

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

Dissertação de Mestrado

Caracterização de minério de grafita de Almenara – MG

Autor: Tamara Mariana Guilherme Ribeiro  
Orientador: Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão

Fevereiro/2016

Tamara Mariana Guilherme Ribeiro

Caracterização de minério de grafita de Almenara – MG

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão

Belo Horizonte  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Escola de Engenharia  
2016

R484c

Ribeiro, Tamara Mariana Guilherme.  
Caracterização de minério de grafita de Almenara - MG [manuscrito]/  
Tamara Mariana Guilherme Ribeiro. – 2016.  
106 f., enc.: il.

Orientador: Paulo Roberto Gomes Brandão.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais,  
Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 97-106.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses. 3.  
Grafita - Teses. 4. Determinação mineralógica - Teses. I. Brandão, Paulo  
Roberto Gomes. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de  
Engenharia. III. Título.

CDU: 622(043)

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Zilmara e Eustáquio, que sempre acreditaram na minha capacidade e me ensinaram desde cedo que com paixão, disciplina e trabalho duro não há nada que não possa ser alcançado.

## AGRADECIMENTOS

É com imensa satisfação que deixo aqui os meus agradecimentos a todos aqueles que tornaram a realização deste trabalho possível:

Ao professor Paulo Roberto Gomes Brandão pela confiança e pelas horas dedicadas à orientação deste trabalho. Agradeço pela atenção, disponibilidade e profissionalismo.

À Magnesita Refratários S.A, nas pessoas de Luís Rodolfo Bittencourt e Paschoal Bonadia, pela possibilidade de realização deste estudo e por todos os meios colocados à minha disposição para concretização do trabalho.

Aos colegas Alexandre Miranda, Bárbara Zocratto, Matheus Naves, Eduardo Maia e Katia Fonseca, que se fizeram presentes ao longo dessa jornada, sempre colaborando com a troca de idéias e conhecimentos.

Ao time da planta piloto de minerais do Centro de Tecnologia Mineral da Magnesita: Nivaldo César de Oliveira, Denis Eduardo Silva, Gleiber Vinicius de Assis, André Rocha Nardim, Marcos Vinicius Machado, Cláudio da Silva Alves, Lourivaldo Soares Rodrigues e Jean Carlos Ferreira. Obrigada por todo apoio nas campanhas experimentais, pelas lições aprendidas e pelo espírito de equipe.

À equipe do laboratório químico do CPqD, em especial ao Hélio Pedrosa, Maria Aparecida Gomes e Alexandre Leonardo e às então estagiárias Simone Jaqueline dos Santos Lopes, Jéssica Rosa Lulho e Flávia Guarizo Pinola, que contribuíram no desenvolvimento da metodologia de carbono grafitico.

Ao Sidney Franco Muniz e Cláudio de Souza Coelho pelo tempo, ajuda e dedicação na coleta e interpretação dos dados mineralógicos utilizados no estudo.

Às geólogas Paola Torres de Castro e Gilvana Lima Soledade pelos conhecimentos compartilhados e pela boa vontade em me auxiliar na compreensão desta disciplina tão fascinante que é a geologia.

Aos meus queridos familiares e amigos pelo carinho, paciência, incentivo e apoio incondicional. Obrigada por terem sempre acreditado em mim. Sem vocês esse trabalho não teria se tornado realidade.

E finalmente a Deus que me permitiu, com coragem, determinação e perseverança, concluir esta etapa da minha formação acadêmica e profissional.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1	Grafita.....	4
3.1.1	Principais características.....	4
3.1.2	Geologia.....	6
3.1.3	Fontes de carbono nos minérios de grafita.....	8
3.1.4	Principais ocorrências de grafita natural.....	10
3.1.5	Usos e aplicações.....	18
3.2	Processamento de grafita.....	21
3.2.1	Métodos de lavra.....	22
3.2.2	Métodos de beneficiamento.....	23
3.2.3	Flotação de grafita.....	24
3.2.4	Tratamento químico dos concentrados.....	25
3.3	Projeto Grafita Almenara.....	26
3.3.1	Localização.....	26
3.3.2	Geologia.....	26
3.3.3	Rota de concentração.....	27
3.3.4	Principais produtos.....	29
3.4	Técnicas de caracterização.....	30
3.4.1	Difratometria de raios-X.....	30
3.4.2	Microscopia óptica.....	32
3.4.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	33
3.4.4	Análise de liberação por imagem.....	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1	Desenvolvimento de método para determinação de carbono grafítico.....	36

4.1.1	Avaliação e otimização das condições padrão de ensaios .....	36
4.1.2	Remoção da solução ácida (primeira e segunda etapas) .....	37
4.1.3	Validação do método .....	38
4.1.4	Ensaio interlaboratoriais .....	40
4.2	Amostras para ensaios de caracterização, concentração e processo .....	41
4.3	Análises químicas .....	42
4.3.1	Determinação dos óxidos totais .....	42
4.3.2	Determinações de carbono e enxofre .....	42
4.3.3	Perda ao fogo.....	42
4.3.4	Umidade .....	42
4.4	Análise granuloquímica de concentrados.....	43
4.5	Caracterização mineralógica .....	43
4.5.1	Difratometria de raios-X.....	43
4.5.2	Microscopia de luz transmitida .....	43
4.5.3	Análise petrográfica utilizando software de liberação por imagem .....	43
4.6	Ensaio de concentração exploratórios e de processo.....	44
4.6.1	Ensaio padrão de flotação .....	44
4.6.2	“Locked Cycle Test” - LCT.....	45
5	RESULTADOS.....	47
5.1	Desenvolvimento de método para determinação de carbono grafítico .....	47
5.1.1	Otimização das condições de ensaios .....	47
5.1.2	Validação do método .....	51
5.1.3	Ensaio interlaboratoriais .....	53
5.2	Ensaio de caracterização e de concentração exploratórios.....	56
5.2.1	Ensaio de concentração exploratórios .....	56
5.2.2	Análises químicas .....	59
5.2.3	Difratometria de raios-X.....	62
5.2.4	Análise petrográfica utilizando software MLA .....	67

5.2.5	Microscopia óptica .....	77
5.3	Ensaio de processo.....	83
5.3.1	Análises químicas .....	83
5.3.2	Difratometria de raios-X.....	84
5.3.3	“Locked cycle tests” (LCT).....	85
6	CONCLUSÕES.....	90
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93
	APENDICE A – RESULTADOS DA DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X .....	99



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 – Estrutura cristalina da grafita (Belém, 2006) .....	4
Figura 3.2 – Minas, jazidas e ocorrências de grafita no Brasil (Morais, 1997) .....	17
Figura 3.3 – Ângulo de contato de grafita em função do pH .....	24
Figura 3.4 – Potencial zeta da grafita em função do pH.....	25
Figura 3.5 – Localização do município de Almenara/MG .....	26
Figura 3.6 – Fluxograma conceitual de processamento do minério de Almenara. ....	29
Figura 3.7 – Espectro de difração de raios-X para amostra de TiO <sub>2</sub> . (Brandão, 2013)	31
Figura 3.8 – Esquema de solução de equações para quantificação de minerais pelo método de análise racional (adaptado de Varela et. al, 2005) .....	32
Figura 4.1 – Fluxograma dos ensaios padrão de flotação.....	44
Figura 4.2 – Fluxograma dos “locked cycle tests” .....	45
Figura 5.1 - Avaliação da influência da umidade das amostras nos resultados de C <sub>grafítico</sub> .....	48
Figura 5.2 - Avaliação da influência da lavagem e evaporação do HCl nos resultados de C <sub>grafítico</sub> .....	49
Figura 5.3 – Avaliação da influência do tempo e temperatura de calcinação nos resultados de C <sub>grafítico</sub> para o MRC GGC-09 .....	49
Figura 5.4 - Avaliação da influência da temperatura de calcinação nos resultados de C <sub>grafítico</sub> .....	50
Figura 5.5 – Linearidade e faixa de trabalho para o método de análise de carbono gráfico.....	52
Figura 5.6 – Gráfico da diferença relativa versus valor médio para comparação entre os resultados de teor de carbono gráfico reportados pela MRSA e laboratório comercial “A” .....	53
Figura 5.7 – Gráfico da diferença relativa versus valor médio para comparação entre os resultados de teor de carbono gráfico reportados pela MRSA e laboratório comercial “B” .....	54
Figura 5.8 – Comparação entre os resultados para o teor de carbono gráfico reportados pela MRSA e laboratório comercial “A” .....	54
Figura 5.9 – Comparação entre os resultados para o teor de carbono gráfico reportados pela MRSA e laboratório comercial “B” .....	55
Figura 5.10 – Gráfico HARD dos resultados da análise de carbono gráfico reportados pela MRSA e laboratório comercial “A” .....	55

Figura 5.11 – Gráfico HARD dos resultados da análise de carbono gráfico reportados pela MRSA e laboratório comercial “B” .....	56
Figura 5.12 – Resultados de carbono total e perda ao fogo para os grupos de amostras estudados.....	59
Figura 5.13 – Resultados de carbono gráfico para os grupos de amostras estudados .....	60
Figura 5.14 – Resultados de enxofre para os grupos de amostras estudados.....	60
Figura 5.15 – Resultados de SiO <sub>2</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para os grupos de amostras estudados.....	61
Figura 5.16 – Resultados de TiO <sub>2</sub> e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para os grupos de amostras estudados....	61
Figura 5.17 – Resultados de MgO e CaO para os grupos de amostras estudados .....	61
Figura 5.18 – Resultados de K <sub>2</sub> O e Na <sub>2</sub> O para os grupos de amostras estudados .....	62
Figura 5.19 – Comparação entre resultados de DRX para amostras dos grupos G1, G2 e G3.....	63
Figura 5.20 – Comparação entre resultados de DRX para amostras dos grupos G4 e G5 .....	64
Figura 5.21 – Comparação entre a composição mineralógica calculada pelo MLA e por DRX e análise química .....	69
Figura 5.22 – Fotomicrografia de elétrons retroespalhados e imagem gerada por software de análise de imagem para a amostra G5-AM01 <sup>(1)</sup> e G3-AM02 <sup>(2)</sup> .....	70
Figura 5.23 – Associações mineralógicas da grafita por grupos de minerais obtidas pelo MLA .....	71
Figura 5.24 – Fotomicrografia de elétrons retroespalhados e imagem gerada por software de análise de imagem para a amostras G1-AM01 <sup>(1)</sup> e G1-AM02 <sup>(2)</sup> .....	72
Figura 5.25 – Fotomicrografia de elétrons retroespalhados e imagem gerada por software de análise de imagem para a amostras G2-AM01 <sup>(1)</sup> e G2-AM02 <sup>(2)</sup> .....	74
Figura 5.26 – Fotomicrografia de elétrons retroespalhados e imagem gerada por software de análise de imagem para a amostras G3-AM01 <sup>(1)</sup> e G3-AM02 <sup>(2)</sup> .....	75
Figura 5.27 – Fotomicrografia de elétrons retroespalhados e imagem gerada por software de análise de imagem para a amostras G4-AM01 <sup>(1)</sup> e G2-AM02 <sup>(2)</sup> .....	76
Figura 5.28 – Fotomicrografia de elétrons retroespalhados e imagem gerada por software de análise de imagem para a amostras G5-AM01 <sup>(1)</sup> e G5-AM02 <sup>(2)</sup> .....	77
Figura 5.29 – Fotomicrografia das amostras G1-AM03 (a esquerda) e G1-AM04 (a direita) .....	80
Figura 5.30 – Fotomicrografia das amostras G2-AM03 (a esquerda) e G2-AM04 (a direita) .....	81

Figura 5.31 – Fotomicrografia das amostras G3-AM03 (a esquerda) e G3-AM04 (a direita). Observação: KF = K-feldspato e PL = plagioclásio. ....	81
Figura 5.32 – Fotomicrografia das amostras G4-AM03 (a esquerda) e G4-AM04 (a direita) .....	82
Figura 5.33 – Fotomicrografias da amostra G5-AM03.....	83
Figura 5.34 – Recuperação de carbono nos ensaios de LCT .....	86
Figura 5.35 – Distribuição de “flakes” e finos nos concentrados combinados obtidos nos ensaios de LCT.....	88
Figura 5.36 – Principais fontes de perda de carbono nos ensaios de LCT.....	89

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Principais características dos três tipos de grafita .....	8
Tabela 3.2 – Reservas mundiais de grafita (adaptado de Olson, 2015). .....	10
Tabela 3.3 – Alguns usos da grafita .....	19
Tabela 3.4 - Vantagens e desvantagens da análise de liberação por imagem feita com o MLA. ....	35
Tabela 4.1 – Materiais de referência certificados utilizados no desenvolvimento do método para determinação de carbono grafítico .....	37
Tabela 4.2 – Amostras utilizadas no estudo e tipos de análises executadas .....	41
Tabela 4.3 - Parâmetros dos ensaios de flotação. ....	44
Tabela 4.4 - Parâmetros dos ensaios de flotação – LCT. ....	46
Tabela 4.5 - Parâmetros da moagem – LCT.....	46
Tabela 5.1 - Avaliação do número de etapas de lixiviação nos resultados de $C_{\text{grafítico}}$ .	48
Tabela 5.2 - Avaliação da influência da curva de calibração do equipamento LECO SC-632.....	51
Tabela 5.3 - Avaliação de precisão e exatidão do método .....	52
Tabela 5.4 - Tipologias de minério de grafita identificadas no depósito de Almenara ..	57
Tabela 5.5 - Resultados dos ensaios metalúrgicos exploratórios para amostras de minério de grafita de diferentes tipologias identificadas no depósito de Almenara .....	57
Tabela 5.6 - Partição de massas e teores de concentrados obtidos nos ensaios metalúrgicos.....	58
Tabela 5.7 - Resultados de análise química para amostras de minério de grafita de Almenara .....	59
Tabela 5.8 - Identificação de fases minerais para amostras do depósito de Almenara por DRX.....	62
Tabela 5.9 - Composição mineralógica estimada a partir dos dados de análise química e da difratometria de raios-X .....	65
Tabela 5.10 - Composição mineralógica das amostras estimada pelo MLA .....	67
Tabela 5.11 - Resultados de análise química para amostras de minério de grafita submetidas aos ensaios de microscopia óptica.....	78
Tabela 5.12 - Identificação de fases minerais por DRX para amostras de minério de grafita submetidas aos ensaios de microscopia óptica.....	78
Tabela 5.13 - Resultados de análise química para amostras de minério de grafita submetidas aos ensaios de microscopia óptica.....	83

Tabela 5.14 - Identificação de fases minerais por DRX para amostras de minério de grafita submetidas aos ensaios de processo .....	84
Tabela 5.15 – Recuperações mássica, metalúrgica e teores dos concentrados de grafita obtidos nos testes do LCT.....	87
Tabela 5.16 – Análise granuloquímica do concentrado combinado obtido para as amostras submetidas ao “locked cycle test” .....	87

## RESUMO

A grafita é um mineral que encontra aplicação nos mais diversos tipos de indústrias devido às suas características bastante únicas, tais como maleabilidade, inércia química, alta condutividade elétrica, além de excelentes propriedades refratárias. A Magnesita Refratários S.A. realizou um programa de prospecção mineral com o objetivo de avaliar o potencial do minério de grafita de Almenara (MG) para a produção de refratários. O presente estudo fez uma avaliação sobre as características químicas, mineralógicas e microestruturais de cinco litologias presentes no depósito, tentando correlacionar esses dados com a resposta dos materiais ao processo de concentração mineral. Para isso, além de técnicas usuais de caracterização, foi desenvolvido método para determinação de carbono gráfico em amostras de minério de grafita. Os resultados obtidos mostraram que os minérios pertencentes aos grupos denominados G1 e G2 são predominantemente compostos por grafita xisto, na qual o mineral ocorre associado principalmente à caulinita e quartzo. Os teores de carbono e recuperações metalúrgicas na flotação variam de altos a moderados. Nas amostras de G3, G4 e G5 predomina a grafita gnaisse, porém a natureza das associações presentes é distinta para estes materiais. Nas amostras de G3 a grafita encontra-se associada principalmente ao quartzo, feldspatos e micas. A recuperação metalúrgica foi alcançada em nível intermediário. Nas amostras do grupo G4 grande parte da grafita ocorre em granulometria fina e apresenta forte associação com as micas e argilominerais, o que faz com que as recuperações metalúrgicas decresçam. Nas amostras de G5 a grafita está associada principalmente com o quartzo, porém o conteúdo de carbono no minério torna seu processamento pouco atrativo.

## ABSTRACT

Graphite is a mineral that finds application in a wide range of areas due to its unique characteristics, such as flexibility, chemical resistance, high electrical conductivity, and excellent refractory properties. Magnesita Refratários S.A. has conducted a mineral exploration project in order to evaluate the potential use of the graphite ore from Almenara (MG) deposit as raw material for refractories production. A study about the chemical, mineralogical and microstructural characteristics of five lithologies present in the deposit was carried out with the main objective of correlating these data with the response of the materials to the mineral concentration process. In addition to the usual characterization techniques, a method was developed for determining graphitic carbon content in graphite ore samples also. The results showed that the ores belonging to the G1 and G2 groups are predominantly comprised of schist graphite, in which the mineral is primarily associated to kaolinite and quartz. Carbon content and metallurgical recoveries in flotation are high to moderate. Samples from G3, G4 and G5 are mainly composed of gneiss graphite, but the nature of the mineral associations varies for these materials. Graphite in G3 samples is associated with quartz, feldspar and mica. Metallurgical recovery reached an intermediate level. In samples from G4 group, graphite occurs as fine particles and it has a strong association with mica and clay minerals, which reduces the metallurgical recoveries in flotation. The G5 samples contain graphite primarily associated with quartz, but the low carbon content in the ore makes its processing unattractive.

## 1 INTRODUÇÃO

O carbono é uma espécie química bastante versátil, que pode formar compostos com quase todos os elementos da tabela periódica, em uma variedade quase ilimitada de arranjos. O resultado disso é uma série de compostos orgânicos e inorgânicos com diferentes propriedades químicas e físicas (Hirsch, 2010).

Por muitos anos considerou-se que havia apenas três formas alotrópicas do carbono: a grafita, o diamante e o carbono amorfo. Essa situação, porém, se alterou a partir da década de 1980, quando vários outros alótropos do elemento, tais como os fulerenos, os nanotubos de carbono e o grafeno, começaram a ser sintetizados em laboratórios de todo o mundo.

A grafita corresponde à forma alotrópica mais estável do carbono em condições normais de pressão e temperatura. O mineral pode ser classificado em três tipos comerciais: grafita lamelar (“flakes”), em veio cristalino (“lump”) e microcristalina (Lobato, 2009).

Por apresentar características tais como maleabilidade e ductibilidade em ampla faixa de temperatura, inércia química, alta condutividade elétrica, baixo coeficiente de expansão térmica, efeito lubrificante, além de excelentes propriedades refratárias, a grafita encontra uma série de aplicações na indústria. Entre seus principais usos destacam-se a fabricação de materiais refratários, pilhas e baterias, tintas para a proteção de estruturas, lubrificantes, lápis, lonas de freio, explosivos, fitas magnéticas, fertilizantes e, principalmente, na siderurgia e fundição.

As maiores reservas de grafita no Brasil estão localizadas na chamada Província de Grafita Minas–Bahia, que como o próprio nome indica, engloba municípios do nordeste de Minas Gerais e sul da Bahia. A grafita contida nesta região ocorre como “flakes” cristalinos, disseminados em xistos ou gnaisses e frequentemente associados ao quartzo, argilominerais, micas e feldspatos.

A Magnesita S.A. possui direitos minerários localizados dentro da Província de Grafita Minas-Bahia no município de Almenara (MG) e, entre os anos de 2010 e 2014, realizou um programa de prospecção com o objetivo de avaliar o potencial geológico destas



áreas. A exploração destes depósitos poderia tornar a Magnesita autossuficiente nesta matéria-prima. Esta autossuficiência é altamente estratégica, pois o mercado mundial de grafita aponta para um aumento de demanda, especialmente para aplicações de alto valor agregado, tais como baterias para automóveis elétricos. Assim sendo, a disponibilidade e a viabilidade econômica da grafita para usos refratários podem estar ameaçadas no longo prazo.

Além do trabalho de prospecção, a partir do ano de 2011, a empresa iniciou também um programa para o desenvolvimento da rota de processo para a produção de concentrado de grafita a partir do minério de Almenara. Foram realizados diversos estudos em escala de laboratório e piloto, visando a definição do fluxograma que permitiria a obtenção de acordo com as especificações físico-químicas requeridas para sua utilização.

Todos estes trabalhos para desenvolvimento de rota de processo para concentração da grafita a partir do minério de Almenara foram realizados utilizando amostras selecionadas de acordo com a classificação litológica proposta pela equipe de geologia de campo e dos teores médios de carbono esperados para o depósito. Apenas o material pertencente à litologia que se apresentou mais promissora para aproveitamento na época foi utilizado nos testes.

Ao se assumir esta premissa, diversos outros tipos de materiais, classificados como pertencentes a outros grupos litológicos, foram imediatamente descartados como minério para o projeto, ainda que não tivessem sido submetidos a qualquer tipo de avaliação tecnológica para verificar seu desempenho no processo de concentração.

O presente trabalho fez uma investigação sobre o comportamento dessas outras litologias no processo de beneficiamento de grafita, a fim de verificar se estas poderiam ser utilizadas na produção de concentrado deste mineral. Foram realizados ensaios de caracterização química, mineralógica e de processo. Os resultados obtidos foram correlacionados com o objetivo de entender a interferência da incorporação de cada uma das litologias nos principais parâmetros do processo e determinar se existe algum impedimento técnico para seu aproveitamento.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho consistiu na caracterização granulométrica, química, mineralógica e microestrutural das diferentes litologias identificadas no depósito de grafita da Magnesita Refratários S.A., localizado em Almenara (MG), bem como o estudo do comportamento destes materiais em testes de concentração em escala de bancada, a fim de:

- Gerar informações sobre a composição mineralógica dos minérios portadores de grafita;
- Correlacionar as características de cada um dos materiais avaliados com a sua resposta ao processo de concentração mineral;
- Determinar, sob a ótica de processo, quais destas litologias poderiam ser utilizadas como matéria-prima para a produção de concentrado de grafita;
- Gerar dados para avaliação geometalúrgica do depósito em estudo.

Para que isso fosse possível, foi necessário realizar o desenvolvimento e validação de metodologia para análise de carbono grafitico em amostras de minério, a qual deveria gerar resultados confiáveis e de alta qualidade.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Grafita

##### 3.1.1 Principais características

A grafita corresponde à forma alotrópica natural mais estável do carbono em condições normais de pressão e temperatura. Trata-se de um mineral de densidade entre  $2,1\text{g/cm}^3$  e  $2,3\text{g/cm}^3$ , com coloração variando de negra a cinza que apresenta brilho metálico quando bem cristalizado ou aspecto terroso na forma microcristalina (Morais, 1997).

Sua estrutura é formada por matrizes hexagonais de átomos de carbono paralelas ao eixo [0001]. As matrizes se sobrepõem umas às outras, formando estruturas foliares, conforme mostra a Figura 3.1 (King, 2006).

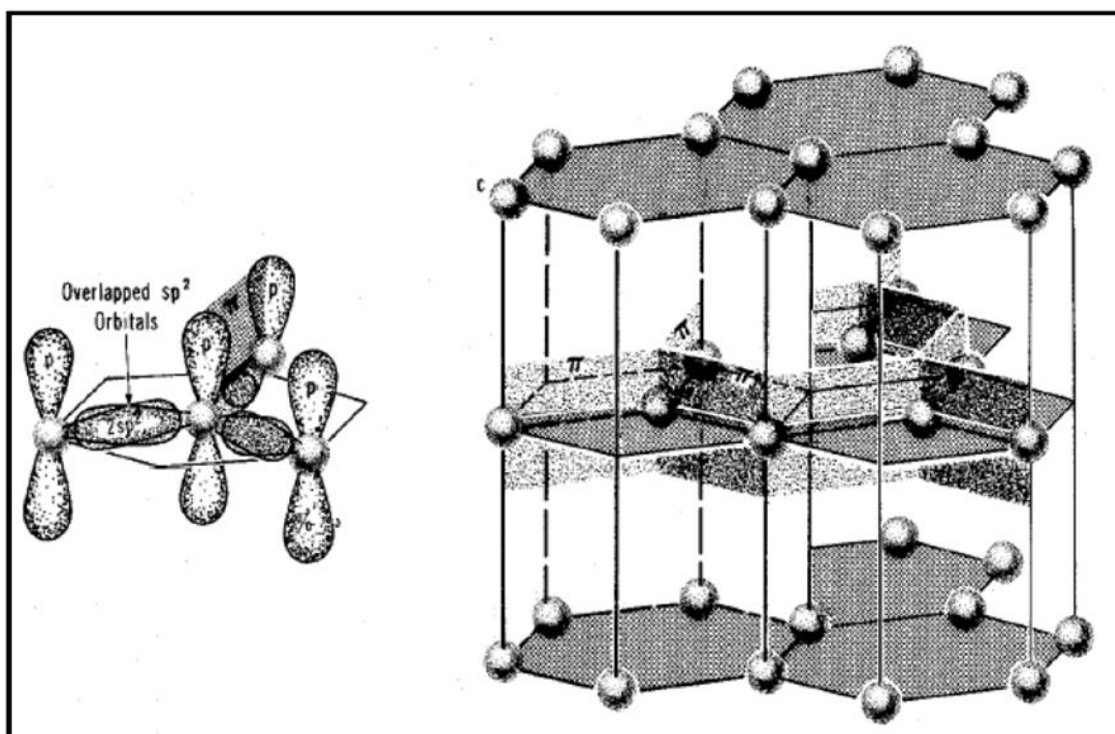


Figura 3.1 – Estrutura cristalina da grafita (Belém, 2006)

O arranjo atômico em camadas está organizado segundo uma rede de planos hexagonais com distância de  $1,42\text{Å}$  entre átomos de carbono e é resultado das ligações de natureza covalente atuando nesse sistema. A distância entre os planos, entretanto, é de  $3,35\text{Å}$  e é determinada por forças de van der Waals. A diferença entre as

intensidades das ligações nas duas direções é responsável pelas propriedades anisotrópicas da grafita (Bonnissel et. al., 2001).

Conforme mostrado na Figura 3.1, nos planos que compõe a estrutura da grafita, cada átomo de carbono está ligado a outros três adjacentes por ligações covalentes do tipo  $sp^2$ . Isso quer dizer que enquanto três dos quatro elétrons de valência encontram-se distribuídos em ligações do tipo “*sigma*” (forte e difícil de ser rompida), o quarto elétron é capaz de formar uma ligação “*p*” (mais fraca e mais fácil de ser rompida) com os outros orbitais (Belém, 2006).

Este elétron “excedente” tem a liberdade de migrar através da superfície da camada, o que promove uma carga elétrica dispersa que produz alta condutividade elétrica nessa direção. A grafita é, portanto, um semicondutor na direção perpendicular aos planos hexagonais e um condutor similar aos metais na direção paralela a estes. O coeficiente de expansão térmica é próximo a zero na direção paralela aos planos, porém adquire maior valor na direção perpendicular (King, 2006).

Devido à ligação fraca entre as camadas de planos hexagonais, os cristais de grafita são bastante susceptíveis à desordem nessa direção, podendo ser mecanicamente rompidas, o que confere ao mineral suas características de maciez (1 a 2 na escala Mohs) e capacidade de lubrificação (Villanueva, 2003).

A grafita é um material altamente refratário, com ponto de fusão em torno de  $3.500^{\circ}\text{C}$ . Na presença de oxigênio se decompõe lentamente para formar o  $\text{CO}_2$  em temperaturas de  $600\text{-}700^{\circ}\text{C}$  (Cameron & Weis, 1960).

Entre suas outras propriedades destacam-se a alta resistência à oxidação, a inércia química, a ausência de toxicidade, hidrofobicidade, maleabilidade, compressibilidade, baixo coeficiente de absorção para raios-X e o fato do produto não oferecer risco de explosão (Morais, 1997 e Mitchel, 1993).

Todas essas características tornam este material ideal para uma série de aplicações industriais, tais como indústrias de produtos refratários, agentes lubrificantes, baterias alcalinas, baterias de íon de lítio, fabricação de tintas anticorrosivas, entre outras.

### 3.1.2 Geologia

A grafita é um mineral que pode ser encontrado em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. As concentrações que apresentam condições de aproveitamento econômico são, na maioria das vezes, de origem metamórfica (Guimarães, 1973).

O mineral pode ser classificado em três tipos: grafita em lamelas relativamente grandes (“flakes”), em veio cristalino (“lump”) e microcristalina. Essas três formas se distinguem principalmente por diferenças nos teores de carbono e tamanho de cristais.

A grafita do tipo “flake” ocorre, usualmente, em leitos ou pacotes nas rochas metamórficas. Trata-se da grafita mais lavrada no mundo e, geralmente, possui melhor condutividade e resistência à corrosão que a grafita microcristalina. A grafita microcristalina resulta do metamorfismo termal do carvão. Seu baixo índice de cristalização, em partículas muito pequenas, é responsável pela sua aparência amorfa. A grafita em veios cristalinos é a forma mais rara. Trata-se de um material altamente cristalino, podendo chegar a teores muito altos de carbono (Sampaio et al., 2008).

A grafita lamelar apresenta cristais planos e achatados, com bordas angulares, arredondadas ou irregulares, disseminados em rochas metamórficas tais como mármore, gnaiss e xisto. As lamelas estão orientadas paralelamente ao plano de foliação das rochas. Acredita-se que este tipo de material tenha se originado do metamorfismo de rochas sedimentares contendo material carbonáceo e sedimentos betuminosos (Morais, 1997; Guimarães, 1973 e Mitchell, 1993).

Os principais depósitos deste tipo de grafita são estratificados com lentes ou camadas individuais do mineral variando entre 30cm e 3m de largura, que podem se estender por mais de dois quilômetros (Mitchell, 1993). Tratam-se dos maiores e mais uniformes depósitos dos três tipos de grafita existentes (Guimarães, 1973).

As ocorrências de grafita lamelar podem conter até 90% de carbono, porém os teores mais típicos para este tipo estão entre 5% e 30%. O mineral é freqüentemente encontrado em associação com quartzo, feldspatos, micas, sulfetos de ferro e granadas, quando hospedadas por xistos, e com quartzitos, argilominerais e calcita em rochas intemperizadas. Esses minerais podem ocorrer como inclusões nos “flakes” (Cameron & Weis, 1960 e Mitchell, 1993).

A forma, tamanho, resistência e densidade dos “flakes” podem variar de um depósito para o outro, ou até mesmo dentro de um mesmo depósito (Morais, 1997). A granulometria do material varia entre 1mm e 25mm. Comercialmente a grafita tipo “flake” pode ser dividida em dois tipos: “flake” grosso, com granulometria entre 0,150mm e 0,850mm e “flake” fino, com dimensões entre 0,045mm e 0,150mm (Mitchell, 1993).

