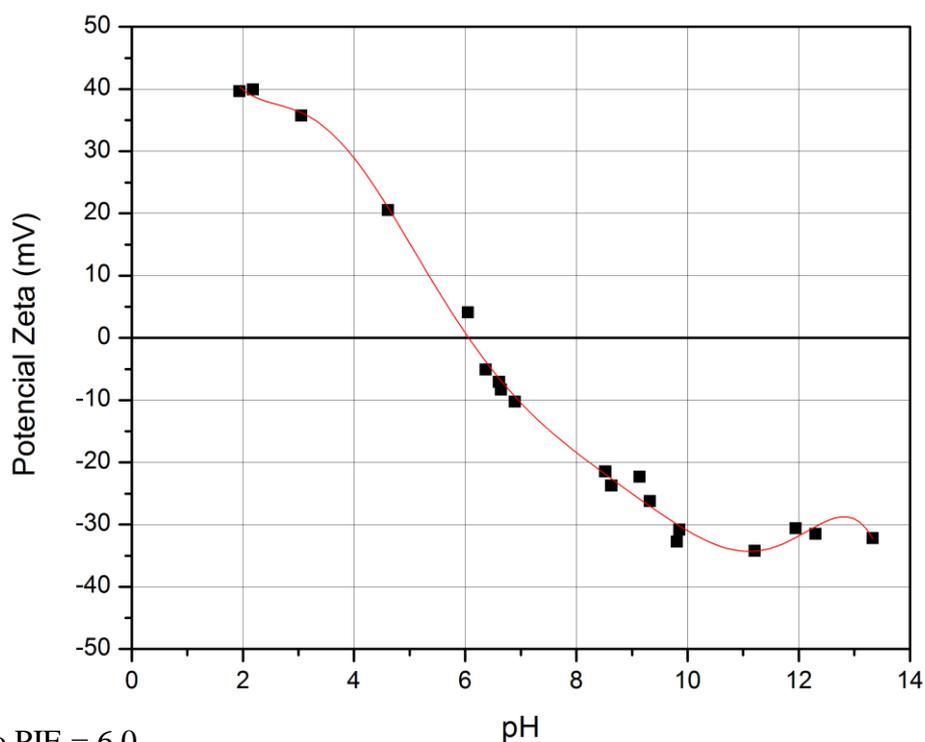
pH do PIE = 5,3

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,0095x^5 + 0,306x^4 - 3,475x^3 + 16,646x^2 - 37,550x + 47,342$

Teste de Potencial Zetahematita martítica c/ KNO_3 2×10^{-3} M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
12,30	-31,48	21,2	16	75	1,5	1537
6,37	-5,05	21,0	10	100	0,7	132
6,61	-7,05	21,0	9	100	0,7	144
6,64	-8,32	21,0	10	100	0,8	133
9,32	-26,20	21,4	11	100	1,4	147
8,52	-21,50	18,5	14	100	1,4	125
8,63	-23,70	17,3	17	100	0,9	123
9,85	-30,85	18,1	13	100	1,1	133
11,94	-30,60	17,1	10	100	1,4	322
13,33	-32,19	17,1	11	75	1,4	3170
2,18	39,95	21,8	10	75	1,4	4555
6,05	4,09	22,3	8	100	0,5	142
6,89	-10,26	22,3	14	100	0,9	143
9,14	-22,32	22,3	19	100	0,8	149
11,21	-34,20	22,6	16	100	1,5	377
3,05	35,74	22,6	19	100	2,2	657
9,81	-32,74	20,1	15	100	1,4	166
4,61	20,52	22,4	6	100	1,8	147
1,94	39,65	21,9	6	75	2,4	7880

hematita martítica



pH do PIE = 6,0

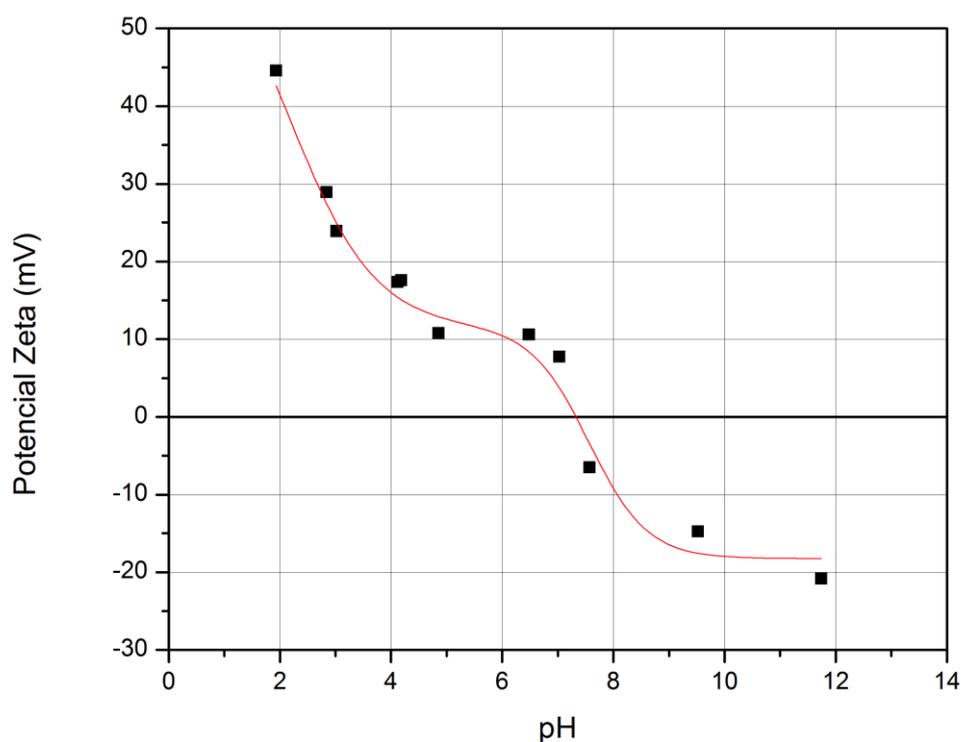
Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,0018x^6 + 0,081x^5 - 1,413x^4 + 12,492x^3 - 58,695x^2 + 128,768x - 62,823$

Teste de Potencial Zeta

hematita mista Carajás c/ KNO_3 2×10^{-3} M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
11,74	-20,83	22,9	20	100	1,0	633
9,52	-14,77	23,0	19	100	1,5	146
7,57	-6,48	22,9	14	100	0,8	150
7,03	7,75	23,0	5	100	0,6	129
6,48	10,60	22,8	11	100	1,0	138
4,18	17,60	22,7	13	100	1,6	332
4,85	10,80	22,6	11	100	0,8	150
4,12	17,37	22,6	10	100	0,8	180
3,02	23,91	22,5	16	100	1,2	752
2,84	28,92	22,5	13	100	1,0	1111
1,93	44,60	19,9	10	50	2,0	6885

hematita mista Carajás



pH do PIE = 7,3

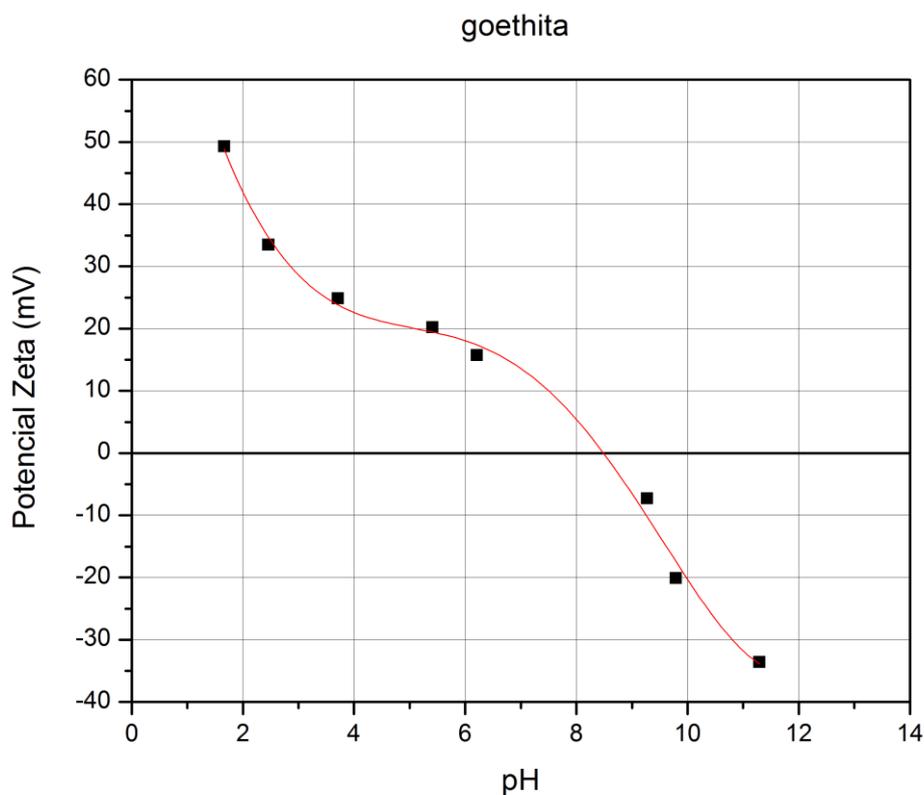
Sigmóide utilizada para cálculo do PIE: $y = A1 + (A2 - A1) \left[\frac{p}{1 + 10^{(\text{LOG}x01 - x)h1}} + \frac{1 - p}{1 + 10^{(\text{LOG}x02 - x)h2}} \right]$

Parameters

	Value	Standard Error
A1	-18,23383	3,34056
A2	64,76232	126,41508
LOGx01	7,56382	0,44118
LOGx02	2,19021	3,53009
h1	-0,831	0,88341
h2	-0,56919	1,18457
p	0,35831	0,68299

Teste de Potencial Zeta
goethita c/ KNO_3 2×10^{-3} M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
9,27	-7,27	20,3	7	100	0,7	138
6,21	15,77	19,4	20	100	1,1	157
2,46	33,47	19,3	14	75	1,5	1610
3,71	24,88	19,6	17	100	1,6	225
5,41	20,21	19,4	20	100	1,5	149
1,66	49,31	19,8	13	50	1,3	16325
9,79	-20,06	19,7	20	100	1,8	160
11,29	-33,56	20,2	16	100	1,1	347

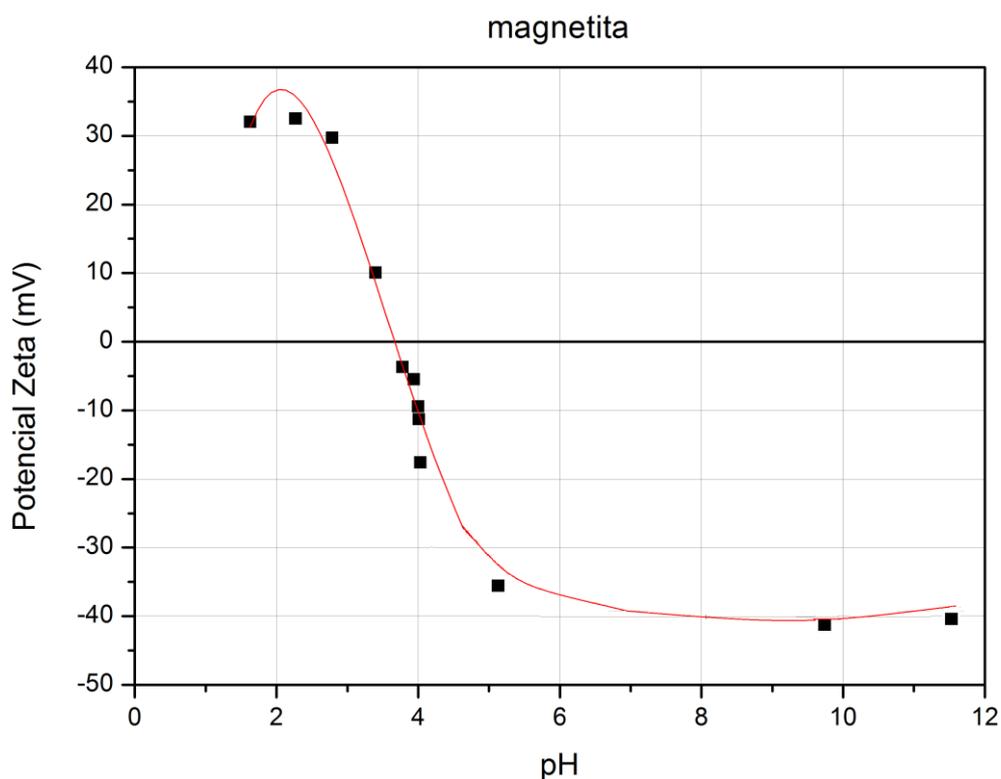


pH do PIE = 8,5

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = 0,0031x^5 - 0,047x^4 - 0,353x^3 + 8,506x^2 - 46,796x + 105,010$

Teste de Potencial Zetamagnetita c/ KNO_3 2×10^{-3} M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1,63	32,02	25,4	15	50	2,8	7605
2,27	32,49	27,1	15	50	2	3685
2,79	29,71	27,1	15	50	3	1256
3,4	10,05	26,9	5	100	3,3	499,0
3,78	-3,67	26,9	5	100	1,1	302,5
3,94	-5,47	27,3	11	100	2,5	296,0
4	-9,39	27,5	16	100	2,2	296,5
4,01	-11,29	26,8	11	50	2,4	287,0
4,03	-17,58	26,8	12	50	2,9	301,0
5,15	-9,83	27	10	50	2,7	292,0
5,16	-35,52	26,8	15	50	3,1	295,0
9,71	-41,53	27,6	18	50	3,3	338,5
11,53	-40,2	27,7	15	50	3,2	1638



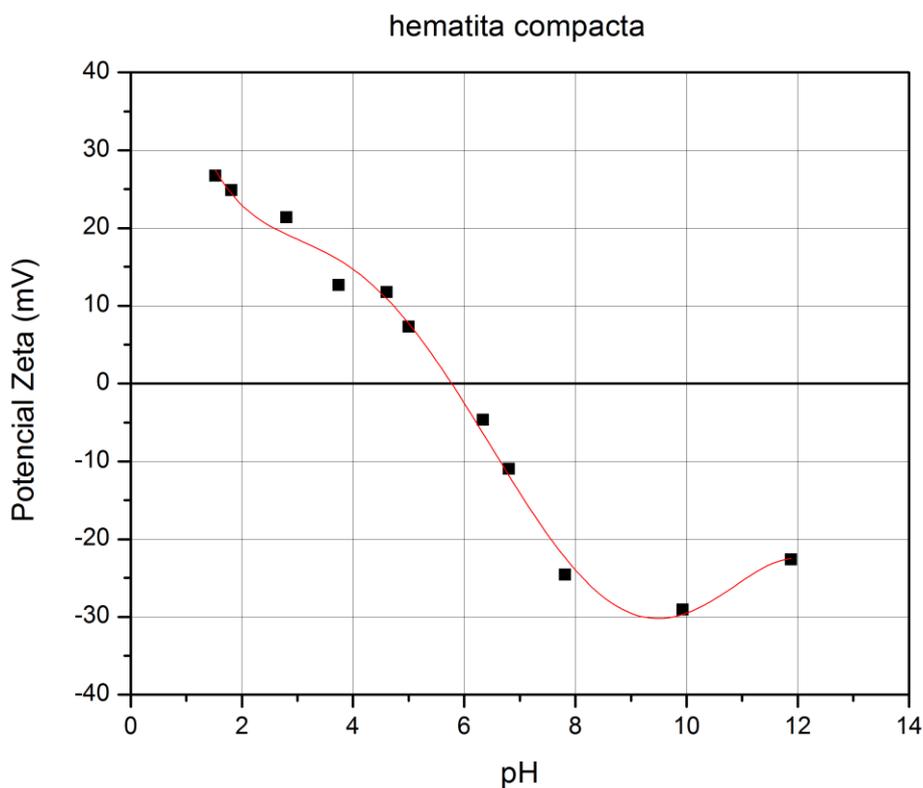
pH do PIE = 3,7

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = 0,040x^5 - 1,401x^4 + 18,198x^3 - 105,608x^2 - 248,963x - 163,278$

Teste de Potencial Zeta

hematita compacta c/ NaNO_3 2×10^{-3} M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
7,81	-24,56	24,9	16	100	1,2	112
9,93	-29,07	24,4	18	100	1,3	130
11,88	-22,59	24,9	19	100	1,3	1108
1,81	24,86	24,8	11	50	1,6	11800
6,34	-4,65	24,7	10	100	0,4	125
6,8	-10,95	20,8	10	100	1,1	124
2,8	21,38	21,0	8	75	1,6	756
3,74	12,69	21,2	5	100	0,8	218
4,6	11,78	20,5	7	100	0,6	139
5	7,33	21,4	6	100	0,3	131
1,52	26,74	21,3	12	50	1,0	14025



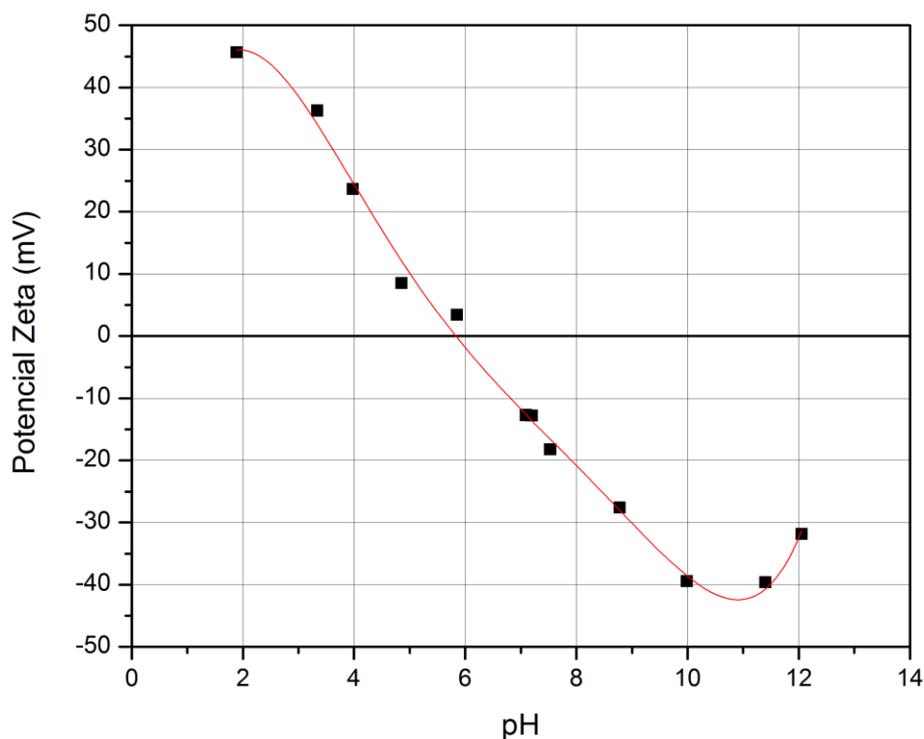
pH do PIE = 5,8

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,0102x^5 + 0,345x^4 - 4,162x^3 + 21,641x^2 - 53,796x + 72,075$