A grafita microcristalina é formada de agregados de cristais muito finos, que conferem uma aparência leve e terrosa ao material. Ocorre, geralmente, em camadas contorcidas por dobramentos e falhamentos, muitas vezes intercaladas com materiais não grafitados, como arenitos. Sua origem está no metamorfismo de sedimentos carbonáceos como o carvão (Morais, 1997; Mitchell, 1993 e Roskill Information Service, 1978).

O conteúdo de carbono neste tipo de minério varia entre 25% e 95% e depende da quantidade de sedimentos presentes, porém são considerados economicamente viáveis os depósitos com teores de, no mínimo, 80% (Mitchell, 1993 e Roskill Information Service, 1978). Entre os minerais de ganga normalmente são encontrados quartzitos, filitos e sulfetos de ferro (quase sempre bastante associados à grafita). Em alguns depósitos observa-se também a presença de grande quantidade de carbono de origem não gráfica. A granulometria da grafita microcristalina pode chegar a 0,070mm, sendo que o tamanho típico não ultrapassa os 0,040mm (Cameron & Weis, 1960; Morais, 1997; Guimarães, 1973 e Mitchell, 1993).

A grafita em veio cristalino (ou “lump”) é encontrada em veios de rochas ígneas ou metamórficas, como xistos, granitos ou quartzitos e gnaisses ou acumulada em pacotes ao longo dos contatos intrusivos entre pegmatitos e calcário (Lobato, 2009). Em veios mais finos a grafita ocorre com cristais orientados perpendicularmente às paredes, enquanto na parte central, mais grossa, consiste em placas paralelas aos veios da rocha encaixante. A grafita é tipicamente bandada ou zonada (Morais, 1997). Não existe um consenso sobre sua origem, mas acredita-se que ela está ligada a processos de metamorfismo regional e/ou de contato (Guimarães, 1973 e Mitchell, 1993).

Esses depósitos, relativamente raros, fornecem grafita maciça, cujas partículas podem ocorrer segundo vários tamanhos, desde os microcristais a grãos maiores de lâminas intercrescidas ou de agregados fibrosos e aciculares. A maior parte do mineral ocorre

como grãos grossos, com granulometria superior a 40mm (Guimarães, 1973; Morais, 1997 e Mitchell, 1993).

Os teores de carbono das grafitas em veio cristalino podem chegar a mais de 98% e o maior produtor deste tipo de minério é o Sri Lanka (Mitchell, 1993). Os principais minerais associados incluem quartzo, feldspatos, micas, pirita, piroxênio, zircônio, rutilo, apatita e calcita, sendo que a maior parte desses minerais ocorre como grãos isolados. Em alguns depósitos, porém, essa ganga é quase ausente (Cameron & Weis, 1960; Guimarães, 1973 e Lobato, 2009).

A Tabela 3.1 apresenta um resumo das características dos três tipos de minério de grafita reconhecidos.

Tabela 3.1 – Principais características dos três tipos de grafita

<b>Tipo</b>	<b>Lamelar</b>	<b>Veio cristalino</b>	<b>Microcristalina</b>
Descrição	“Flakes” grossos (0,150mm a 0,850mm) e finos (0,150mm a 0,045mm)	Cristais grossos (maior parte +40mm)	Microcristalina (maior parte -0,070mm)
Minério	Entre 5% e 30% de carbono	Mais de 98% de carbono	Entre 25% e 95% de carbono
Teor do concentrado	75% a 97% de grafita	98,0% a 99,9% de grafita	60% a 90% de grafita
Maiores produtores	China, Índia, Brasil, Canadá, Madagascar, Noruega, Rússia, Ucrânia e Zimbábue.	Sri Lanka	México, Coreia do Norte e Coreia do Sul, China

*Observação: Adaptado de Mitchel (1993), incluindo informações de Morais (1997), Guimarães (1973), Lobato (2009), Roskill Information Service (1978) e Olson (2015).*

### 3.1.3 Fontes de carbono nos minérios de grafita

O minério de grafita é essencialmente composto por carbono, alguns com elevado grau de pureza. Entre os outros compostos presentes nesse tipo de material estão micas, feldspatos, quartzo, argilominerais, sulfetos, óxidos e hidróxidos de ferro, granadas, piroxênios, zircônio, rutilo, apatita, entre outros. Muitos elementos minoritários, tais como mercúrio, germânio, vanádio, cério, ente outros, também foram identificados em vários depósitos (King, 2006).

Outra particularidade dos minérios de grafita é que o carbono neles presentes pode ter origens distintas, sendo ela orgânica, de carbonatos, grafítico (ou elementar) ou até mesmo o chamado “carbono amorfo”, que corresponde aos materiais que não possuem estruturas cristalinas em longa escala (IUPAC, 1997), como o carvão mineral, o que confere a eles a sua aparência amorfa.

Para as aplicações industriais dos concentrados obtidos a partir destes minérios, entretanto, a única espécie importante é o chamado carbono grafítico, na qual o elemento encontra-se cristalizado no sistema hexagonal, com simetria romboédrica (conforme estrutura apresentada na Figura 3.1), a qual confere as propriedades físico-químicas tão distintas deste material.

Segundo Walker Jr. et al (1955) tanto o carbono amorfo quanto o grafite são compostos essencialmente de planos paralelos, cada uma formado por uma série de anéis hexagonais. Entretanto, nos materiais compostos por carbono amorfo, as camadas planas estão orientadas de modo aleatório, enquanto na grafita as camadas tem uma ordem tridimensional fixa. A ordem afeta o espaço entre as camadas dos planos, o que ocasiona diferenças entre as propriedades dessas duas formas de carbono.

Não existe uma metodologia padronizada para distinguir o carbono grafítico dos demais tipos de carbono que podem estar presentes no minério. As referências encontradas em literatura são bastante escassas, porém, estas indicam que dependendo da origem das espécies, diferentes técnicas podem ser aplicadas para a sua determinação.

Walker Jr. et al (1955) citam como métodos aplicáveis para diferenciar o carbono amorfo e o carbono grafítico: a difração de raios-X, a conversão do carbono grafítico a ácido grafítico com agentes oxidantes fortes (o carbono amorfo não reage nestas condições) e testes de separação densitária do tipo afunda-flutua.

A determinação do carbono orgânico pode ser feita pela oxidação do elemento a  $\text{CO}_2$  em temperaturas na casa dos  $500^\circ\text{C}$  ou pela ação de agentes oxidantes. Já a quantificação dos carbonatos pode ser realizada por métodos empregando a difração de raios-X, pela reação destas espécies com ácidos fortes, com formação de  $\text{CO}_2$  ou



indiretamente, por técnicas instrumentais auxiliares como a fluorescência de raios-X ou espectroscopia de plasma, que irão determinar os teores dos cátions presentes.

Na prática, dependendo do tipo de minério que está sendo estudado, estas metodologias deverão ser utilizadas de forma complementar para que seja possível determinar o conteúdo de carbono grafitico presente.

### 3.1.4 Principais ocorrências de grafita natural

Entre os recursos mundiais de grafita estima-se que 600 milhões de toneladas sejam do tipo “flake” cristalino, 70 milhões de toneladas do tipo “lump” e 800 milhões de toneladas do tipo microcristalina. Os depósitos mais importantes de grafita do tipo microcristalina são encontrados na Áustria, México e Coréias. Os maiores recursos do tipo “lump” estão no Sri Lanka, enquanto os do tipo “flake” estão na China e em Madagascar (Lobato, 2009).

De acordo com dados publicados pelo U.S. Geological Survey em 2015 (Olson, 2015) em termos de distribuição das reservas mundiais de grafita o Brasil está em 2º lugar, com 40 milhões de toneladas de mineiro do tipo “flake” cristalino que, segundo Lobato (2009), contém um teor médio variando de 10% a 18% de carbono. Conforme mostra a Tabela 3.2, entre os outros países com as maiores reservas estão a China (1º), Índia (3º), México (4º) e Madagascar (5º).

Tabela 3.2 – Reservas mundiais de grafita (adaptado de Olson, 2015).

País	Reservas (em milhões de toneladas)
<b>Mundial (aproximadamente)</b>	<b>110,00</b>
Brasil	40,00
China	55,00
Índia	11,00
Madagascar	0,94
México	3,10
Outros países	<1,00

Os itens 3.1.4.1 a 3.1.4.14 trazem um panorama sobre os principais tipos de ocorrência de grafita natural no mundo, apresentado por países.

#### 3.1.4.1 Alemanha

O distrito de Passau, localizado no leste da Bavária, possui um dos depósitos mais importantes da Alemanha de grafita do tipo “flake”. Ela ocorre em veios, lentes e disseminada em xistos e gnaisses em estruturas com até vinte camadas, cada uma com 30cm a 1,5m de espessura. O teor médio de grafita no minério é de 20% a 25% (Morais, 1997 e Roskill Information Service, 1978). Minerais associados incluem principalmente feldspatos e calcita e, em menor quantidade quartzo, pirrotita, pirita, biotita, hornblenda, esfalerita e galena (Taylor Jr., 2006).

O mineral é concentrado para teores acima de 98% de carbono que é destinado principalmente à produção de cadinhos refratários e lápis. A grafita também pode ser purificada quimicamente até teores de 99,99% de carbono (Morais, 1997 e Roskill Information Service, 1978).

#### 3.1.4.2 Áustria

A Áustria possui grandes reservas importantes de grafita microcristalina e grafita lamelar. A grafita do tipo “flake” é extraída na área de Muehldorf, a oeste de Viena. As camadas de grafita podem atingir até 12m de espessura, tendo xistos e gnaisses como rochas hospedeiras. O teor de grafita no minério é de 30% a 45% de carbono. O concentrado obtido é destinado às indústrias de fundição e siderurgia (Morais, 1997 e Roskill Information Service, 1978).

No sudeste da Áustria, está uma importante reserva de grafita microcristalina, que ocorre como lentes ou finas camadas encaixadas em um cinturão de cerca de 50km de xistos de granulometria fina. O minério é preto, macio, fino e denso e contém entre 40% e 50% de carbono em média. Os teores de enxofre, ferro, carbonatos e fosfatos são muito baixos, O concentrado obtido após processamento físico tem aproximadamente 92% de carbono. A maior parte da produção é destinada à indústria de lubrificantes, pigmentos e lápis (Morais, 1997; Taylor Jr., 2006 e Roskill Information Service, 1978).

#### 3.1.4.3 Canadá

O Canadá possui vários depósitos de grafita do tipo lamelar. Em geral, o mineral ocorre em rochas graníticas, gnaisses e quartzitos e apresenta como principais associações minerais os feldspatos, quartzo, biotita, entre outros. Os teores de carbono no minério

podem variar bastante, porém o conteúdo médio é de cerca de 9,0% (Simandl & Kenan, 1998).

A grafita ocorre disseminada de forma uniforme nas rochas minérios com teores de carbono de até 10%. Camadas cada vez maiores vão se formando à medida que o teor do mineral aumenta. Quando o conteúdo de grafita é maior que 25%, são formadas lentes que podem atingir algumas dezenas de metros de largura e quilômetros de comprimento (Taylor Jr., 2006).

#### 3.1.4.4 China

A China detém as maiores reservas de grafita do mundo. Estima-se que das mais de 200 ocorrências encontradas, 90% correspondam ao minério do tipo microcristalino e 10% à grafita lamelar (CMA, 2010 e Taylor Jr, 2006).

Existem diversas empresas que exploram os dois tipos de grafita no país, sendo que no ano de 2014, este foi responsável pela produção de 67% da grafita no planeta (Olson, 2015).

Os depósitos de grafita lamelar estão distribuídos por todo o território chinês. Apresentam conteúdo médio de carbono de 7%, com teores variando entre 2% e 35%. Os principais elementos contaminantes incluem ferro, enxofre, fósforo, titânio e vanádio. O diâmetro médio das lamelas varia entre 0,050m e 0,100mm, mas em alguns casos pode atingir até 10mm (CMA, 2006).

Os depósitos de grafita microcristalina se concentram na província de Hunan, no sudeste do país. Estes contêm entre 12% e 85% de carbono, com teor médio de 71%. A principal impureza presente é o enxofre, porém os teores médios são baixos (<1,5%) (CMA, 2006).

#### 3.1.4.5 Coreia do Sul e Coreia do Norte

Reservas importantes de grafita microcristalina e alguns depósitos de grafita lamelar são encontrados na Coreia do Sul e Coreia do Norte. As reservas de grafita microcristalina correspondem a 96% do total dos dois países e as de grafita lamelar a 4% (Taylor Jr., 2006). Entre as décadas de 1950 e 1990 estes depósitos contribuíam com a maior parte da produção mundial do mineral (Lambo Resources, 2013).

A grafita microcristalina ocorre como bandas e lentes irregulares, intercalada com camadas de xistos e filitos, muito dos quais estão em contato com granitos de vários metros de espessura. Quase todos os depósitos estão em regiões próximas a minas de carvão o que reforça a idéia de que a grafita microcristalina é derivada dessa rocha (Taylor Jr., 2006).

Os teores de grafita variam, em média, entre 5% e 10%. Os concentrados gerados contêm cerca de 80% de carbono e são exportados principalmente para o Japão e China e aplicados nas indústrias siderúrgica e de fundição (Roskill Information Service, 1978; Lamboo Resources, 2013 e Lobato, 2009).

#### 3.1.4.6 Índia

Segundo dados publicados pelo U.S. Geological Survey em 2015 (Olson, 2015), a Índia detém a terceira posição em termos de reserva de grafita em nível mundial. Estima-se que somadas, estas reservas estejam da casa dos 11 milhões de toneladas, com teores médios de carbono no minério variando entre 10% e 40%, de acordo com o Indian Bureau of Mines (IBM, 2015). Os concentrados gerados a partir destes minérios contêm, em geral, entre 70% e 92% de carbono, podendo chegar até 96% de teor do elemento em algumas minas (IBM, 2015).

Os depósitos de grafita indianos geralmente ocorrem em gnaisses, associados com granadas, silimanita e muscovita. Foram verificadas ocorrência de todos os tipos de depósito de grafita na Índia, entretanto os mais importantes de ponto de vista econômico são os de grafita lamelar, seguidos dos de grafita microcristalina. Depósitos do tipo veio cristalino foram identificados no estado de Tamil Nadu, na região sul do país, próximo ao Sri Lanka (Taylor Jr., 2006 e IBM, 2015).

#### 3.1.4.7 Madagascar

Em Madagascar ocorrem algumas das maiores reservas de grafita lamelar do mundo. Segundo Guimarães (1973), estas estão distribuídas ao longo de uma área de 800 km, localizadas na porção oeste da ilha. Os depósitos ocorrem em lentes, veios, bolsões e camadas, em xistos e gnaisses muito metamorfizados, junto a depósitos lateríticos de ferro e bauxita. O grafite, resistente ao intemperismo, é encontrado junto ao resíduo lixiviado (Taylor Jr., 2006).

Trata-se de um dos mais importantes produtores de grafita do mundo devido ao tamanho e qualidade das lamelas recuperadas. O minério bruto alcança de 3% a 10% de grafita, dos quais  $\frac{2}{3}$  correspondem aos “flakes” grossos (+0,150mm) e  $\frac{1}{3}$  aos “flakes” finos (-0,150mm). Entre os minerais acessórios estão quartzo, argilas e micas, zircônio, rutilo e epidoto, além de pequena quantidade de compostos contendo ferro (Lobato, 2009 e Taylor Jr., 2006).

Os concentrados obtidos a partir deste minério apresentam até 95%, sendo que os “flakes” grossos são o produto de maior interesse comercial. Suas propriedades o tornam um dos melhores tipos de grafita para a aplicação em refratários e produção de cadinhos (Lobato, 2009 e Taylor Jr., 2006).

#### 3.1.4.8 México

Alguns dos maiores e mais importantes depósitos de grafita microcristalina do mundo estão localizados no estado de Sonora, no norte do México. Segundo Guimarães (1973), estes se estendem por uma área de 32km de comprimento por 16km de largura. São depósitos homogêneos, nos quais o minério ocorre em quartzitos metamorfizados, em veios com espessura média de 3m, podendo chegar até 7m. Acredita-se que sua origem seja hidrotermal (Roskill Information Service, 1978 e Taylor Jr., 2006).

A grafita mexicana microcristalina de alto teor contém 80% de carbono de origem grafitica, podendo ser encontrada em concentrações de até 95% de carbono (Lobato, 2009). Esses teores são tão altos que o material pode ser comercializado quase sem nenhum tipo de beneficiamento. Os minerais acessórios incluem mica, argilas, turmalina, hematita e, ocasionalmente, pequenas quantidades de pirita e gipsita (Taylor Jr., 2006).

#### 3.1.4.9 Moçambique

No norte de Moçambique está localizado o depósito de grafita de Balama, um dos maiores do mundo em minério de alto teor. Este é constituído por mineralizações de xistos grafitosos, tendo como principais minerais acessórios micas, granada e silimanita. A grafita é do tipo lamelar, com teores variando entre 5% e 35% de carbono grafitico. A maior parte dos “flakes” tem dimensões entre 0,2 e 0,5mm, porém há registro de material com até 4mm de diâmetro (Hall & Barnett, 2014).

Dados divulgados pela Syrah Resources (2014) indicam que os recursos do depósito são da ordem de 215 milhões de toneladas, com teor médio de 16,0% de carbono grafítico. Se estes dados foram confirmados este pode se tratar do maior depósito de grafita do mundo.

#### 3.1.4.10 Noruega

Uma importante reserva de grafita lamelar ocorre na ilha Senja, no norte da Noruega. O mineral ocorre como lentes em matriz compostas por xistos contendo micas disseminadas. Os teores podem chegar a 30% de grafita na parte mais rica do depósito (Taylor Jr., 2006).

Trata-se de um minério muito duro, que precisa ser britado para recuperação da grafita. O concentrado obtido após a flotação do material contém entre 80% e 83% de carbono e é destinado principalmente à fabricação de baterias (Roskill Information Service, 1978 e Taylor Jr., 2006).

Outras reservas de grafita lamelar e de grafita microcristalina também foram identificadas em diferentes partes da Noruega. Algumas delas são exploradas comercialmente. Estas, porém, possuem teores muito menores de grafita do que os observados em Senja: entre 6% e 10% de carbono (Roskill Information Service, 1978).

#### 3.1.4.11 Rússia e Ucrânia

Todos os tipos de depósitos de grafita são encontrados no território da antiga União Soviética, distribuídos em regiões dos Montes Urais, Sibéria, Uzbequistão e Ucrânia. A maior parte deste minério, entretanto, é do tipo grafita lamelar, correspondendo a 75% a 90% do total (Taylor Jr., 2006).

A operação mais importante do ponto de vista econômico é a de Zavalyevsky na Ucrânia. Este depósito tem corpos de minério com 3m a 35m de espessura, os quais contêm entre 3% e 7% de “flakes” de grafita cristalinos de granulometria predominantemente fina (Taylor Jr., 2006).

A principal ocorrência de grafita microcristalina está na bacia de carvão de Tungusk, na região central da Sibéria. Os teores de carbono deste minério variam entre 87% a 94%.

Na Sibéria Oriental estão localizados os maiores depósitos de minério de baixo teor (4% a 5%) da Rússia (Taylor Jr., 2006 e Roskill Information Service, 1978).

#### 3.1.4.12 Sri Lanka

Sri Lanka contém os maiores depósitos de grafita em veios cristalinos conhecidos em todo o mundo. Estes depósitos estão localizados nas porções oeste e sudeste da ilha (Taylor Jr., 2006). A grafita pode ocorrer tanto como preenchimento de fissuras simples quanto em veios e camadas dispostas ao longo de cinturões de gnaisses e mármore contendo quartzitos, granadas e silimanita (Roskill Information Service, 1978).

O minério do Sri Lanka é altamente grafitizado, com conteúdo de carbono podendo atingir entre 97% e 98% (Taylor Jr., 2006 e Lobato, 2009). A grafita ocorre tanto na forma acicular quanto em placas planas de granulometria bastante grosseira, podendo atingir até 30cm de diâmetro (Roskill Information Service, 1978).

Entre os principais consumidores deste tipo de material estão as indústrias de lubrificantes, de produção de escovas de carbono, de lápis e em quaisquer outras aplicações que requeiram uso de grafita de alta qualidade (Lobato, 2009).

#### 3.1.4.13 Zimbábue

O Zimbábue detém algumas das maiores reservas de grafita do continente africano. O minério, que ocorre em camadas e lentes, contém entre 20% e 35% de “flakes” cristalinos de grafita. Os concentrados obtidos contêm entre 80%-83% e 90-94% de carbono (Taylor Jr., 2006).

#### 3.1.4.14 Brasil

Há ocorrências de grafita natural em diversos estados brasileiros (Figura 3.2), mas as principais reservas estão localizadas nos estados de Minas Gerais (84%), Bahia (15%) e Ceará (1%) (DNPM, 2010). O minério é predominantemente do tipo lamelar, porém existem registros de depósitos de grafita microcristalina (Guimarães, 1973).



Figura 3.2 – Minas, jazidas e ocorrências de grafita no Brasil (Morais, 1997)

As melhores ocorrências de grafita no Brasil são encontradas na chamada Província de Grafita Minas–Bahia, que como o próprio nome indica, engloba municípios do nordeste de Minas Gerais e sul da Bahia. São depósitos, em sua maioria, de grafita lamelar que, segundo Faria (1997), foram formados por concentração e cristalização de carbono durante o metamorfismo regional ou por recristalização de substâncias carbonosas. A grafita nestes depósitos pode ocorrer em veios localizados entre camadas de quartzito altamente fraturado e alterado, com intrusões de granito/gnaiss ou disseminada em matriz de gnaiss bastante alterado. O teor de carbono médio varia de acordo com o depósito, mas foram reportados valores entre 5% e 20% de carbono gráfico, às vezes com grande porcentagem de “flakes”. Entre os principais minerais acessórios estão o quartzo e a caulinita, além de feldspatos e micas (Guimarães, 1973 e Taylor Jr., 2006).



A grafita microcristalina pode ser encontrada nos municípios de Itamarandiba (MG) e Itamarajú (BA). Em Itamarandiba estas ocorrências podem conter até 45% de carbono entre camadas de xistos grafitosos (Guimarães, 1973). Já em Itamarajú a grafita ocorre associada a filões pegmatíticos, encaixados em xistos e gnaisses (Faria, 1997).

Os depósitos de grafita do Ceará estão localizados nos municípios de Novas Russas, Piquet Carneiro, Araçoiaba, Baturité e Canindé. O minério é do tipo grafita lamelar e pode ocorrer em lentes encaixadas em gnaisses, com teores podendo atingir até 40% de carbono ou disseminado em matriz de xisto com conteúdo de grafita abaixo de 10% (Guimarães, 1973 e DNPM, 2010). Trabalhos de pesquisa e prospecção mineral estão sendo desenvolvidos no estado com vistas a avaliar a viabilidade de extração e processamento destes minérios.

Na Paraíba, segundo Wanderley & Medeiros (2000), foi identificada pequena ocorrência de minério de grafita lamelar. O mineral se encontra em lentes de espessura de aproximadamente 20cm, encaixadas em gnaisses. Na década de 1960 foi feita tentativa de exploração desse minério, porém o corpo mineral não apresenta continuidade que justifique seu aproveitamento econômico.

Segundo Guimarães (1973), nas décadas de 1960 e 1970 houve produção de grafita lamelar nos estados do Espírito Santo e Goiás. Em ambos os casos a grafita ocorre em filões, lentes ou veios, encaixados em gnaisses e xistos. Os principais minerais acessórios são o quartzo, feldspatos e micas.

### 3.1.5 Usos e aplicações

O grafite é um material bastante valorizado por sua boa condutividade térmica e elétrica, suas excelentes propriedades refratárias e lubrificantes, alta resistência à oxidação e inércia química. Devido a essas características esse material é utilizado como matéria-prima para várias aplicações.

Conforme mostra a Tabela 3.3, seu uso final vai depender das características do concentrado (teor de carbono e granulometria), as quais estão intrinsecamente relacionadas com o tipo de grafita da qual este se originou: grafita lamelar, veio cristalino ou microcristalina.

Tabela 3.3 – Alguns usos da grafita

Produto final	Qualidade da grafita utilizada		Tipo de grafita
	Teor de carbono (%)	Tamanho (mm)	
Refratários de Mg-C	Mínimo 87% (típico 94%-99%)	0,150mm - 0,710mm	Flake
Refratários de Al-C	Mínimo 85% (típico 94%-99%)	0,150mm - 0,500mm	Flake
Cadinhos de grafite-argila	Mínimo 80%	0,020mm - 0,150mm	Flake
Cadinhos de carbetto de silício	80% - 89%	Mínimo 0,150mm	Flake
Folhas de grafite expandido e produtos nela baseados	Mínimo 90% (desejável +99%)	0,250mm - 1,800mm	Flake Lump
Lápis	95% - 98%	Máximo 0,050mm	Microcristalina Flake Lump
Lonas de freio	Mínimo 98%	Máximo 0,075mm	Microcristalina
Fundição	40% - 70%	0,053mm - 0,075mm	Flake
Baterias			
(a) Células secas	Mínimo 88%	Máximo 0,075mm	Flake
(b) Alcalinas	Mínimo 98%	0,005mm - 0,075mm	Flake
Escovas de carbono	95% - 99%	Máximo 0,053mm	Flake Miro cristalina Lump
Lubrificantes	98% - 99%	0,053mm - 0,106mm	Flake Microcristalina Lump
Tintas	50% - 55% Mínimo 75%	-	Microcristalino Flake
Recarburização do aço	99%	Micronizado	Flake
Grafita coloidal	99,80%	Coloidal	-
Explosivos	-	Máximo 0,150mm	

*Nota: Adaptado de IBM (2015); incluindo informações de Taylor Jr. (2006); Lobato (2009) e Sampaio et. al. (2008).*

O principal mercado da grafita é a indústria de refratários (Duarte, 2014), sendo que o mineral é utilizado tanto na produção de materiais moldados (*“shaped refractories”*), quanto de não-moldados (*“unshaped refractories”*), principalmente na fabricação de tijolos a base de magnésia-carbono e peças alumínio-carbono para operações contínuas de fundição. Em geral, a grafita lamelar é o tipo de material preferido para essas aplicações, porém é possível utilizar também a grafita microcristalina.

Segundo Taylor Jr. (2006), ao longo das últimas décadas a demanda por este tipo de material apresentou um crescimento significativo, impulsionada principalmente pelos

avanços da indústria siderúrgica, que passou a exigir materiais de alta performance, capazes de resistir a altas temperaturas, choque térmico e corrosão.

Outra aplicação de destaque da grafita é na manufatura de cadinhos para indústria de fundição. Quando utilizado na composição do cadinho, o mineral confere a ele maior resistência térmica, sendo possível a fusão e manuseio dos metais fundidos. Tradicionalmente, apenas a grafita lamelar era utilizada para este fim, porém desenvolvimentos recentes nas tecnologias de fabricação de cadinhos permitiram que a grafita microcristalina também passasse a ser empregada nessa aplicação (Taylor Jr., 2006).

Ainda dentro da indústria de fundição a grafita é utilizada como agente desmoldante e na lubrificação das matrizes de extrusão. Outra aplicação importante é para o aumento do conteúdo de carbono em metais (Morais, 1997).

Por causa de suas excelentes propriedades condutoras, outro uso importante e crescente da grafita é na produção de baterias alcalinas e de baterias de íons lítio (utilizadas em carros elétricos, notebooks, tablets, smartphones, etc.). Nas baterias do tipo alcalinas, a grafita é aplicada com o objetivo de melhorar a condutividade no catodo (Cervera et. al, 2003). Já nas baterias de íon lítio, este material compreende o anodo. O desempenho destas baterias depende fortemente da microestrutura da grafita (Endo, 2000).

Também, devido a sua alta condutividade elétrica, combinada com a flexibilidade e untuosidade, a grafita é utilizada em geradores elétricos e escovas de motores (Morais, 1997).

Outra aplicação de grafita que vem aumentando bastante ao longo das últimas décadas é na substituição de materiais contendo asbestos utilizados na fabricação de lonas de freios de veículos pesados (Taylor Jr, 2016). O material também está presente em outros componentes dos sistemas de freios, conferindo a estes maior maleabilidade, resistência à tração e torção, além de propriedades lubrificantes, anticorrosivas, desumificadoras e dissipadoras de calor.

A grafita encontra espaço como lubrificante nas mais diversas áreas, especialmente naquelas em que esta propriedade é exigida mesmo em condições de alta pressão e temperatura, tais como aciarias, ferrovias e fornos (Taylor, 2016).

O material é utilizado também na produção de tintas, esmaltes e vernizes devido principalmente à sua coloração cinza metálica, opacidade, baixa densidade, resistência ao calor e propriedades anticorrosivas (Morais, 1997).

A grafita também é utilizada na produção do chamado “grafite expandindo”. Este material é usado para vedações de alta performance, em aplicações de alta temperatura e/ou pressões e com fluidos corrosivos ou radioativos (Taylor, 2016). Esta forma da grafita é produzida pela oxidação das lamelas cristalinas do mineral, com auxílio do ácido crômico, seguido da adição de ácido sulfúrico. Isso permite o enfraquecimento das ligações gama entre as placas de grafita e concede, após aquecimento, uma expansão de até 700% (Sampaio et. al., 2008).

Outras aplicações incluem a fabricação de lápis, explosivos, produtos petroquímicos, cobertura de proteção de sementes e de fertilizantes, corretivo de solo, sabões, detergentes e produtos de limpeza, entre outros.

### **3.2 Processamento de grafita**

Os métodos de processamento da grafita variam de acordo com a morfologia das partículas, seu grau de liberação e o teor de carbono contido no minério. Os tipos de minerais presentes, bem como a sua quantidade e modo pelo qual se encontram associados à grafita também têm papel importante na definição da rota de processamento para a obtenção do concentrado final. Todos estes parâmetros irão afetar a qualidade do produto obtido e, conseqüentemente vão definir suas aplicações comerciais e seu valor econômico.

De modo geral, os fluxogramas clássicos para o processamento de grafita consistem em operações de lavra, cominuição, classificação e flotação do minério, a fim de se obter um concentrado com as características adequadas para a aplicação final. Em alguns casos pode ser necessário efetuar tratamento químico para obtenção de produto com menor nível de impurezas.

### 3.2.1 Métodos de lavra

A geomorfologia e a profundidade dos corpos de minério é que vão determinar o método de lavra que será utilizado para a extração da grafita em cada depósito (Guimarães, 1973). As operações existentes ocorrem tanto por lavra subterrânea quanto lavra a céu aberto.