Teste de Potencial Zetahematita especular c/ NaNO_3 2×10^{-3} M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1,89	45,65	23,3	10	75	2,1	6805
3,34	36,27	23	13	100	2,2	325
3,98	23,685	23,4	14	100	0,9	181
9,99	-39,45	22,7	21	100	1,7	148
11,4	-39,61	23,4	12	100	1	332
12,05	-31,84	23,5	16	100	1,3	1365
4,85	8,51	24,4	5	100	0,4	136
5,85	3,42	24,3	5	100	0,3	126
7,09	-12,71	24,7	12	100	0,5	122
7,2	-12,79	24,7	12	100	0,6	121
7,53	-18,24	21,2	11	100	1,1	120
8,78	-27,61	20,6	15	100	1,1	122

hematita especular

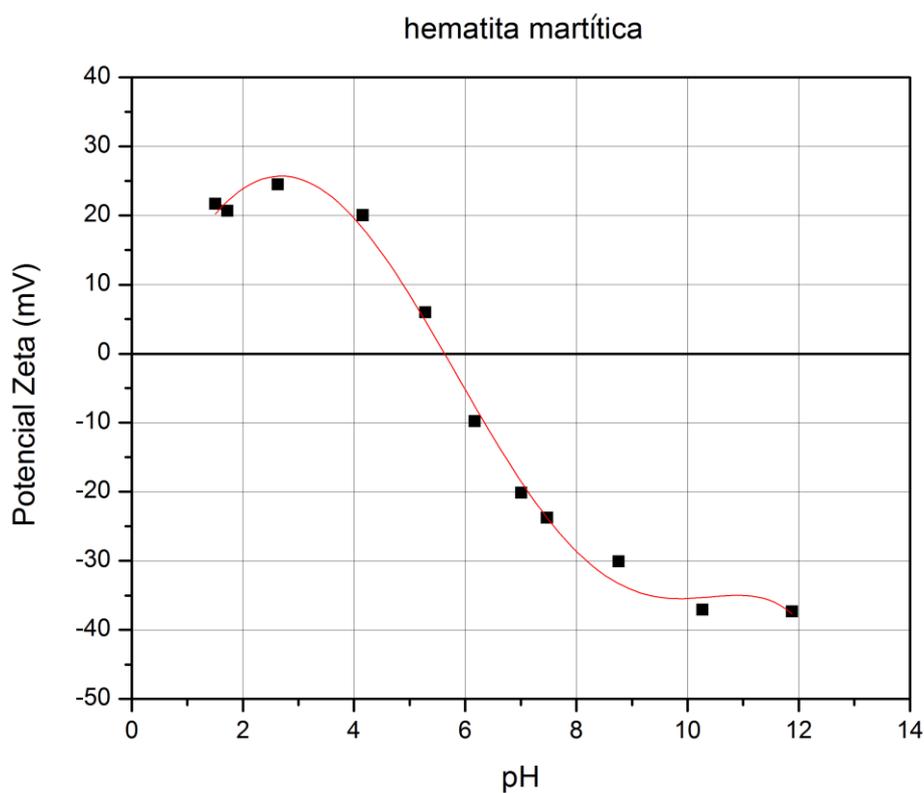


pH do PIE = 5,8

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = + 0,0123x^5 - 0,416x^4 + 5,375x^3 - 32,33x^2 + 71,48x - 14,35$

Teste de Potencial Zetahematita martítica c/ NaNO_3 2×10^{-3} M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1,5	21,71	23,6	6	50	1,7	16775
6,17	-9,78	23,7	10	100	1,3	125
7,01	-20,15	23,4	12	100	1,5	130
8,76	-30,11	23,6	15	100	1,1	134
10,27	-37,07	23,7	11	100	1,5	168
11,88	-37,33	23,6	24	100	1,4	982
2,63	24,52	24,2	11	75	1,2	1428
4,16	20,04	24,2	10	100	1,0	149
1,72	20,68	21	4	50	0,8	13100
5,28	6,01	20,9	8	100	0,5	133
7,47	-23,78	20,8	11	100	0,9	155



pH do PIE = 5,6

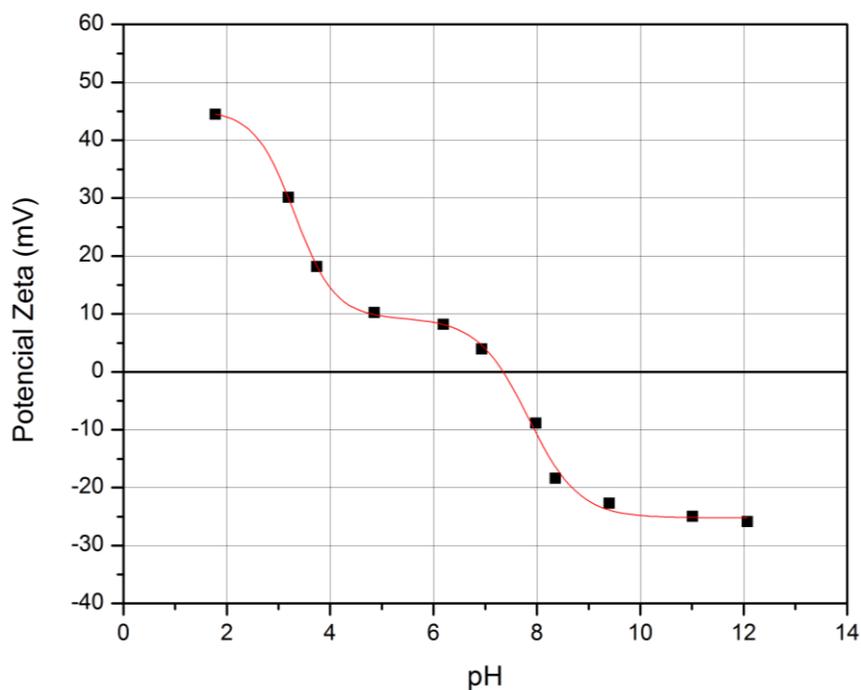
Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,0055x^5 + 0,148x^4 - 1,068x^3 - 0,593x^2 + 16,28x + 0,0232$

Teste de Potencial Zeta

hematita mista Carajás c/ NaNO_3 2×10^{-3} M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
3,74	18,18	23,7	9	75	1,1	233
4,85	10,26	23,9	11	100	1,0	138
6,19	8,18	23,7	14	100	0,9	129
8,36	-18,37	23,7	16	100	1,1	125
11,01	-24,96	23,7	11	100	1,2	242
12,07	-25,88	23,6	21	100	1,2	1211
3,19	30,15	23,7	13	75	0,7	428
9,4	-22,69	23,6	14	100	0,8	117
1,78	44,52	21,3	6	50	0,8	10680
6,93	3,96	20,8	4	100	0,5	127
7,98	-8,89	20,5	10	100	0,5	129

hematita mista Carajás



pH do PIE = 7,3

Sigmóide utilizada para cálculo do PIE: $y = A1 + (A2 - A1) \left[\frac{p}{1 + 10^{(\text{LOGx01} - x)h1}} + \frac{1 - p}{1 + 10^{(\text{LOGx02} - x)h2}} \right]$

Parameters

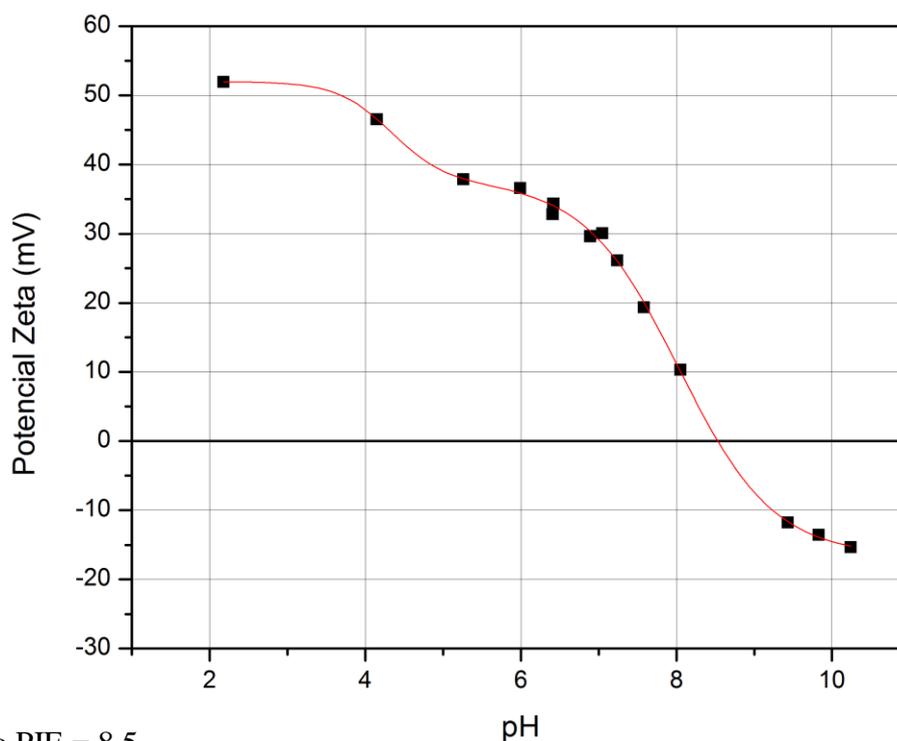
	Value	Standard Error
A1	-25,18912	0,95429
A2	45,21934	1,80498
LOGx01	7,83418	0,09859
B		
LOGx02	3,31423	0,07767
h1	-0,89091	0,16549
h2	-1,11523	0,26294
p	0,48963	0,02897

Teste de Potencial Zeta

goethita c/ NaNO₃ 2x10⁻³ M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade (μS/cm)
2,18	51,98	22,8	12	100	1,8	2427
4,15	46,58	23,2	11	100	1,4	153
5,26	37,89	22,8	15	100	1,9	122
5,99	36,59	22,4	20	100	1,6	119
6,89	29,64	22,8	12	100	1,1	113
9,43	-11,76	22,3	18	100	0,8	129
10,24	-15,35	22,3	13	100	0,9	142
6,41	32,81	21	11	100	1,2	115
6,42	34,33	21	10	100	1,3	115
7,05	30,08	20,8	9	100	1,0	118
7,24	26,17	20,9	13	100	1,0	119
8,05	10,31	20,5	12	100	0,9	126
7,58	19,36	20,7	17	100	1,1	122
9,83	-13,58	20,4	17	100	0,9	130

goethita



pH do PIE = 8,5

Sigmoide utilizada para cálculo do

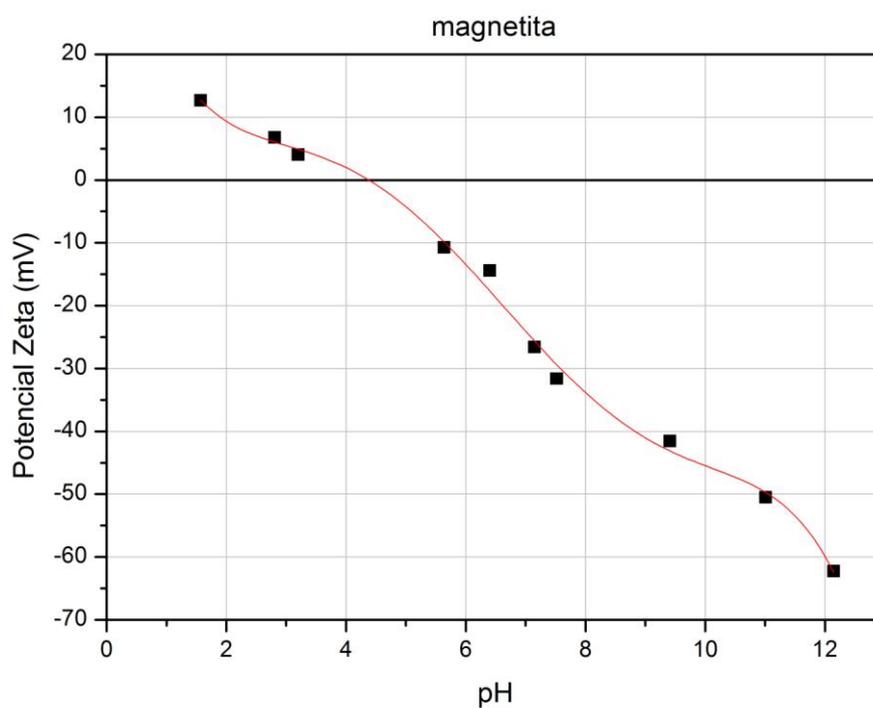
$$\text{PIE: } y = y_0 + A * \left[\frac{\text{frac}}{1 + \exp\left[\frac{x - x_{01}}{k_1}\right]} + \frac{(1 - \text{frac})}{1 + \exp\left[\frac{x - x_{02}}{k_2}\right]} \right]$$

Parameters

	Value	Standard Error
y0	-16,5769	1,14676
A	68,5881	1,44874
frac	0,21016	0,02601
x01	4,33423	0,16101
B		
x02	8,03134	0,04735
k1	0,34803	0,18202
k2	0,60931	0,06202

Teste de Potencial Zetamagnetita c/ NaNO_3 2×10^{-3} M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1,57	12,66	21,8	4	50	1,1	21300
2,81	6,78	21,3	9	75	0,4	925
3,2	4,02	20,9	8	100	0,5	419
5,64	-10,73	21,1	11	100	0,7	117
6,4	-14,41	22,7	7	100	1,3	120
7,15	-26,56	21,2	10	100	1	118
7,52	-31,6	22,9	9	100	0,9	118
9,41	-41,54	23,2	9	100	1,1	126
11,01	-50,5	22,9	11	100	1,6	277
12,15	-62,27	23,3	12	100	1	1818



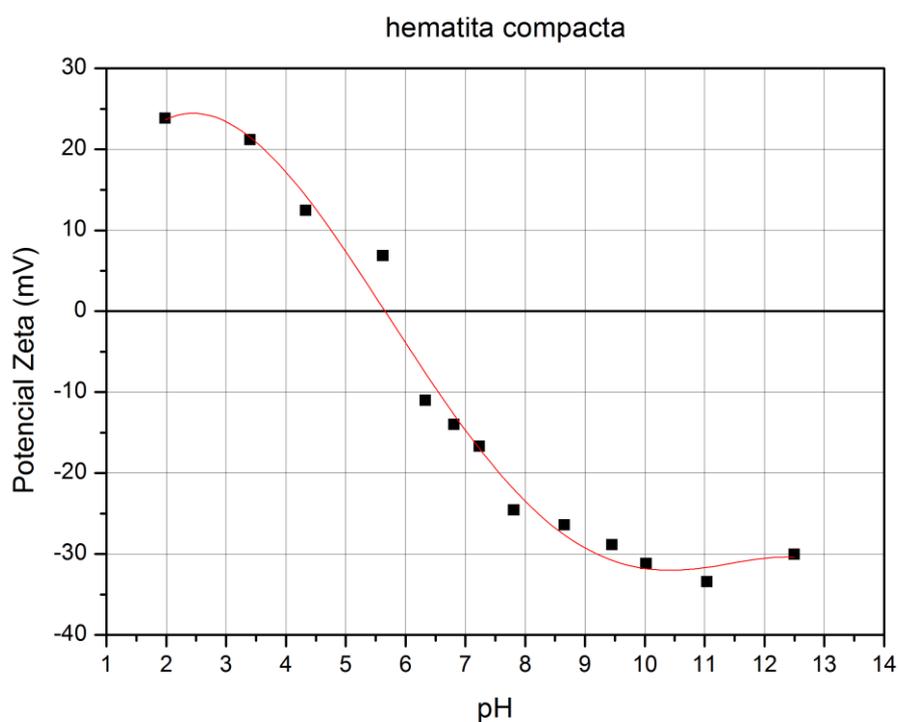
pH do PIE = 4,4

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,009290x^5 + 0,3062x^4 - 3,643x^3 + 18,78x^2 - 46,49x + 51,73$

Teste de Potencial Zeta

hematita compacta c/ KCl 2×10^{-3} M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
1,98	23,85	24	11	50	1,1	6210
3,4	21,20	23,9	14	75	0,8	330
4,33	12,45	24,5	14	100	0,8	161
5,62	6,85	24,6	9	100	0,6	143
6,33	-11,00	24,7	10	100	0,9	138
9,45	-28,86	24,7	14	100	0,9	144
10,02	-31,17	24,8	9	100	1,4	166
11,04	-33,42	24,3	11	100	1,3	307
12,49	-30,04	24,5	9	75	1,7	4225
7,23	-16,69	21,3	12	100	0,6	134
6,81	-13,97	21,0	13	100	0,6	139
8,65	-26,38	21,1	14	100	0,8	145



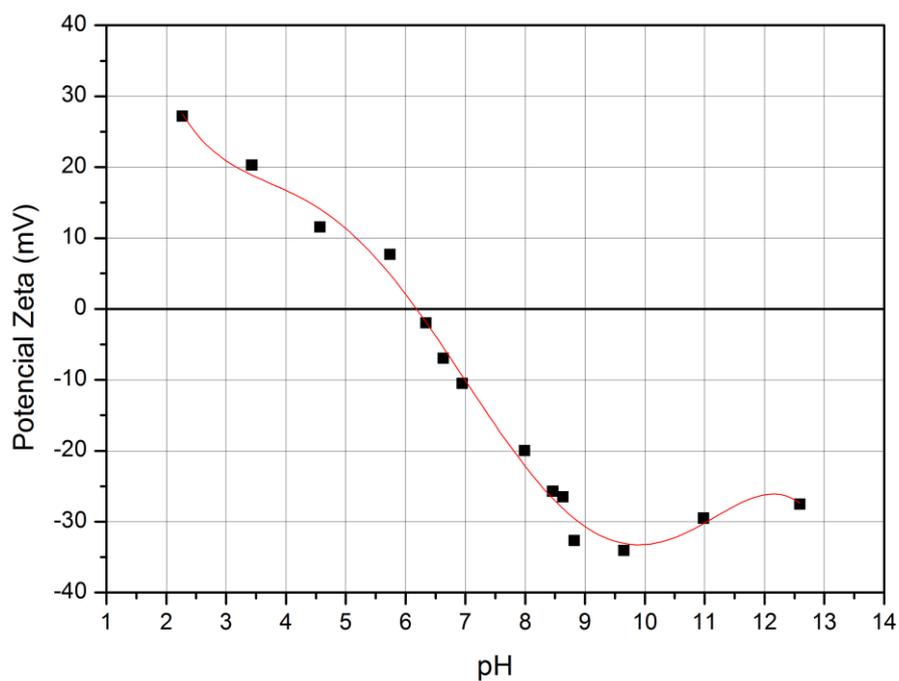
pH do PIE = 5,6

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,001x^5 + 0,021x^4 + 0,240x^3 - 5,936x^2 + 23,698x - 2,167$

Teste de Potencial Zetahematita especular c/ KCl 2×10^{-3} M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
2,27	27,18	23,8	14	75	1,3	3390
3,43	20,28	23,9	13	75	1,1	338
4,57	12,56	24,2	7	75	0,6	200
5,74	7,67	23,8	8	100	0,73	162
6,34	-1,97	24,1	5	100	0,2	152
6,63	-6,96	24	12	100	0,5	149
8,46	-25,69	23,5	13	100	0,9	154
8,82	-32,67	24,4	12	100	1,4	172
12,59	-27,52	23,5	14	100	0,8	3915
6,95	-10,49	21,1	9	100	0,6	135
8,63	-26,53	21,1	10	100	1,1	143
9,65	-34,05	21,1	11	100	1,1	166
10,98	-29,05	21,0	15	100	0,8	483
7,99	-19,97	23,3	15	100	0,6	139

hematita especular

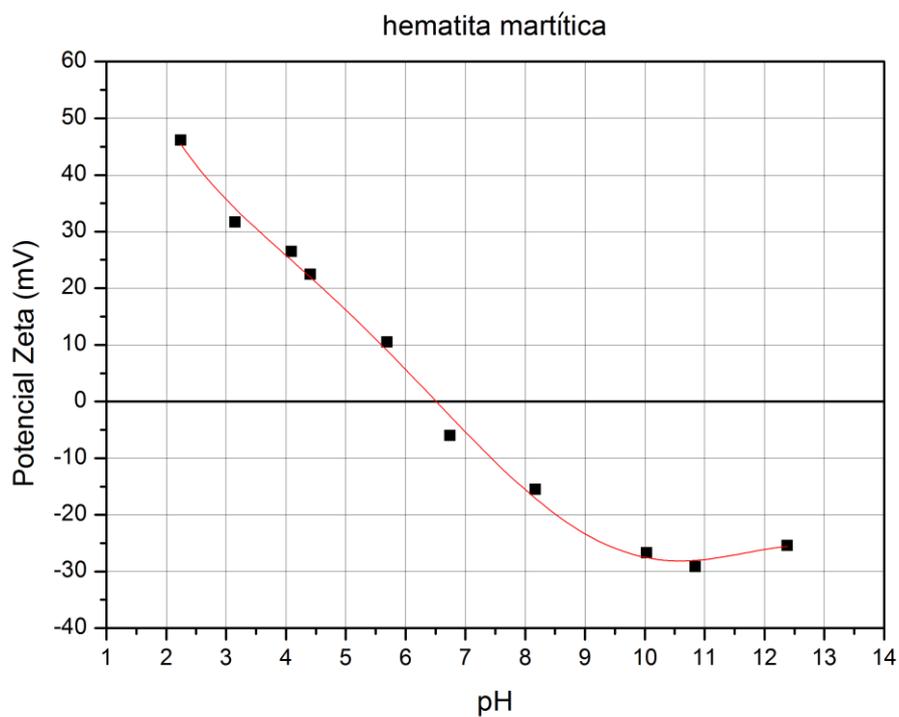


pH do PIE = 6,2

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,013x^5 + 0,483x^4 + 12,435x^3 + 38,371x^2 - 109,294x + 140,956$

Teste de Potencial Zetahematita martítica c/ KCl 2×10^{-3} M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
2,24	46,16	24,2	12	75	1,6	3555
3,15	31,68	24,2	12	100	1,2	526
4,09	26,47	24,2	12	100	1,1	181
10,03	-26,71	24,3	15	100	1,2	193
12,38	-25,42	23,9	15	75	1,3	1170
5,69	10,53	20,9	11	100	0,8	137
6,74	-6,00	20,9	13	100	0,5	133
10,84	-29,14	24,4	14	100	0,7	412
4,41	22,47	23,1	12	100	1,2	144
8,17	-15,51	23,3	24	100	1,5	142



pH do PIE = 6,5

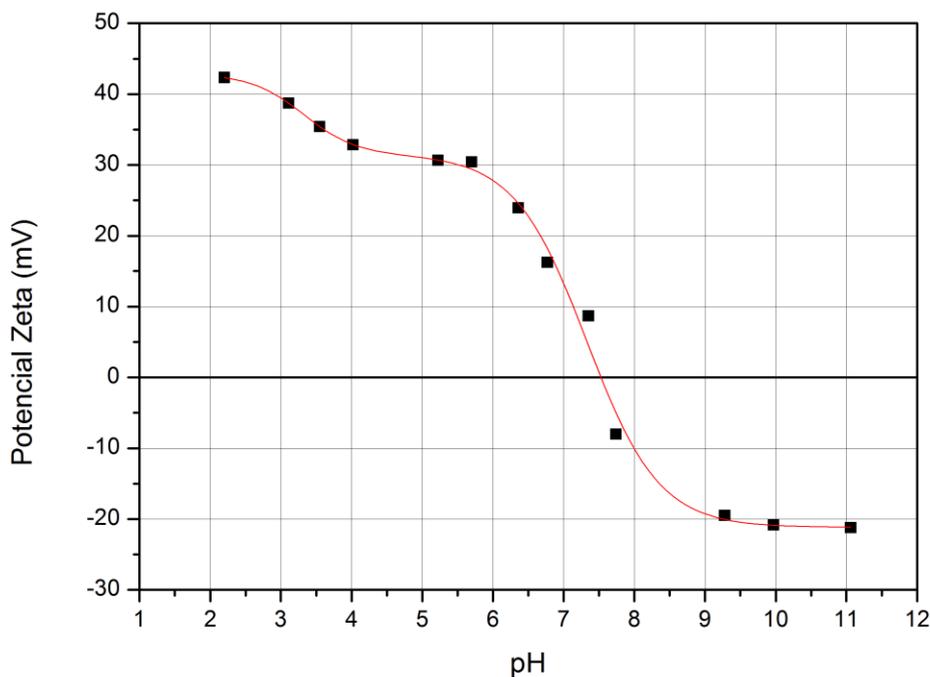
Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,006x^5 + 2,962x^4 - 2,760x^3 + 16,996x^2 - 58,359x + 117,029$

Teste de Potencial Zeta

hematita mista Carajás c/ KCl 2×10^{-3} M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
6,77	16,24	22,4	16	100	0,9	137
2,2	42,34	22,2	12	50	1,2	5410
3,11	38,72	22,2	20	100	1,7	582
3,55	35,42	22,2	14	100	1,2	303
5,22	30,64	22,3	15	100	1,1	138
5,7	30,43	22,4	12	100	1,4	135
6,36	23,92	21,9	12	100	0,9	136
7,35	8,67	22,3	7	100	0,47	137
11,06	-21,22	22,4	13	100	1,1	241
4,02	32,87	22,8	18	100	0,9	175
7,74	-8,01	22,8	16	100	0,4	139
9,28	-19,49	22,9	16	100	0,7	145
9,97	-20,82	22,4	13	100	1,0	174

hematita mista Carajás



pH do PIE = 7,5

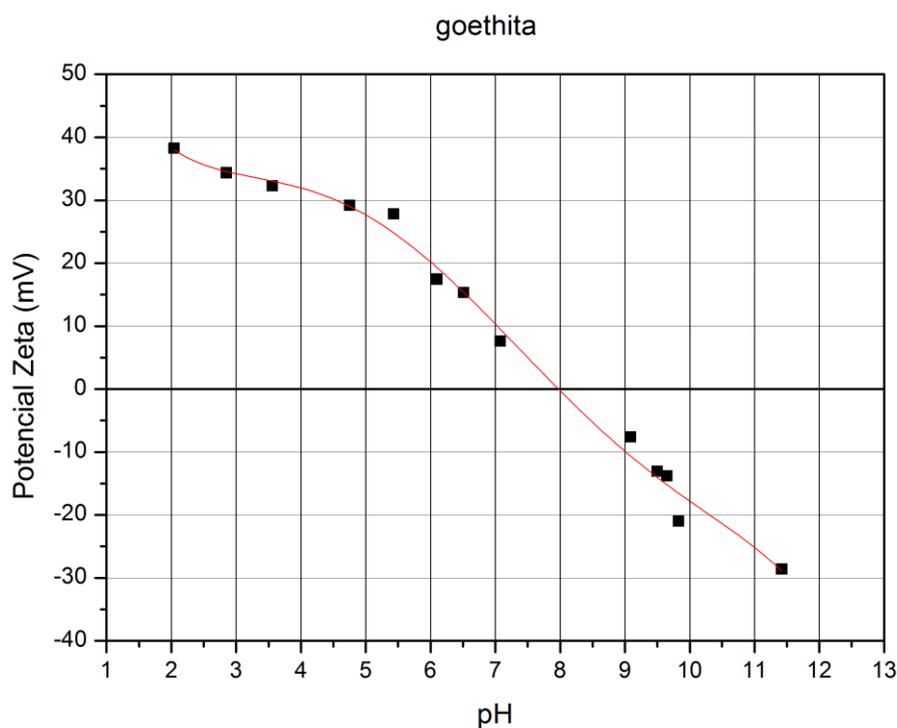
Polinômio utilizado para cálculo do PIE:

$$y = y_0 + A * \left[\frac{\text{frac}}{1 + \exp\left[\frac{x - x_{01}}{k_1}\right]} + \frac{(1 - \text{frac})}{1 + \exp\left[\frac{x - x_{02}}{k_2}\right]} \right]$$

	Value	Standard Error
y0	-21,15904	1,46094
A	64,06481	3,89055
frac	0,17909	0,0686
x01	3,31857	0,39647
x02	7,32624	0,08568
k1	0,3769	0,38651
k2	0,50879	0,09122
A1	11,47333	
A2	52,59148	

Teste de Potencial Zeta
goethita c/ KCl 2×10^{-3} M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
2,04	38,26	19,9	14	75	1,3	4410
2,85	34,36	20,1	15	75	1,0	635
3,56	32,30	20,1	9	75	1,2	235
4,75	29,20	20,0	16	100	1,3	138
5,43	27,84	19,9	16	100	1,2	133
6,10	17,44	20,0	16	100	0,5	129
6,51	15,35	19,9	8	100	0,7	134
7,08	7,61	19,9	10	100	0,4	136
9,83	-20,89	20,3	16	100	1,3	170
11,42	-28,61	20,2	18	100	1,2	1282
9,09	-7,61	22,7	14	100	0,6	143
9,5	-13,07	22,9	12	100	0,6	148
9,65	-13,80	23,0	10	100	0,6	157

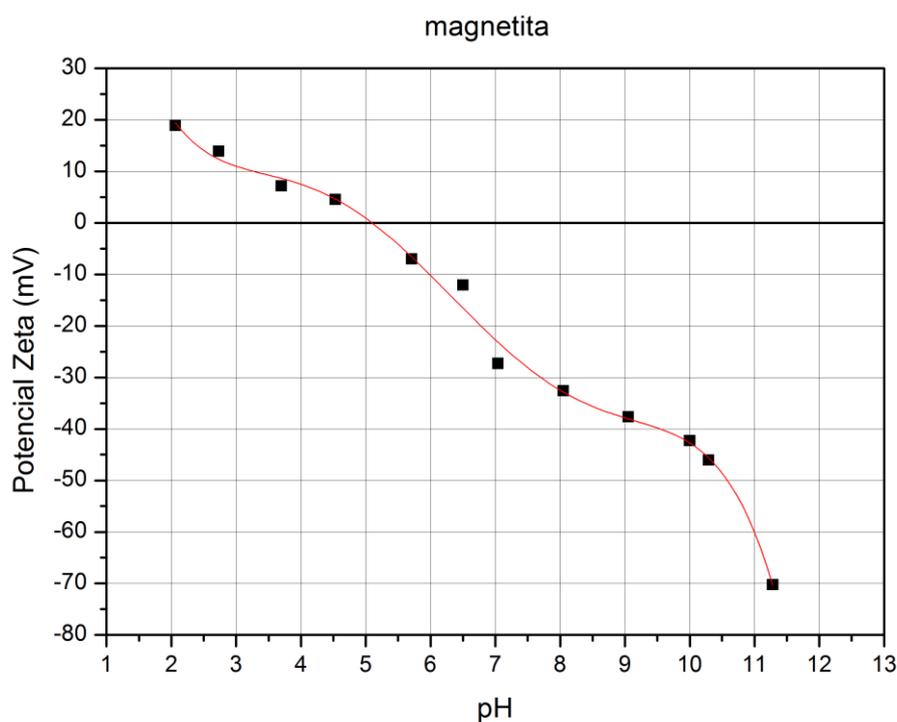


pH do PIE = 8,0

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,008x^5 + 0,274x^4 - 3,491x^3 + 19,577x^2 - 51,714x + 87,239$

Teste de Potencial ZetaMagnetita c/ KCl 2×10^{-3} M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
2,06	18,92	21,6	11	50	1,1	3725
2,73	13,93	21,4	9	100	1,1	1155
3,7	7,22	21,2	9	100	0,5	234
4,53	4,59	21,3	7	100	0,4	152
6,5	-10,07	21,1	10	100	0,6	136
7,04	-27,28	21,2	12	100	0,9	139
8,05	-32,58	21,4	12	100	1,0	140
9,05	-37,65	20,7	13	100	1,3	142
10,0	-42,26	20,8	12	100	1,4	177
5,71	-6,99	22,5	8	100	0,3	138
10,29	-46,08	23,1	14	100	1,1	186
11,28	-70,26	22,8	12	100	1,9	463



pH do PIE = 5,1

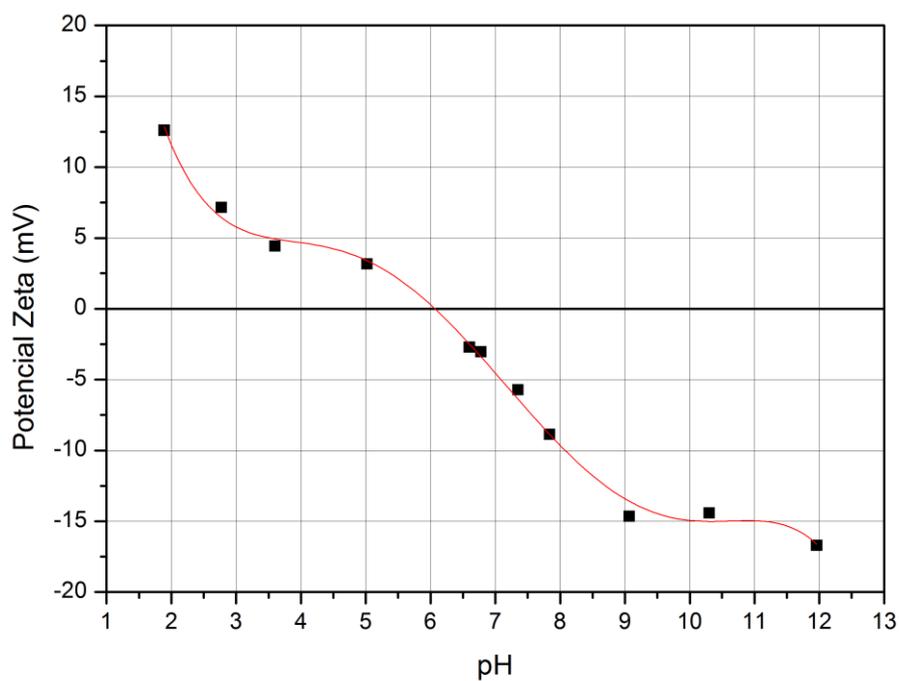
Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,028x^5 + 0,887x^4 - 10,428x^3 + 56,298x^2 - 143,608x + 153,49$