Dos três tipos de minério de grafita existentes, o processamento das amostras do tipo “lump” é o de menor complexidade. Como o minério ocorre em veios estreitos e profundos, este é lavrado seletivamente por métodos subterrâneos, de acordo com técnicas para evitar a produção de finos (Sampaio et al., 2008). Algumas das minas mais antigas do Sri Lanka atingiram profundidades de até 450m em plano vertical (Taylor Jr., 2006).

Na extração de minério de grafita microcristalina, devido à profundidade e características físicas dos depósitos do minério, também é empregada a lavra subterrânea. No México, as operações existentes atingem 100m a 400m de profundidade, medida a partir do ângulo do veio (Guimarães, 1973 e Taylor Jr., 2006). O minério, desmontado por explosivos, é transportado à superfície por métodos convencionais (Sampaio et al., 2008).

Para os depósitos de grafita lamelar, normalmente disseminada em rochas e com capeamento pouco espesso, é utilizada a lavra a céu aberto. Muitas dessas operações estão localizadas na parte mais intemperizada do depósito, por isso o desmonte é quase sempre mecânico, visto que devido à baixa dureza do minério, escavadeiras e tratores podem remover facilmente as rochas portadoras de grafita (Guimarães, 1973; Taylor Jr., 2006 e Sampaio et al., 2008). Em alguns casos pode ser necessário o uso de pequena quantidade de explosivos.

Segundo Sampaio et al. (2008), em alguns depósitos mais profundos de grafita lamelar são utilizados métodos de lavra subterrâneos. Estes, em geral, são formados por rocha fresca e requerem desmonte por explosivos.

### 3.2.2 Métodos de beneficiamento

Os métodos de beneficiamento do minério de grafita irão variar de acordo com a origem do material e a qualidade requerida para o produto final. Em geral, a primeira etapa do beneficiamento mineral é a britagem, seguida por operações de classificação, moagem e peneiramento. Em algumas operações o material é submetido a flotação, para recuperação do carbono nele contido (Olgivie, 2013).

No caso dos minérios de granulometria grosseira do tipo veio cristalino, é possível obter concentrados com pureza e granulometria adequada para uma série de aplicações industriais por processos de catação. No Sri Lanka, produtos contendo entre 80%-99% de carbono são obtidos por seleção manual (Taylor Jr., 2006).

Segundo a prática convencional, após a britagem, os minérios do tipo “flake” e grafita microcristalina, deverão passar por sucessivas etapas de moagem (feita em moinhos de barras e bolas que possibilitam atingir a granulometria de liberação da grafita) e flotação para adequação do conteúdo de carbono do produto à necessidade da indústria (Lobato, 2009). São obtidos concentrados finais de grafita com teores de carbono variando entre 80 e 95% (Sampaio et al., 2008).

Dependendo das especificações desejadas para o produto final e da natureza dos contaminantes presentes no minério, operações auxiliares de beneficiamento podem ser empregadas para a obtenção de concentrados de grafita com maior pureza química. Entre essas é possível destacar as operações de atrição, separação gravimétrica e separação magnética (Sampaio et al., 2008).

Um dos principais desafios para o processamento das grafitas lamelares está na dificuldade de se separar os “flakes” dos demais minerais contidos no minério, preservando sua granulometria e garantindo o nível de pureza adequado (Harbison-Walker Refractories Company, 1996). A rocha contendo a grafita precisa ser continuamente moída para garantir que esse mineral esteja liberado para a flotação, porém esta moagem tem que ser branda para evitar perda excessiva dos “flakes” e geração de finos que possam vir a afetar o desempenho da flotação,

### 3.2.3 Flotação de grafita

A grafita é um mineral naturalmente hidrofóbico e por isso sua concentração por flotação é um processo relativamente simples. Como as interações entre a superfície da grafita e as bolhas de ar são muito favorecidas, partículas de até 1,6mm podem ser flotadas com relativa facilidade.

Uma grandeza utilizada para medir a hidrofobicidade de partículas minerais é o chamado ângulo de contato. Este parâmetro corresponde ao ângulo formado na interface sólido/líquido ou líquido/gás medido sempre em relação ao líquido. Quanto maior o seu valor, mais hidrofóbica é a superfície. Medidas realizadas por Wakamatsu e Numata (1991) mostram que os ângulos de contato da grafita são relativamente grandes e variam de acordo com o pH, conforme indicado na Figura 3.3. Esses dados sugerem que a flotação da grafita é favorecida na faixa de pH que ocorre entre 3 e 8.

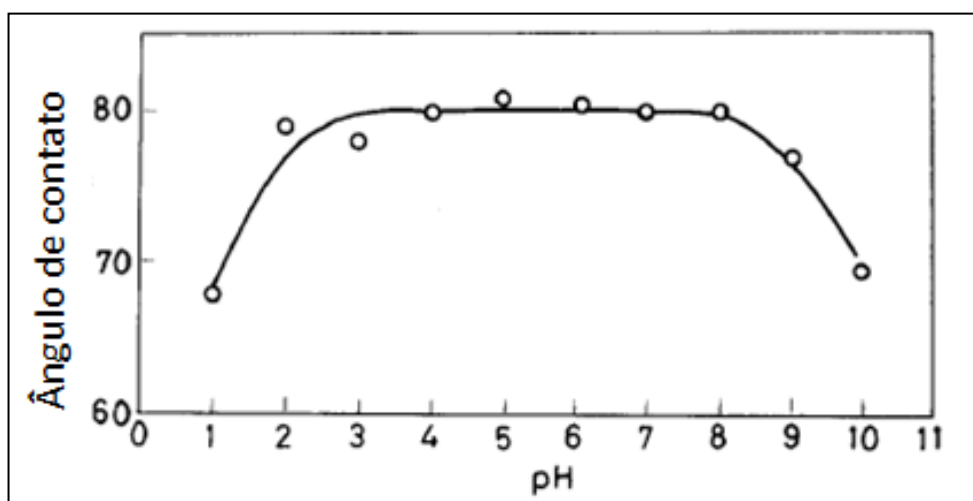


Figura 3.3 – Ângulo de contato de grafita em função do pH  
(adaptado de Wakamatsu & Numata, 1991)

Apesar de sua flotabilidade natural, a separação da grafita dos minerais de ganga (quartzo, feldspatos, micas, carbonatos, entre outros) se torna mais eficaz na presença de alguns reagentes.

Wakamatsu e Numata (1991) demonstraram que a grafita tem a sua superfície negativamente carregada em toda a faixa de pH que vai de 3 a 11 (Figura 3.4). O ponto isoelétrico para esse mineral não foi determinado nesse estudo, porém é possível perceber que este deve ocorrer em faixa de pH muito ácida (próximo de 3).

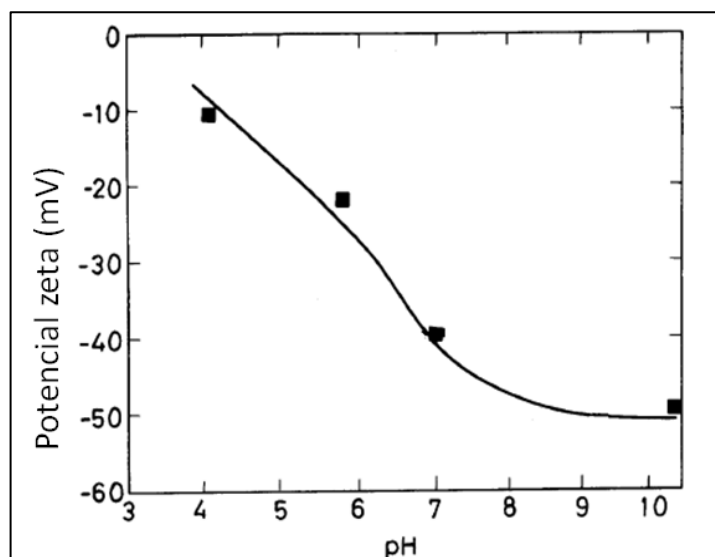


Figura 3.4 – Potencial zeta da grafita em função do pH  
(adaptado de Wakamatsu e Numata, 1991)

Moléculas neutras, como óleo diesel, querosene e a parafina são empregados comumente na flotação de grafita, sendo impropriamente designados como coletores. Por definição, coletores são reagentes que atuam na interface sólido-líquido, alterando a superfície do mineral, que passa de caráter hidrofílico para hidrofóbico (Peres, 2014). A ação destes reagentes neste sistema, entretanto não é a de modificar a superfície, mas sim a de potencializar o processo de flotação, aumentando o nível de hidrofobicidade.

Outros reagentes utilizados na flotação de grafita são o óleo de pinho e o metil-isobutil-carbinol (MIBC) como espumantes, além do silicato de sódio, quebracho e amido, que podem atuar como depressores para os minerais de ganga. A seletividade pode ser melhorada pelo ajuste de pH com soda cáustica para valores em torno de 8,0 a 9,0. (Kaya & Canbazoglu, 2007)

#### 3.2.4 Tratamento químico dos concentrados

Para aplicações em que são exigidos concentrados de grafita com teores acima de 99%, é necessário submeter o concentrado produzido na usina de beneficiamento a operações de lixiviação química, a fim de se elevar a pureza do material para o conteúdo desejado (Kaya & Canbazoglu, 2007).



Estes processos podem ser de natureza ácida ou alcalina e irão ser escolhidos de acordo com as características do material que se deseja purificar. Para remoção de impurezas provenientes de sulfetos, é utilizada a ustulação com NaOH, seguida por operações de lavagem com água e lixiviação ácido sulfúrico (Lu e Forssberg, 2002). As impurezas silicatadas são lixiviadas por uma mistura de ácido sulfúrico e ácido fluorídrico, seguidas de lavagem, neutralização, filtragem e secagem (Guimarães, 1973). Já os carbonatos são removidos por ataque com ácido clorídrico (Sampaio et. al., 2008).

### 3.3 Projeto Grafita Almenara

#### 3.3.1 Localização

O Projeto Grafita de Almenara, como o próprio nome revela, está localizado no município de Almenara, na região nordeste do estado de Minas Gerais, no vale do rio Jequitinhonha (Figura 3.5). A sua área total é de 2.308 km<sup>2</sup> e este é limitado pelos municípios de Divisópolis, Mata Verde, Bandeira, Jacinto, Rubim, Jequitinhonha e Pedra Azul. A distância até Belo Horizonte é de 744km.



Figura 3.5 – Localização do município de Almenara/MG

#### 3.3.2 Geologia

O depósito de grafita em estudo está localizado na região da chamada Província de Grafita Minas–Bahia, que engloba ocorrências nos municípios de Almenara, Bandeira, Guaratinga, Itamaraju, Jacinto, Jordânia, Maiquinique, Mata Verde, Pedra Azul, Salto da Divisa, Santa Maria do Salto, entre outros (Belém, 2006).

Os depósitos são do tipo grafita lamelar, que ocorre disseminada ou em bandas com alguns centímetros de espessura. A granulometria dos “flakes” pode variar dependendo da natureza da jazida. Dois tipos de mineralizações de grafita foram identificados nessa área: os depósitos do tipo Pedra Azul e do tipo Salto da Divisa-Itamaraju (Belém, 2006).

Nos depósitos do tipo Pedra Azul, as jazidas de grafita são hospedadas por rochas xistosas, com grande variedade mineralógica. Além da grafita, em sua constituição é possível encontrar quartzo, plagioclásios, microclinas, muscovita, anfíbolitos, pirita e pirrotita (Santos & Brandão, 1998). Nesse tipo de depósito, os “flakes” possuem granulação relativamente fina (“flake” fino a microcristalina) e ocorrem como palhetas tabulares (Belém, 2006). Estes depósitos estão localizados, como próprio nome indica, na região de Pedra Azul e engloba também os municípios de Bandeira, Mata Verde, Jordânia e Maiquinique.

Os depósitos do tipo Salto da Divisa-Itamaraju estão localizados na região de Almenara, Salto da Divisa, Guaratinga e Itamaraju. As jazidas de grafita estão disseminadas principalmente em gnaisses, sendo que a grafita xisto ocorre em menor grau. Segundo Dias (2012), o mineral ocorre em camadas ou lentes freqüentemente intemperizadas, com espessura de dezenas de centímetros, intercaladas ao gnaiss ou ao quartzito.

A rocha apresenta granulação média a grossa e é composta por grafita, quartzo, caulinita, micas, feldspatos, cordierita e silimanita e, ocasionalmente, pirita. A morfologia predominante é a microscópica lamelar com “flakes” de granulometria média a grossa (maior que 1mm) e o conteúdo de grafita podendo chegar a até 20% (Belém, 2006 e Dias, 2012).

### 3.3.3 Rota de concentração

O desenvolvimento de um fluxograma para a concentração de bens minerais é um trabalho que deve ser realizado conjuntamente pelas equipes de geologia e de processos. Na medida em que a geologia evolui no conhecimento do corpo mineral, a partir de pesquisas de campo, sondagens, análises químicas e avaliações de modelos geológicos, é possível a extração de amostras que representem esse corpo. Tais amostras devem, então, ser utilizadas pelo time de processos para testar diferentes operações para a concentração do bem mineral de interesse.

Para o desenvolvimento da rota de concentração do minério de Almenara, a Magnesita selecionou amostras de minério que continham os teores de carbono típicos do depósito e eram constituídas pela principal litologia nele presente. O objetivo era obter concentrados com teores na faixa de 94 a 95% de pureza, procurando preservar os “flakes” com granulometria acima de 0,150mm, que são os produtos de valor agregado mais alto e mais utilizados na indústria refratária.

Tradicionalmente, os minérios de grafita são concentrados em meio aquoso por sucessivos estágios de moagem e flotação. A moagem busca reduzir o tamanho das partículas de minério e assim liberar a grafita da ganga (impurezas), permitindo que essa possa ser concentrada. O grande desafio, na concentração da grafita, é encontrar o ponto ideal de moagem, a fim de maximizar a preservação dos “flakes”. Já a flotação é realizada em equipamentos (tanques ou colunas), que geram bolhas, as quais arrastam consigo as partículas de grafita, formando uma espuma que é coletada na sua parte superior e deixando a ganga afundar e ser retirada pela parte inferior.

O fluxograma desenvolvido foi baseado em diversos testes de bancada, os quais buscaram otimizar as condições de processo, tais como o tempo de moagem, os tipos de elementos moedores, as dosagens de reagentes e as condições de pH. Além disso, ainda foram executados mais dois testes de circuito fechado, que permitem simular, em escala de bancada, todo o fluxograma desenvolvido e assim avaliar o seu desempenho em termos de recuperação (rendimento) e qualidade dos concentrados finais. A Figura 3.6 apresenta o fluxograma conceitual definido para o minério de Almenara.

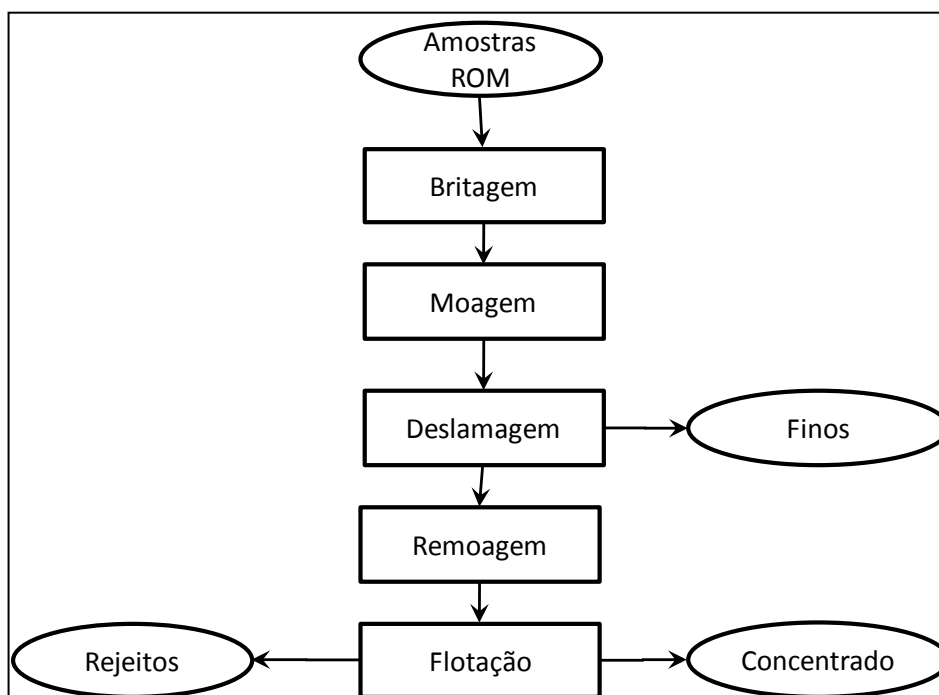


Figura 3.6 – Fluxograma conceitual de processamento do minério de Almenara.

### 3.3.4 Principais produtos

Paralelo aos trabalhos de pesquisa para a definição do fluxograma de concentração do minério de grafita, foram realizados testes para o desenvolvimento de produtos especiais para atender aos mercados de baterias alcalinas, metalurgia do pó, escovas coletoras, baterias de íons de lítio, siderurgia e fundição, entre outros. Esses produtos são produzidos a partir de concentrados da planta de flotação, os quais passam por lixiviação seguida por uma operação de moagem ultrafina chamada micronização.

Os concentrados mais finos da planta de flotação e os subprodutos gerados dos processos de micronização e de moagem foram avaliados para o mercado de fundição e siderurgia. Além disso, cabe destacar que os produtos clássicos, como aqueles obtidos diretamente da planta de flotação ou da flotação seguida de lixiviação, fizeram parte deste projeto desde o seu início.

Essa abordagem implicou não apenas no domínio dos processos de concentração de minério de grafita para a obtenção de produtos tradicionais, mas também para aplicações mais sofisticadas, que visavam gerar produtos de alto valor agregado e assim possibilitar o máximo aproveitamento do mix de produtos a partir da planta de Almenara.

### 3.4 Técnicas de caracterização

A caracterização mineralógica de amostras de grafita é um passo fundamental para se determinar propriedades importantes do material que se deseja aproveitar economicamente, tais como o conteúdo de carbono contido nas amostras, granulometria e morfologia dos “flakes”, tipos de associações minerais existentes e, em última instância, o seu grau de liberação. Essas informações devem ser utilizadas para planejamento dos ensaios de processo que definirão a rota de beneficiamento do minério.

#### 3.4.1 Difratomia de raios-X

A difratometria de raios-X é uma técnica de caracterização mineralógica muito aplicada para a identificação das fases minerais presentes em uma amostra. O método baseia-se na interação de ondas na frequência de raios-X com os planos de repetição sistemática do retículo cristalino do mineral (Neumann et. al., 2004). Como nas substâncias amorfas não existe um arranjo atômico ordenado, essa técnica não é aplicável para a sua caracterização.

Quando materiais com diferentes estruturas cristalinas são irradiados por radiação com comprimento de onda constante, estes irão gerar padrões de ângulos de difração distintos, os quais podem ser detectados e interpretados, tornando possível a identificação dos principais constituintes do material, conforme indica a equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

onde:  $d$  = distância interplanar para a família de planos cristalográficos (hkl);

$\theta$  = ângulo de difração;

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação;

$n$  = ordem de difração (número inteiro simples).

Os dados obtidos correlacionam a intensidade de radiação e o valor de ângulo  $2\theta$  (ângulo formado pelo feixe incidente, ou seu prolongamento, com o feixe difratado). Para cada um destes ângulos é calculado, pela lei de Bragg, um valor correspondente de distância interplanar ( $d$ ). A partir desses dados são gerados os espectros de difração ou difratogramas (Figura 3.7) (Brandão, 2013).

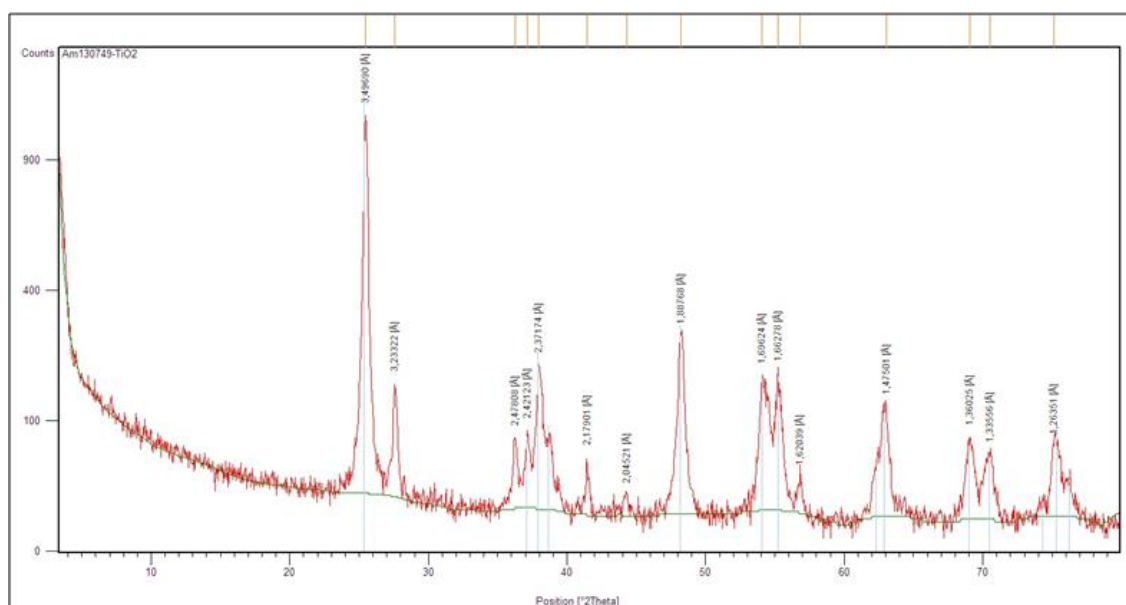


Figura 3.7 – Espectro de difração de raios-X para amostra de  $\text{TiO}_2$ . (Brandão, 2013)

O processo de interpretação dos padrões de difração obtidos consiste em compará-los com um banco de dados para os minerais puros. O mais utilizado é o do International Center for Diffraction Data (ICDD), que coleta e concentra estas informações. Em geral isso é feito com o auxílio de softwares, uma vez que o processo pode se tornar bastante complexo dependendo da natureza e diversidade das fases presentes.

A distância interplanar de determinado mineral é constante, podendo apresentar pequenos desvios, principalmente pela variação na sua composição. As intensidades de radiação, entretanto, são afetadas por vários fatores, tais como a orientação preferencial na preparação das amostras, a superposição de picos de diferentes fases, a variação da composição dos minerais e cristalinidade das fases. (Neumann et. al., 2004). Isso implica que a difração de raios-X é uma técnica bastante adequada para a identificação das fases cristalinas, porém, a quantificação destas, ainda que possível, pode se tornar bastante complicada dependendo das características do minério que está sendo estudado.

Um método bastante utilizado para a quantificação de fases em minerais é o refinamento de espectro multifásico total de difração de raios-X, ou método de Rietveld. Essa técnica consiste em se minimizar a diferença entre espectros de difração medido e calculado. (Neumann et. al., 2004). O melhor ajuste é conseguido a partir do refinamento de parâmetros do equipamento, da preparação de amostras e dados dos cristais



Diversos tipos de preparação são possíveis para os estudos por microscopia óptica, porém, em geral são utilizadas lâminas delgadas para observação no microscópio óptico de luz transmitida e seções polidas para a microscopia óptica de luz refletida. As seções delgadas-polidas podem ser observadas nos dois tipos de microscópio. (Santos, 2002).

### 3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia de varredura de feixe de elétrons permite a obtenção de uma imagem ampliada e tridimensional da amostra a partir da interação de um feixe de elétrons com o material, com ampliações de até 300.000 vezes e resoluções de até 1nm.

O volume a ser analisado é irradiado por um feixe de elétrons que irão interagir com a superfície da amostra, gerando uma série de radiações secundárias como elétrons Auger, elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios-X característicos. Esses sinais podem ser usados para examinar várias características das amostras, tais como a superfície topográfica, cristalografia e composição. Dentre os diversos tipos de sinais produzidos, os que apresentam maior interesse para a análise por MEV são os elétrons secundários e os retroespalhados (Maliska, 2013 e Brandão, 2013).

Os elétrons secundários são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, uma vez que vêm de um volume relativamente pequeno da amostra e possuem baixa energia. Esses irão fornecer imagens de topografia da superfície da amostra, as quais são fundamentais para a obtenção de informações sobre a morfologia dos minerais presentes.

Os elétrons retroespalhados vêm de um volume maior da amostra e têm energia relativamente elevada. A imagem gerada por esses elétrons tem, portanto, menor resolução do que as imagens geradas pelos elétrons secundários. Fornecem imagem característica de variação de composição, devido principalmente ao contraste observado para elementos com diferentes números atômicos.

O microanalisador EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*), acoplado ao MEV, permite a obtenção de informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região de incidência do feixe de elétrons. Isso ocorre através da captação pelos



detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra que está sendo analisada.

#### 3.4.4 Análise de liberação por imagem

A análise de imagens é um dos métodos mais antigos de quantificação de fases minerais. Esta pode ser feita através de imagens obtidas por microscópio óptico ou microscópio eletrônico de varredura. Em tecnologia mineral, tem se tornado cada vez mais comum utilizar análises geradas pelo MEV para este tipo de estudo, mas a microscopia óptica também continua sendo uma opção bastante utilizada para esse tipo de análise.

A quantificação de minerais, por análise de imagens, tem a sua limitação fundamental quando não há contraste entre as fases que possa ser detectado no processamento da imagem. A fim de reduzir esse efeito foram desenvolvidos dois sistemas de análise de imagens combinados com dados químicos: QEMScan (*Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning Electron Microscopy*) e MLA (*Mineral Liberation Analyser*).

O QEMScan utiliza uma bateria de detectores de EDS para efetuar imagens onde a categorização dos seus pixels se baseia exclusivamente na composição química detectada. Já o MLA utiliza imagens de elétrons retroespalhados para definir as partículas, e adicionalmente pode categorizá-las pela sua composição, medida por pelo menos um detector de EDS. (Neumann et. al., 2004)

Sylvester (2012) listou as principais vantagens e desvantagens da análise de liberação por imagem feita com o MLA em relação aos métodos tradicionais com o MEV. Essas informações encontram-se sumarizadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Vantagens e desvantagens da análise de liberação por imagem feita com o MLA.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Substituição da análise manual por análise sistemática, automatizada e computadorizada, reduzindo o potencial de falhas por erro humano.</li> <li>• Aumento do número de grãos de minerais examinados, proporcionando uma análise representativa do ponto de vista estatístico.</li> <li>• Capacidade de distinguir associações complexas de minerais, na escala de micrometros.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dificuldade de distinguir minerais com composição química muito semelhante.</li> <li>• Incapacidade de distinguir polimorfismo.</li> <li>• Ausência de grande variedade de materiais de referência disponíveis para demonstrar a precisão e exatidão dos resultados.</li> </ul>

Uma etapa fundamental da análise de liberação por imagem é a preparação da amostra, uma vez que esta vai afetar diretamente na qualidade dos resultados obtidos. Um tipo de preparação bastante comum são as superfícies polidas. Neste processo o material é embutido (geralmente em resina epóxi), lixado e polido (Dedavid et. al., 2007).

Sandmann et. al. (2014), discutiram a utilização da resina epóxi na preparação de amostras de minério de grafita para a análise de liberação por imagem por MLA. Segundo os autores, as resinas epóxis não são indicadas para a preparação de amostras de grafita porque o número atômico médio do mineral é muito similar ao destas resinas. Isso implica que quando submetida à análise com imagens por elétrons retroespalhados, os tons de cinza gerados por estes dois materiais serão muito parecidos, tornando muito difícil distinguir entre os dois.

Uma solução para este problema, segundo estes autores é fazer o embutimento das amostras com cera de carnaúba, que tem menor número atômico médio que a grafita, o que proporcionaria um melhor contraste entre as fases.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados ensaios para caracterização granulométrica, química, mineralógica e microestrutural das amostras recebidas e de concentrados gerados, além de testes de processo, que consistem em uma simulação do circuito de concentração proposto em escala de bancada. Foi necessário ainda fazer o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação do conteúdo de carbono grafitico nas amostras de minério. Uma descrição detalhada destas atividades está apresentada nos itens a seguir.

### 4.1 Desenvolvimento de método para determinação de carbono grafitico

Antes de se iniciar os trabalhos de caracterização e processo com as amostras de minério de grafita de Almenara/MG, foi realizado o desenvolvimento de metodologia para análise de carbono grafitico neste material, visto que este é o principal elemento de interesse no depósito. Este trabalho foi feito em três etapas distintas, sendo elas a avaliação e otimização das condições padrão de ensaios, validação do método e comparação interlaboratorial de resultados.

#### 4.1.1 Avaliação e otimização das condições padrão de ensaios

Inicialmente foi realizado um estudo bastante detalhado da influência das condições de ensaio no resultado final de análise com objetivo de entender e aperfeiçoar o procedimento analítico. O método original para determinação de carbono grafitico em amostras de minério consistia basicamente no seguinte procedimento:

- a. Pesagem da amostra tal qual recebida em navícula cerâmica;
- b. Secagem da amostra em estufa a 108°C por 1 hora para remoção de umidade;
- c. Ataque com HCl 1:1, usando volume suficiente para encher a navícula para remoção de carbonatos;
- d. Eliminação da solução ácida por filtragem e lavagem das navículas;
- e. Novo ataque com HCl 1:1, para garantir que todo carbonato tenha sido removido;
- f. Eliminação da solução ácida por filtragem e lavagem das navículas;
- g. Calcinação em forno elétrico a 400°C durante 2 horas para remoção do carbono orgânico.
- h. Resfriamento da amostra em temperatura ambiente.
- i. Análise do material residual no equipamento LECO SC-632.

As etapas críticas desse processo foram avaliadas individualmente, através de análises realizadas em sete replicatas. Em todos os casos as alterações eram feitas apenas na etapa em questão, sendo que as demais transcorriam de acordo com o procedimento descrito anteriormente.

Para entender e mensurar o efeito das alterações das condições de ensaios nos resultados analíticos, todo o desenvolvimento realizado nessa etapa foi feito utilizando-se os materiais de referência certificados produzidos pela Geostats Pty Ltd, que estão apresentados na Tabela 4.1. Estes padrões diferem entre si por possuírem concentrações distintas de carbono grafitico, as quais representam os teores esperados para o depósito em estudo.

Tabela 4.1 – Materiais de referência certificados utilizados no desenvolvimento do método para determinação de carbono grafitico

MRC	Carbono total (%)		Carbono grafitico (%)	
	Valor certificado	Desvio padrão	Valor certificado	Desvio padrão
GGC-06	8,16	0,24	7,68	0,38
GGC-08	1,03	0,04	0,39	0,06
GGC-09	2,95	0,27	2,41	0,27
GGC-10	5,22	0,18	4,79	0,29

A primeira etapa avaliada foi a secagem da amostra, com o objetivo de se entender a influência da umidade do material no resultado final da análise. Amostras secas e não secas foram analisadas separadamente e os valores obtidos para o carbono grafitico foram comparados.