Teste de Potencial Zeta

hematita compacta c/ NaCl 2×10^{-3} M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
1,89	12,01	23,6	10	75	0,7	7125
2,77	7,17	23,8	7	100	0,6	935
3,60	4,42	23,8	11	100	0,4	230
5,02	3,17	23,8	8	100	0,3	140
6,78	-3,05	24	7	100	0,3	120
7,35	-5,72	24	11	100	0,4	121
6,60	-2,72	24	3	100	0,4	120
9,07	-14,65	24,2	10	100	0,4	122
11,96	-16,71	24	13	100	0,7	1575
7,84	-8,86	24,3	9	100	0,3	116
10,3	-14,41	24,4	15	100	0,7	123

hematita compacta



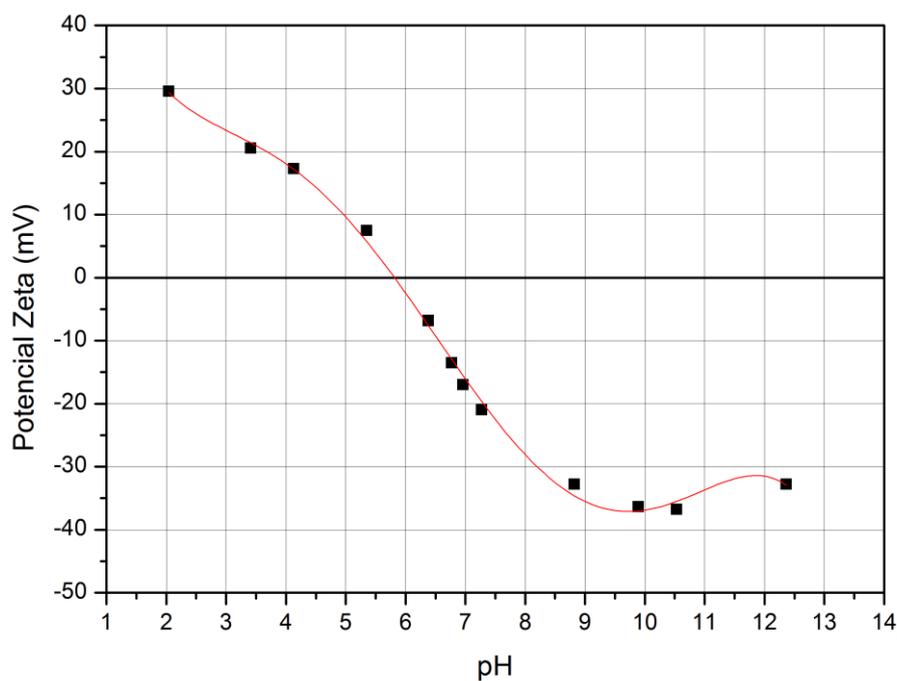
pH do PIE = 6,1

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,008x^5 + 0,279x^4 - 3,746x^3 + 22,906x^2 - 65,669x + 77,047$

Teste de Potencial Zetahematita especular c/ NaCl 2×10^{-3} M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
2,04	29,61	24,9	10	75	1,1	6460
4,13	17,29	24,8	7	100	0,8	162
3,41	20,53	24,9	11	100	1,2	320
5,35	7,47	24,9	9	100	0,6	126
6,77	-13,51	24,9	13	100	1,1	120
6,96	-16,99	25,0	10	100	0,8	119
7,27	-20,98	25,2	17	100	0,9	117
8,82	-32,77	25,3	10	100	0,7	121
12,36	-32,74	25,0	11	75	0,9	2075
6,38	-6,81	24,3	11	100	0,6	118
9,89	-36,35	24,6	11	100	1,5	137
10,53	-36,78	24,6	16	100	1,5	172

hematita especular

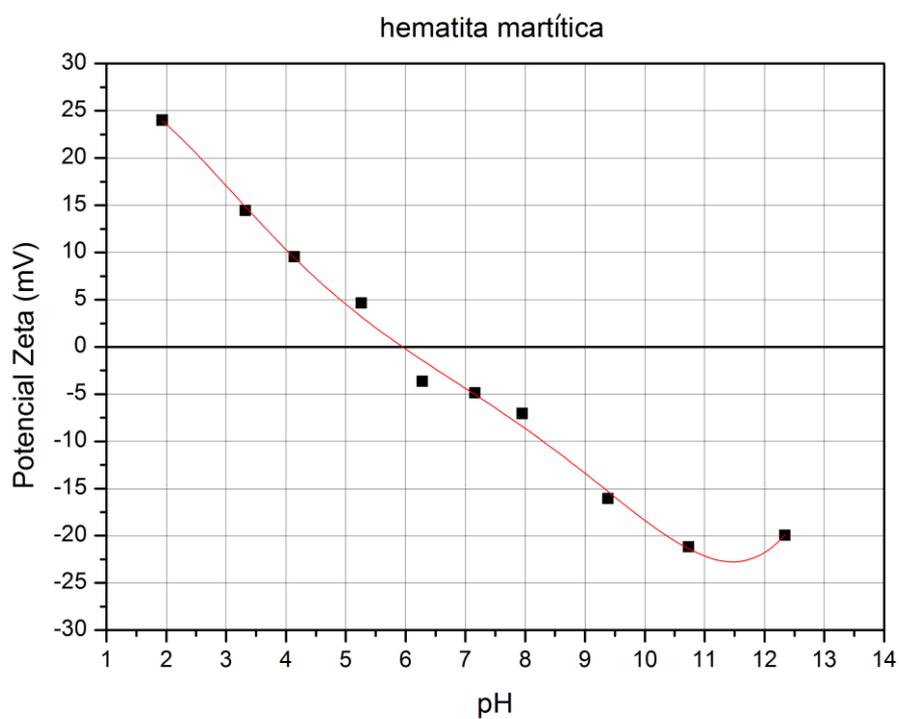


pH do PIE = 5,8

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,011x^5 + 0,382x^4 - 4,669x^3 + 24,721x^2 - 63,785x + 90,053$

Teste de Potencial Zetahematita martítica c/ NaCl 2×10^{-3} M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
1,93	24,02	24,2	8	75	1,5	8155
3,32	14,45	24,9	10	75	0,8	311
4,14	9,54	24,8	9	100	0,5	210
5,26	4,65	24,8	8	100	0,4	150
7,16	-4,87	26,5	6	100	0,4	119
7,95	-7,06	26,5	8	100	0,5	119
9,38	-16,08	26,7	11	100	0,8	130
12,34	-20,94	26,4	7	75	0,8	2825
10,73	-16,18	24,6	13	100	0,9	186
6,28	-3,63	24,4	6	100	0,3	115



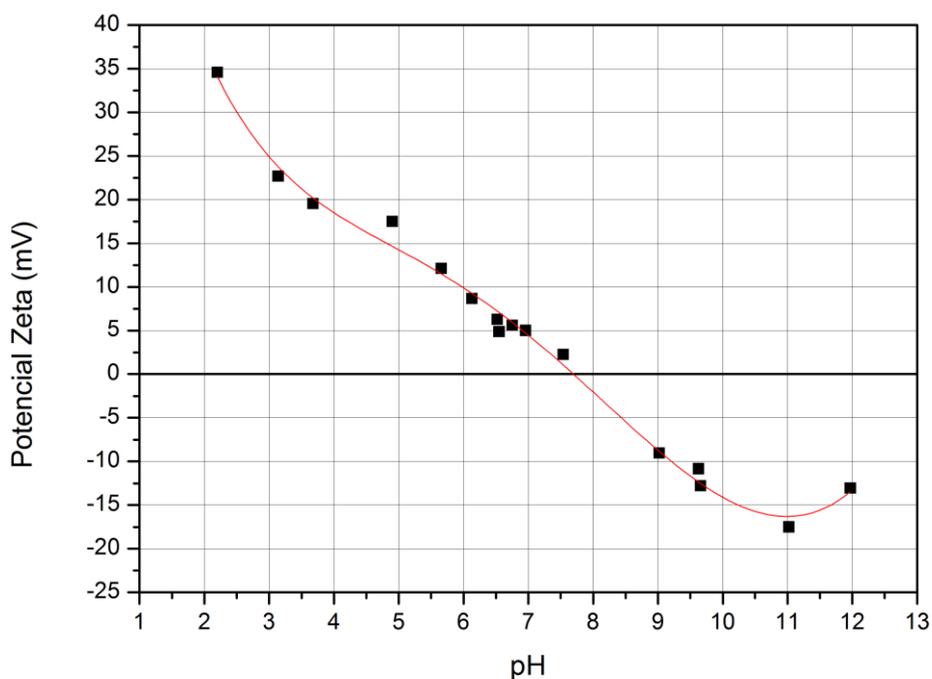
pH do PIE = 6,0

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = + 0,004x^5 - 0,117x^4 + 1,379x^3 - 7,148x^2 + 9,871x + 23,128$

Teste de Potencial Zetahematita mista Carajás c/ NaCl 2×10^{-3} M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
3,68	19,55	26,7	12	100	0,8	218
5,66	12,13	26,9	8	100	0,7	126
6,13	8,68	26,8	9	100	0,4	128
6,55	4,87	26,6	10	100	0,4	129
6,52	6,29	27,1	5	100	0,3	127
6,96	5,01	27,0	8	100	0,5	125
7,54	2,28	26,9	4	100	0,3	131
9,63	-10,83	26,4	7	100	0,8	143
11,97	-13,05	27,1	10	75	0,6	2115
2,20	34,58	23,7	19	75	1,2	760
4,90	17,51	23,7	17	100	0,6	110
6,75	5,60	23,8	9	100	0,5	104
9,66	-12,79	24,1	27	100	0,8	148
3,14	22,70	24,7	16	100	1,1	521
9,02	-9,05	24,6	13	100	0,6	121
11,02	-17,50	24,3	13	100	0,6	275

hematita mista Carajás

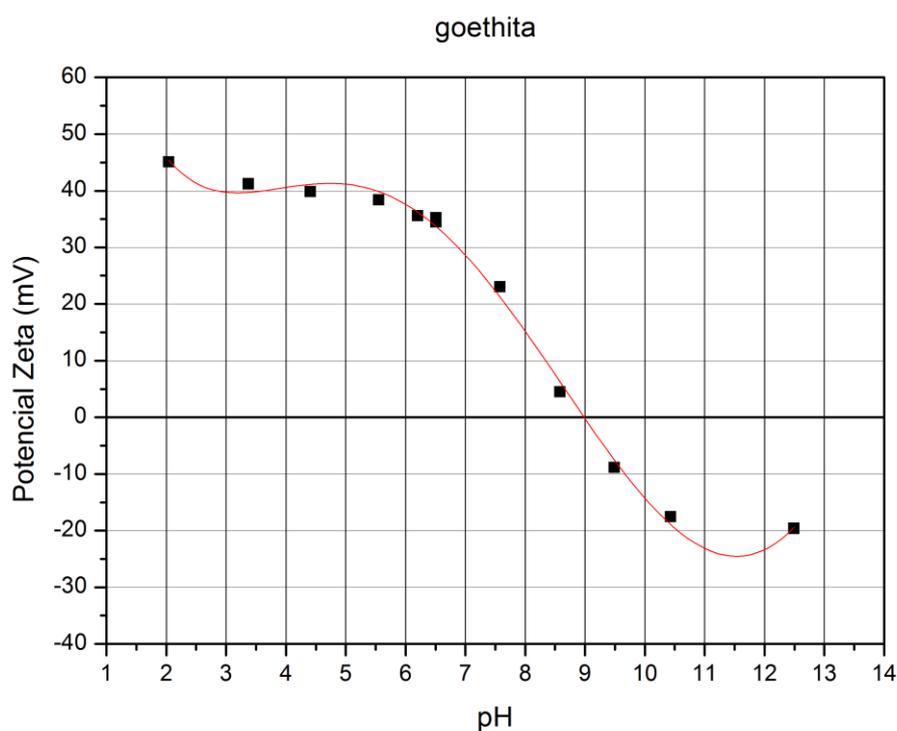


pH do PIE = 7,7

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,002x^5 + 0,098x^4 - 1,766x^3 + 13,987x^2 - 54,687x + 103,311$

Teste de Potencial Zeta
goethita c/ NaCl 2×10^{-3} M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
2,04	45,07	25,6	10	75	0,7	4675
3,37	41,23	25,4	14	100	1,4	334
4,41	39,84	25,4	14	100	1,4	146
5,55	38,38	25,4	11	100	1,1	130
6,2	35,56	25,4	11	100	0,8	121
6,51	34,46	25,4	10	100	1,2	125
6,51	35,24	25,2	8	100	1,1	120
7,58	23,07	24,6	14	100	0,7	125
9,49	-8,86	24,5	8	100	0,7	130
12,49	-19,61	25,4	15	75	0,8	2080
8,58	4,52	24,3	7	100	0,4	122
10,43	-17,57	24,2	14	100	0,5	163

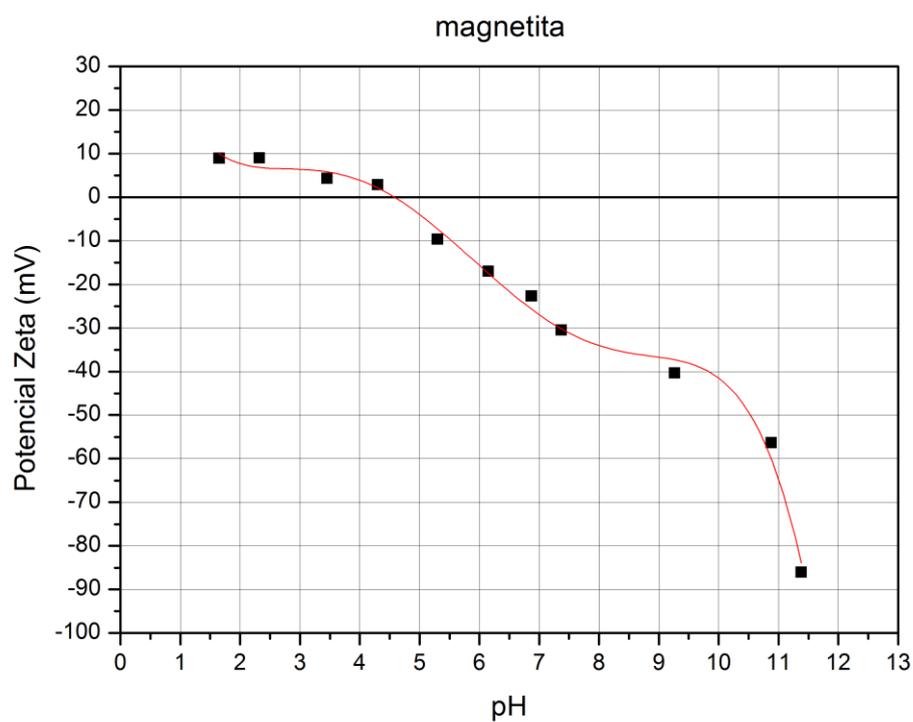


pH do PIE = 9,0

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,005x^5 + 0,238x^4 + 10,802x^3 + 27,123x^2 - 81,689x + 128,510$

Teste de Potencial Zetamagnetita c/ NaCl 2×10^{-3} M

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
1,65	8,97	25,4	7	50	0,6	12850
2,32	9,04	25,3	12	75	0,6	2505
3,45	4,37	25,6	7	100	0,4	288
6,15	-16,99	26,1	10	100	0,8	117
6,87	-22,62	25,7	9	100	1,0	120
7,37	-30,42	26,1	11	100	1,1	118
9,26	-40,30	26,2	7	100	1,5	125
11,38	-86,03	26,2	14	100	2,5	670
4,3	2,91	24,2	6	75	0,3	129
5,3	-9,61	24,0	4	100	0,4	118
10,88	-56,31	23,9	7	100	2,6	216



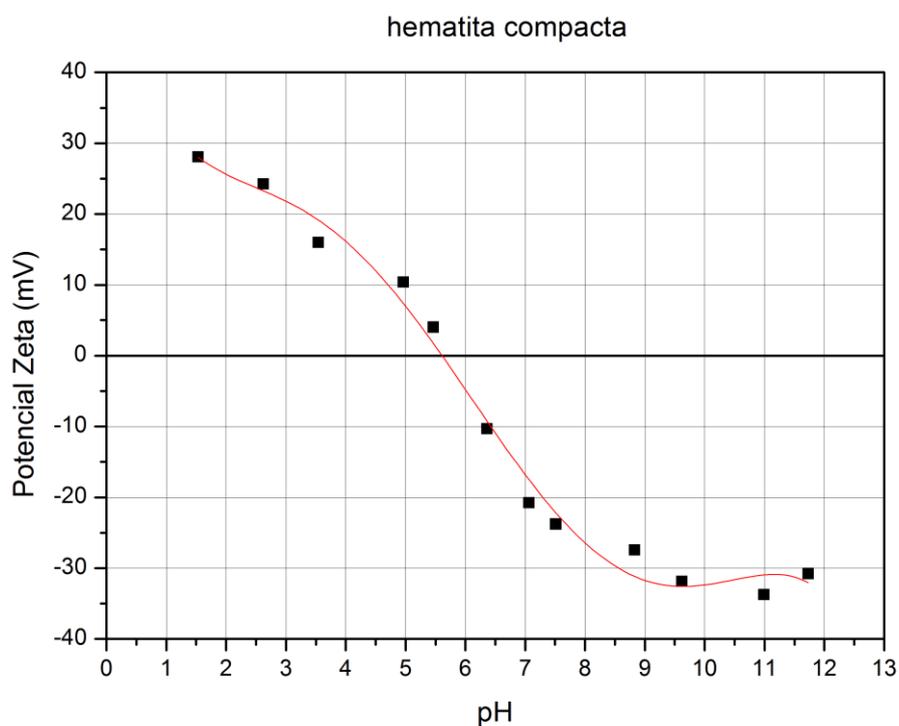
pH do PIE = 4,6

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,026x^5 + 0,762x^4 - 8,120x^3 + 46,571x^2 - 81,035x + 71,414$

Teste de Potencial Zeta

hematita compacta sem eletrólito

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade (μS/cm)
2,62	24,28	22,2	14	75	0,8	1476
3,54	16,01	22,0	16	75	0,6	156
5,46	4,06	21,8	10	100	0,4	4,85
6,36	-10,29	21,7	10	100	0,4	2,4
7,06	-20,76	21,7	12	100	1,1	3,4
7,51	-23,78	21,4	14	100	0,6	4,5
8,83	-27,45	20,7	14	100	2,3	7,5
10,99	-33,73	21,3	13	100	1,6	185
11,73	-30,78	21,6	11	100	0,8	884
1,53	28,08	20,4	16	50	1,1	19660
4,96	10,39	20,4	14	100	0,6	1355
9,62	-31,87	20,5	18	100	1,5	12,3



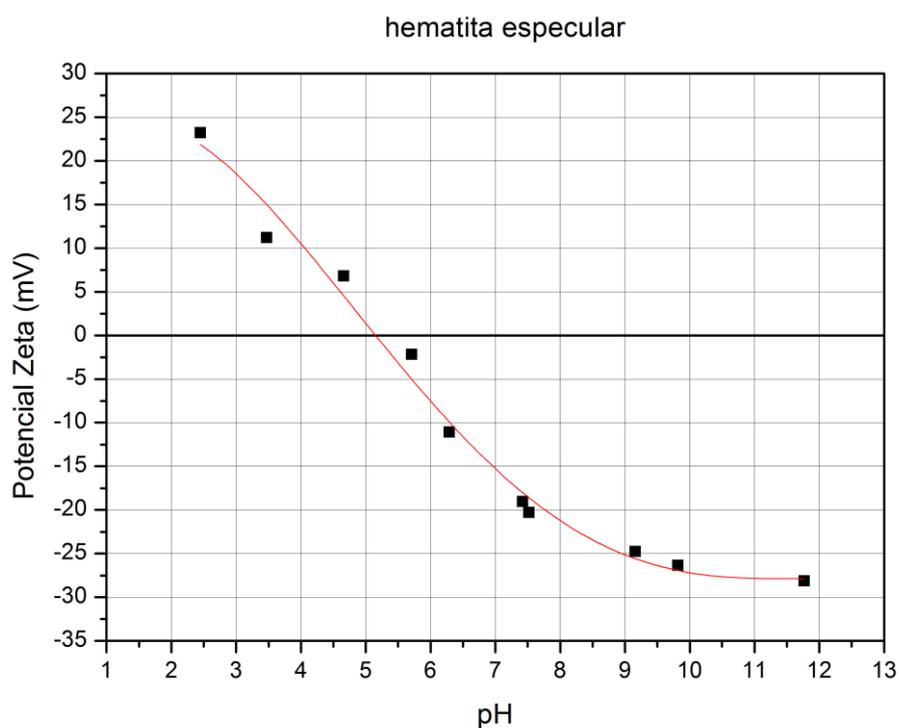
pH do PIE = 5,6

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,008x^5 + 0,194x^4 - 3,056x^3 + 13,785x^2 - 30,858x + 52,487$

Teste de Potencial Zeta

hematita especular sem eletrólito

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade (μS/cm)
2,45	23,22	21,2	16	100	1,3	2010
3,47	11,23	21,1	11	100	0,6	156
4,66	6,81	21,0	11	100	0,5	12,35
5,71	-2,15	20,9	7	100	0,2	3,80
6,29	-11,08	20,9	13	100	0,6	2,20
7,42	-19,05	20,8	15	100	0,9	5,10
7,52	-20,28	20,5	15	100	1,0	5,60
9,16	-24,77	20,4	15	100	0,9	9,05
9,82	-26,35	20,5	13	100	1,8	20,1
11,77	-28,12	20,6	12	100	0,9	1009



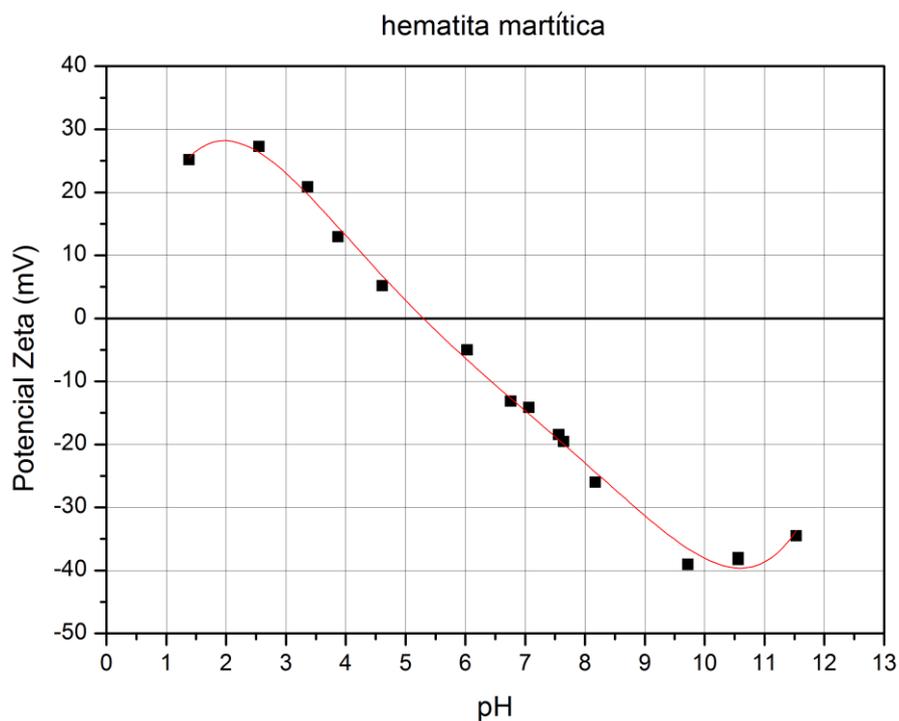
pH do PIE = 5,10

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,015x^4 + 0,494x^3 - 0,015x^2 + 11,464x + 11,174$

Teste de Potencial Zeta

hematita martítica sem eletrólito

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade (μS/cm)
3,36	20,88	20,5	11	100	0,6	22,08
6,03	-5,04	20,5	10	100	0,3	2,7
6,76	-13,16	20,1	10	100	0,6	3,2
7,06	-14,13	20,5	12	100	1,0	3,7
7,56	-18,43	20,5	13	100	0,8	6,1
8,17	-16,02	20,5	10	100	0,7	7,5
9,72	-39,04	20,5	12	100	1,6	31,05
11,53	-34,50	20,4	13	100	1,0	1069
1,38	25,18	20,6	15	100	1,0	22600
2,55	27,26	20,4	19	100	1,3	1425
3,87	12,92	20,3	13	100	0,7	111
4,61	5,19	20,3	13	100	0,3	18,4
7,64	-19,53	20,0	16	100	0,9	15,85
10,56	-38,28	20,1	22	100	0,8	77,35



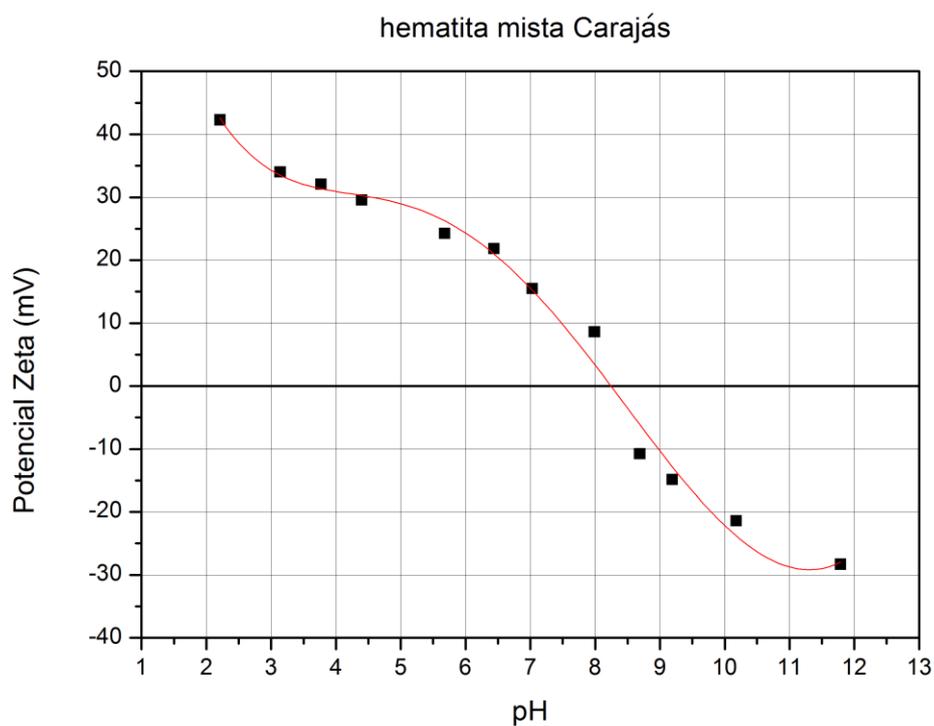
pH do PIE = 5,3

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = + 0,009x^5 - 0,315x^4 + 3,912x^3 - 23,042x^2 + 54,120x - 14,450$

Teste de Potencial Zeta

hematita mista Carajás sem eletrólito

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade (μS/cm)
2,21	42,27	23,5	13	75	1,8	3835
3,77	32,11	23,1	13	75	1,1	96,4
4,40	29,57	23,3	15	100	1,1	26,55
6,44	21,82	23,3	14	100	1,1	2,3
7,03	15,52	23,1	14	100	0,8	3,8
9,19	-14,83	23,6	13	100	1,0	9,3
10,18	-21,42	23,6	14	100	0,8	37,4
11,79	-28,31	23,5	14	100	1,1	925
3,14	34,03	22,4	19	100	0,8	426
5,68	24,28	22,6	17	100	0,9	5,4
7,99	8,62	22,6	19	100	0,4	3,2
8,69	-10,77	22,6	17	100	0,7	6,15



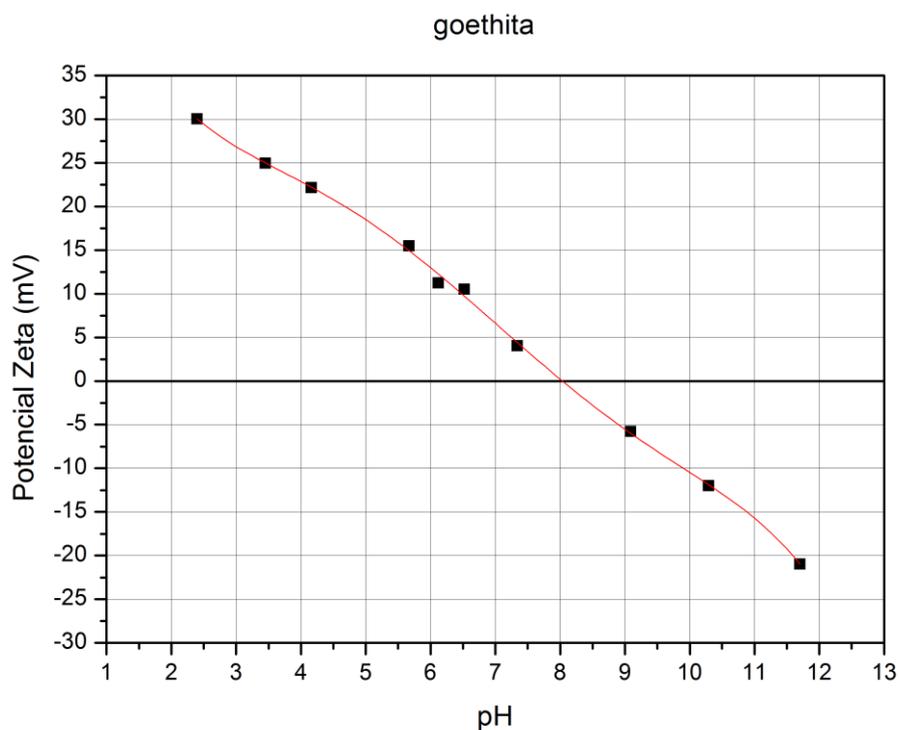
pH do PIE = 8,2

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,005x^5 + 0,226x^4 - 3,800x^3 + 27,417x^2 - 90,666x + 144,907$

Teste de Potencial Zeta

goethita sem eletrólito

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade (μS/cm)
2,4	30,06	22,6	11	75	1,9	2555
3,45	24,97	22,6	13	75	0,9	174
4,16	22,19	22,6	19	100	1,0	35,1
5,67	15,48	22,0	14	100	0,7	3,9
6,12	11,24	22,6	11	100	0,6	3,6
6,52	10,54	22,6	11	100	0,6	3,2
7,34	4,03	22,3	9	100	0,2	7,4
9,09	-5,76	22,8	10	100	0,2	10,25
10,29	-10,00	22,9	15	100	0,6	41,1
11,70	-20,97	22,9	18	100	0,9	954



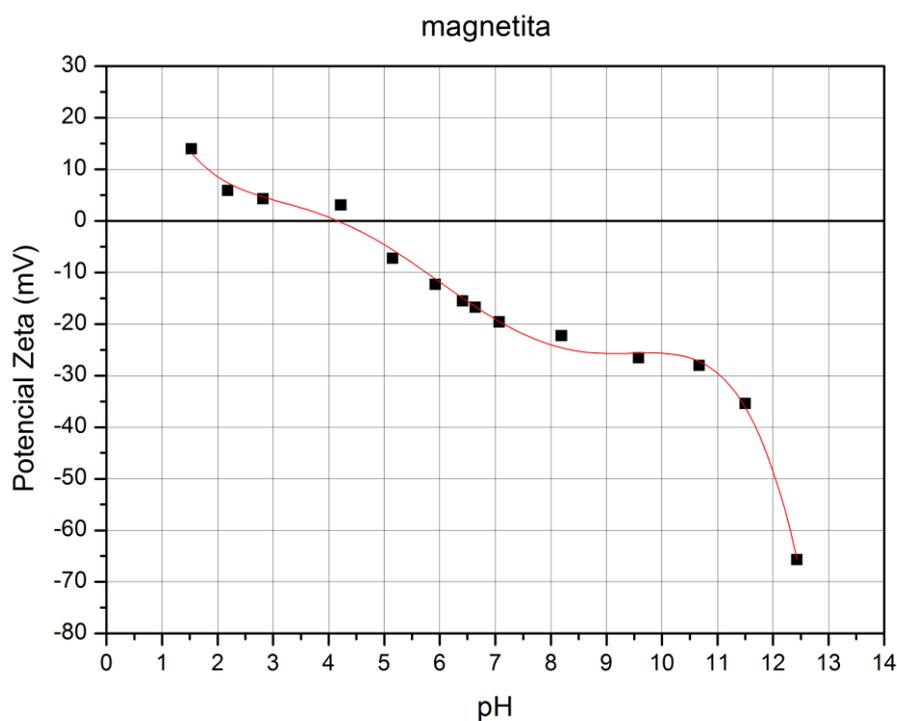
pH do PIE = 8,0

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,005x^5 + 0,163x^4 - 2,100x^3 + 12,314x^2 - 37,373x + 72,823$

Teste de Potencia Zeta

Magnetita sem eletrólito

pH	PZ (mV)	T (°C)	N (medidas)	V (volts)	Desvio	Condutividade (μS/cm)
2,18	5,91	21,4	5	75	0,3	2605
2,82	4,32	21,4	6	75	0,2	729
5,15	-7,25	21,2	9	100	0,5	5,9
5,92	-12,28	21,3	9	100	0,7	2,1
6,41	-15,5	21,1	10	100	0,6	2,2
6,64	-16,72	21,3	11	100	0,7	3,0
7,07	-19,60	21,4	12	100	0,5	3,9
9,58	-26,55	21,5	10	100	0,9	19,1
10,67	-28,02	21,8	10	100	1,9	119
11,5	-35,39	22,7	9	100	2,1	874
1,53	13,98	22,7	10	50	0,8	19010
4,22	3,08	22,4	11	100	0,2	36
8,19	-22,27	22,4	17	100	0,5	8,45
12,43	-65,69	22,5	12	75	2,3	4250



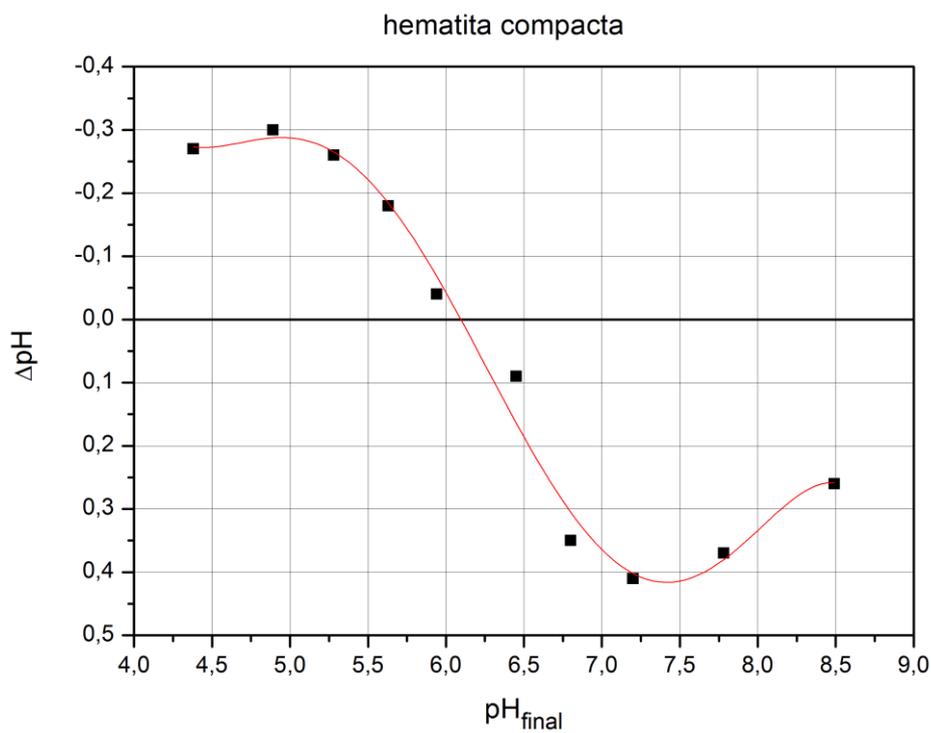
pH do PIE = 4,1

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,012x^5 + 0,381x^4 - 4,323x^3 + 22,047x^2 - 54,770x + 58,851$

12.2 Testes de Determinação do ponto isoelétrico pelo método empírico de Mular & Roberts

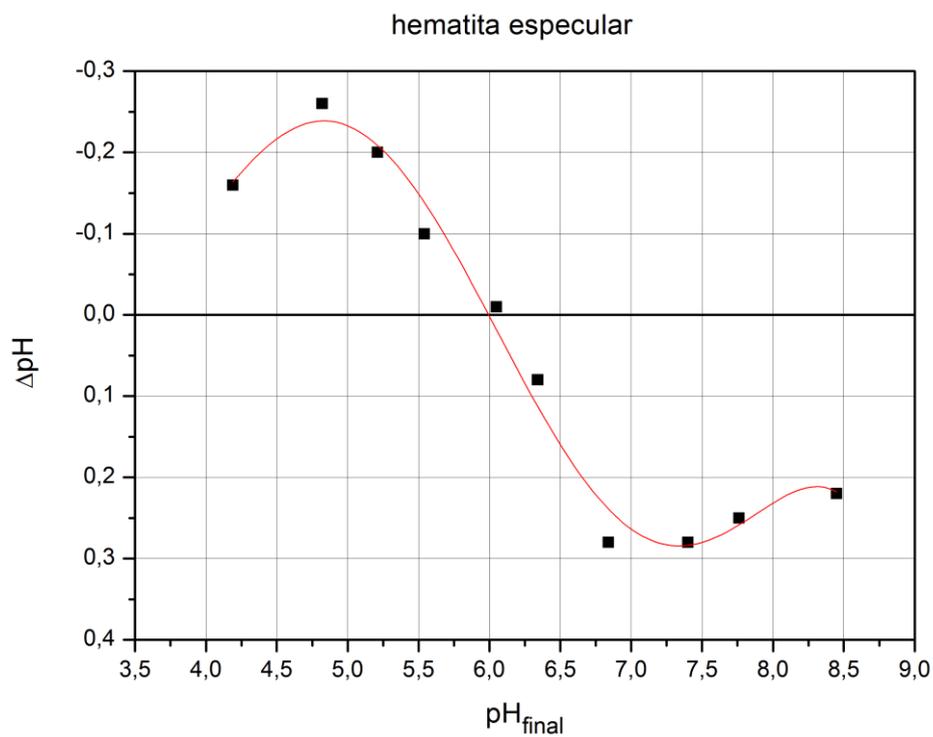
Teste de Mular & Roberts

hematita compacta c/ KNO_3 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L