Em seguida foram avaliadas as operações de lixiviação do minério com ácido clorídrico. É nesta etapa que o carbono proveniente dos carbonatos é eliminado do sistema. Foram investigados o número de estágios necessários para garantir a efetividade desta operação: 1, 2 ou 3.

#### 4.1.2 Remoção da solução ácida (primeira e segunda etapas)

O procedimento original de análise prevê a eliminação do ácido clorídrico da navícula pelo processo de filtração a vácuo. Nesse caso foi estudada a substituição da operação de filtração pelo processo de evaporação do ácido a 100°C em chapa metálica. O principal ganho com essa alteração seria a redução do tempo de análise, uma vez que o processo de aquecimento é mais rápido que o de filtração.

#### 4.1.2.1 Calcinação

Foi avaliada a influência da temperatura da mufla e do tempo de calcinação nos resultados finais obtidos para o carbono gráfico. Foram avaliadas as temperaturas de 400°C, 450°C, 500°C, 550°C e 600°C e tempos de 1h e 2h.

#### 4.1.2.2 Curva de calibração do equipamento LECO SC-632

A última etapa estudada foi a análise dos materiais no equipamento LECO SC-632. Os materiais de referência foram analisados em duas curvas analíticas distintas, sendo uma delas construída com o padrão de minério de grafita GGC-06 da Geostats Pty Ltd e outra com o padrão LECO 501-025, que é de matriz metálica e apresenta conteúdo de carbono igual a 3,35%.

#### 4.1.3 Validação do método

A validação de um método analítico é a confirmação de que requisitos específicos para um determinado uso pretendido são atendidos (INMETRO, 2005). Esta deve incluir, quando aplicável: seletividade; linearidade; faixa de trabalho; limite de detecção; limite de quantificação; tendência/recuperação; precisão e robustez (INMETRO, 2011). Os parâmetros avaliados nesse trabalho estão indicados a seguir.

##### 4.1.3.1 Linearidade e faixa de trabalho

Foram utilizadas cinco amostras com concentração de carbono gráfico conhecida, produzidas a partir da diluição do material de referência certificado GGC-06 da Geostats Pty Ltd. com o padrão de sílica BCS-313/2 da Bureau of Analysed Samples Ltd. Os níveis de concentração empregados foram 0,5%, 2,5%, 4,5%, 6,5% e 8,0%.

Cada uma dessas amostras foi analisada sete vezes e os resultados médios obtidos foram comparados com os valores esperados através de análise de regressão linear. A linearidade consiste na capacidade de uma metodologia demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro da faixa de trabalho.

##### 4.1.3.2 Precisão e exatidão

Para verificar a precisão e exatidão do método de análise de carbono gráfico foram realizadas sete replicatas do padrão GGC-09 da Geostats Pty Ltd.

A precisão corresponde ao grau de concordância entre medições repetidas da mesma característica na mesma amostra ou em amostras coletadas nas condições o mais próximas possíveis. Esta foi avaliada através do teste de Horrat, que é razão entre o desvio padrão relativo do método empregado e o desvio padrão relativo de Horwitz (Equação 1). A precisão é aprovada quando se obtém valor de Horrat menor ou igual a 2 (Riviera & Rodrigues, 2010).

$$\text{DPR}_{\text{Horwitz}} = 2^{(1-0,5\log C)} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde C é a concentração do analito, dada em porcentagem em massa

A exatidão indica a proximidade entre os valores medidos e os valores verdadeiros. Sua avaliação foi feita através do cálculo do erro relativo (Equação 2) e da Tendência (Equação 3). Foram estabelecidos como critério de aceitação que o erro relativo seja menor que 5,0% e que o a tendência se situe entre 95% e 105%.

$$\text{ER} = (X_{\text{lab}} - X_v) / X_v \quad (\text{Equação 2})$$

Onde  $X_{\text{lab}}$  é a concentração média das sete replicatas e  $X_v$  o valor certificado.

$$\text{Tendência} = (X_{\text{lab}} / X_v) \cdot 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde  $X_{\text{lab}}$  é a concentração média das sete replicatas e  $X_v$  o valor certificado.

#### 4.1.3.3 Limites de detecção e limite de quantificação

Para a determinação dos limites de detecção e de quantificação foram analisadas sete replicatas de amostras brancas, que na verdade correspondiam à navícula cerâmica com uma medida do acelerador de queima (COM-CAT da LECO).

O limite de detecção corresponde ao menor valor de concentração do analito ou da propriedade que pode ser detectado pelo método. Seu valor é determinado a partir da concentração média do branco somada a três vezes o desvio padrão obtido para as replicatas.

O limite de quantificação corresponde ao menor valor de concentração do analito ou da propriedade que pode ser quantificado pelo método. Seu valor é determinado a partir da

concentração média do branco somada a dez vezes o desvio padrão obtido para as replicatas.

#### 4.1.4 Ensaios interlaboratoriais

Após o desenvolvimento e validação do método foi realizado um estudo interlaboratorial com 170 amostras de minério de grafita provenientes do depósito em estudo. Foram contratados dois laboratórios comerciais e os resultados reportados por eles foram comparados aos obtidos com o método desenvolvido.

Para se realizar essa comparação foram adotados três tipos de testes. O primeiro deles foi o cálculo da diferença relativa entre os resultados obtidos pelos laboratórios, que é calculada conforme indicado na Equação 4.

$$DR = [(X_1 - X_2) / ((X_1 + X_2)/2)].100 \quad (\text{Equação 4})$$

Onde  $X_1$  é o valor do laboratório 1 e  $X_2$  o valor do laboratório 2

Esses resultados foram comparados graficamente ao desvio padrão calculado a partir da equação de Horwitz. Segundo este teste, se a diferença relativa (DR) é menor que o desvio padrão de Horwitz, então os dados são comparáveis.

Outro método gráfico empregado consistiu na comparação dos resultados dos dois laboratórios, em que é estabelecido um limite de aceitação de 10% de diferença entre os resultados para cada amostra.

O terceiro teste estatístico utilizado consiste no método HARD (*Half Absolute Relative Difference*), o qual estabelece que para que um conjunto de dados seja considerado aceito, 90% das amostras devem apresentar HARD menor que 10%. O parâmetro HARD é dado pela Equação 5.

$$HARD = 0,5 * \text{Diferença relativa absoluta (\%)} \quad (\text{Equação 5})$$

## 4.2 Amostras para ensaios de caracterização, concentração e processo

Para a realização deste trabalho, foram utilizadas amostras de minério de grafita coletadas na área denominada São Domingos, localizada em Almenara (MG). Foram utilizadas 24 amostras dos cinco grupos identificados no depósito. Para os ensaios de processo foram utilizadas também composições de amostras destes representando estes diferentes tipos de minério. A Tabela 4.2 mostra o tipo de ensaio ao qual cada conjunto de amostras foi submetido.

Tabela 4.2 – Amostras utilizadas no estudo e tipos de análises executadas

Item	Tipos de ensaios	Total de amostras	Identificação
Ensaio de caracterização e metalurgia exploratória	Análise química; DRX; análise petrográfica utilizando software MLA; Testes padrão de flotação.	10	G1-AM01; G1-AM02; G2-AM01; G2-AM02; G3-AM01; G3-AM02; G4-AM01; G4-AM02; G5-AM01; G5-AM02.
	Análise química; DRX; Microscopia óptica.	9	G1-AM03; G1-AM04; G2-AM03; G2-AM04; G3-AM03; G3-AM04; G4-AM03; G4-AM04; G5-AM03
Ensaio de processo	Análise química; DRX e "locked cycle test".	5	G1-PROC; G2-PROC; G3-PROC; G4-PROC; G5-PROC.

As 10 amostras com identificação G1-AM01 a G5-AM02 correspondem a amostras de cada um dos grupos de material que compõe o depósito (G1, G2, G3, G4 e G5), para as quais originalmente deveriam ter sido feitos todos os ensaios de caracterização mineralógica. Entretanto, devido à massa disponível, não foi possível submeter esse material aos ensaios de microscopia óptica.

Por este motivo foram coletadas novas amostras de cada uma das tipologias (amostras G1-AM03 a G5-AM03) para as quais foram realizados, além dos ensaios de microscopia, também análise química e difração de raios-X. Para os ensaios de processo foram utilizadas cinco amostras (G1-PROC a G5-PROC), cada uma com as características de um dos grupos estudados.



### 4.3 Análises químicas

#### 4.3.1 Determinação dos óxidos totais

As amostras recebidas foram submetidas a análise química, por espectrometria de fluorescência de raios-X (EFRX), após fusão com tetraborato de lítio, para determinação do conteúdo dos seguintes elementos:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CaO}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{K}_2\text{O}$ ;  $\text{MgO}$ ;  $\text{MnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ . Estas análises foram feitas utilizando espectrômetro de fluorescência de raios-X sequencial marca Philips PW 2400.

#### 4.3.2 Determinações de carbono e enxofre

As determinações de enxofre e carbono total nas amostras de minério foram realizadas no analisador de carbono e enxofre por infravermelho LECO CS200 modelo 617-000-100. Já para a análise de carbono gráfico foi necessário o desenvolvimento de uma metodologia utilizando o equipamento LECO SC-632, conforme descrito nos itens 4.1 e 5.1 deste trabalho.

Os concentrados gerados nos ensaios de processo tiveram o conteúdo de carbono total determinado a partir do método mufla, uma vez que as análises no LECO CS200 são limitadas a uma concentração máxima de aproximadamente 30% de carbono. Neste método, o concentrado gerado é aquecido até uma temperatura de 600°C para eliminação dos voláteis e, em seguida, a 950°C, com injeção de oxigênio, para determinação do teor de carbono contido. Como não é esperada a presença de carbonatos nas amostras de concentrado, esta metodologia pode ser aplicada.

#### 4.3.3 Perda ao fogo

A perda ao fogo, ou perda por calcinação, foi realizada em analisador termogravimétrico LECO TGA 701. É medida a perda de massa de material quando este é submetido à calcinação na faixa de temperatura entre 100°C e 1.000 °C.

#### 4.3.4 Umidade

A umidade foi determinada pela diferença entre massa de alíquota da amostra original e massa da alíquota seca a  $100 \pm 10^\circ\text{C}$  por no mínimo duas horas ou até massa constante. O ensaio foi realizado no equipamento LECO TGA 701.

#### **4.4 Análise granulométrica de concentrados**

Os concentrados de grafita gerados nos testes metalúrgicos exploratórios e nos ensaios de processo foram submetidos a peneiramento em peneirador ROTAP, nas seguintes malhas: 0,500mm; 0,290mm; 0,250mm; 0,210mm; 0,177mm; 0,150mm; 0,105mm e 0,075mm. Foram medidos apenas os teores de carbono total.

#### **4.5 Caracterização mineralógica**

##### **4.5.1 Difractometria de raios-X**

As amostras de minério recebidas foram submetidas à análise por difratometria de raios-X para determinação dos minerais constituintes. As análises foram realizadas pelo método pó, em difratômetro de raios-X, marca PANalytical, modelo X'Pert PRO, com detector X'Celerator. A identificação das fases cristalinas foi feita pela comparação dos difratogramas obtidos com o banco de dados do ICDD – International Centre for Diffraction Data.

##### **4.5.2 Microscopia de luz transmitida**

Foi realizada caracterização microestrutural das amostras sob a forma de lâminas delgadas polidas. Foi utilizado microscópio óptico, marca Carl Zeiss, modelo AXIO IMAGER A1M, com sistema automático para aquisição de fotos. As imagens foram geradas em luz transmitida, com nicóis cruzados e paralelos, objetiva de 2,5x e ocular de 10x.

##### **4.5.3 Análise petrográfica utilizando software de liberação por imagem**

Para a realização destas análises as amostras foram preparadas como seções polidas, após embutimento em resina epóxi. Os estudos petrográficos utilizando software de análise de liberação por imagem foram realizados em amostras selecionadas no sistema (hardware e software) MLA 650F System; MEV-FEG FEI Quanta 650F; EDS Bruker AXS Quantax, com 2 detectores Flash 5010, software Esprit.

## 4.6 Ensaios de concentração exploratórios e de processo

### 4.6.1 Ensaios padrão de flotação

Para a avaliação do comportamento das amostras no processo de concentração, depois de britadas as amostras foram submetidas a testes de moagem e flotação, de acordo com o circuito apresentado na Figura 4.1.

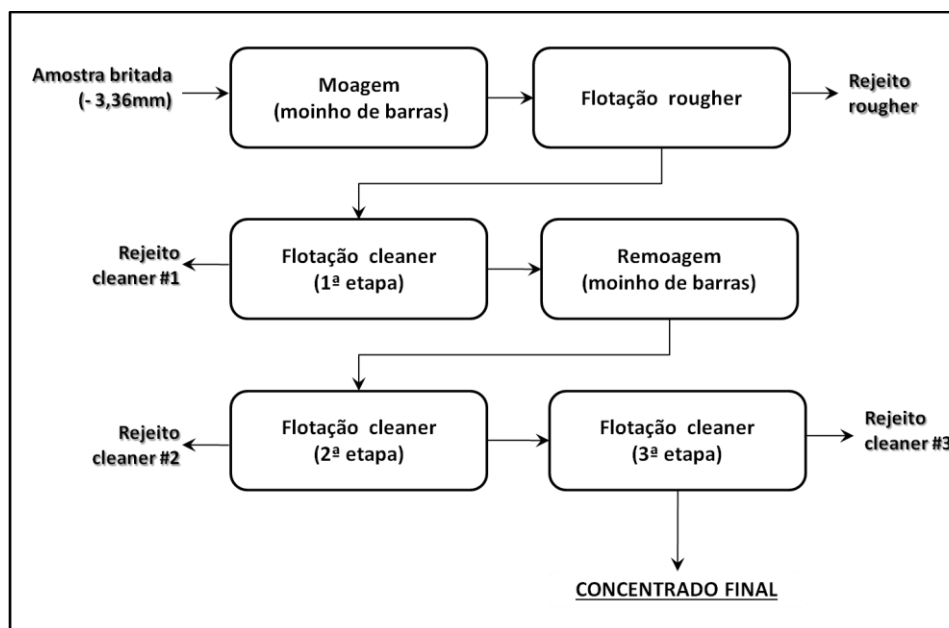


Figura 4.1 – Fluxograma dos ensaios padrão de flotação.

As amostras foram moídas por 20 minutos em moinho de barras e em seguida passaram por um circuito de flotação composto por um estágio rougher e três estágios cleaners, além de moagem secundária em moinho de barras por 20 minutos. Os ensaios de flotação foram realizados em célula Denver de bancada, em cubas de 10L. Os reagentes utilizados foram o óleo diesel e o metil-isobutil-carbinol (MIBC). A flotação ocorreu em pH natural. As condições dos ensaios estão na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Parâmetros dos ensaios de flotação.

Etapa	Reagentes (g/t)		Tempo total (min)		Volume da cuba
	Óleo Diesel	MIBC	Condic.	Flotação	
Rougher	20	20	10	*	10,0
Cleaner #1	20	15	10	*	10,0
Cleaner #2	5	30	10	*	10,0
Cleaner #3	10	30	10	*	10,0

\* Tempo necessário para coleta de espuma até exaustão.

#### 4.6.2 “Locked Cycle Test” - LCT

Amostras compostas de cada uma das litologias foram submetidas ao “Locked Cycle Test” (LCT), que nada mais é do que um teste de flotação em circuito fechado. É realizado com o objetivo principal de avaliar a estabilidade do fluxograma proposto e produzir concentrado com qualidade e recuperação metalúrgica mais próxima do que seria obtido industrialmente, uma vez que os ciclos finais do teste estão projetados para simular um circuito de flotação contínuo e estável.

Nestes ensaios, as amostras inicialmente britadas a -1,68mm, foram moídas em moinho de barras e deslamadas. O material fino foi descartado e o grosso seguiu para uma série de estágios de flotação, moagem e classificação a fim de se obter o concentrado de grafita (Figura 4.2). Todos os fluxos de entrada e saída foram analisados e pesados, de modo que ao final do processo foi possível obter o balanço de massa e metalúrgico do ensaio.

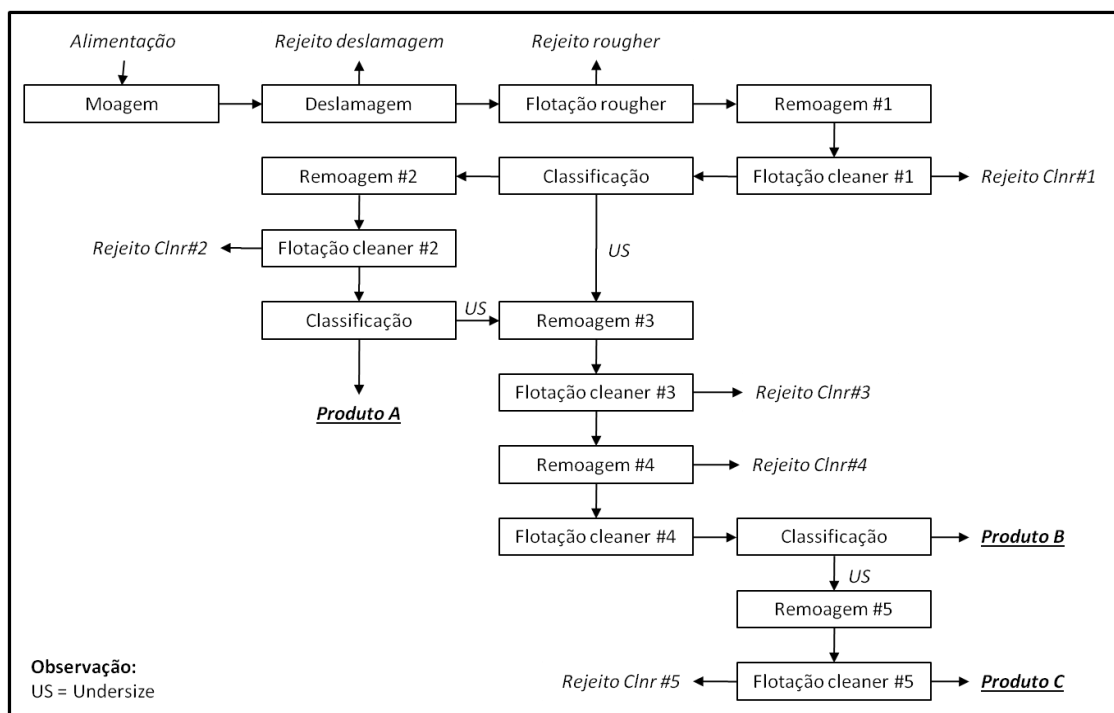


Figura 4.2 – Fluxograma dos “locked cycle tests”

Os ensaios de flotação foram realizados em célula Denver de bancada, em cubas de 10, 5, 3 e 2L, dependendo da massa de material em cada estágio. Os reagentes utilizados foram o óleo diesel e o metil-isobutil-carbinol (MIBC). A flotação ocorreu em pH natural.

As dosagens totais de reagentes, tempos totais de flotação, tempos totais de condicionamento e volumes das células utilizadas nos ensaios estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Parâmetros dos ensaios de flotação – LCT.

Etapa	Reagentes (g/t)		Tempo total (min)		Volume da célula
	Óleo Diesel	MIBC	Condici.	Flotação	
Rougher	40	50	4	11	10,0
Cleaner #1	20	15	4	7	5,0
Cleaner #2	3	35	3	5	2,0
Cleaner #3	10	65	4	11	3,0
Cleaner #4	10	0	3	9	5,0
Cleaner #5	2,5	10	0	6	5,0

Os parâmetros da moagem estão descritos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Parâmetros da moagem – LCT.

Etapa	Tempo total (min.)	Carga do Moinho
Moagem	10	Barras de aço
Remoagem #1	45	Corpo moedor de alta alumina
Remoagem #2	7	Corpo moedor de alta alumina
Remoagem #3	20	Corpo moedor de alta alumina
Remoagem #4	30	Corpo moedor de alta alumina
Remoagem #5	15	Corpo moedor de alta alumina

## 5 RESULTADOS

Este trabalho foi realizado em duas etapas distintas, sendo que na primeira buscou-se compreender e correlacionar características mineralógicas de cada um dos materiais avaliados com a sua resposta ao processo de concentração mineral. Para isso foram utilizadas amostras das tipologias identificadas no depósito, que passaram por ensaios de caracterização química, mineralógica e testes padrões de flotação. Nesta primeira etapa, foi preciso ainda fazer o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação do conteúdo de carbono grafítico nas amostras de minério.

Na segunda etapa, o foco foi determinar quais destes materiais poderiam ser utilizados como matéria-prima para a produção de concentrado de grafita segundo o fluxograma pré-concebido para o depósito. Nesta fase, amostras compostas majoritariamente por cada uma das cinco tipologias identificadas foram submetidas a ensaios de análise química, DRX e “locked cycle test” (LCT).

### 5.1 Desenvolvimento de método para determinação de carbono grafítico

O desenvolvimento do método para a determinação de carbono grafítico pode ser dividido de acordo com três etapas: otimização de condições de ensaio, validação do método a partir de análises com materiais de referência certificados e estudo interlaboratorial para certificar a qualidade da análise desenvolvida. Os resultados de cada uma delas estão descritos nos itens a seguir.

#### 5.1.1 Otimização das condições de ensaios

O primeiro parâmetro avaliado no desenvolvimento da metodologia de análise de carbono grafítico foi a influência da umidade das amostras no resultado final. Conforme pode ser observado na Figura 5.1, os valores de carbono grafítico obtidos para as amostras secas e não secas, permaneceram muito próximas, o que indica que não houve influência da secagem no resultado final. É importante observar, entretanto, que os padrões utilizados já apresentavam umidade muito pequena, por isso decidiu-se manter essa operação no procedimento.

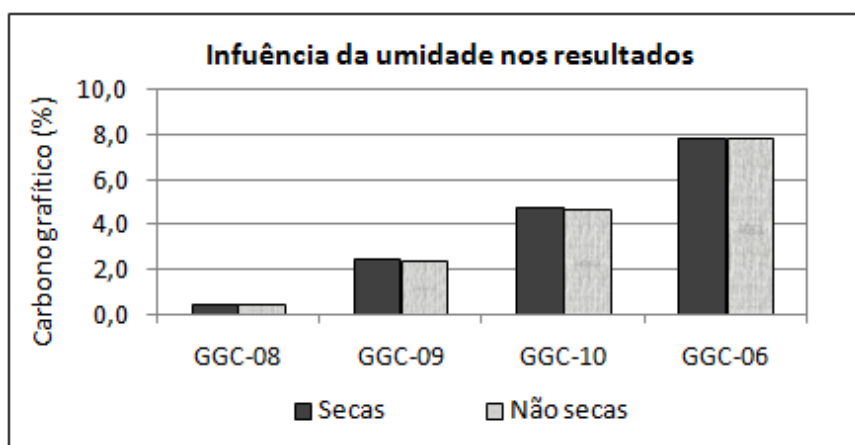


Figura 5.1 - Avaliação da influência da umidade das amostras nos resultados de  $C_{\text{grafítico}}$

A segunda etapa avaliada foi a lixiviação clorídrica das amostras. Os resultados dos testes realizados com um, dois e três ataques estão indicados na Tabela 5.1. As diferenças relativas observadas entre os resultados esperados e os resultados obtidos para as amostras que passaram por um único ataque são muito superiores às observadas para as demais condições, o que indica que uma única lixiviação parece ser insuficiente para retirar todo o conteúdo de carbonatos do material. De fato, as maiores diferenças relativas foram obtidas para as amostras com maior conteúdo de carbono não grafítico: GGC-08 e GGC-09. Isto mostra que não é possível reduzir o número de fases de lixiviação de dois para um. Os resultados obtidos para as amostras que sofreram dois e três ataques foram semelhantes.

Tabela 5.1 - Avaliação do número de etapas de lixiviação nos resultados de  $C_{\text{grafítico}}$

MRC	Valor certificado (%)	Um ataque		Dois ataques		Três ataques	
		Valor obtido (%)	Diferença relativa (%)	Valor obtido (%)	Diferença relativa (%)	Valor obtido (%)	Diferença relativa (%)
GGC-08	0,39	0,61	56,4	0,41	4,0	0,40	3,7
GGC-09	2,41	2,89	19,9	2,51	4,2	2,50	3,9
GGC-10	4,79	5,19	8,4	4,71	-1,7	4,76	-0,7
GGC-06	7,68	8,79	14,5	7,77	1,2	7,80	1,6

A investigação sobre a melhor maneira de se remover o ácido clorídrico das navículas mostrou que não há diferença significativa entre os resultados obtidos via lavagem e evaporação (Figura 5.2). Isto significa que é possível substituir uma operação pela outra sem comprometer a qualidade da análise. Esta é uma conclusão importante, uma vez que lavagem é o passo mais demorado no método de determinação de carbono grafítico. Este processo, que é feito em duas fases (uma após cada passo de lixiviação),

leva cerca de quatro horas para ser completado, enquanto cada estágio da evaporação dura apenas 10 minutos.

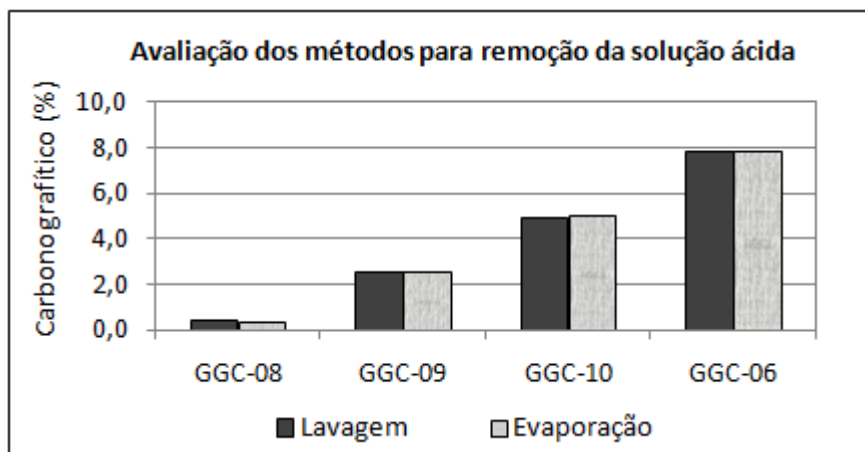


Figura 5.2 - Avaliação da influência da lavagem e evaporação do HCl nos resultados de  $C_{\text{grafítico}}$

A Figura 5.3 apresenta os resultados da avaliação de tempo e temperatura de calcinação para o material de referência GGC-09. Os dados indicam que o teor de carbono grafítico tende a diminuir na medida em que se aumentam os dois parâmetros, sendo que a temperatura parece ter uma influência maior nos resultados. Os valores obtidos para 550°C e 600°C são muito baixos, indicando perda de carbono grafítico. Já os resultados para 400°C, 450°C e 500°C (em uma ou duas horas) estão dentro do intervalo aceitável calculado considerando o desvio padrão do material de referência certificado.

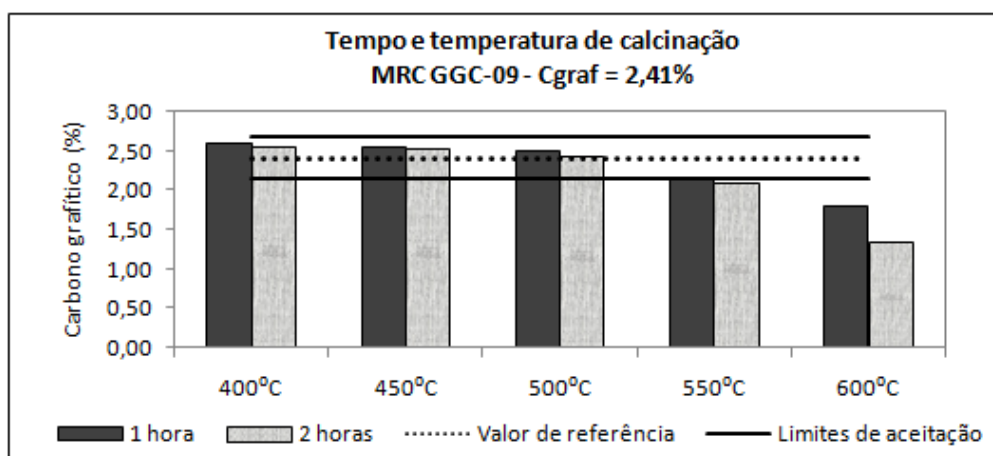


Figura 5.3 – Avaliação da influência do tempo e temperatura de calcinação nos resultados de  $C_{\text{grafítico}}$  para o MRC GGC-09



Diante desses resultados e procurando otimizar o tempo de análise, optou-se por realizar novos testes, nas condições de 400°C e 500°C, por uma hora, para os quatro materiais de referência certificados. Os resultados, apresentados na Figura 5.4, mostram que os dados não têm diferença significativa e estão dentro dos limites de aceitação calculados considerando os desvios-padrão certificados para os materiais. Isso mostra que é possível reduzir o tempo de calcinação de duas para uma hora, enquanto se mantém a temperatura do forno a 400°C.

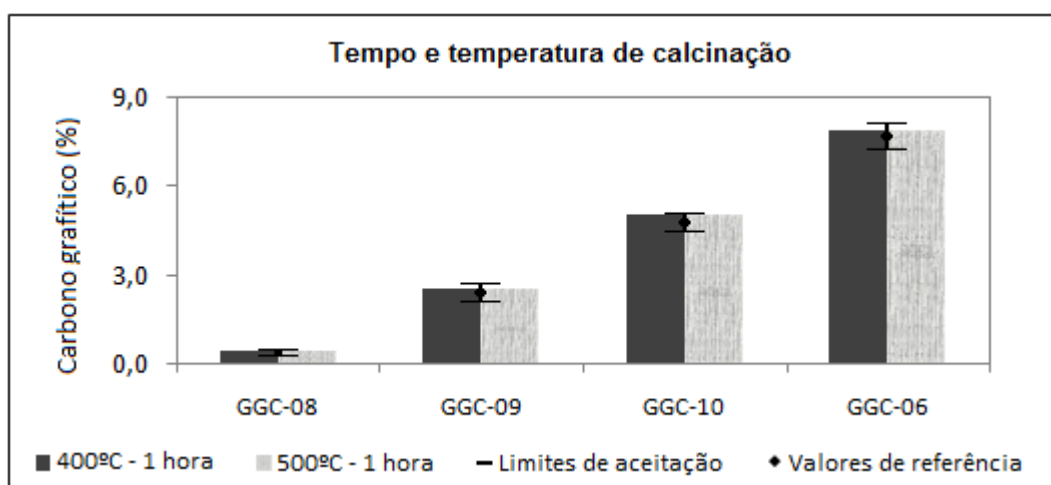


Figura 5.4 - Avaliação da influência da temperatura de calcinação nos resultados de  $C_{\text{grafítico}}$

O último parâmetro avaliado foi a curva de calibração utilizada para leitura no equipamento LECO SC-632. Os resultados, mostrados na Tabela 5.2, apontam para uma tendência dos valores se ajustarem melhor à curva construída com o padrão GGC-06. Isso deve ocorrer devido, principalmente, aos dois fatores indicados a seguir.