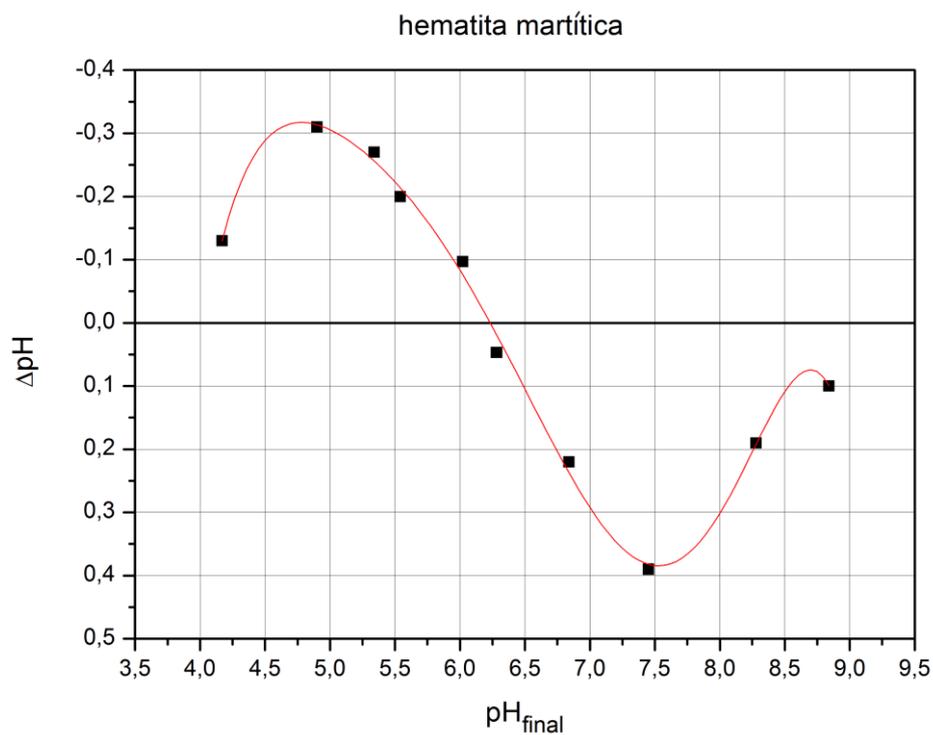
pH do PIE = 6,1

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = + 0,0153x^5 - 0,4835x^4 + 5,9690x^3 - 35,9456x^2 + 105,7443x - 122,1103$

Teste de Mular & Robertshematita especular c/ KNO_3 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L

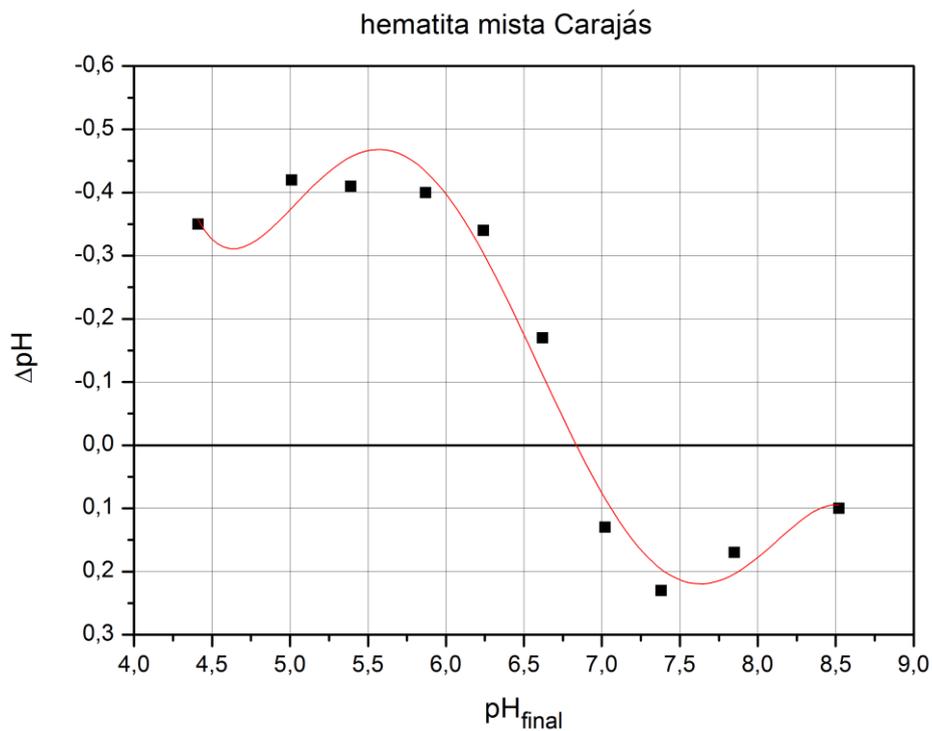
pH do PIE = 6,0

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = + 0,0074x^5 - 0,2232x^4 + 2,5900x^3 - 14,4546x^2 + 38,7324x - 40,0159$

Teste de Mular & Robertshematita martítica c/ KNO_3 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L

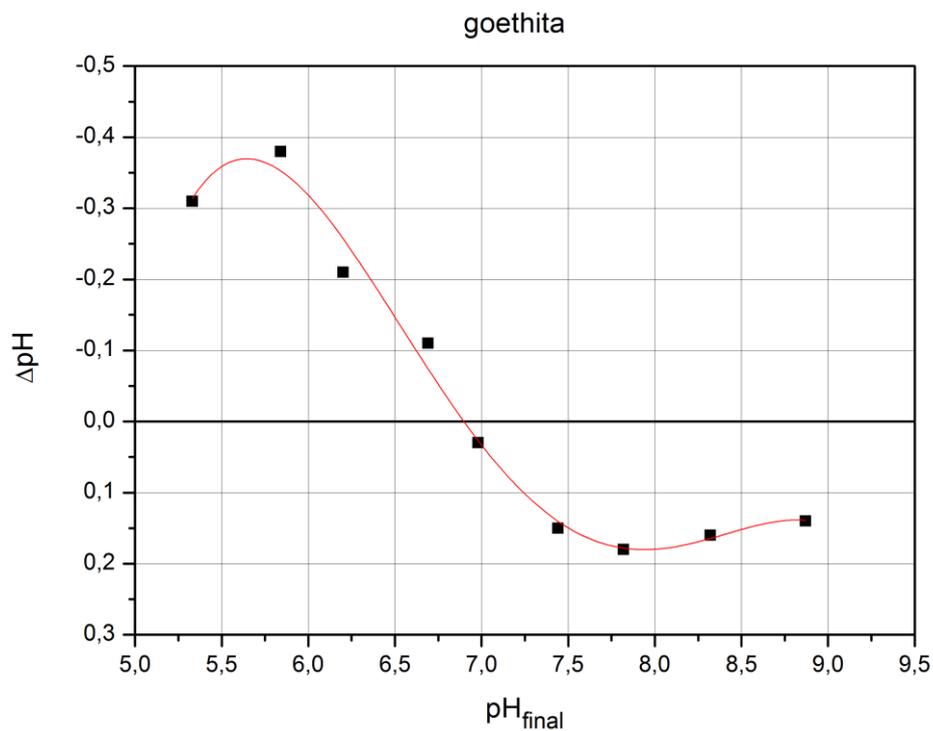
pH do PIE = 6,2

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = + 0,0060x^6 - 0,2260x^5 + 3,5158x^4 - 28,8817x^3 + 132,4778x^2 - 322,2744x + 324,8424$

Teste de Mular & Robertshematita mista Carajás c/ KNO_3 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L

pH do PIE = 6,8

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = + 0,02675x^5 - 0,8808x^4 + 11,3853x^3 - 72,1421x^2 + 224,0668x - 273,4145$

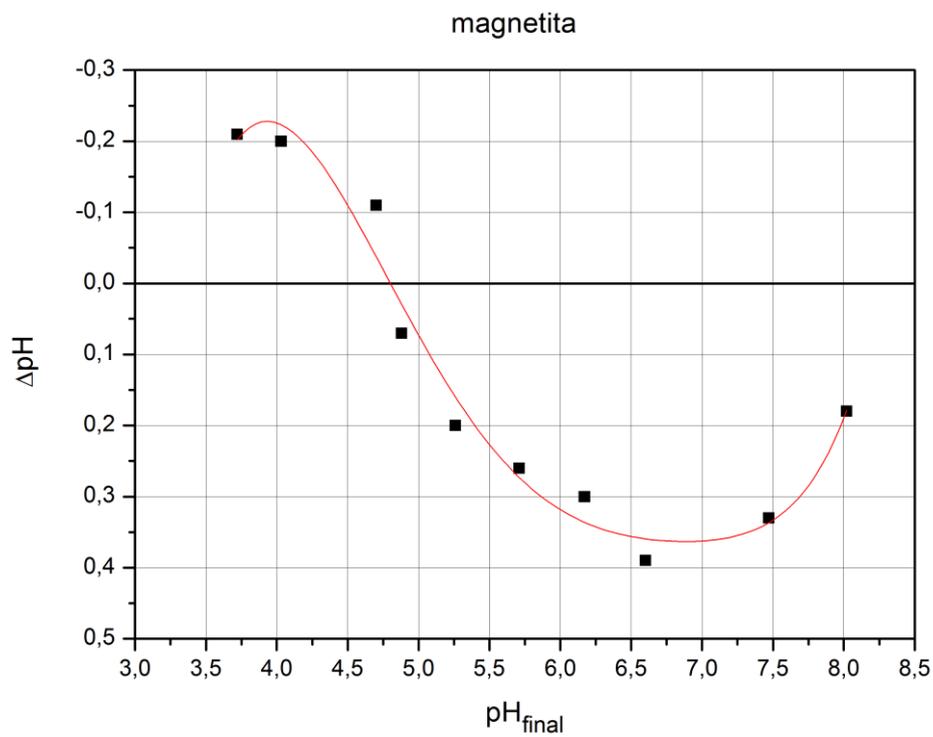
Teste de Mular & Robertsgoethita c/ KNO_3 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L

pH do PIE = 6,9

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = + 0,0014x^5 + 0,0285x^4 - 0,9305x^3 + 10,5451x^2 - 51,3098x + 90,8954$

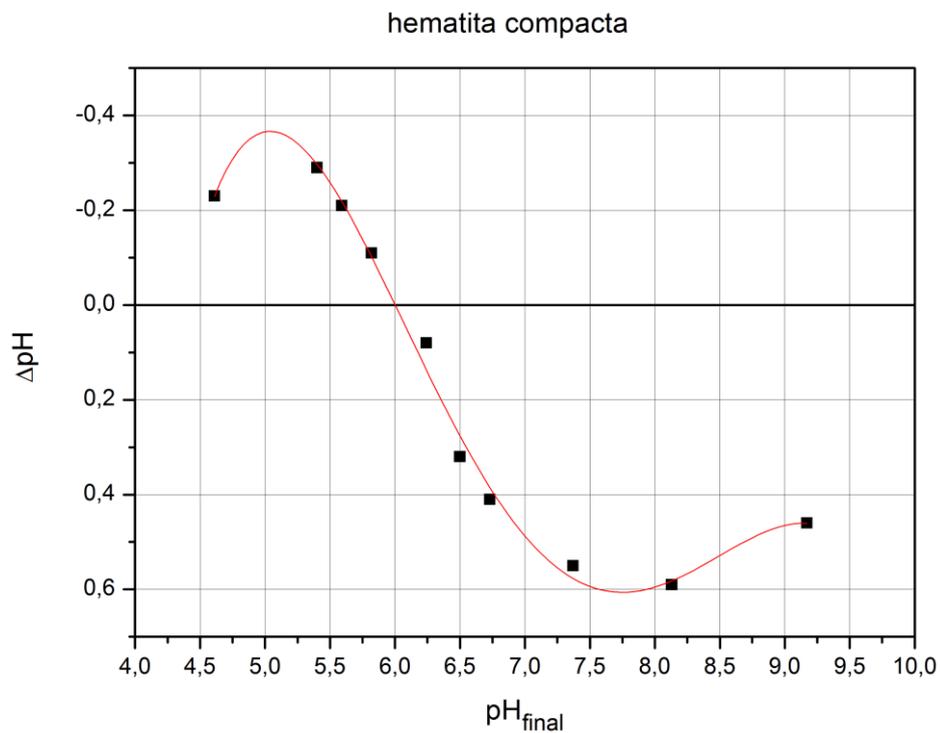
Teste de Mular & Roberts

magnetita c/ KNO_3 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L



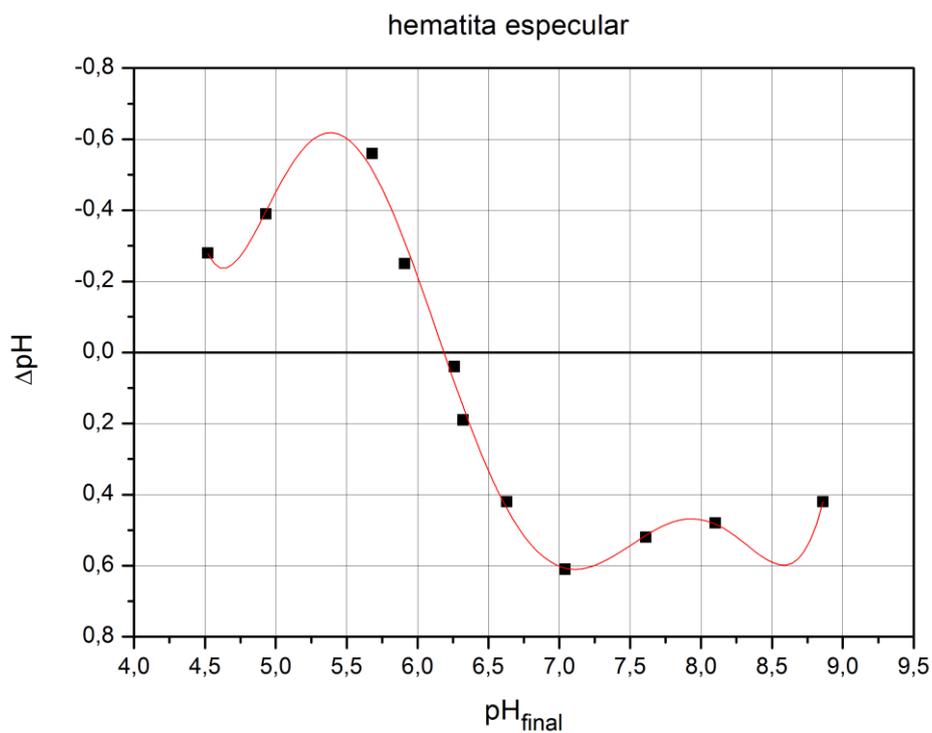
pH do PIE = 4,8

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,0088x^6 + 0,0225x^5 - 0,1904x^4 + 0,2977x^3 + 4,1323x^2 - 21,9538x + 31,7103$

Teste de Mular & Robertshematita compacta c/ NaNO_3 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L

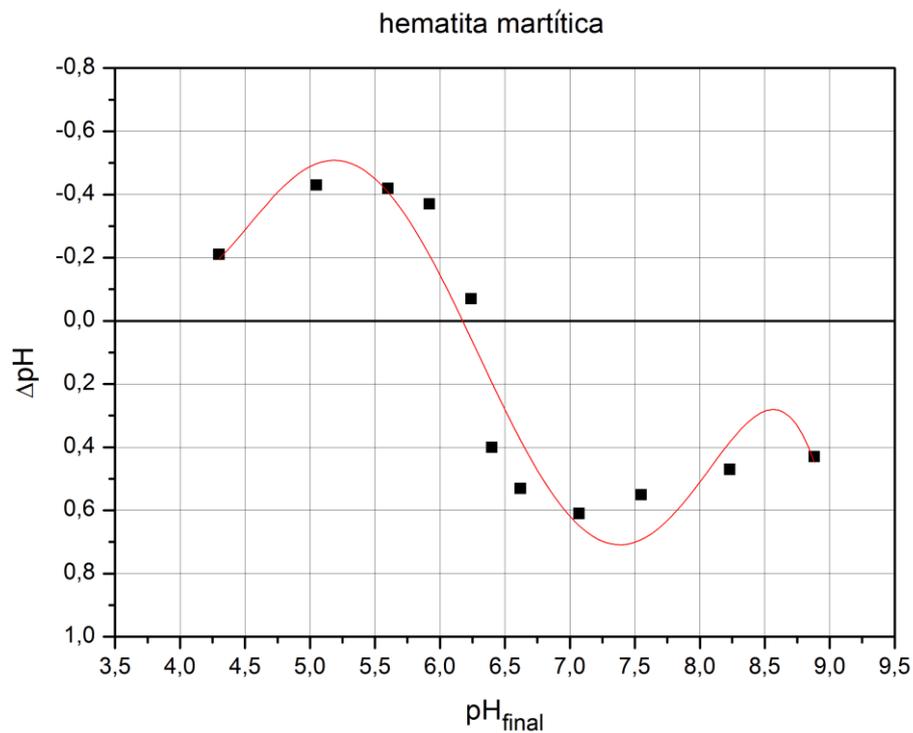
pH do PIE = 6,0

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,0010x^5 + 0,0610x^4 - 1,256x^3 + 11,571x^2 - 48,994x + 77,285$