O primeiro, e mais importante deles, é o chamado efeito de matriz. O padrão GGC-06 é um material de origem mineral, com composição química e mineralógica muito similar às amostras que estão sendo analisadas. Já o padrão LECO 501-024 é um material de referência de matriz metálica, com características bastante diferentes das amostras minerais e que, portanto, pode responder de modo distinto à análise instrumental.

O segundo é que LECO 501-024 tem apenas 3,35% de carbono grafitico, o que significa que todos os resultados acima deste valor foram obtidos por extrapolação na curva, contribuindo assim para um aumento no erro analítico.

Tabela 5.2 - Avaliação da influência da curva de calibração do equipamento LECO SC-632

MRC	Valor certificado (%)	Curva padrão GGC-06		Curva padrão LECO 501-025	
		Valor obtido (%)	Diferença relativa (%)	Valor obtido (%)	Diferença relativa (%)
GGC-08	0,39	0,39	-0,1	0,47	20,9
GGC-09	2,41	2,36	-1,9	2,44	1,1
GGC-10	4,79	4,78	-0,2	5,13	7,0
GGC-06	7,68	7,78	1,3	8,14	5,9

Após a conclusão dos estudos para avaliação do impacto de mudanças nas condições de ensaio para a determinação do carbono grafitico em amostras de minério, foi proposta uma metodologia otimizada para estes testes, cujas etapas estão descritas a seguir:

- a. Pesagem da amostra tal qual recebida em navícula cerâmica;
- b. Secagem da amostra em estufa a 108°C por 1 hora para remoção de umidade;
- c. Ataque com HCl 1:1, usando volume suficiente para encher a navícula;
- d. Eliminação da solução ácida por evaporação do ácido clorídrico em chapa térmica a 100°C por 1h;
- e. Novo ataque com HCl 1:1, usando volume suficiente para encher a navícula;
- f. Eliminação da solução ácida por evaporação do ácido clorídrico em chapa térmica a 100°C por 1h;
- g. Calcinação em forno elétrico a 400°C durante 1 hora.
- h. Resfriamento da amostra em temperatura ambiente.
- i. Análise do material residual no equipamento LECO SC-632, com leitura na curva construída com o material de referência certificado GGC-06 da Geostats Pty Ltd.

### 5.1.2 Validação do método

Uma vez definido o procedimento analítico para a determinação de carbono grafitico em amostras de minério, foi realizada a validação do método. Os dois primeiros parâmetros avaliados foram a linearidade e a faixa de trabalho, conforme mostra a Figura 5.5.

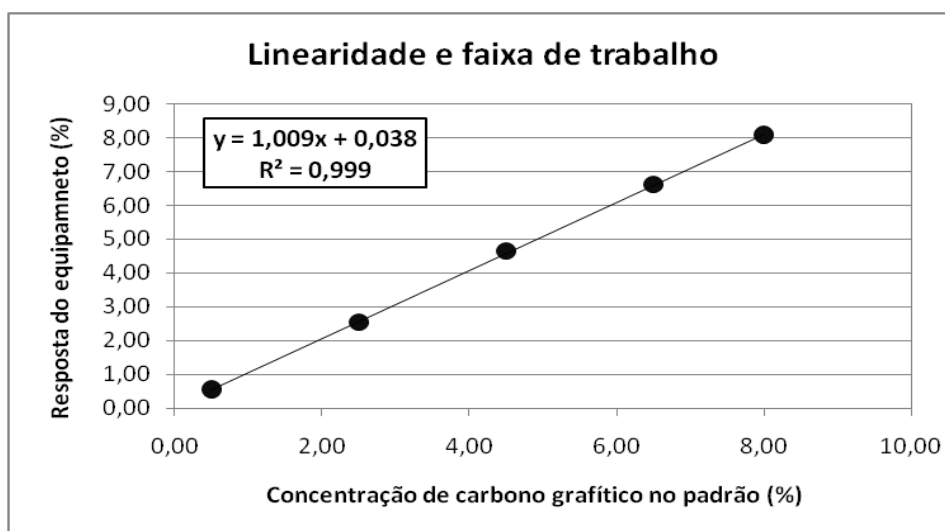


Figura 5.5 – Linearidade e faixa de trabalho para o método de análise de carbono grafítico

A linearidade de um método é verificada através da regressão linear obtida pela relação entre as concentrações medidas e esperadas para o analito. Como o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) é maior que 0,98, é possível afirmar que o método está adequado para análises na faixa de trabalho definida, que neste caso é de 0,5% a 8,0%.

A precisão e a exatidão do método foram avaliadas a partir da análise de sete replicatas do padrão GGC-09. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Avaliação de precisão e exatidão do método

<b>Resultados</b>	
Média dos valores	2,93%
Desvio padrão (SD)	0,01%
Valor certificado	2,95%
<b>Avaliação da precisão</b>	
Desvio padrão relativo (DPR)	0,33%
Desvio padrão relativo de Horwitz	3,40%
Parâmetro de Horrat	0,10
<b>Avaliação da exatidão</b>	
Erro relativo	0,53%
Recuperação	99,47%

É possível afirmar que o método apresenta boa repetitividade, visto que o resultado do teste de Horrat é menor do que 2. Além disso, o coeficiente de variação obtido foi de apenas 0,33%, o que indica que o nível de precisão do método é adequado.

O erro relativo calculado correspondeu a 0,53%, um valor extremamente baixo e que aponta para um bom nível de exatidão. O resultado obtido no cálculo da recuperação

confirma essa observação, uma vez que se encontra em valor muito próximo de 100%, o que revela que o resultado obtido está muito próximo do certificado.

Os limites de detecção e de quantificação calculados a partir da análise dos brancos corresponderam a 0,02% e 0,07%, respectivamente.

### 5.1.3 Ensaios interlaboratoriais

Após a validação foi realizado estudo interlaboratorial com as 170 amostras de minério de grafita da região de Almenara/Brasil, com teor de carbono grafitico variando de 0,01% a 26,0%, das quais 85% apresentaram conteúdo desse elemento dentro da faixa de trabalho validada.

Os gráficos das Figuras 5.6 e 5.7 mostram que as diferenças relativas calculadas entre os resultados analíticos obtidos no laboratório interno e os laboratórios comerciais “A” e “B” estão dentro dos limites estabelecidos pela equação de Horwitz. Isso indica que os dados são reprodutíveis e podem ser comparados entre si.

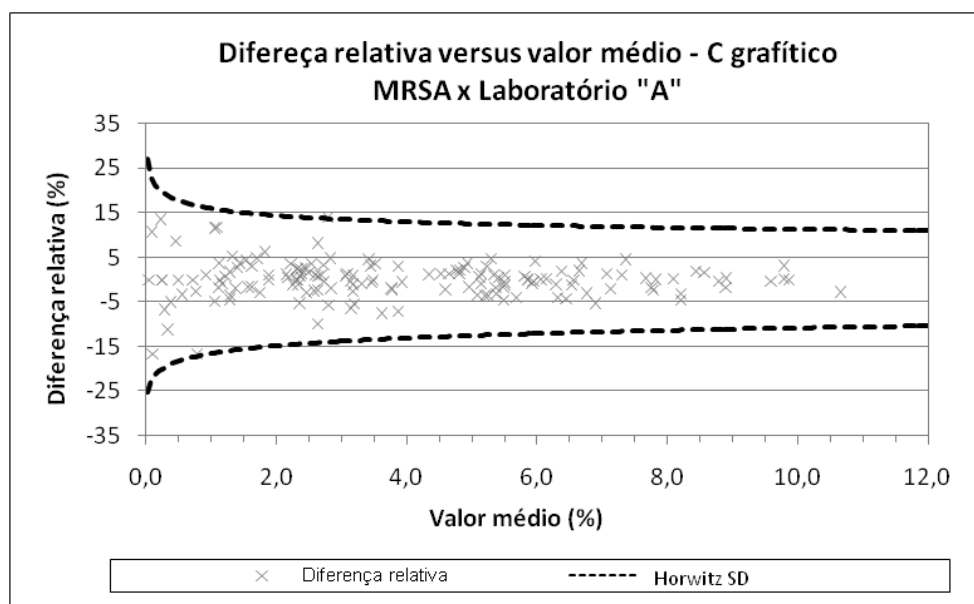


Figura 5.6 – Gráfico da diferença relativa versus valor médio para comparação entre os resultados de teor de carbono grafitico reportados pela MRSA e laboratório comercial “A”

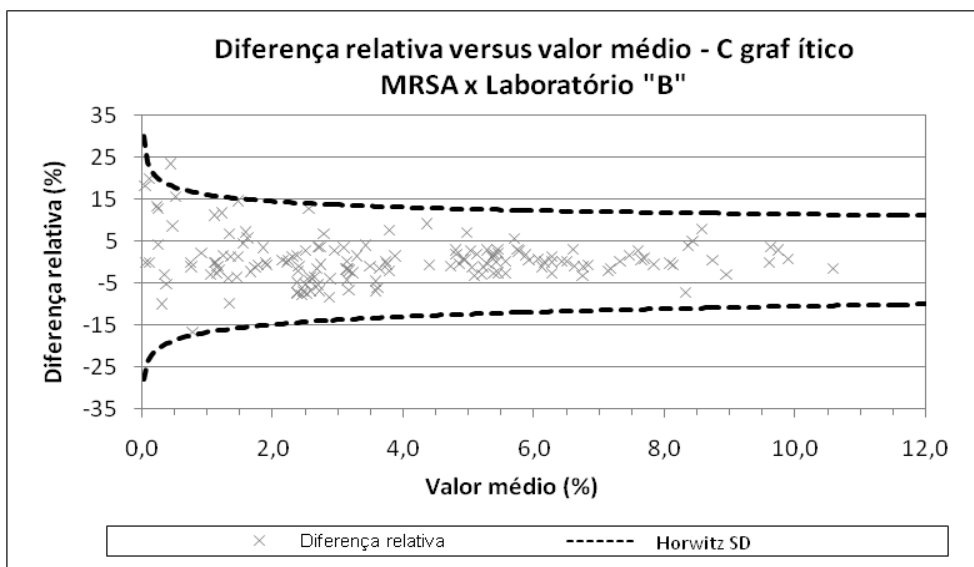


Figura 5.7 – Gráfico da diferença relativa versus valor médio para comparação entre os resultados de teor de carbono gráfico reportados pela MRSA e laboratório comercial "B"

As Figuras 5.8 e 5.9 apresentam a comparação dos resultados das análises interlaboratoriais, considerando um limite de aceitação de 10% de diferença entre os resultados para cada amostra. As taxas de falha foram de 4,7% e 7,7% e a diferença relativa média percentual foi igual a 8,5% e 6,7%, valores que estão dentro do limite de aceitação. A maior parte dos pontos reprovados encontra-se muito próxima do limite de detecção do método utilizado, região na qual é esperada uma queda na precisão relativa das análises.

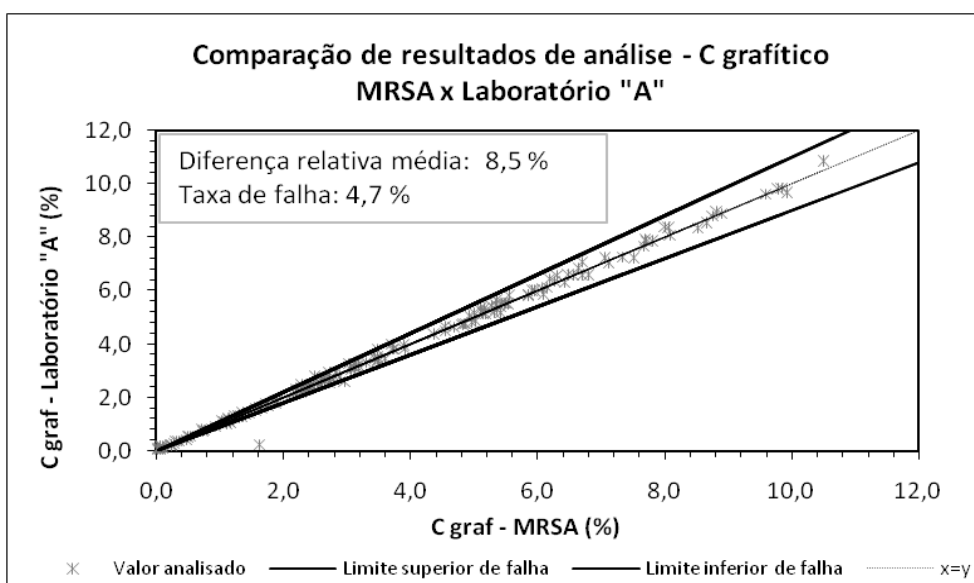


Figura 5.8 – Comparação entre os resultados para o teor de carbono gráfico reportados pela MRSA e laboratório comercial "A"

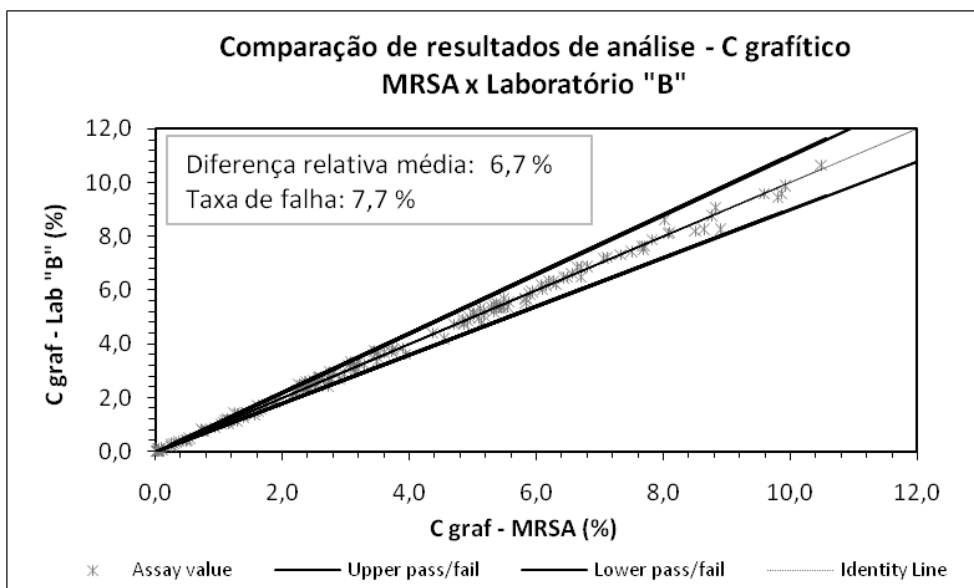


Figura 5.9 – Comparação entre os resultados para o teor de carbono gráfico reportados pela MRSA e laboratório comercial "B"

As Figuras 5.10 e 5.11 mostram a análise de HARD para a comparação dos resultados de carbono gráfico do CPqD com cada laboratório. Em ambos os casos, a diferença entre os resultados é aceitável, já que 90% das amostras apresentam HARD abaixo de 10%.

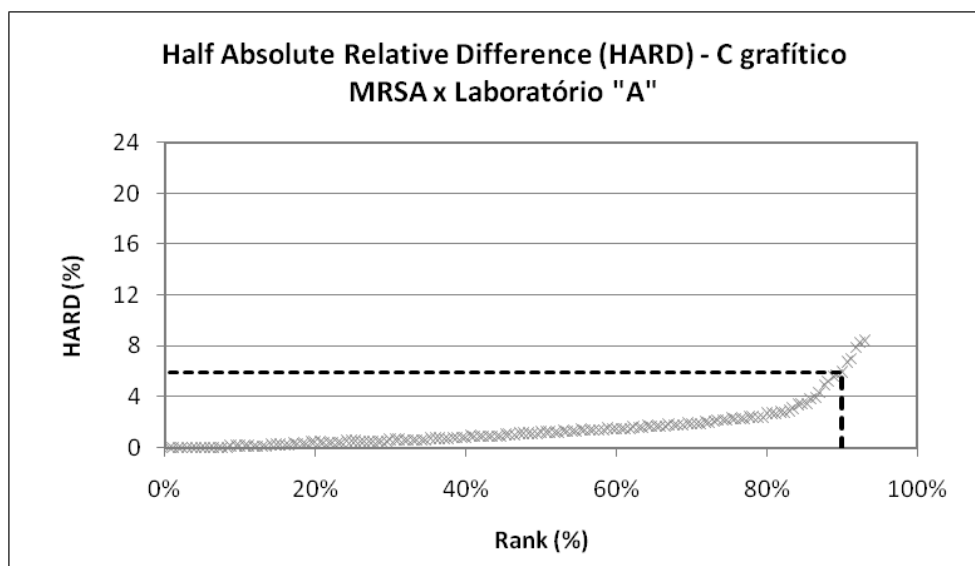


Figura 5.10 – Gráfico HARD dos resultados da análise de carbono gráfico reportados pela MRSA e laboratório comercial "A"

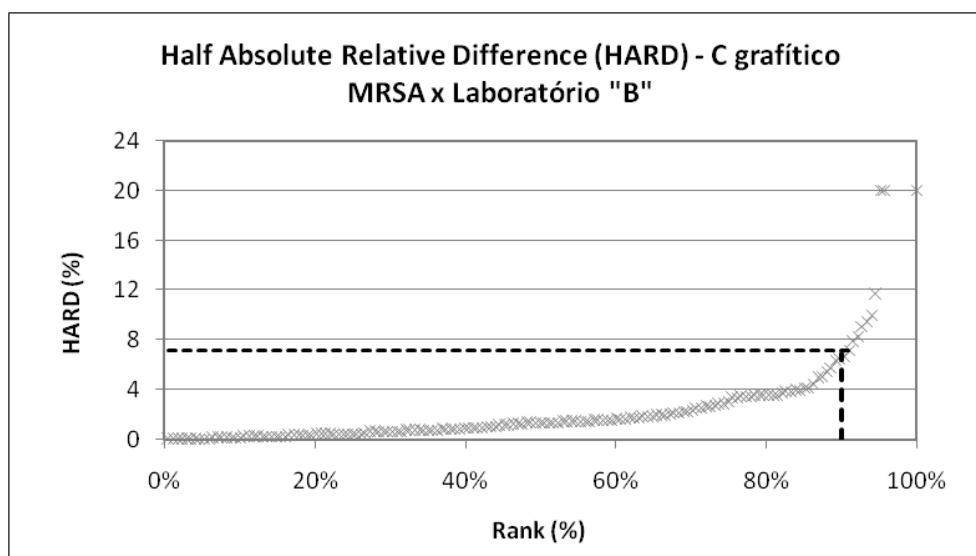


Figura 5.11 – Gráfico HARD dos resultados da análise de carbono grafitico reportados pela MRSA e laboratório comercial "B"

O conjunto de dados obtidos demonstra que a metodologia proposta é bastante adequada para a determinação do conteúdo de carbono grafitico, gerando resultados confiáveis e de alta qualidade.

## 5.2 Ensaios de caracterização e de concentração exploratórios

Em geral, nos estudos envolvendo a avaliação de depósitos minerais, o caminho natural é que a caracterização química e mineralógica das amostras seja realizada antes de quaisquer ensaios metalúrgicos, uma vez que esta é que vai fornecer as informações importantes para suportar as decisões de processo. Neste trabalho, porém, essa ordem foi invertida. Amostras coletadas no depósito de grafita de Almenara foram submetidas a ensaios de concentração exploratórios segundo fluxograma definido em estudos realizados pela Magnesita S.A. no passado (teste padrão de flotação). A fim de explicar o comportamento observado nestes testes, algumas destas amostras foram selecionadas e caracterizadas. Os resultados estão apresentados nos itens a seguir.

### 5.2.1 Ensaios de concentração exploratórios

Foram selecionadas 10 amostras de furos de sondagem correspondente a cinco tipos distintos de minério identificados no depósito: G1, G2, G3, G4 e G5. Essa classificação foi definida pela equipe de geologia da Magnesita. A Tabela 5.4 resume as principais características destes grupos.

Tabela 5.4 - Tipologias de minério de grafita identificadas no depósito de Almenara

Grupo	Teor de carbono total na alimentação	Perda ao fogo (PF)	Recuperação metalúrgica flotação	Teor de carbono total no concentrado
1	Alto	Alta	Alta	Moderado
2	Moderado	Alta	Moderada	Moderado
3	Moderado	Moderada	Moderada	Elevado
4	Moderado	Moderada	Baixa	Elevado
5	Baixo	Baixa	Alta	Elevado

O objetivo desta etapa do trabalho era investigar se existe também uma correlação entre a mineralogia das amostras e os grupos que foram definidos levando-se em consideração critérios geológicos, metalúrgicos e químicos. Para isso, o primeiro passo foi levantar os dados de análises de carbono e dos testes padrão de flotação para as amostras selecionadas. A Tabela 5.5 apresenta estes resultados.

Tabela 5.5 - Resultados dos ensaios metalúrgicos exploratórios para amostras de minério de grafita de diferentes tipologias identificadas no depósito de Almenara

Amostras	C total alimentação (%)	C total concentrado (%)	PF alimentação (%)	Recuperação mássica (%)	Recuperação Metalúrgica (%)
G1-AM01	5,8	74,3	12,0	4,8	61,1
G1-AM02	4,0	75,0	12,8	3,4	64,5
G2-AM01	2,2	74,0	10,6	1,4	48,4
G2-AM02	2,1	72,2	10,5	1,2	42,4
G3-AM01	3,2	78,7	8,3	1,8	44,4
G3-AM02	2,2	82,5	6,9	1,1	39,4
G4-AM01	3,3	80,8	10,4	0,9	20,9
G4-AM02	2,8	85,7	10,3	0,6	19,2
G5-AM01	1,3	82,0	5,2	1,0	60,1
G5-AM02	1,1	78,6	4,1	0,9	60,8

As amostras G1 foram as que apresentaram os maiores teores de carbono na alimentação e recuperação metalúrgica na flotação, com valores médios de 4,9% e 63% para estas grandezas. O concentrado gerado tem média de 75% de carbono total. Os altos valores de perda ao fogo (média de 12,4%) sugerem a existência de grande quantidade de espécies hidratadas em sua composição.

As amostras dos grupos G2 e G3 têm níveis intermediários de carbono total no minério (2,2% e 2,7%) e recuperação metalúrgica (45% e 42%). O conteúdo médio de carbono no concentrado foi de 73% para as amostras G2 e 80% para as amostras G3. A perda ao fogo média foi de 10,6% para G2 e 7,6% para G3.



As amostras do grupo G4, apesar do conteúdo médio moderado de carbono no minério (média de 3,1%), foram as que tiveram menores valores de recuperação metalúrgica, com média de apenas 20%. O conteúdo médio de carbono no concentrado é o mais alto para o grupo de amostras estudado (média 83%), porém a recuperação mássica é muito baixa (<1,0%).

O menor conteúdo médio de carbono na alimentação da flotação foi verificado para as amostras do grupo 5 (média de 1,2%). Estas, porém, apresentam bons níveis de recuperação metalúrgica (média de 61%) e teor de carbono no concentrado (média de 80%). A perda ao fogo média é a mais baixa entre todas as amostras estudadas (4,7%), o que deve indicar a presença de menor quantidade de fases hidratadas compondo este material.

A Tabela 5.6 apresenta a partição de massas e teores de concentrados obtidos nas frações de interesse: +0,250mm; -0,250mm +0,150mm; e -0,150mm. As amostras dos grupos G1, G2 e G5-AM02 apresentam menor quantidade de material nas frações mais grosseiras (+0,150mm), muito embora os teores de carbono obtidos nestas granulometrias sejam comparáveis aos de G3, G4 e G5-AM01.

Tabela 5.6 - Partição de massas e teores de concentrados obtidos nos ensaios metalúrgicos

Amostras	Massa +0,250mm (%)	Teor +0,250mm (%)	Massa -0,250mm +0,150µm (%)	Teor -0,250mm +0,150µm (%)	Massa -0,150mm (%)	Teor -0,150mm (%)
G1-AM01	21,2	85,8	28,4	79,2	50,4	66,7
G1-AM02	25,6	86,2	30,0	78,1	44,4	66,5
G2-AM01	24,8	88,8	31,9	78,3	43,2	62,3
G2-AM02	24,6	86,5	31,4	78,3	44,0	59,7
G3-AM01	39,3	82,5	26,8	76,6	33,9	75,9
G3-AM02	38,8	83,5	31,9	83,3	29,3	80,2
G4-AM01	26,4	80,2	37,7	83,1	36,0	79,0
G4-AM02	33,6	92,4	27,9	88,1	38,5	78,0
G5-AM01	36,8	93,7	33,2	73,4	30,1	77,1
G5-AM02	25,4	92,3	28,4	86,4	46,2	66,3

## 5.2.2 Análises químicas

A Tabela 5.7 apresenta os resultados das análises químicas para as amostras estudadas. Foram analisados os teores de carbono total, carbono grafitico, enxofre, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MnO e perda ao fogo (PF).

Tabela 5.7 - Resultados de análise química para amostras de minério de grafita de Almenara

Amostra	C <sub>total</sub> (%)	C <sub>graf</sub> (%)	S (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	MnO (%)	PF (%)
G1-AM01	5,8	5,2	0,6	63,1	15,6	7,9	<0,1	0,1	1,2	0,1	0,1	0,2	<0,1	12,0
G1-AM02	4,0	3,6	<0,1	56,2	23,2	5,5	<0,1	0,1	1,3	0,1	0,1	0,2	<0,1	12,8
G2-AM01	2,2	2,1	<0,1	58,3	21,1	5,3	<0,1	0,1	3,2	0,1	0,2	0,1	<0,1	10,6
G2-AM02	2,1	2,1	0,1	56,8	21,0	9,4	<0,1	0,1	1,9	<0,1	0,1	0,3	<0,1	10,5
G3-AM01	3,2	3,2	2,6	58,4	16,6	6,8	0,4	1,7	1,2	0,1	0,8	3,7	<0,1	8,3
G3-AM02	2,2	2,0	1,5	63,2	16,5	6,2	0,6	1,3	1,0	0,1	1,1	3,9	<0,1	6,9
G4-AM01	3,3	3,2	<0,1	61,2	18,5	4,9	0,1	0,5	1,1	0,1	0,2	2,2	<0,1	10,4
G4-AM02	2,8	2,6	<0,1	61,5	21,3	3,2	<0,1	0,1	0,7	0,1	0,1	1,1	<0,1	10,3
G5-AM01	1,3	1,3	0,1	76,4	12,5	3,4	0,1	0,1	0,4	0,1	0,1	1,1	<0,1	5,2
G5-AM02	1,1	1,1	<0,1	83,0	7,9	5,4	<0,1	0,1	0,4	0,1	0,1	0,2	<0,1	4,1

Como era de se esperar, há correlação bem clara entre os valores das análises de carbono total e perda ao fogo com os grupos aos quais as amostras pertencem. Os teores mais altos em ambos os casos foram observados para as amostras do grupo G1 e os mais baixos para G5. Nas demais amostras esses valores ficaram em níveis intermediários. Estas tendências podem ser visualizadas na Figura 5.12.

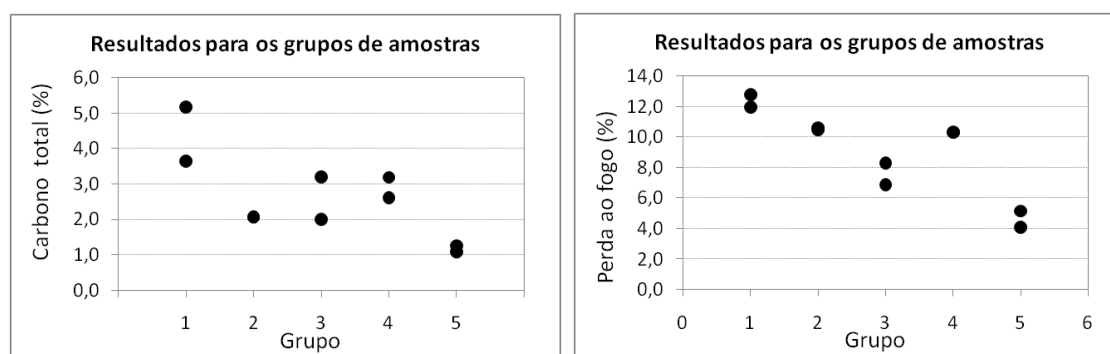


Figura 5.12 – Resultados de carbono total e perda ao fogo para os grupos de amostras estudados

A Figura 5.13 mostra que o carbono gráfico tem comportamento semelhante ao do carbono total. É importante observar ainda que os teores destes dois componentes são muito próximos, o que indica baixíssimo conteúdo de outras fontes deste elemento no minério (tais como carbono orgânico ou carbonatos).

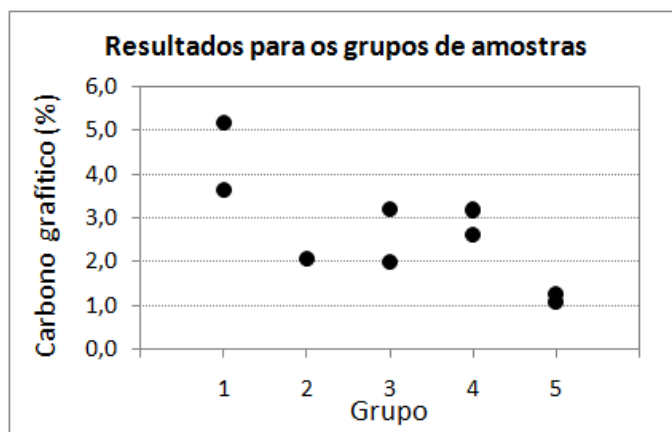


Figura 5.13 – Resultados de carbono gráfico para os grupos de amostras estudados

Outro parâmetro avaliado foi o enxofre. Este elemento é um contaminante importante nestes sistemas, uma vez que sulfetos presentes no minério e que venham a ser recuperados nos concentrados, não podem ser removidos pelos processos tradicionais de lixiviação ácida. Os resultados das análises químicas mostram que, em geral, os teores desse elemento são muito baixos, exceto para as amostras do grupo G3, conforme ilustra a Figura 5.14.

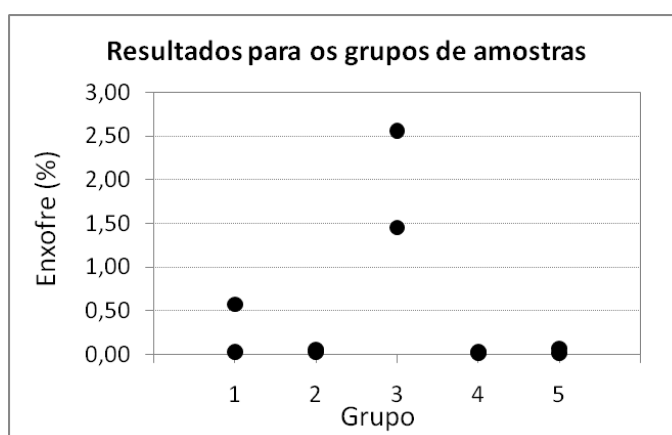


Figura 5.14 – Resultados de enxofre para os grupos de amostras estudados

Para os demais elementos é difícil determinar uma correlação direta entre os dados de análise química e classificação dos grupos, porém foi possível observar algumas tendências interessantes, as quais estão ilustradas nas Figuras 5.15 a 5.18.

Para os óxidos majoritários (Figuras 5.15 e 5.16) foi possível perceber que as amostras do grupo G5 apresentam os teores de  $\text{SiO}_2$  mais altos e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mais baixos. Já o conteúdo de  $\text{TiO}_2$  tende a ser maior em amostras do grupo G2. A distribuição do ferro parece ser bastante heterogênea entre os grupos.

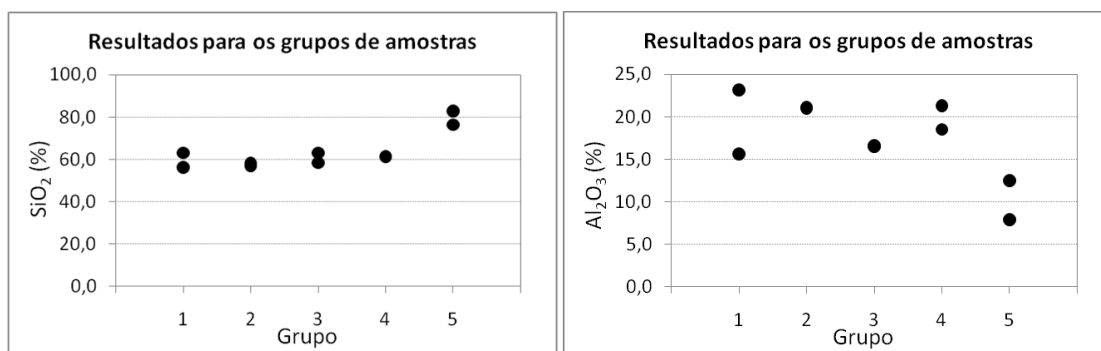


Figura 5.15 – Resultados de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para os grupos de amostras estudados

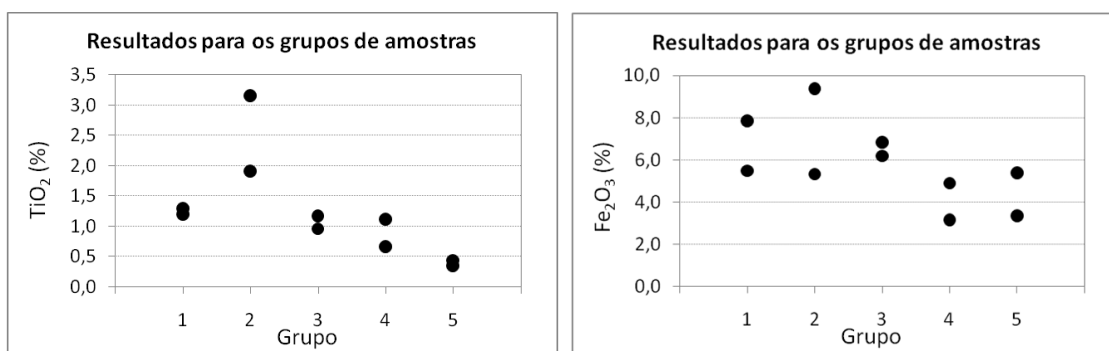


Figura 5.16 – Resultados de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para os grupos de amostras estudados

Os teores dos metais alcalinos e alcalinos terrosos são, em geral, mais altos em amostras do grupo G3, conforme mostram as Figuras 5.17 e 5.18. As amostras do grupo G4 e a amostra G5-AM01 apresentam teor de potássio acima de 1,0%.

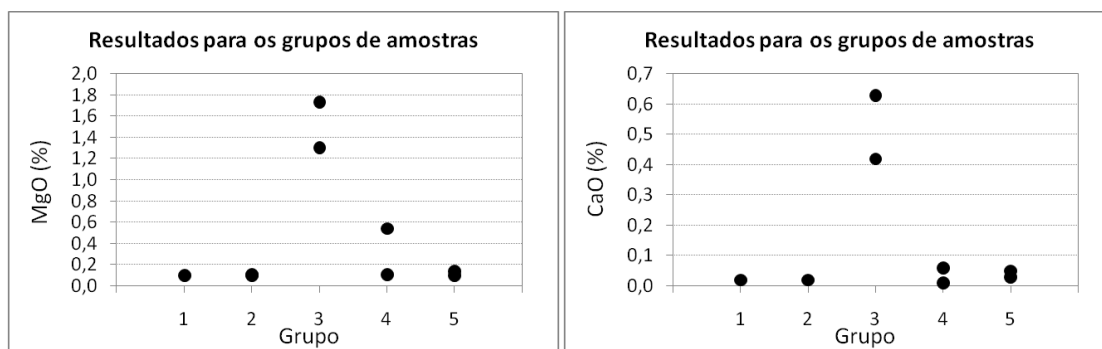


Figura 5.17 – Resultados de  $\text{MgO}$  e  $\text{CaO}$  para os grupos de amostras estudados

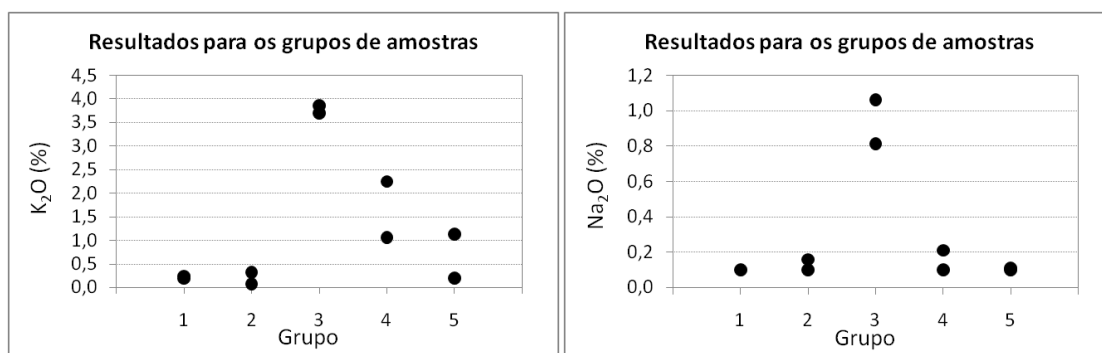


Figura 5.18 – Resultados de K<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>O para os grupos de amostras estudados

### 5.2.3 Difractometria de raios-X

Alíquotas das amostras foram submetidas a análises por difratometria de raios-X para a identificação das fases minerais presentes. Os minerais identificados estão apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Identificação de fases minerais para amostras do depósito de Almenara por DRX

Amostras	Fases identificadas
G1-AM01	Quartzo - caulinita - goethita - muscovita - grafita - sepiolita
G1-AM02	Quartzo - caulinita - goethita - muscovita - grafita
G2-AM01	Quartzo - caulinita - goethita - muscovita - grafita - anatásio
G2-AM02	Quartzo - caulinita - goethita - muscovita - grafita - anatásio
G3-AM01	Quartzo - caulinita - goethita - muscovita - grafita - microclina - plagioclásio
G3-AM02	Quartzo - caulinita - goethita - muscovita - grafita - microclina - plagioclásio - silimanita
G4-AM01	Quartzo - caulinita - goethita - muscovita - grafita - sanidina - plagioclásio
G4-AM02	Quartzo - caulinita - goethita - muscovita - grafita - sanidina silimanita
G5-AM01	Quartzo - caulinita - goethita - muscovita - grafita - sanidina
G5-AM02	Quartzo - caulinita - goethita - muscovita - grafita

As Figuras 5.19 e 5.20 mostram uma comparação entre os espectros obtidos para as amostras de cada grupo. Os dados completos encontram-se no Apêndice A deste documento.

No que diz respeito à composição mineralógica é possível observar que todas as amostras apresentam quartzo, caulinita, goethita, muscovita e grafita em sua composição. Diferentes tipos de feldspatos e silimanita foram identificados em amostras do grupo G3, G4 e G5.

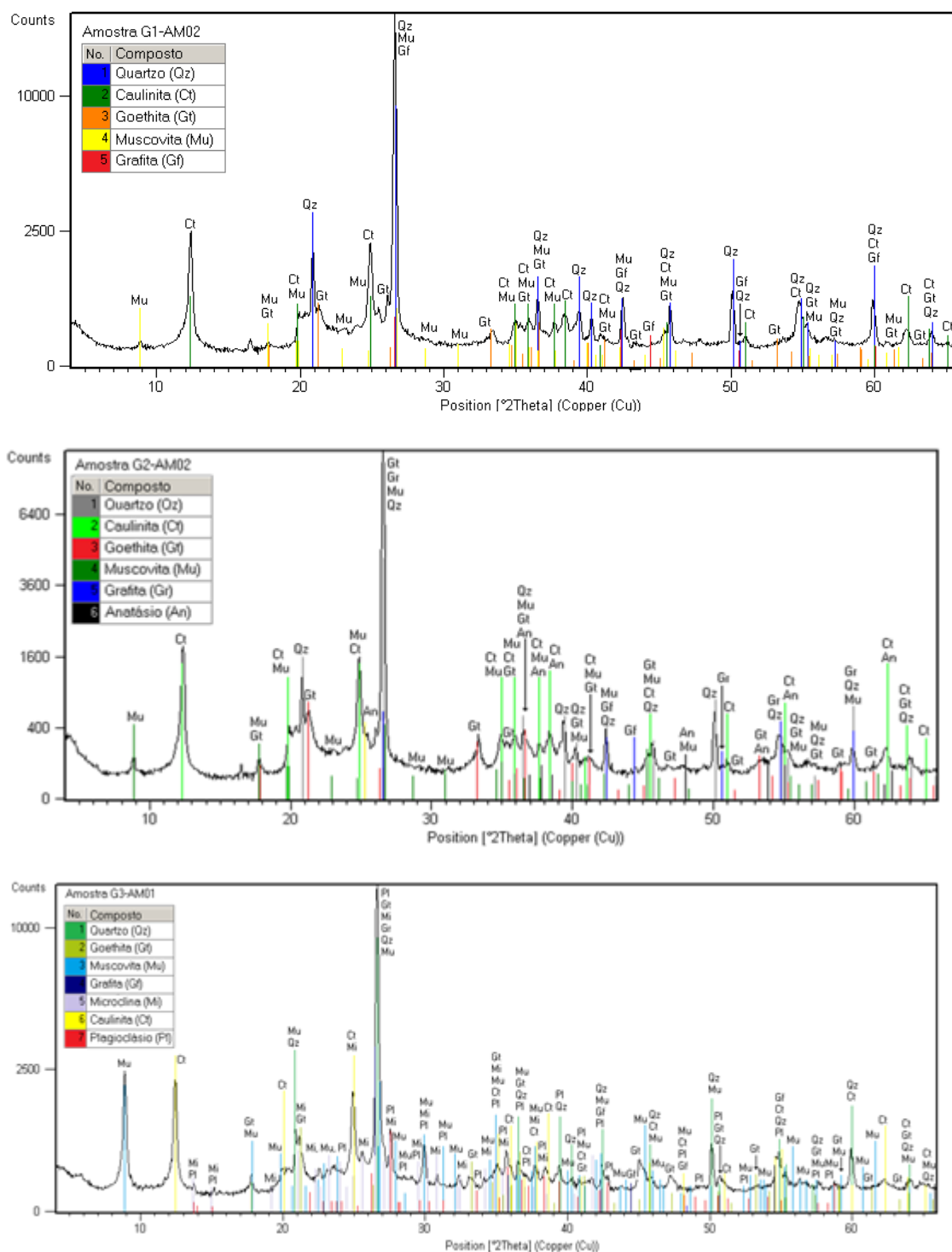


Figura 5.19 – Comparação entre resultados de DRX para amostras dos grupos G1, G2 e G3

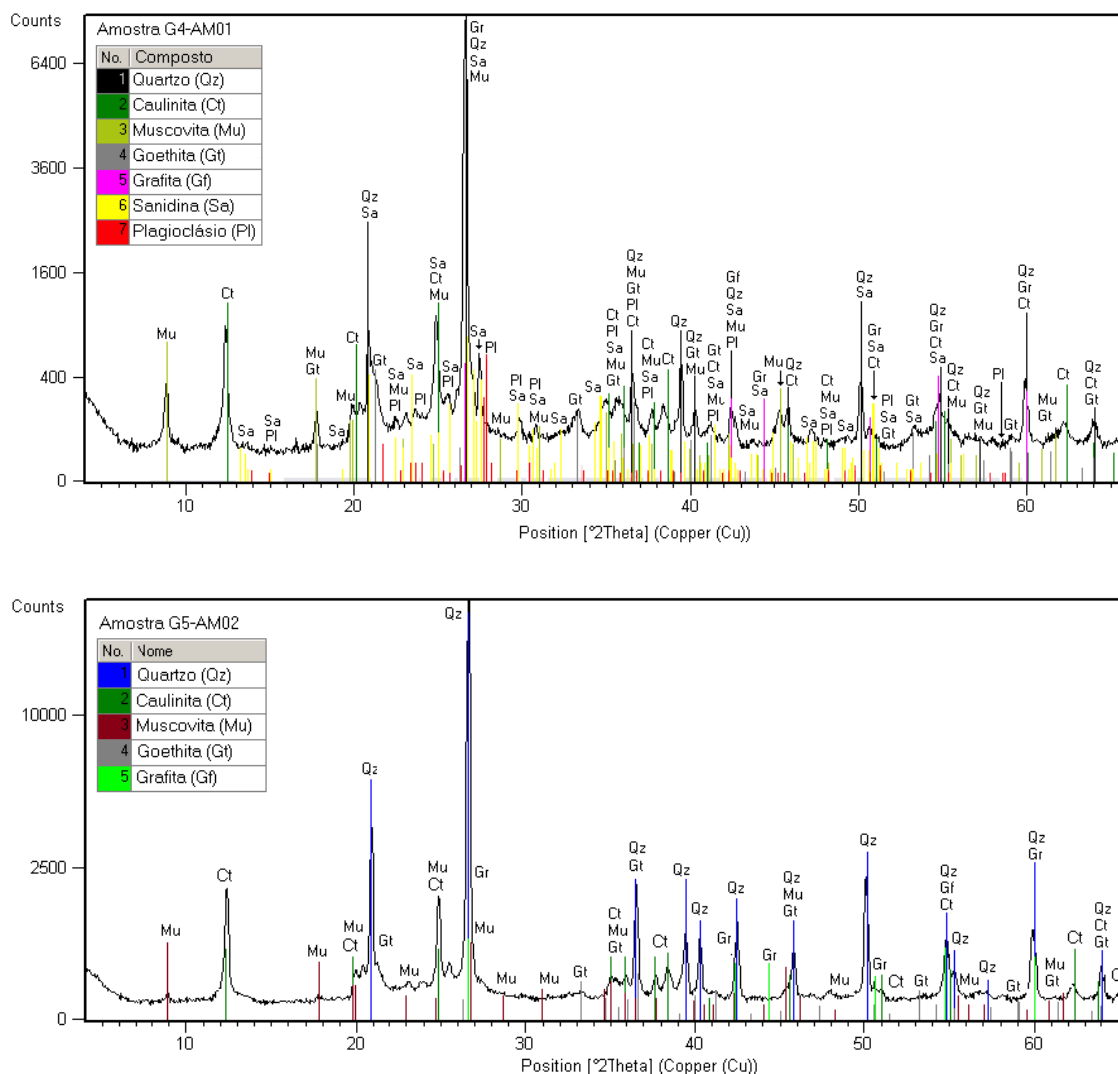


Figura 5.20 – Comparação entre resultados de DRX para amostras dos grupos G4 e G5

As amostras dos grupos G1 e G2 são compostas basicamente por quartzo, caulinita, muscovita, goethita e grafita.

Na amostra G1-AM01 foi identificada possível presença de sepiolita, um silicato de magnésio hidratado, com fórmula química  $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6(H_2O)$ . A análise química realizada mostrou, entretanto, que a quantidade de magnésio presente nessa amostra é muito pequena, o que indica que o conteúdo deste mineral é muito baixo.

As amostras dos grupos G3 e G4 têm uma mineralogia um pouco mais complexa, com feldspatos (microclina, sanidina e plagioclásio) aparecendo entre as fases identificadas. Os picos da muscovita destas amostras têm intensidade maior do que as dos demais

grupos. Isso pode ser um indício de que o conteúdo desse mineral deverá ser mais elevado nestas amostras.

Para as amostras do grupo G3, muito embora a análise química tenha indicado a presença de enxofre, não foram detectadas, pela difração de raios-X, fases portadoras deste elemento.

Ainda nestas amostras o conteúdo mais alto de magnésio indicado pela análise química sugere a presença de fase contendo este mineral também não identificada pela difração de raios-X. Essa fase é, provavelmente, a biotita, uma vez que as informações preliminares obtidas sobre o depósito indicam a presença abundante deste mineral na região. Acredita-se que a falha na identificação desta espécie possa ter ocorrido devido à superposição dos picos da biotita com os da muscovita na difração de raios-X.

As amostras do grupo G5 apresentam composição bastante similar às amostras de G1 e G2, entretanto a alta relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  detectada na análise química é um indício de que este material possui maior conteúdo de quartzo que os demais. A intensidade do pico principal do quartzo também parece ser maior nestas amostras.

A partir dos dados da difratometria de raios-X e da análise química foi feito cálculo para estimar a quantidade de cada um dos minerais identificados presentes nas amostras em estudo (método da análise racional). Os resultados desta avaliação estão apresentados na Tabela 5.9.

No caso das amostras do grupo G3, para calcular a mineralogia, assumiu-se que o enxofre detectado na análise química está na forma de pirita. Essa premissa foi adotada considerando-se as informações disponíveis em literatura que indicam a presença deste mineral é comum nos depósitos da região.

O magnésio foi reportado sob a forma de biotita nas amostras em que o conteúdo do elemento maior ou igual a 0,5%.

Tabela 5.9 - Composição mineralógica estimada a partir dos dados de análise química e da difratometria de raios-X

Grupo	G1	G2	G3	G4	G5
-------	----	----	----	----	----



Amostra	AM 01	AM 02	AM 01	AM 02	AM 01	AM 02	AM 01	AM 02	AM 01	AM 02
Grafita (%)	5	4	2	2	3	2	3	3	1	1
Pirita (%)	-	-	-	-	5	3	-	-	-	-
Quartzo (%)	45	30	34	32	32	36	38	36	61	73
Caulinita (%)	38	57	53	51	13	10	31	45	23	18
Goethita (%)	9	6	6	10	3	4	5	3	4	6
Muscovita (%)	2	2	1	3	22	22	14	8	8	2
Anatásio (%)	-	-	3	2	-	-	-	-	-	-
Microclina/Sanidina (%)	-	-	-	-	2	4	2	1	1	-
Plagioclásio (%)	-	-	-	-	10	12	3	-	-	-
Silimanita (%)	-	-	-	-	-	1	-	2	-	-
Biotita (%)	-	-	-	-	7	6	2	-	-	-
Sepiolita (%)	<1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Outros (%)	1	1	2	0	2	1	2	2	1	0

A composição mineralógica estimada a partir dos dados de análise química e de DRX confirmou que as amostras dos grupos G1 e G2 têm composição similar, exceto para o conteúdo de grafita que é cerca de duas vezes maior nas amostras do primeiro grupo. Isso pode estar relacionado à posição relativa destes dois grupos no depósito: o grupo G1 está localizado nas posições mais superficiais, nas quais a lixiviação de elementos solúveis provavelmente contribuiu para um aumento no teor de grafita.

Nas amostras de G3 observa-se uma queda acentuada na quantidade de caulinita quando comparada aos demais grupos, além de presença bastante significativa de micas e feldspatos. O conteúdo de grafita está em nível intermediário.

As amostras do grupo G4 apresentam composição parecida com as de G1 e G2, exceto pela quantidade de muscovita, que é maior nessas amostras. A quantidade de grafita presente está em níveis intermediários.

Finalmente, é possível observar que as amostras do grupo G5 são compostas majoritariamente por quartzo. Caulinita, muscovita e goethita também aparecem em quantidade significativa. O conteúdo de grafita nessas amostras é o mais baixo entre todos os grupos estudados.

A caulinita aparece em quantidade mais significativa nas amostras dos grupos G1, G2 e G4, que estão localizados nas porções mais superficiais do depósito. Isso era

esperado, uma vez que esse mineral provavelmente surgiu a partir de alterações nos feldspatos contidos na rocha.

#### 5.2.4 Análise petrográfica utilizando software MLA

As amostras G1-AM01 a G5-AM02 foram submetidas a análises petrográficas utilizando software MLA. Inicialmente o trabalho consistiu na identificação e quantificação das principais fases minerais presentes em cada uma das amostras estudadas. Estes dados estão apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Composição mineralógica das amostras estimada pelo MLA

Grupo	G1		G2		G3		G4		G5	
Amostra	AM01	AM02	AM01	AM02	AM01	AM02	AM01	AM02	AM01	AM02
Grafita (%)	13	11	7	7	10	8	9	8	5	5
Pirita (%)	0	0	0	0	3	3	0	0	0	0
Quartzo (%)	50	37	31	19	36	27	33	28	65	76
Caulinita (%)	21	44	56	55	6	12	23	43	18	8
Goethita (%)	7	4	5	9	4	7	4	1	5	9
Muscovita (%)	3	2	1	5	10	16	22	16	5	0
Rutilo (%)	2	0	1	0	0	0	0	1	0	2
Microclina (%)	0	0	0	0	1	10	0	0	0	0
Plagioclásio (%)	0	0	0	0	16	9	0	0	0	0
Silimanita (%)	0	0	0	0	0	2	1	1	0	0
Biotita (%)	3	1	0	3	10	3	2	1	1	0
Ti-biotita (%)	0	0	0	0	2	2	3	0	0	0
Misturas (%)	0	1	0	1	1	1	2	1	0	1
Outros (%)	<1%	<1%	<1%	<1%	<1%	<1%	<1%	<1%	<1%	<1%

Foram observadas, basicamente, as mesmas fases encontradas na difratometria de raios-X. Quartzo, caulinita, goethita, muscovita e grafita, foram identificados em todas as amostras. Feldspatos estão presentes em quantidades significativas nas amostras do grupo G3.

Entre os minerais minoritários reportados estão a Ti-biotita, o rutilo, a ilmenita, o zircão e a apatita, sendo que os três últimos ocorrem em concentrações tão pequenas que foram agrupados na classe “Outros”.

Outro tipo de fase que também ocorre nestas amostras é a denominada “Misturas”. Trata-se, na verdade, de uma massa composta por minerais tão finamente associados que não foi possível distinguir separadamente a composição de cada um deles. Esta

fase está presente em quase todas as amostras e representa entre 1% e 2% da sua composição.

Diferente do observado na difratometria de raios-X, o MLA indicou a presença de biotita e de pirita como fases portadoras de magnésio e enxofre. A biotita aparece em quantidades variáveis em amostras de todos os grupos estudados.

Uma comparação entre a composição mineralógica obtida pelo MLA e pela combinação de análise química e DRX está apresentada na Figura 5.21. Os dados mostram que existe uma diferença nos valores obtidos, entretanto as tendências observadas para os grupos são as mesmas nos dois casos.

É possível verificar que para as amostras com composição mineralógica mais simples (grupos G1, G2 e G5), os dados do MLA se correlacionam bem com os obtidos por DRX e análise química. Nestes casos as maiores diferenças observadas foram para o quartzo, caulinita, muscovita e grafita.

Para as amostras de mineralogia mais complexa (grupos G3 e G4), os valores obtidos foram mais divergentes, mas ainda assim permaneceram em patamares de ordem de grandeza parecidos.

As amostras dos grupos G1, G2 e G5 são majoritariamente compostas por quartzo e caulinita, sendo que as demais fases ocorrem em quantidades muito menores. As amostras de G5 apresentam conteúdo de quartzo bem superior às demais e os teores de grafita decrescem na seguinte ordem: G1, G2 e G5.

As amostras de G3 e G4 exibiram uma maior diversidade de fases mineralógicas presentes, com conteúdo de micas e feldspatos contribuindo significativamente na composição do material. A Ti-biotita foi identificada nas amostras destes dois grupos e a grafita ocorre em teores intermediários.

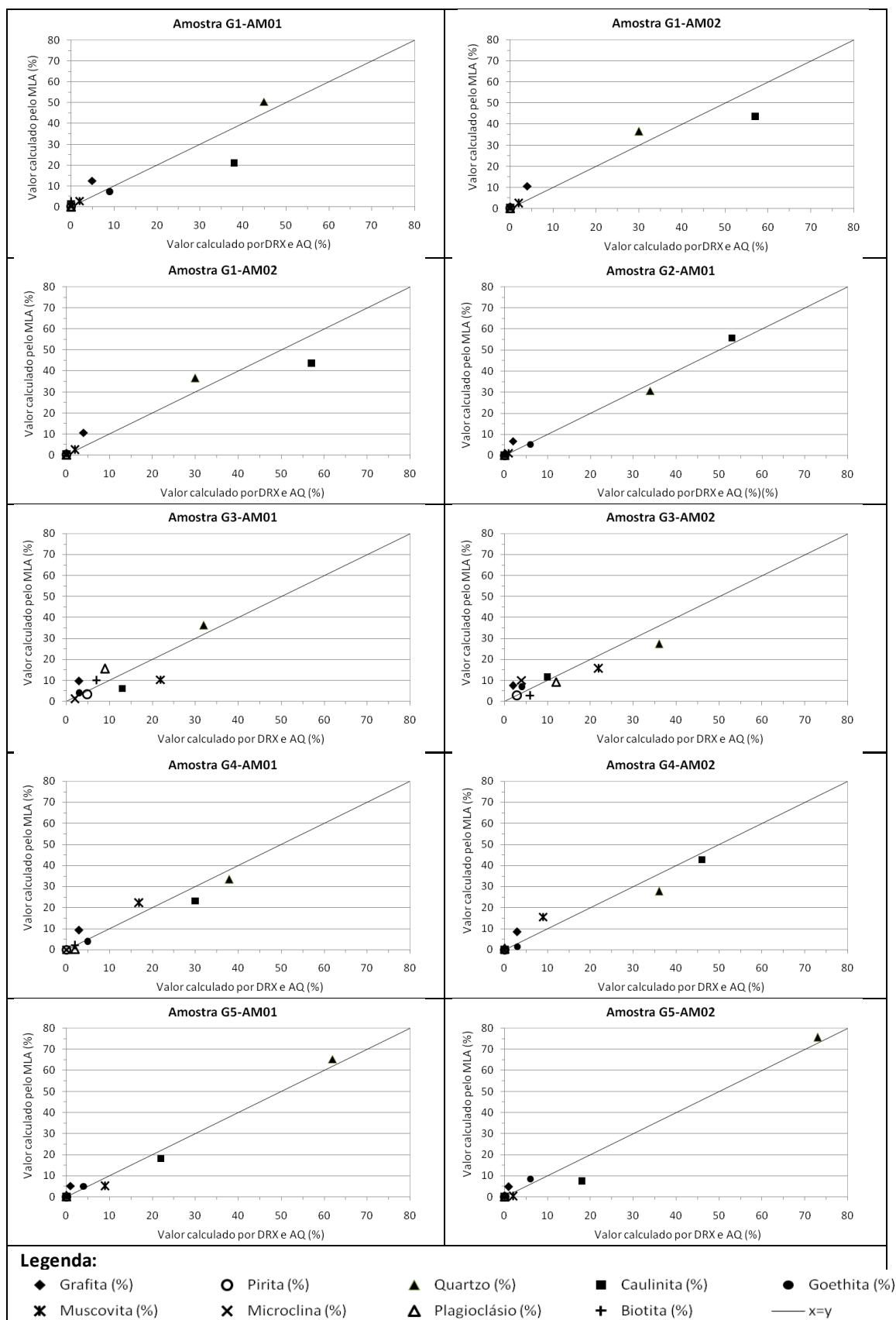


Figura 5.21 – Comparação entre a composição mineralógica calculada pelo MLA e por DRX e análise química

Em todas as amostras analisadas, o conteúdo de grafita obtido pelo MLA é mais alto que o calculado pelo método de análise racional, que associa dados da difração de raios-X e análise química. A explicação para esse fato deve estar relacionada à utilização da resina epóxi na preparação de amostras. Conforme mencionado no item 3.4.3 deste trabalho, as resinas epóxis usadas para o embutimento de amostras em análises por MLA possuem número atômico médio parecido com o da grafita, o que prejudica o contraste entre as fases nas imagens obtidas por elétrons retroespalhados. Os espectros de EDS também são parecidos para os dois materiais.

Observando-se a Figura 5.22 é possível perceber que esse problema parece ter afetado a quantificação da grafita pelo MLA apresentada neste trabalho. Apesar dos esforços para tentar identificar o mineral com sucesso, partes do que parece ser resina epóxi (material preenchendo fissuras na partícula) parecem ter sido interpretadas erroneamente como grafita, o que resultou em conteúdo do mineral maior do que o indicado pela análise química para essas amostras.