Teste de Mular & Robertshematita especular c/ NaNO_3 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L

pH do PIE = 6,2

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = + 1,6061x^5 - 26,689x^4 + 233,34x^3 - 1131,4x^2 + 2883,3x - 3016,9$

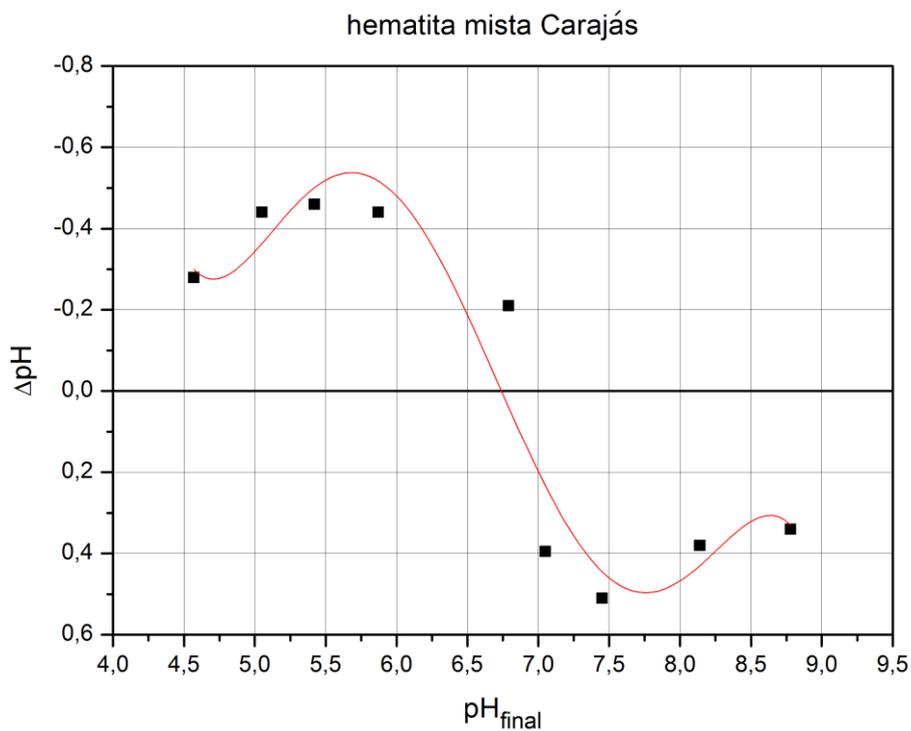
Teste de Mular & Robertshematita martítica c/ NaNO_3 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L

pH do PIE = 6,2

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = +0,0287x^5 - 0,903x^4 + 11,087x^3 - 66,129x^2 + 191,57x - 216,10$

Teste de Mular & Roberts

hematita mista Carajás c/ NaNO_3 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L

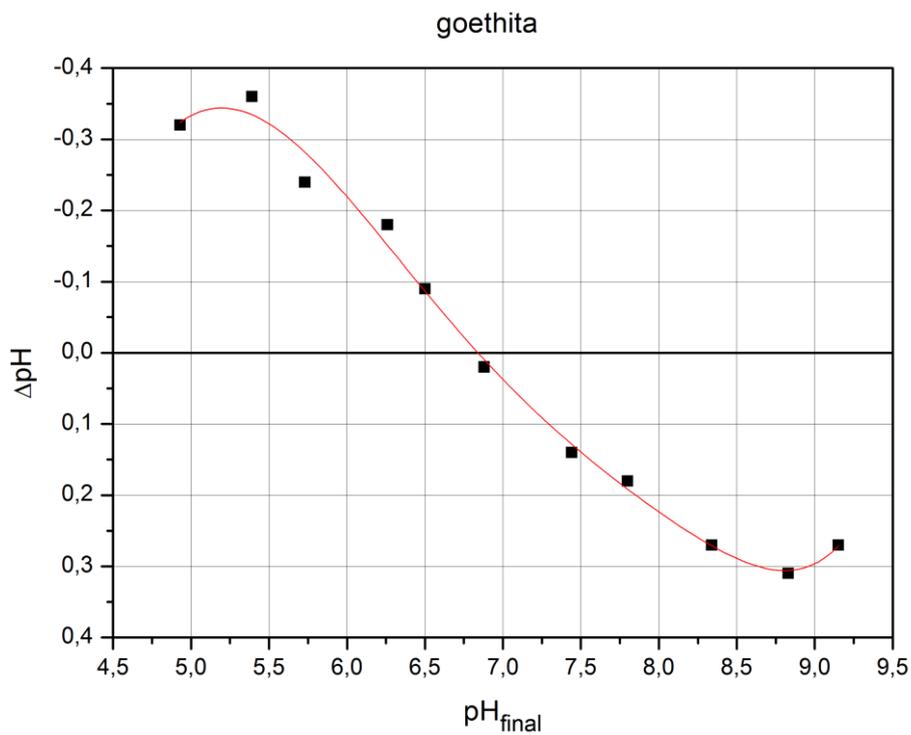


pH do PIE = 6,8

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = + 0,0383x^5 - 1,282x^4 + 16,858x^3 - 108,66x^2 - 343,31x - 425,91$

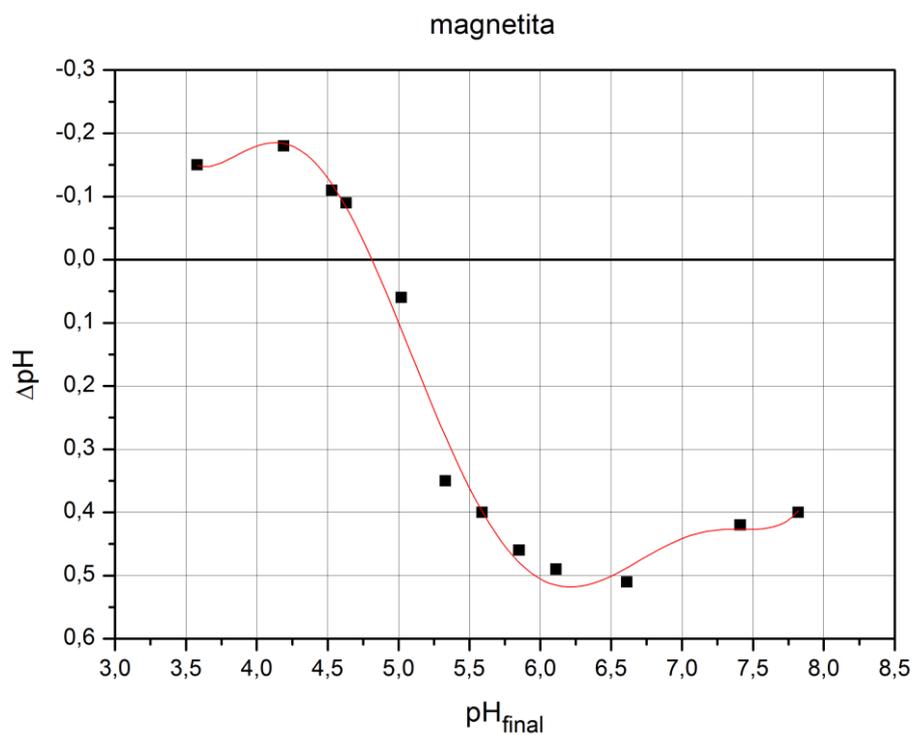
Teste de Mular & Roberts

goethita c/ NaNO_3 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L



pH do PIE = 6,8

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,00114x^6 + 0,0440x^5 - 0,6856x^4 + 5,496x^3 - 23,52x^2 + 49,73x - 39,03$

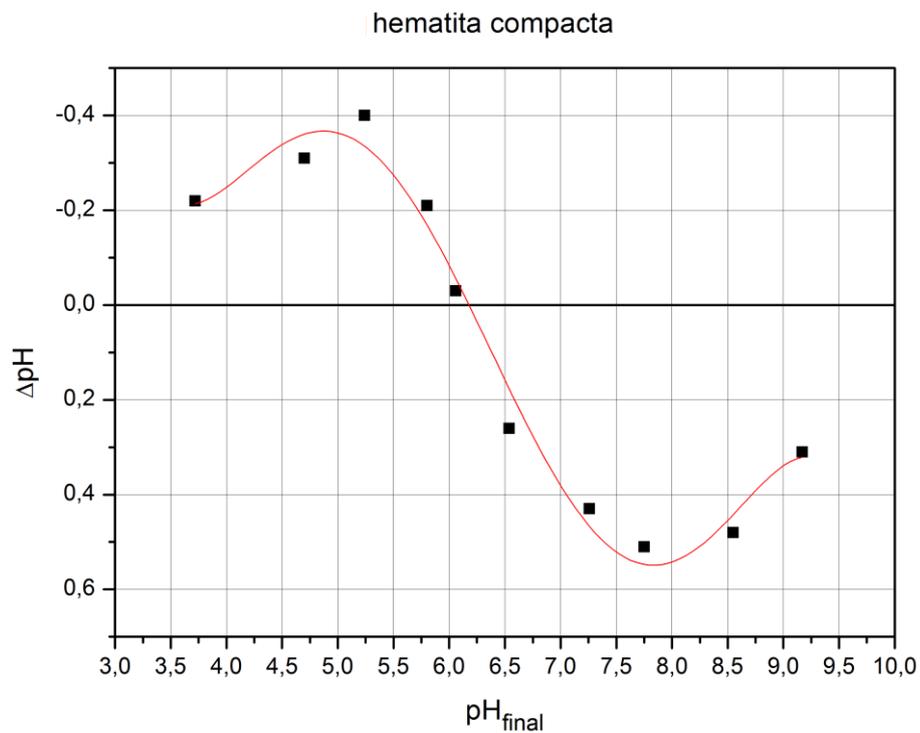
Teste de Mular & Robertsmagnetita c/ NaNO_3 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L

pH do PIE = 4,8

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = -0,0108x^6 + 0,3750x^5 - 5,301x^4 + 39,01x^3 - 158,5x^2 + 334,5x - 287,5$

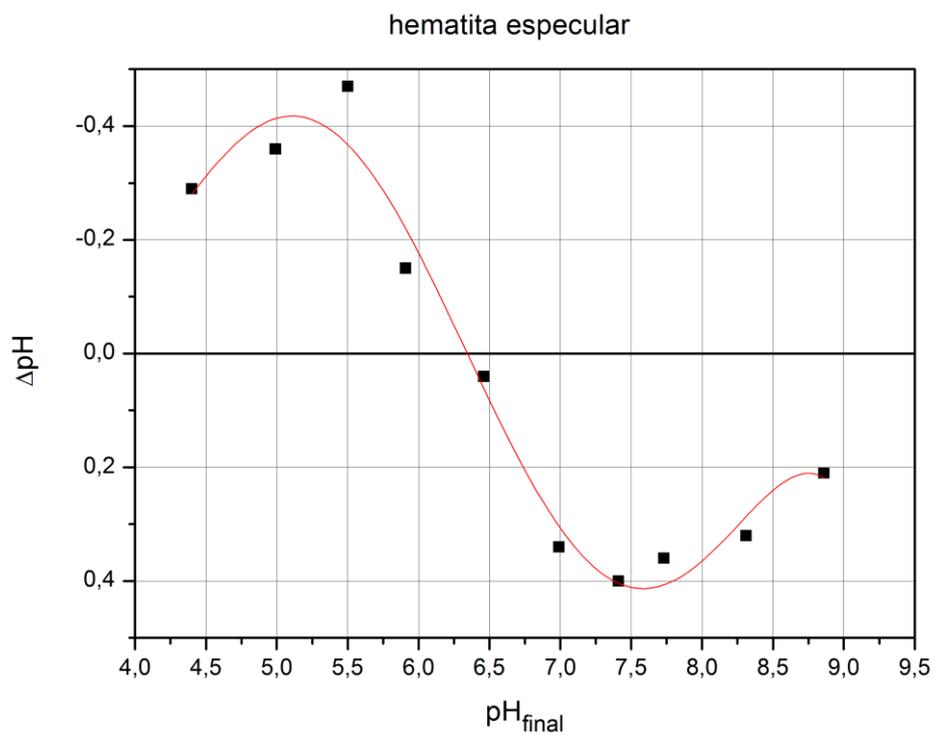
Teste de Mular & Roberts

hematita compacta c/ KCl 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L



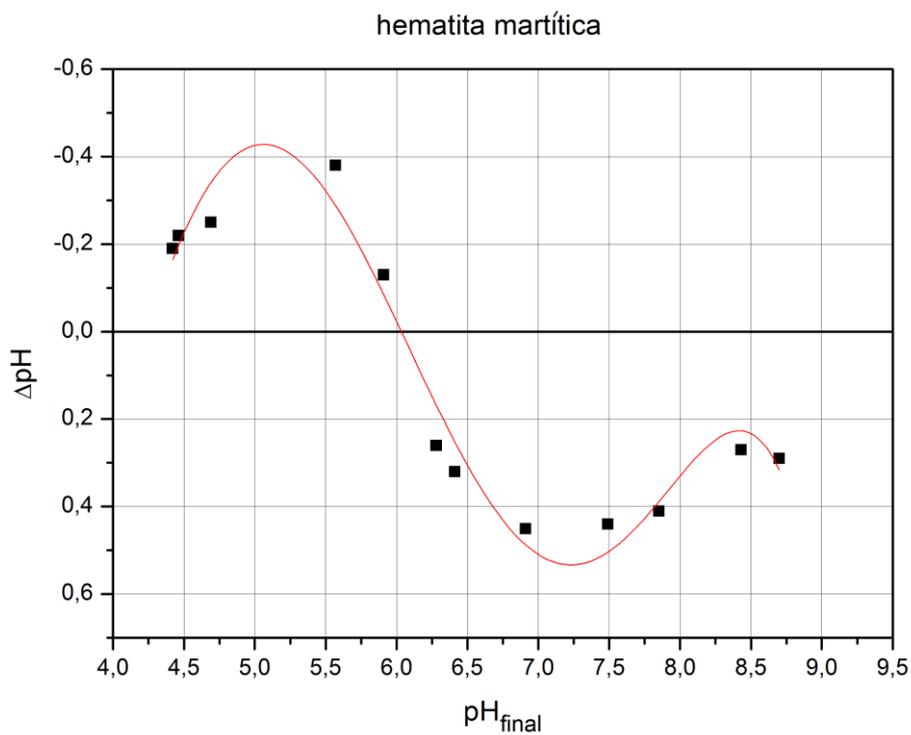
pH do PIE = 6,2

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = + 0,0058x^5 - 0,1146x^4 + 2,282x^3 - 13,36x^2 + 37,38x - 40,31$

Teste de Mular & Robertshematita especular c/ KCl 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L

pH do PIE = 6,3

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = + 0,01148x^5 - 0,3627x^4 + 4,095x^3 - 26,23x^2 + 74,69x - 82,33$

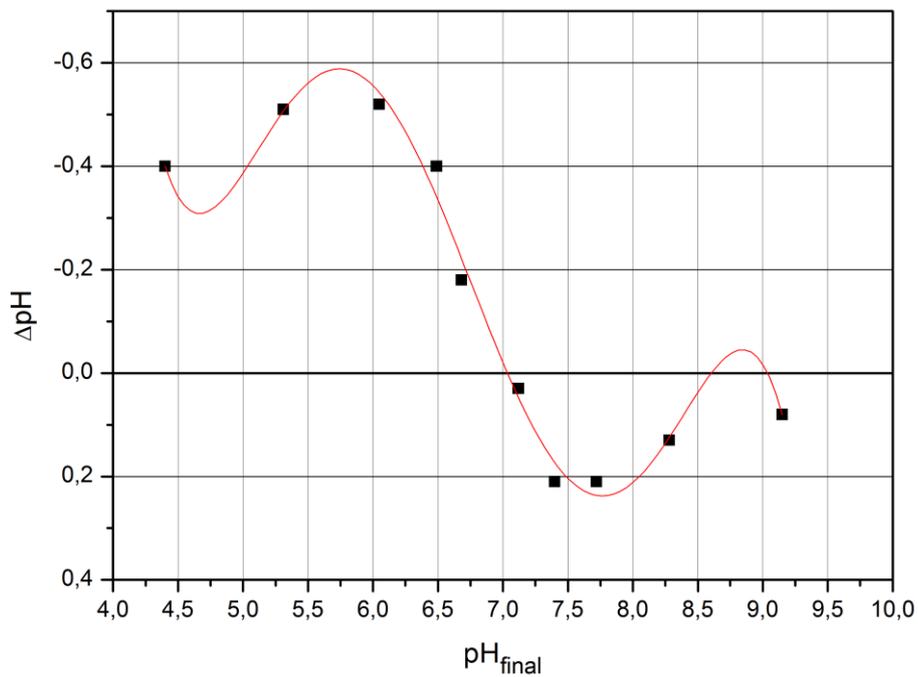
Teste de Mular & Robertshematita martítica c/ KCl 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L

pH do PIE = 6,0

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = + 0,0127x^5 - 0,4921x^4 + 5,608x^3 - 30,41x^2 + 77,63x - 73,62$