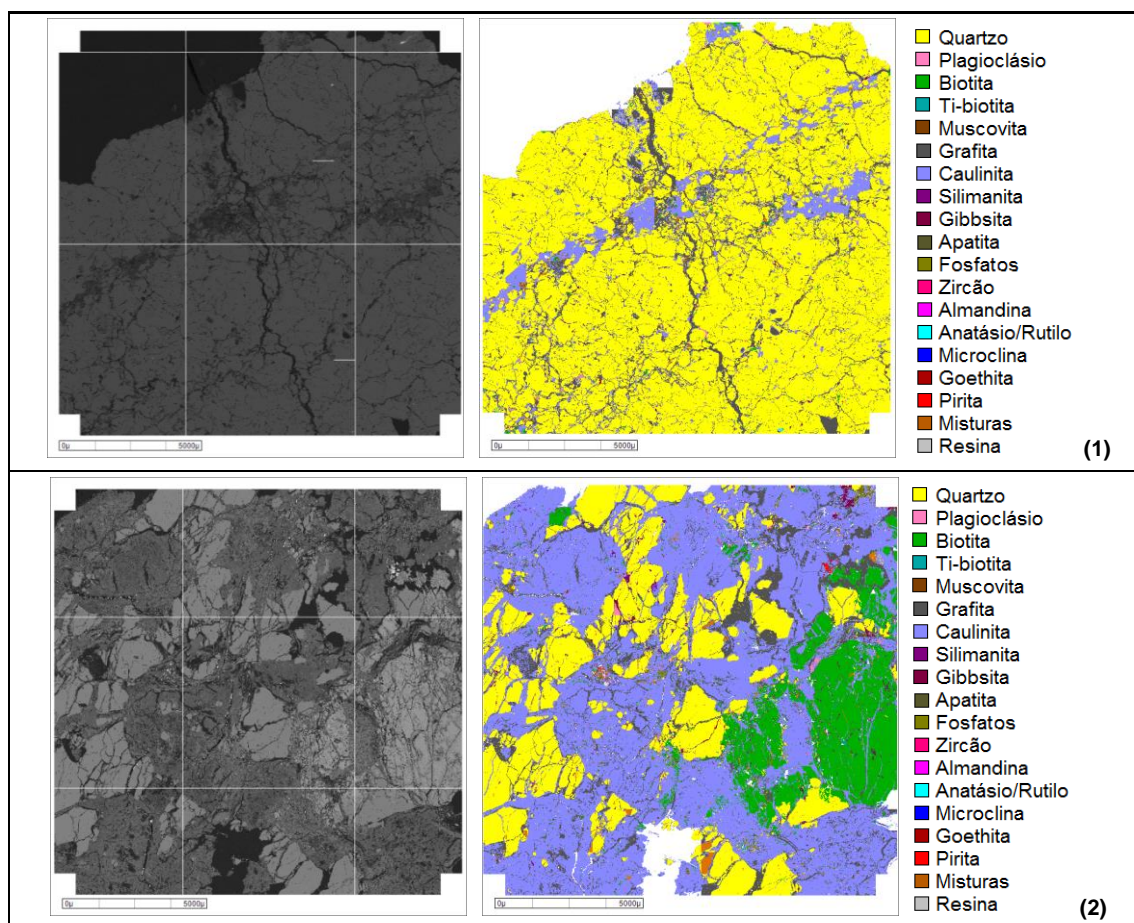


Figura 5.22 – Fotomicrografia de elétrons retroespalhados e imagem gerada por software de análise de imagem para a amostra G5-AM01 <sup>(1)</sup> e G3-AM02 <sup>(2)</sup>

Além da identificação e quantificação das fases presentes nas amostras estudadas, a análise de MLA foi utilizada também para tentar entender os tipos de associações minerais existentes nestes materiais.

Sabendo que os teores de grafita indicados pelo MLA estão superestimados, as associações encontradas não serão tratadas em termos numéricos absolutos, mas sim de acordo com sua natureza e proporções relativas, a fim de identificar tendências que possam auxiliar no entendimento do comportamento do material nos testes metalúrgicos. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.23.

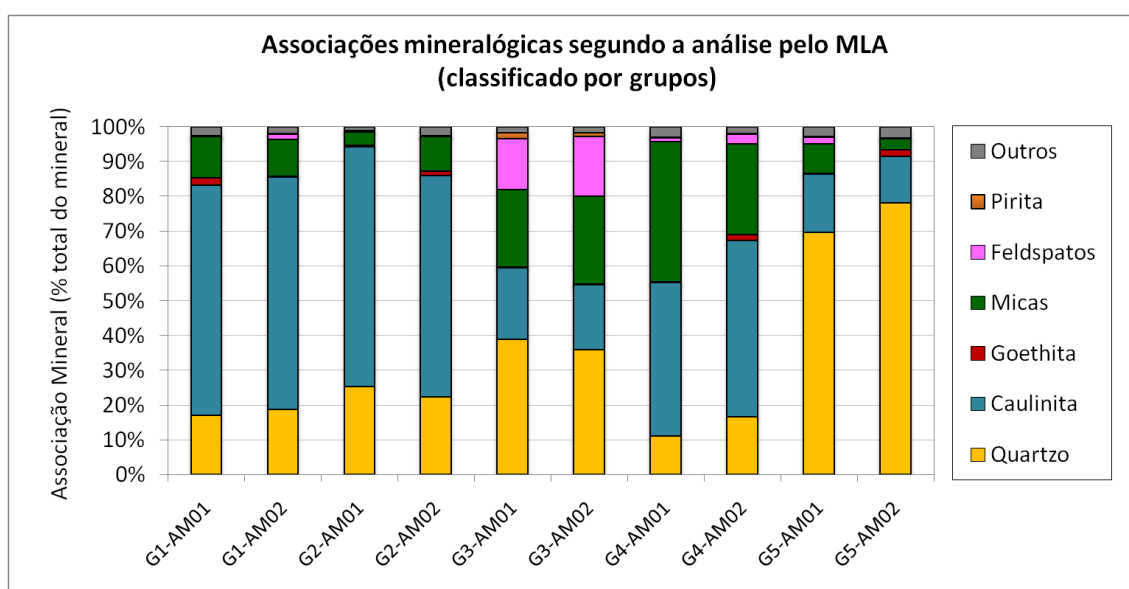


Figura 5.23 – Associações mineralógicas da grafita por grupos de minerais obtidas pelo MLA

Os dados mostram que a grafita está preferencialmente associada ao quartzo e/ou à caulinita em todas as amostras estudadas. Nas amostras dos grupos G3 e G4 aparecem associações com micas e feldspatos em níveis significativos.

A Figura 5.24 apresenta imagens geradas pelo MLA para as amostras de grupo G1 estudadas. Estas são compostas predominantemente por quartzo e caulinita, sendo que a maior parte da grafita encontra-se associada a estes minerais, sobretudo à caulinita. Foi detectada a associação da grafita com micas e feldspatos, porém em proporções relativas muito inferiores às dos minerais indicados anteriormente. É possível observar a presença de grande quantidade de “flakes”, disseminados na matriz de caulinita.

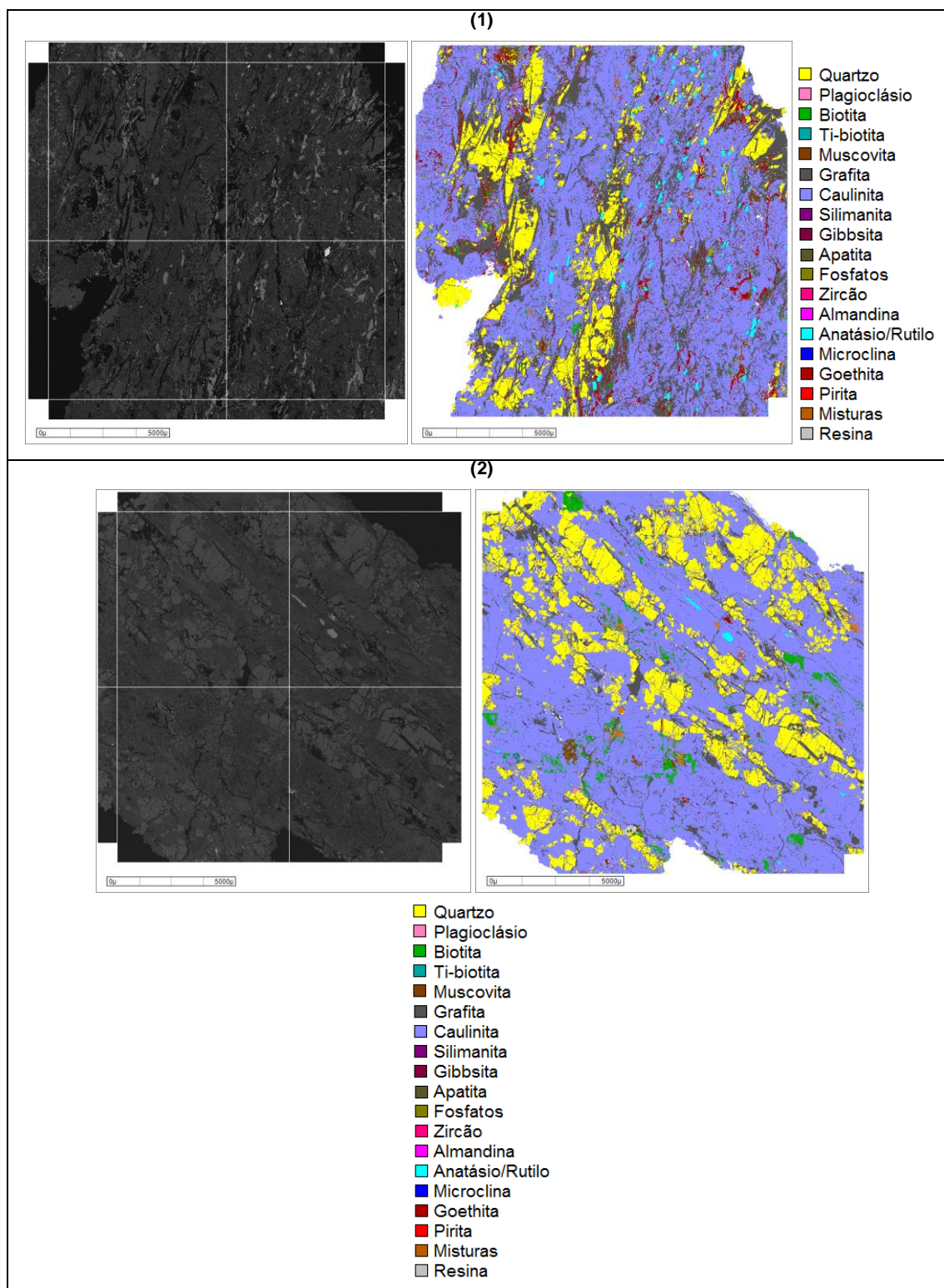
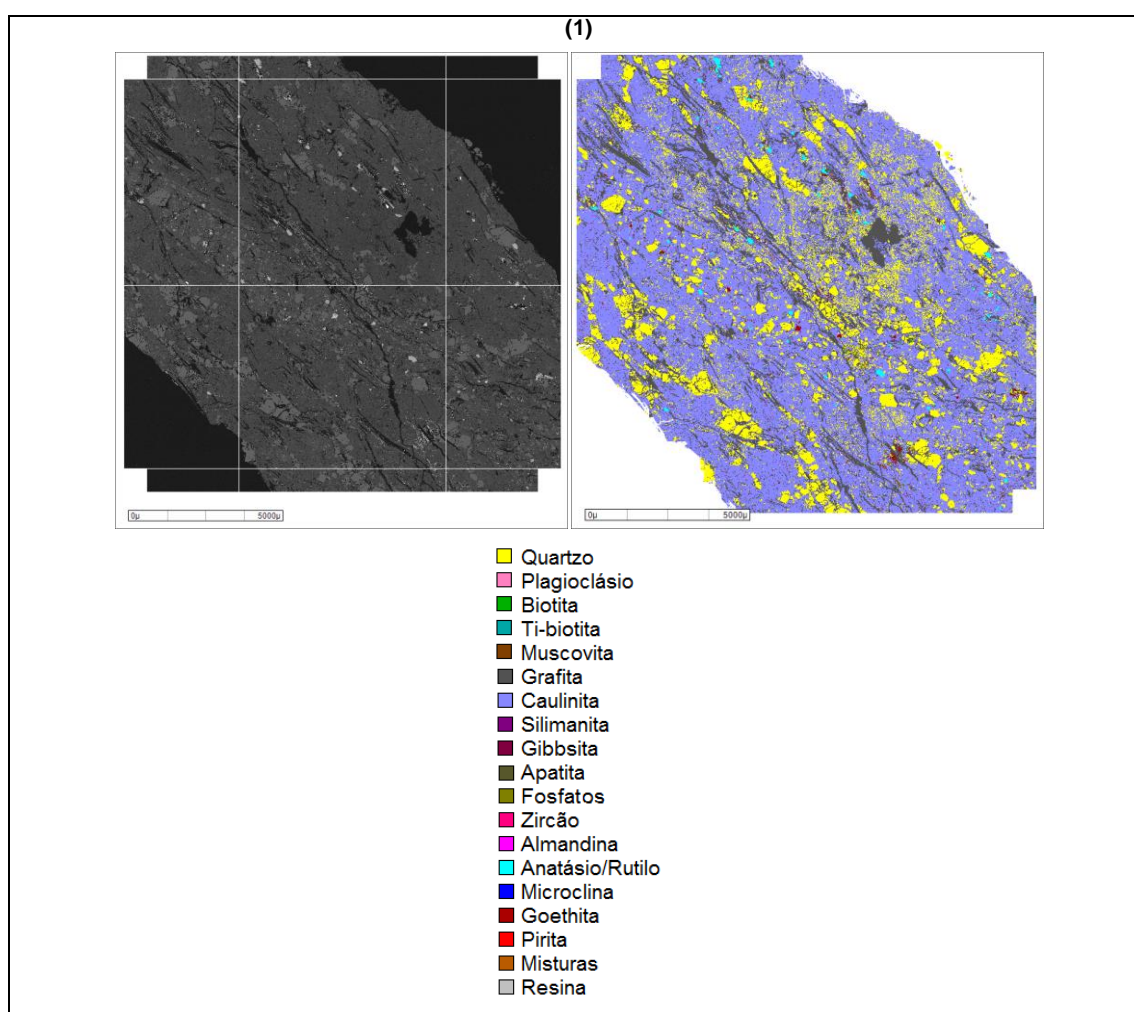


Figura 5.24 – Fotomicrografia de elétrons retroespalhados e imagem gerada por software de análise de imagem para a amostras G1-AM01 <sup>(1)</sup>e G1-AM02 <sup>(2)</sup>.

A Figura 5.25 apresenta imagens geradas pelo MLA para as amostras do grupo G2 utilizadas neste estudo. Estas amostras são compostas principalmente por caulinita e quartzo, com os demais minerais ocorrendo em proporções bem menores. Predominam

as associações da grafita com a caulinita, porém é possível observar que o mineral também ocorre associado ao quartzo e às micas.

Assim como nas amostras do grupo G1 os “flakes” parecem estar associados preferencialmente à caulinita e quartzo, porém a quantidade relativa desta espécie parece ser menor do que o observado para o grupo anterior. A grafita de granulometria fina aparece em maior quantidade do que nas amostras do grupos G1, sempre associada aos filossilicatos.





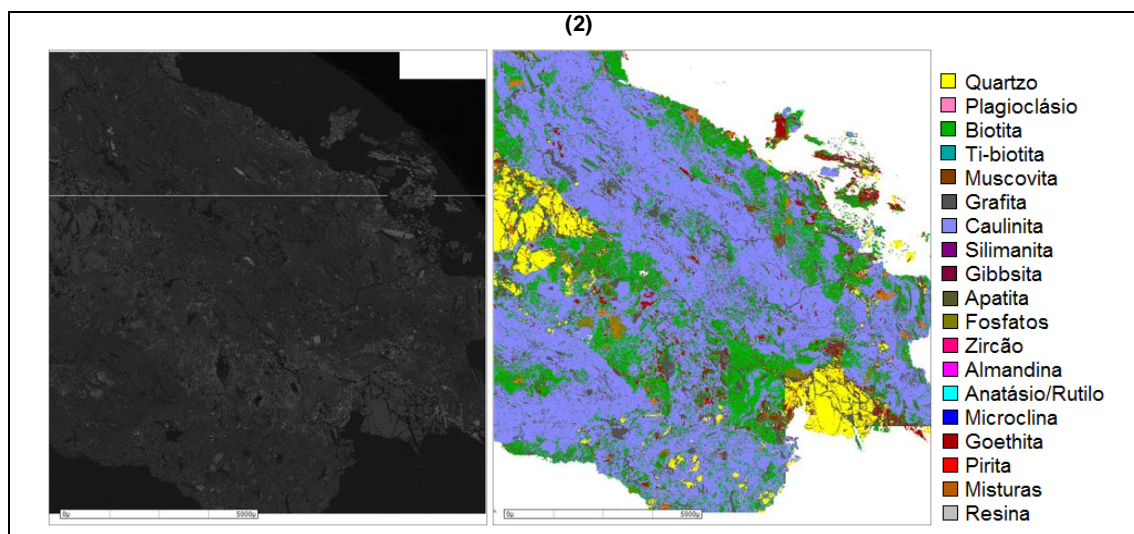
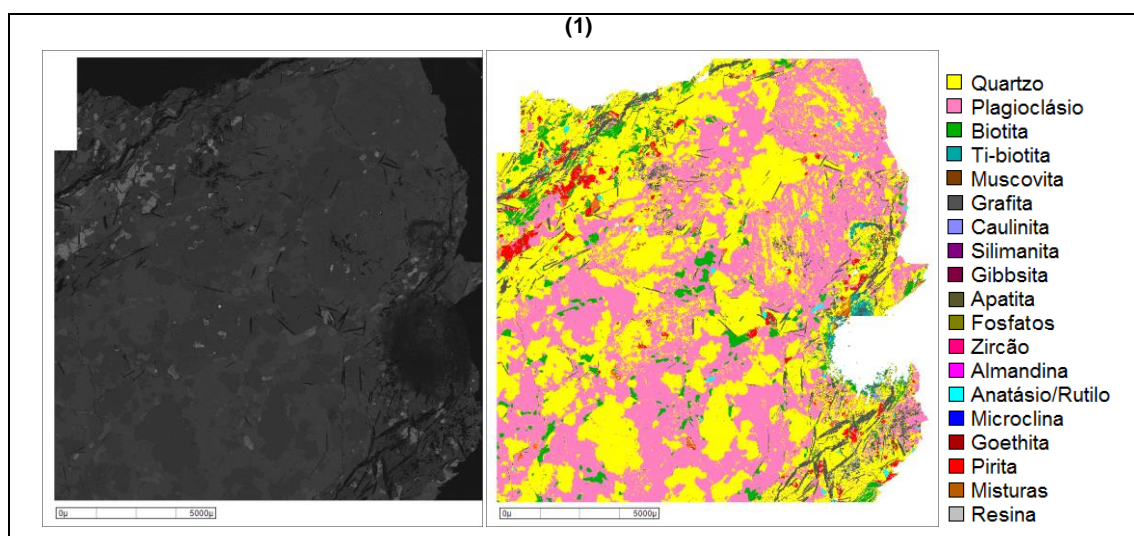


Figura 5.25 – Fotomicrografia de elétrons retroespalhados e imagem gerada por software de análise de imagem para a amostras G2-AM01 <sup>(1)</sup>e G2-AM02 <sup>(2)</sup>.

As amostras do grupo G3 são aquelas que apresentam maior diversidade mineralógica entre os materiais avaliados. Na Figura 5.26 é possível observar a presença de plagioclásio, pirita, biotita, Ti-biotita, quartzo e silimanita, entre outros minerais. O conteúdo de caulinita é muito menor do que o observado para as amostras dos grupos G1 e G2, muito embora parte da grafita continue associada a ela. Outras associações importantes ocorrem com o quartzo, micas e os feldspatos.

Nota-se a presença de “flakes” associados ao quartzo, feldspatos e caulinita. A grafita de granulometria fina está disseminada principalmente na matriz de caulinita, mas também é possível encontrá-la em associação com quartzo, feldspatos e micas.



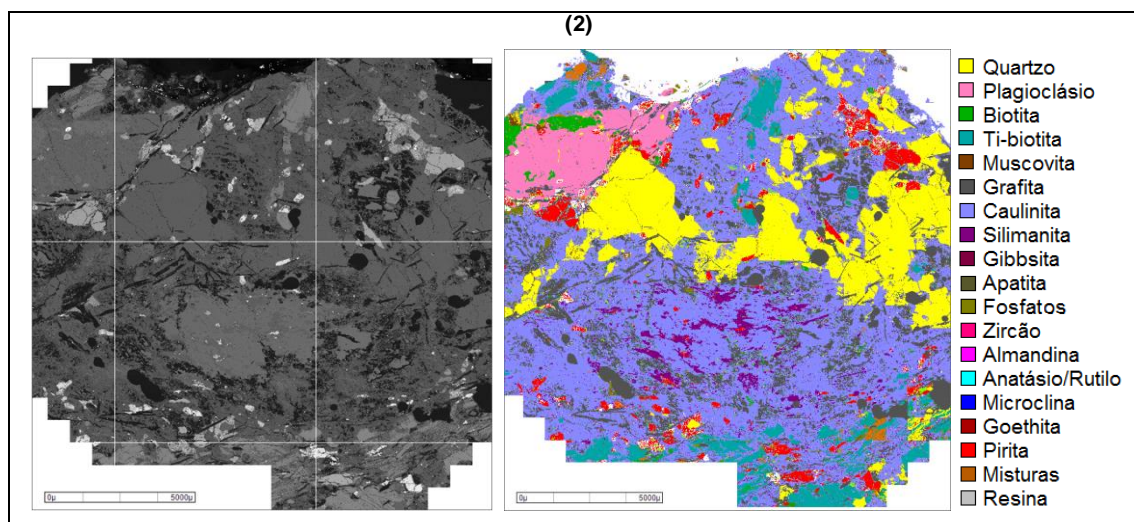
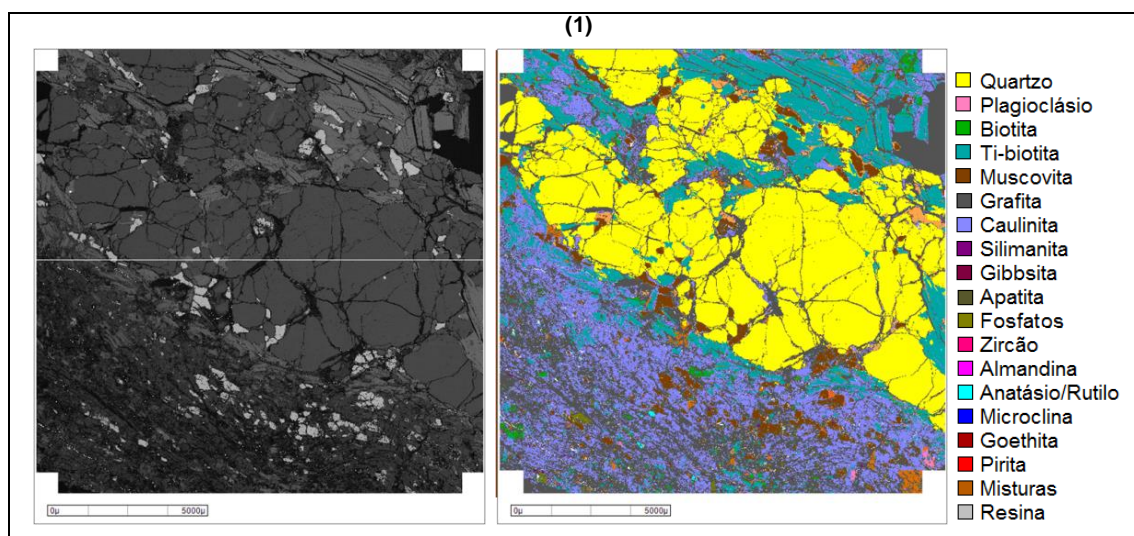


Figura 5.26 – Fotomicrografia de elétrons retroespalhados e imagem gerada por software de análise de imagem para a amostras G3-AM01<sup>(1)</sup> e G3-AM02<sup>(2)</sup>.

As amostras do grupo G4 se são compostas principalmente por quartzo, caulinita e micas, tais como a biotita, Ti-biotita e muscovita (Figura 5.27). Este grupo é o que apresenta uma associação mais íntima entre as micas e a grafita. As associações minerais com o quartzo e a caulinita também são importantes.

Os “flakes” são mais raros nestas amostras do que nas demais estudadas e ocorrem associados principalmente ao quartzo, caulinita e micas. O conteúdo de grafita com granulometria fina é alto e o material está bastante disseminado nos filossilicatos, o que deve estar contribuindo para as baixas recuperações observadas para estes materiais nos testes metalúrgicos.



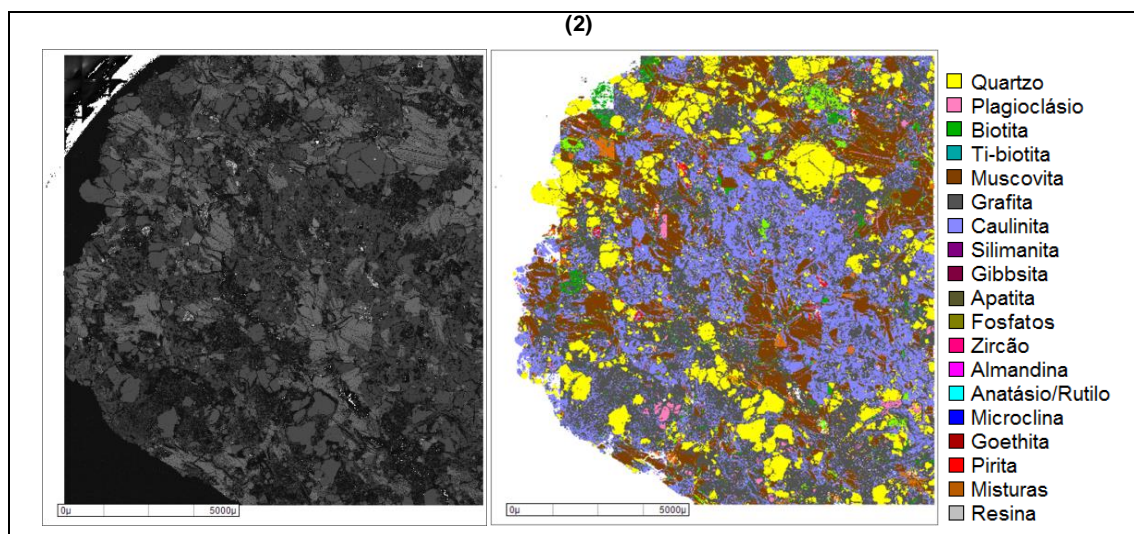


Figura 5.27 – Fotomicrografia de elétrons retroespalhados e imagem gerada por software de análise de imagem para a amostras G4-AM01 <sup>(1)</sup>e G2-AM02 <sup>(2)</sup>.

Por último, encontram-se as amostras do grupo G5, as quais são compostas majoritariamente por quartzo (Figura 5.28). Caulinita, rutilo, goethita e muscovita também estão presentes, mas em menor concentração. Isso se deve provavelmente às ocorrências mais profundas deste tipo de material no depósito que o torna menos sujeito aos processos de intemperização.

A grafita está presente em quantidade muito pequena e ocorre tanto sob a forma de “flakes” como em granulometria mais finas, associada principalmente ao quartzo e, em menor grau, à caulinita, muscovita e goethita. Isso explica a baixa recuperação mássica observada para este material nos testes exploratórios de concentração.

(1)

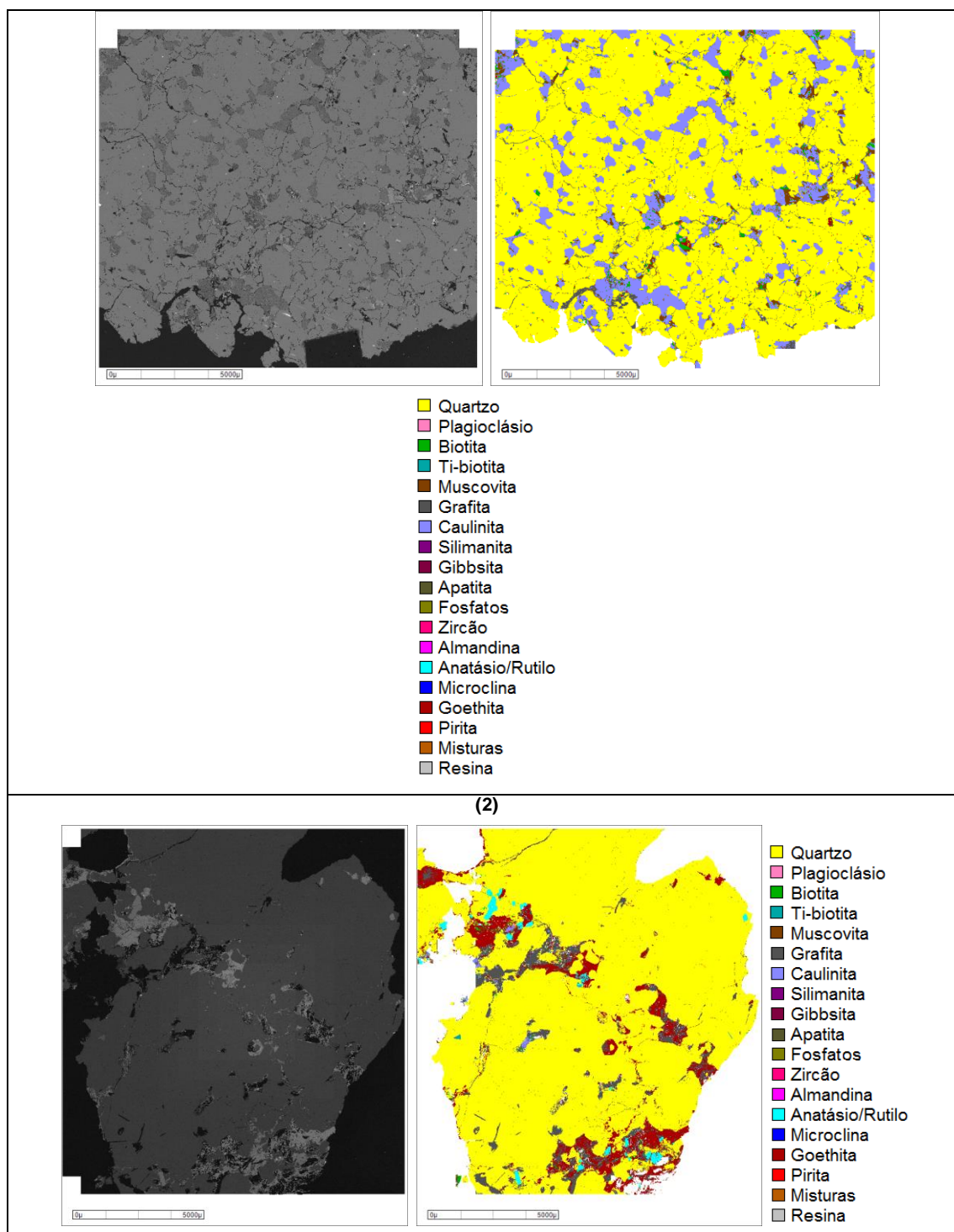


Figura 5.28 – Fotomicrografia de elétrons retroespalhados e imagem gerada por software de análise de imagem para a amostras G5-AM01 <sup>(1)</sup>e G5-AM02 <sup>(2)</sup>.