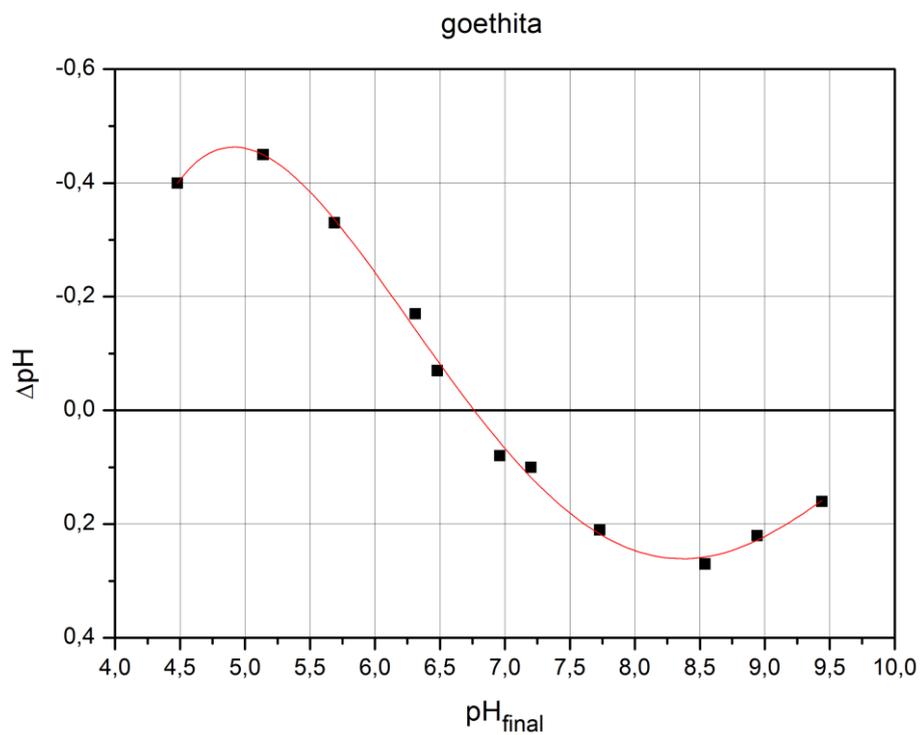
Teste de Mular & Robertshematita mista Carajás c/ KCl 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L

hematita mista Carajás



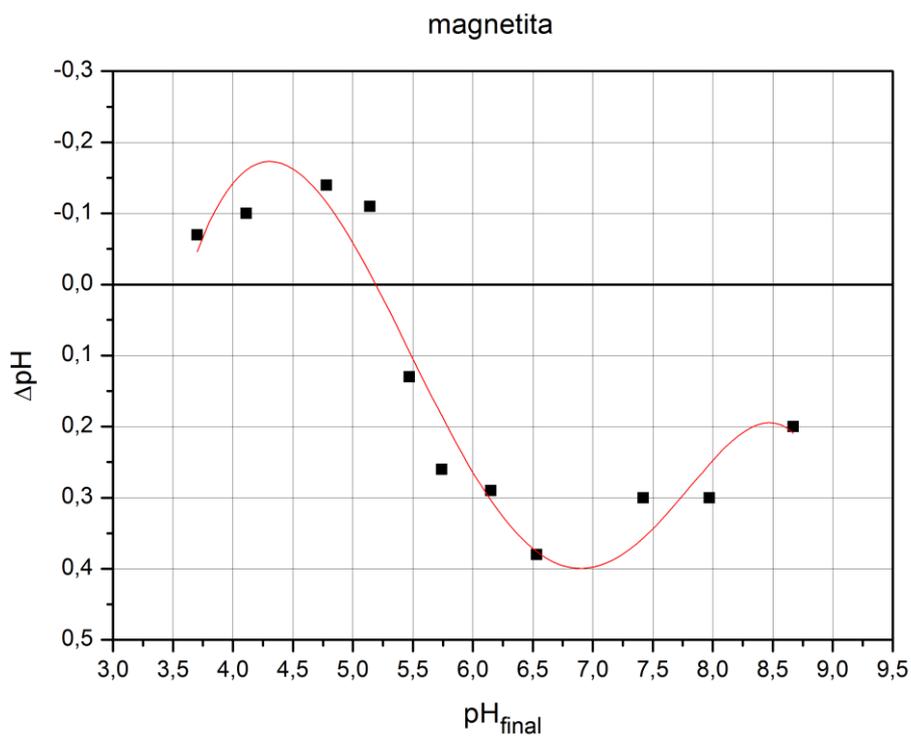
pH do PIE = 7,00

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = + 0,0288x^5 - 0,9726x^4 + 12,88x^3 - 83,50x^2 + 264,9x - 329,8$

Teste de Mular & Robertsgoethita c/ KCl 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L

pH do PIE = 6,8

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = + 0,00015x^6 - 0,0066x^5 + 0,1266x^4 - 1,363x^3 + 8,538x^2 - 28,65x + 38,82$

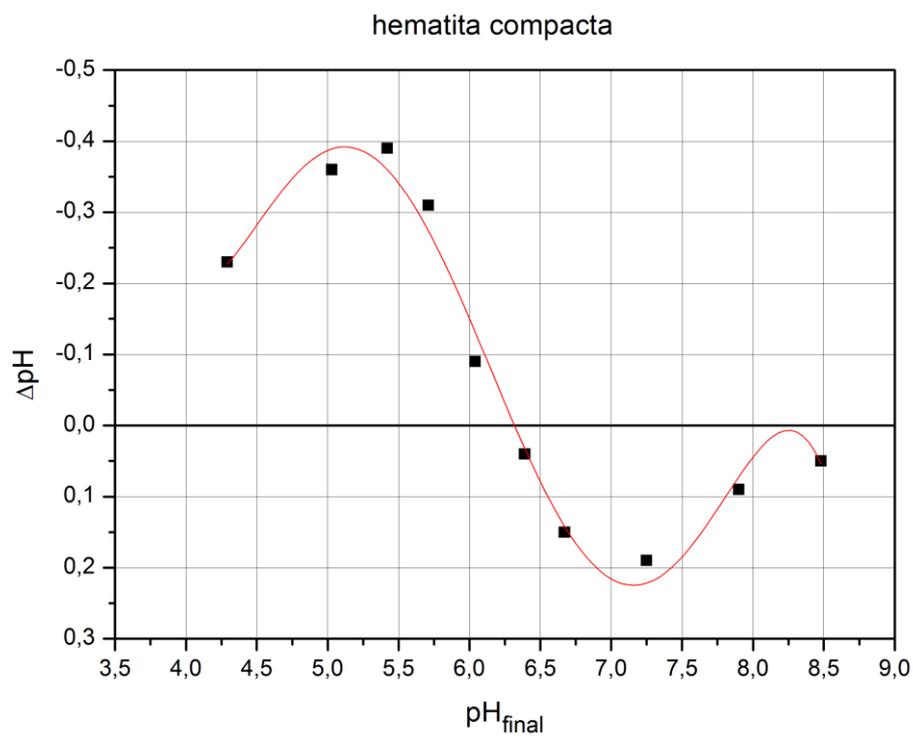
Teste de Mular & Robertsmagnetita c/ KCl 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L

pH do PIE = 5,2

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = + 0,0023x^5 - 0,0546x^4 + 0,4337x^3 - 1,056x^2 - 1,531x + 6,745$

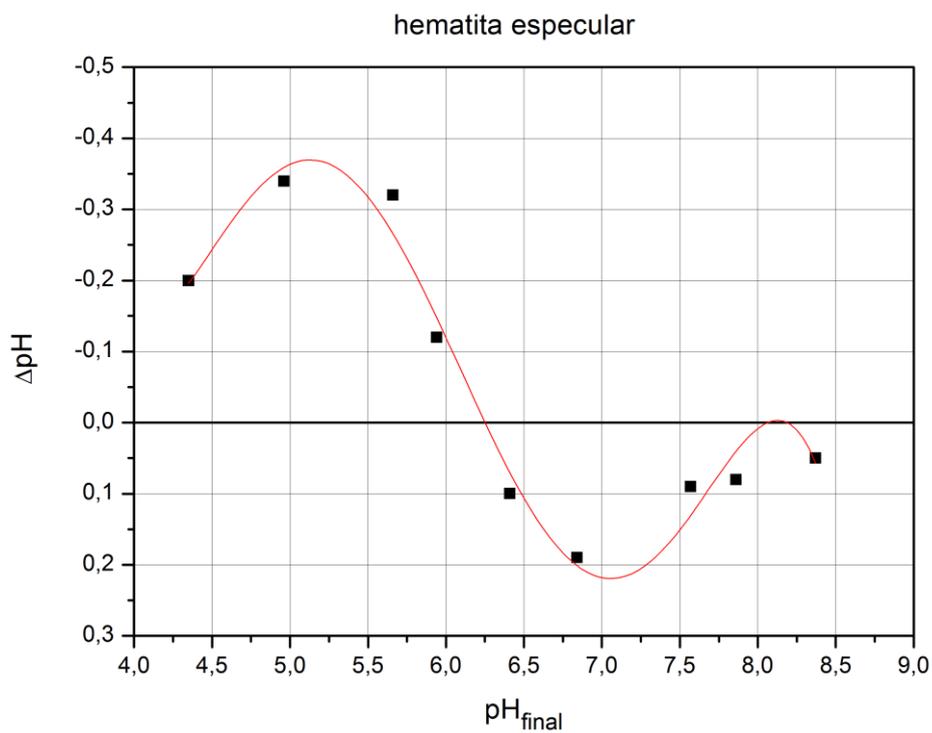
Teste de Mular & Roberts

hematita compacta c/ NaCl 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L



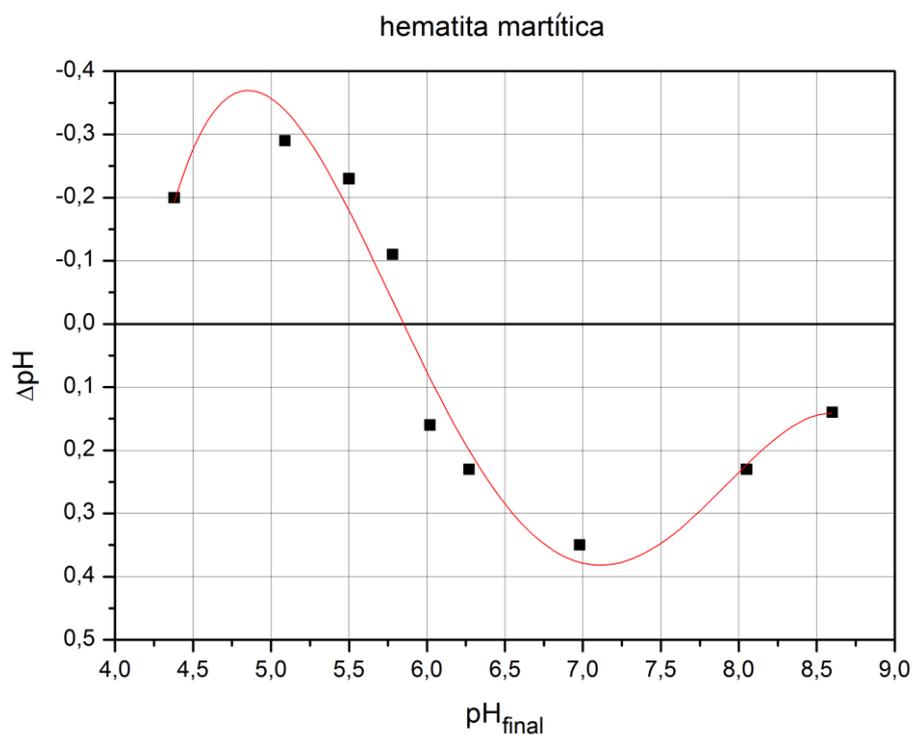
pH do PIE = 6,3

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = + 0,0209x^5 - 0,6425x^4 + 7,712x^3 - 45,10x^2 + 128,4x - 142,8$

Teste de Mular & Robertshematita especular c/ NaCl 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L

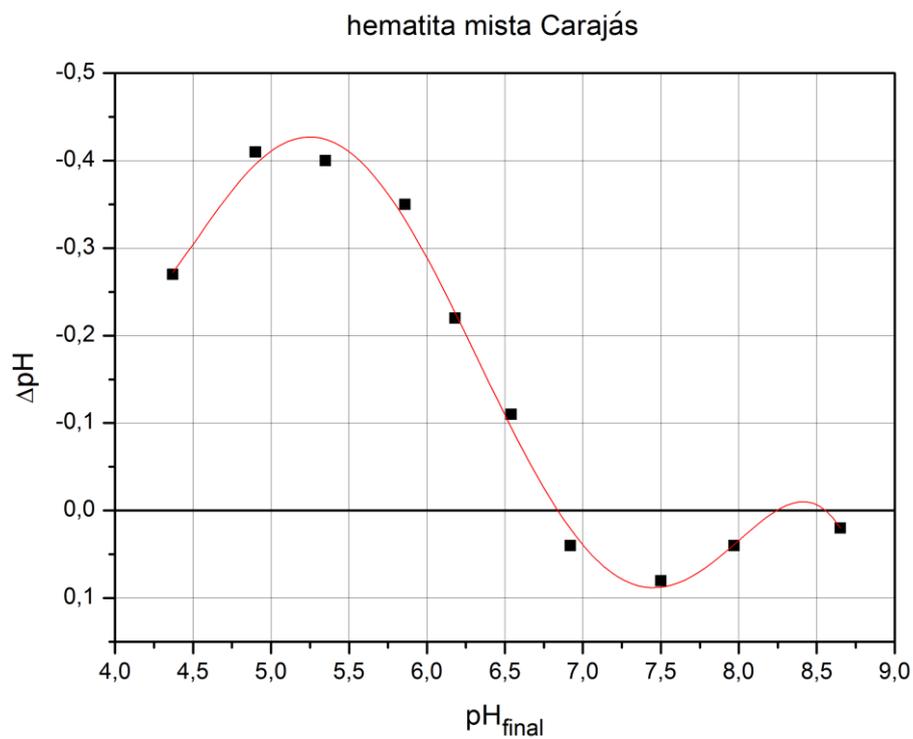
pH do PIE = 6,2

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = + 0,0249x^5 - 0,7569x^4 + 9,011x^3 - 52,33x^2 + 148,2x - 163,9$

Teste de Mular & Robertshematita martítica c/ NaCl 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L

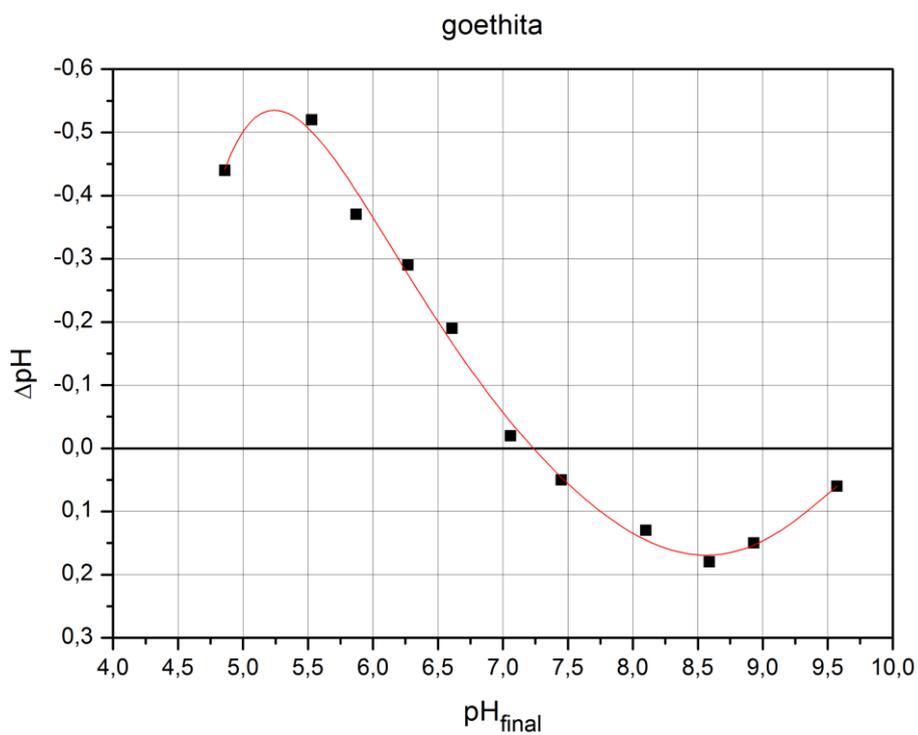
pH do PIE = 5,8

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = + 0,0377x^4 - 1,032x^3 + 10,34x^2 - 44,64x + 69,86$

Teste de Mular & Robertshematita mista Carajás c/ NaCl 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L

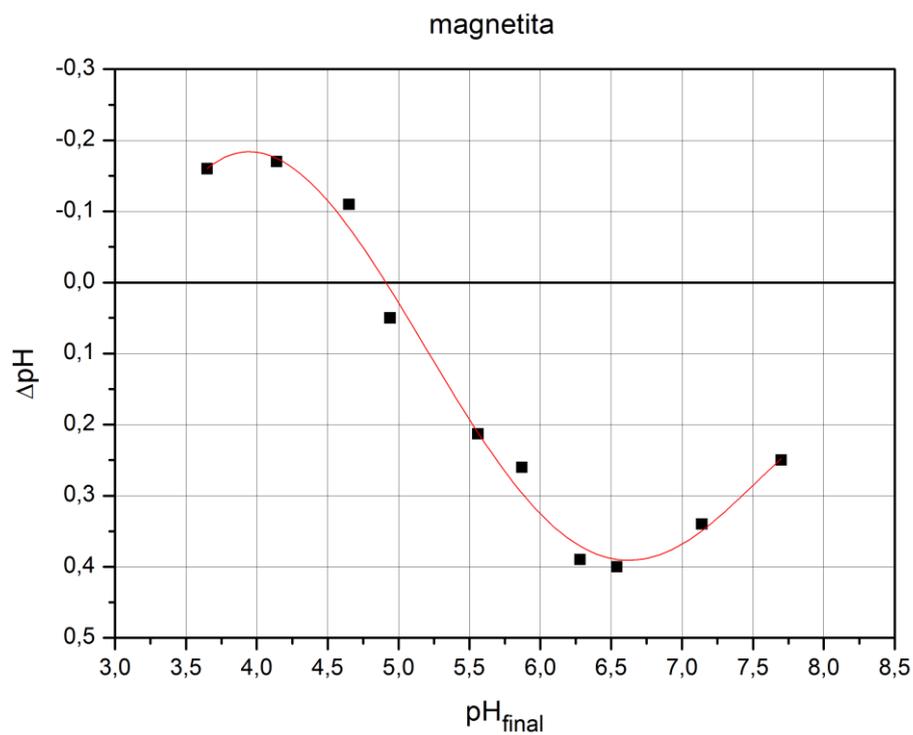
pH do PIE = 6,8

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = + 0,0127x^5 - 0,4004x^4 + 4,909x^3 - 29,25x^2 + 84,64x - 95,46$

Teste de Mular & Robertsgoethita c/ NaCl 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L

pH do PIE = 7,2

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = + 0,0015x^6 - 0,0667x^5 + 1,267x^4 - 12,77x^3 + 72,08x^2 - 215,5x + 265,4$

Teste de Mular & Robertsmagnetita c/ NaCl 1×10^{-2} a 1×10^{-1} mol/L

pH do PIE = 4,9

Polinômio utilizado para cálculo do PIE: $y = + 0,0028x^5 - 0,068x^4 + 0,583x^3 - 2,017x^2 + 1,993x + 1,342$