### 5.2.5 Microscopia óptica

Um total de nove novas amostras, sendo duas dos grupos G1, G2, G3 e G4 e uma do grupo G5, foram preparadas como lâminas delgadas polidas e em seguida foram

submetidas a análises de microscopia óptica, com luz transmitida polarizada para caracterização petrográfica.

Adicionalmente, estas amostras tiveram sua composição química e mineral determinada por análise química e difratometria de raios-X. Estes resultados estão apresentados nas Tabelas 5.11 e 5.12.

Tabela 5.11 - Resultados de análise química para amostras de minério de grafita submetidas aos ensaios de microscopia óptica

Amostra	C <sub>total</sub> (%)	C <sub>graf</sub> (%)	S (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	MnO (%)	PF (%)
G1-AM03	9,3	8,3	<0,1	65,6	9,8	6,3	0,1	1,3	0,8	<0,1	0,2	1,9	0,2	12,1
G1-AM04	8,3	7,5	<0,1	56,8	19,6	4,1	0,1	0,5	1,1	0,1	0,1	1,0	0,2	15,8
G2-AM03	3,3	3,1	0,3	54,3	19,5	12,6	<0,1	0,1	1,5	0,2	0,1	0,2	0,3	11,9
G2-AM04	3,1	3,1	0,3	57,6	19,4	10,4	<0,1	0,1	1,4	0,1	0,1	0,2	0,1	11,4
G3-AM03	2,2	2,2	1,9	58,2	15,8	9,3	0,5	1,5	1,4	0,1	1,0	3,3	<0,1	8,9
G3-AM04	2,2	2,2	3,7	58,2	16,1	10,6	0,1	1,2	0,9	0,1	0,5	4,3	<0,1	8,5
G4-AM03	1,5	1,4	<0,1	60,5	16,4	8,3	0,7	1,5	1,0	0,1	0,9	3,1	0,3	7,2
G4-AM04	2,1	2,0	<0,1	62,2	17,8	5,8	<0,1	1,6	1,2	0,1	0,1	1,9	0,1	9,5
G5-AM03	0,2	0,2	0,4	89,8	5,7	1,5	<0,1	0,1	0,2	<0,1	0,1	0,1	0,1	2,4

As mesmas observações feitas para o conjunto de amostras submetido às análises por MLA também podem ser visualizadas nestas amostras. Os teores de carbono total decrescem do grupo G1 para o grupo G5, com as amostras de G2, G3 e G4 apresentando teores intermediários. As concentrações de carbono grafitico são muito próximas das de carbono total e, portanto, acompanham essas mesmas tendências. A perda ao fogo também diminui de G1 para G5.

É importante ressaltar que para esse conjunto de amostras foi possível observar a presença de maiores quantidades de K<sub>2</sub>O no grupo G1 do que havia sido detectada nas amostras G1-AM01 e G1-AM02.

Tabela 5.12 - Identificação de fases minerais por DRX para amostras de minério de grafita submetidas aos ensaios de microscopia óptica

Amostras	Fases identificadas
G1-AM03	Quartzo - caulinita - muscovita - goethita - grafita

G1-AM04	Quartzo - caulinita - muscovita - goethita - grafita
G2-AM03	Quartzo - caulinita - muscovita - goethita - grafita - anatásio
G2-AM04	Quartzo - caulinita - muscovita - goethita - grafita
G3-AM03	Quartzo - caulinita - muscovita - goethita - grafita - plagioclásio - microclina
G3-AM04	Quartzo - caulinita - muscovita - goethita - grafita - plagioclásio
G4-AM03	Quartzo - caulinita - muscovita - goethita - grafita - sanidina
G4-AM04	Quartzo - caulinita - muscovita - goethita - grafita - microclina
G5-AM03	Quartzo - caulinita - muscovita - goethita - grafita - silimanita

Assim como o observado no conjunto de amostras submetido às análises por MLA, todas as amostras possuem quartzo, caulinita, muscovita, goethita e grafita em sua composição. Feldspatos (microclina, sanidina e plagioclásio) foram detectados nas amostras dos grupos G3 e G4. A difratometria de raios-X não indicou a presença de espécies portadoras de enxofre e nem de magnésio nestas amostras.

Os resultados da análise de microscopia óptica estão apresentados a seguir. As fotomicrografias ópticas, mostradas nas Figuras 5.29 a 5.33, foram tomadas com luz transmitida polarizada.

As amostras do grupo G1 apresentam granulação fina a média, com dimensão dos cristais variando de  $\leq 0,01\text{mm}$  até  $1,20\text{mm}$  e são constituídas por rochas muito intemperizadas. Conforme pode ser observado na Figura 5.29, são amostras que se caracterizam pela presença de massa de filossilicatos associadas a grãos de quartzo. Os minerais opacos (incluindo grafita) estão disseminados por toda a rocha, às vezes se orientando segundo o plano de foliação. Todo este conjunto encontra-se impregnado, de maneira heterogênea, por goethita. A mineralização predominante nestas amostras é de origem xistosa, o que pode ajudar a explicar os altos teores de grafita observados. A amostra apresenta grande conteúdo de “flakes”.

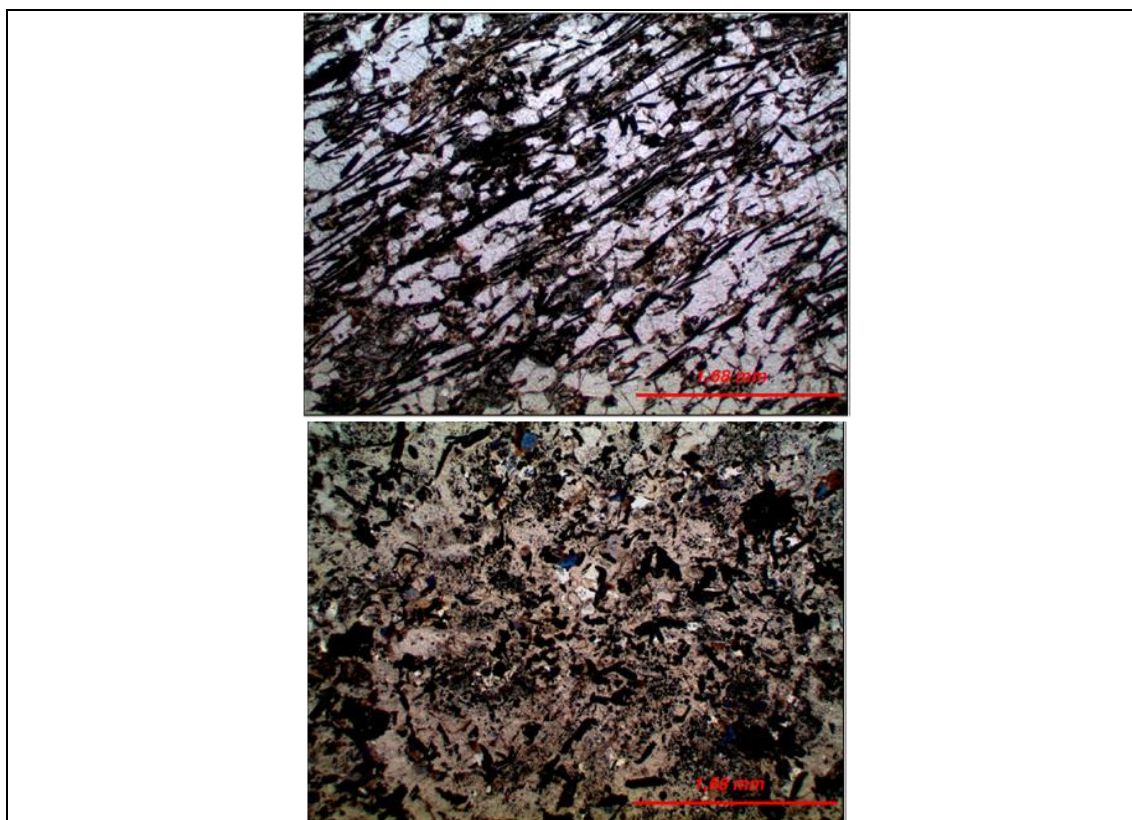


Figura 5.29 – Fotomicrografia das amostras G1-AM03 (a esquerda) e G1-AM04 (a direita)

As amostras do grupo G2 (Figura 5.30) também são constituídas por rocha muito intemperizada e têm granulometria fina a média, com tamanho de cristais variando de  $\leq 0,01\text{mm}$  até  $3,20\text{mm}$ . Assim como as amostras do grupo G1, são caracterizadas pela presença de massa de filossilicatos na qual se encontram associados os grãos de quartzo. Todo este conjunto encontra-se impregnado por goethita. Os minerais opacos (principalmente a grafita) estão disseminados pela rocha e orientados segundo o plano da foliação. O tipo de minério predominante nas amostras deste grupo é o xisto grafitoso.

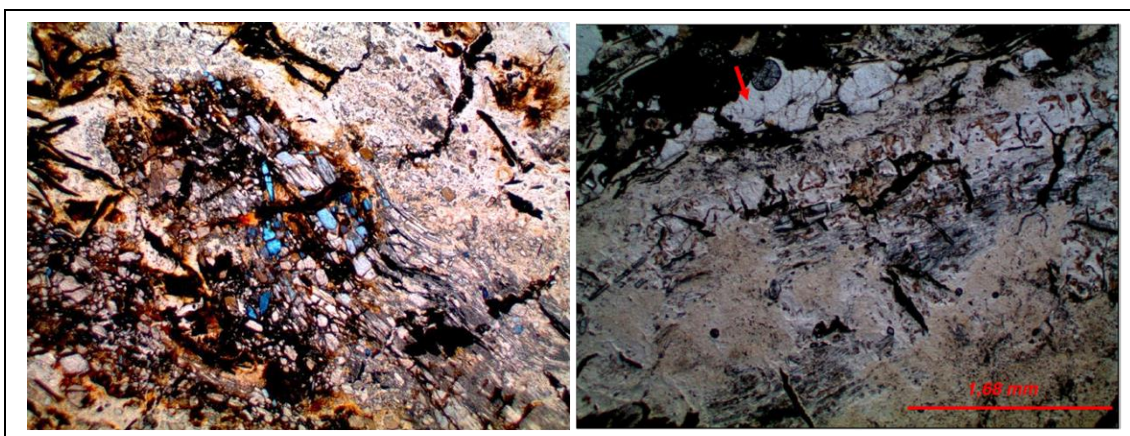


Figura 5.30 – Fotomicrografia das amostras G2-AM03 (a esquerda) e G2-AM04 (a direita)

As amostras do grupo G3 (Figura 5.31) são rochas homogêneas e intemperizadas, com granulação variando de fina até grossa (dimensão dos cristais entre  $\leq 0,01\text{mm}$  e  $7,60\text{mm}$ ) e predomínio da granulação média. Caracteriza-se por apresentar forte associação entre biotita, quartzo e feldspatos. Entre as demais fases encontradas estão o plagioclásio, K-feldspatos, silimanita, clorita, micas e rutilo. Todo o conjunto apresenta impregnação superficial por goethita. Os minerais opacos identificados incluem grafita e sulfetos e estão disseminados pela rocha. Ao contrário das amostras de G1 e G2, o tipo de mineralização presente nas amostras de G3 é o gnaiss com grafita e sulfetos.

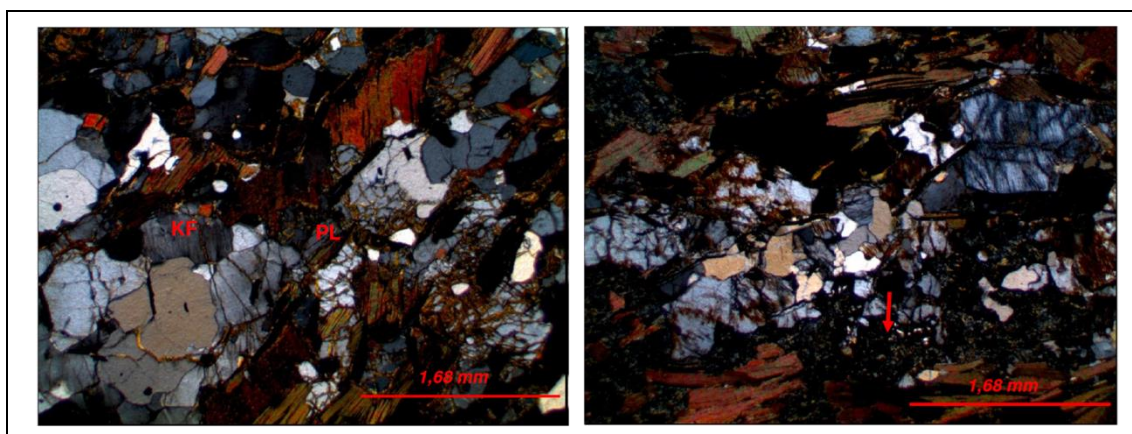


Figura 5.31 – Fotomicrografia das amostras G3-AM03 (a esquerda) e G3-AM04 (a direita).  
Observação: KF = K-feldspato e PL = plagioclásio.

As amostras do grupo G4 (Figura 5.32) são rochas homogêneas, muito intemperizadas e de granulação fina a média, com dimensão de cristais entre  $\leq 0,01\text{mm}$  e  $2,40\text{mm}$ . Verificou-se a presença de quartzo associado a plagioclásio e K-feldspatos e biotita, além de massa de filossilicatos com inclusões de silimanita. Os minerais opacos (incluindo a grafita) encontram-se disseminados pela rocha e apresentam forte



associação com a biotita. O tipo de mineralização que ocorre nestas amostras é o gnaissé grafitico.

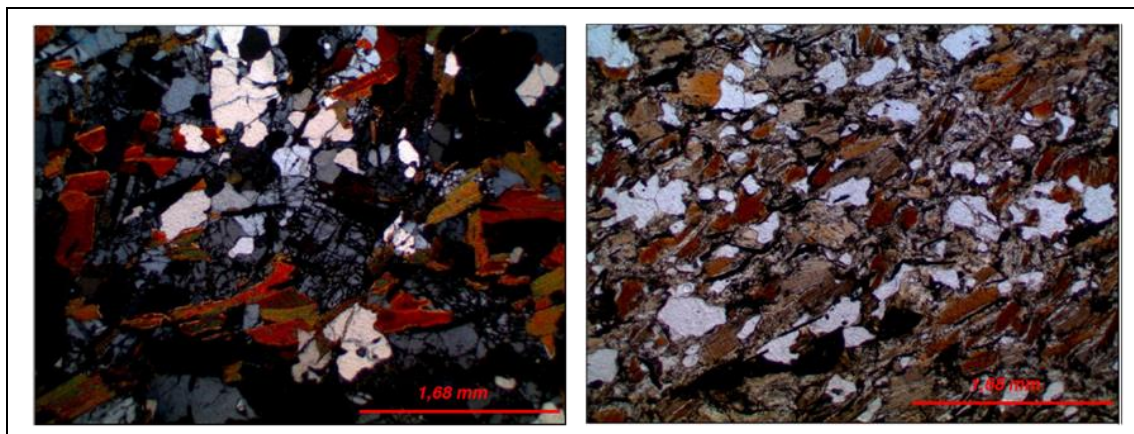


Figura 5.32 – Fotomicrografia das amostras G4-AM03 (a esquerda) e G4-AM04 (a direita)

Conforme mostra a Figura 5.33, a análise da amostra do grupo G5 realizada, revelou que esta é uma rocha homogênea, com granulação variando de fina até grossa (dimensão dos cristais entre  $\leq 0,01\text{mm}$  e  $5,00\text{mm}$ ), com predomínio da granulação média. É majoritariamente composta por quartzo associado aos filossilicatos. Foi detectada presença de silimanita e granadas. Os minerais opacos (óxidos e grafita) estão presentes em pequena quantidade e encontram-se disseminados pela rocha. A origem da rocha que compõe as amostras deste grupo é o gnaissé grafitico.

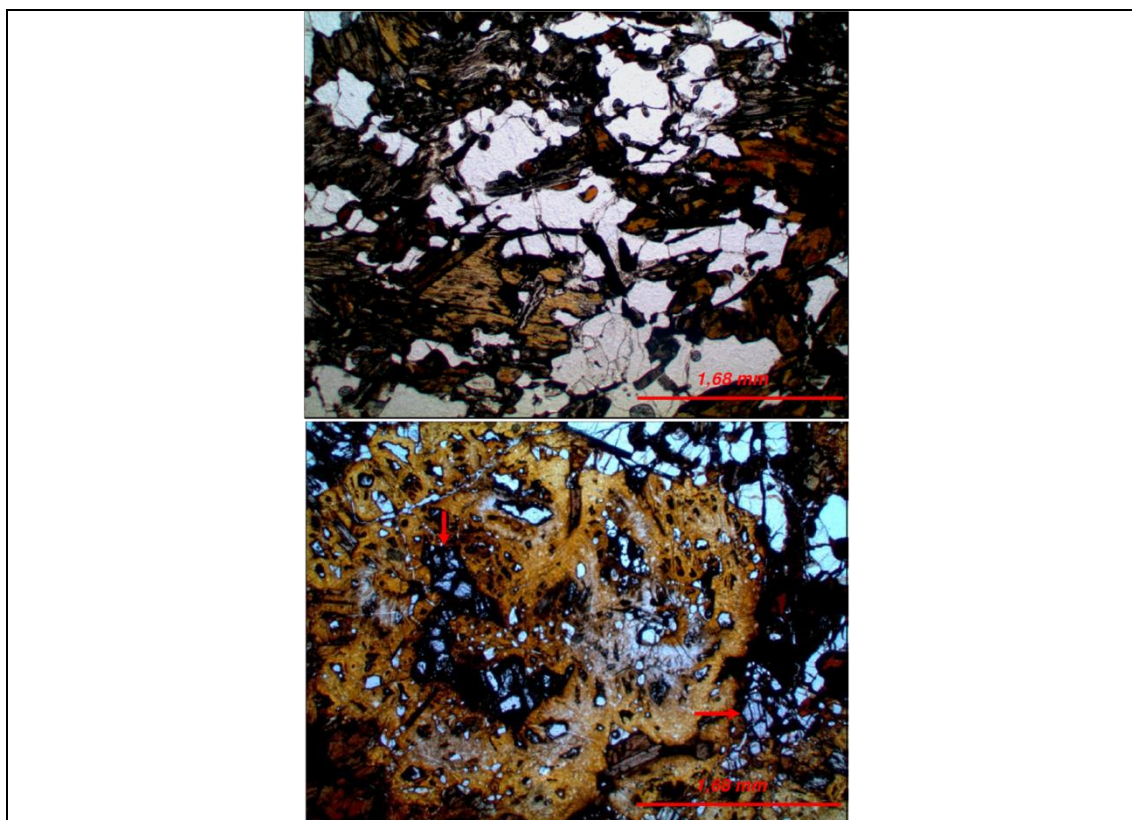


Figura 5.33 – Fotomicrografias da amostra G5-AM03

### 5.3 Ensaios de processo

Após a conclusão da etapa de caracterização das amostras dos grupos minerais identificados no depósito de Almenara e dos ensaios de concentração exploratórios, foram realizados os ensaios de processo. Foram avaliadas cinco amostras, cada uma apresentando as características de um dos grupos estudados.

#### 5.3.1 Análises químicas

Inicialmente as amostras passaram por ensaios para determinar a sua composição química. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 - Resultados de análise química para amostras de minério de grafita submetidas aos ensaios de microscopia óptica

Amostra	C <sub>total</sub> (%)	C <sub>graf</sub> (%)	S (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	MnO (%)	PF (%)
G1-PROC	5,4	5,3	<0,1	60,6	17,9	5,0	<0,1	0,3	1,5	0,1	<0,1	0,9	<0,1	13,6
G2-PROC	2,8	2,8	<0,1	55,3	19,6	11,2	<0,1	0,3	1,3	0,1	<0,1	0,8	<0,1	11,2
G3-PROC	3,1	2,9	<0,1	58,5	18,2	8,8	0,4	1,3	1,4	0,1	0,4	2,3	0,1	8,5
G4-PROC	1,9	1,8	<0,1	59,9	16,2	8,1	0,4	1,5	1,2	0,1	0,3	2,9	<0,1	9,4

G5-PROC	0,2	0,2	<0,1	70,7	11,7	10,7	<0,1	0,2	1,3	0,1	<0,1	0,2	<0,1	5,0
---------	-----	-----	------	------	------	------	------	-----	-----	-----	------	-----	------	-----

É possível observar que as amostras estudadas conservam as características químicas dos cinco grupos identificados no depósito. Muito embora se tratem de misturas, estas são compostas principalmente por alíquotas dos grupos que representam. A contribuição dos demais grupos neste material é proporcionalmente pequena, por isso não era esperado que sua presença afetasse significativamente estes resultados.

Os teores de carbono total e perda ao fogo são mais altos na amostra G1-PROC e mais baixos para a amostra G5-PROC. Para as demais amostras estes se encontram em níveis intermediários.

As análises de carbono grafitico seguem as mesmas tendências observadas para o carbono total, indicando mais uma vez que não existem outras fontes importantes do elemento nas amostras coletadas no depósito.

As amostras G3-PROC e G4-PROC apresentam maior o conteúdo de metais alcalinos e alcalinoterrosos entre os materiais avaliados e a amostra G5-PROC é a que apresenta maior teor de  $\text{SiO}_2$  e maior relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Diferente do observado nas amostras analisadas anteriormente, não foi detectada presença de enxofre acima de 0,01% em nenhuma das amostras utilizadas nos ensaios de processo.

### 5.3.2 Difractometria de raios-X

Essas mesmas cinco amostras foram submetidas a ensaios para determinação de sua composição mineralógica por difratometria de raios-X. Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 - Identificação de fases minerais por DRX para amostras de minério de grafita submetidas aos ensaios de processo

Amostras	Fases identificadas
G1-PROC	Quartzo - caulinita - muscovita - goethita - grafita - anatásio
G2- PROC	Quartzo - caulinita - muscovita - goethita - grafita
G3- PROC	Quartzo - caulinita - muscovita - goethita - grafita - albita
G4- PROC	Quartzo - caulinita - muscovita - goethita - grafita - microclina

G5- PROC	Quartzo - caulinita - muscovita - goethita - grafita
----------	--

Conforme já havia sido observado na análise química, as características mineralógicas dos grupos estudados também foram preservadas nestas amostras. G1-PROC, G2-PROC e G5-PROC são compostas basicamente por quartzo, caulinita, muscovita, goethita e grafita. Feldspatos (albita e microclina) foram identificados nas amostras G3-PROC e G4-PROC.

Muito embora o conteúdo de magnésio seja relativamente alto nas amostras G3-PROC e G4-PROC, a difratometria de raios-X não indicou a presença de fases portadoras deste elemento. Conforme observado nas amostras analisadas anteriormente, é provável que o magnésio esteja contido na biotita, que pode não ter sido identificada pela DRX devido à superposição de picos com a muscovita.

### 5.3.3 “Locked cycle tests” (LCT)

As cinco amostras passaram por ensaios de moagem e flotação em circuito fechado, denominados “locked cycle test” (LCT), conforme fluxograma apresentado na Figura 4.2 do item 4.6.2 do presente trabalho.

No caso da amostra G5-PROC, devido ao baixo conteúdo de carbono total presente na alimentação (0,2%), a flotação rougher não gerou concentrado com massa suficiente para realizar as demais etapas do ensaio. Por este motivo não foi possível calcular os parâmetros para avaliação do desempenho do material no processo. O fato de apresentar teores tão pequenos de carbono torna o aproveitamento deste tipo de material pouco atrativo.

Todo o balanço metalúrgico destes ensaios foi feito a partir das análises de carbono total, uma vez que o método de determinação de carbono gráfico desenvolvido não foi validado para análises em que o conteúdo desta espécie está acima de 8%, ou seja, não estaria adequado para a análise dos concentrados obtidos. Esse tipo de avaliação só é possível porque não existem indícios da presença de outras fontes de carbono com teores significativos nestas amostras.

O primeiro parâmetro avaliado no ensaio de LCT foi a recuperação total de carbono, além das recuperações do elemento em cada um dos concentrados gerados:

+0,300mm; +0,150mm e -0,150mm (+48#; +100# e -100#). Os resultados são mostrados na Figura 5.34.

Conforme já havia sido observado nos ensaios de concentração exploratórios, a amostra de G1 apresenta nível mais alto de recuperação, enquanto para as amostras de G2 e G3 esta se mantém em níveis intermediários. A amostra de G4 foi a que apresentou menor recuperação metalúrgica entre as quatro avaliadas, resultado que também está em conformidade com os ensaios realizados anteriormente.

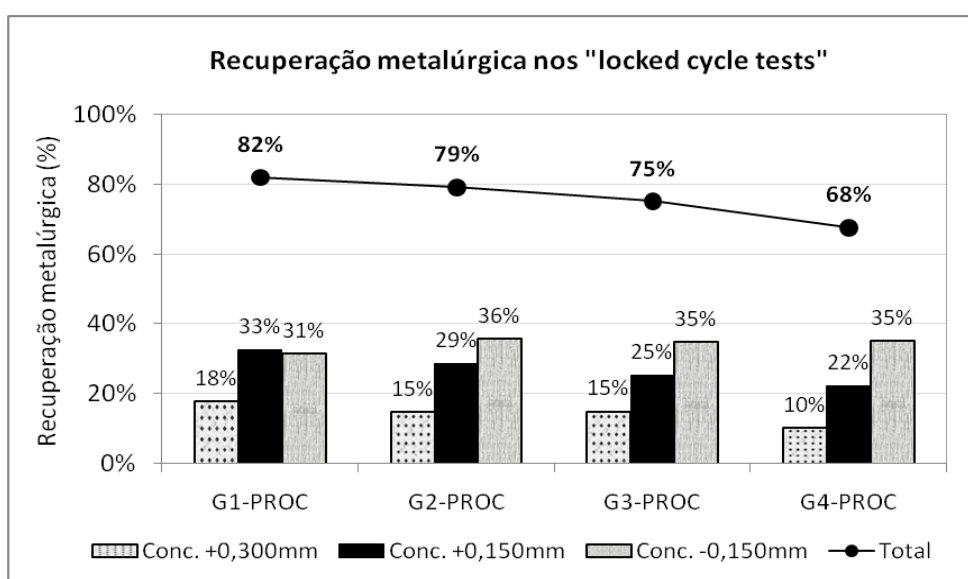


Figura 5.34 – Recuperação de carbono nos ensaios de LCT

È importante notar que os valores encontrados para a recuperação metalúrgica nos "locked cycle tests" são sempre superiores aos obtidos nos testes padrão de flotação. Isso ocorre porque como se trata de um teste em circuito fechado, há uma maior possibilidade de recuperar o carbono no material que está sendo recirculado.

Observando-se a recuperação de carbono em cada um dos três tipos concentrados obtidos, é possível verificar que a quantidade do elemento recuperada no concentrado +0,300mm é sempre menor do que nos demais. Conforme mostra a Tabela 5.15, esse material é o que apresenta os maiores teores de carbono, muito embora a recuperação mássica seja a mais baixa entre as dos três concentrados.

Tabela 5.15 – Recuperações mássica, metalúrgica e teores dos concentrados de grafita obtidos nos testes do LCT.

Amostra	G1-PROC			G2-PROC			G3-PROC			G4-PROC		
	RM (%)	Teor C (%)	RMt (%)	RM (%)	Teor C (%)	RMt (%)	RM (%)	Teor C (%)	RMt (%)	RM (%)	Teor C (%)	RMt (%)
+0,300mm	1,0	98	18	0,4	97	15	0,5	97	15	0,2	96	10
+0,150mm	1,9	97	33	0,9	96	29	0,8	96	25	0,4	96	22
-0,150mm	2,0	90	31	1,2	88	36	1,3	84	35	0,7	87	35
<b>TOTAL</b>	<b>4,9</b>	<b>-</b>	<b>82</b>	<b>2,5</b>	<b>-</b>	<b>79</b>	<b>2,6</b>	<b>-</b>	<b>75</b>	<b>1,4</b>	<b>-</b>	<b>68</b>

Nota: RM = Recuperação mássica; RMt = Recuperação metalúrgica

A Tabela 5.16 apresenta os resultados de análise granuloquímica para o concentrado combinado de cada um dos grupos estudados, gerado a partir da mistura dos concentrados +0,300mm; +0,150mm e -0,150mm obtidos nos ensaios de LCT.

Tabela 5.16 – Análise granuloquímica do concentrado combinado obtido para as amostras submetidas ao “locked cycle test”

Amostra	G1-PROC		G2-PROC		G3-PROC		G4-PROC	
	C <sub>total</sub> (%)	% retida	C <sub>total</sub> (%)	% retida	C <sub>total</sub> (%)	% retida	C <sub>total</sub> (%)	% retida
+0,500mm	98,3	1,4	97,9	1,4	98,1	1,9	97,2	2,2
+0,290mm	97,8	15,1	97,2	9,7	97,3	12,8	96,3	9,2
+0,210mm	97,3	24,3	96,6	22,1	96,8	18,5	96,6	16,7
+0,177mm	96,6	10,1	96,0	6,9	95,8	8,8	95,6	9,0
+0,150mm	96,1	4,7	95,5	7,1	95,2	4,5	95,7	4,6
+0,105mm	95,4	13,3	94,3	14,7	94,1	12,9	94,3	14,4
+0,075mm	91,8	9,4	89,9	12,2	91,9	10,2	90,9	12,0
-0,075mm	85,9	21,7	84,1	25,8	78,2	30,3	83,5	31,9
<b>Conc. final</b>	<b>94,0</b>	<b>100,0</b>	<b>92,2</b>	<b>100,0</b>	<b>90,3</b>	<b>100,0</b>	<b>91,3</b>	<b>100,0</b>

Em todas as amostras os teores de carbono no concentrado combinado atingiram valores acima de 90,0%; resultados bem mais elevados do que os observados nos testes exploratórios de concentração. A realização das sucessivas etapas de flotação “cleaner” contribui para a obtenção de um concentrado de pureza mais alta do que aquela encontrada nos ensaios padrões.

As tendências observadas nos ensaios exploratórios, que indicavam que as amostras dos grupos G3, G4 e G5 gerariam concentrados mais nobres que as demais, não foram

confirmadas no “locked cycle test”, possivelmente devido à introdução de etapas para aumento de seletividade ao fluxograma dos ensaios nessa condição.

Com relação à distribuição de tamanhos de partículas nos concentrados combinados e, conforme mostrado na Figura 5.35, é possível observar que o concentrado gerado a partir da amostra G1-PROC foi o que apresentou maior conteúdo de “flakes” (>0,150mm). Isso era esperado, uma vez que a caracterização mineralógica de amostras desse grupo indicou a presença de grande quantidade desta espécie no minério.

A amostra G4-PROC gerou o concentrado com a maior quantidade de finos, o que também está de acordo com os estudos de caracterização mineral, que sugeriram que essa litologia apresenta grafita com granulometria média mais fina que as demais.

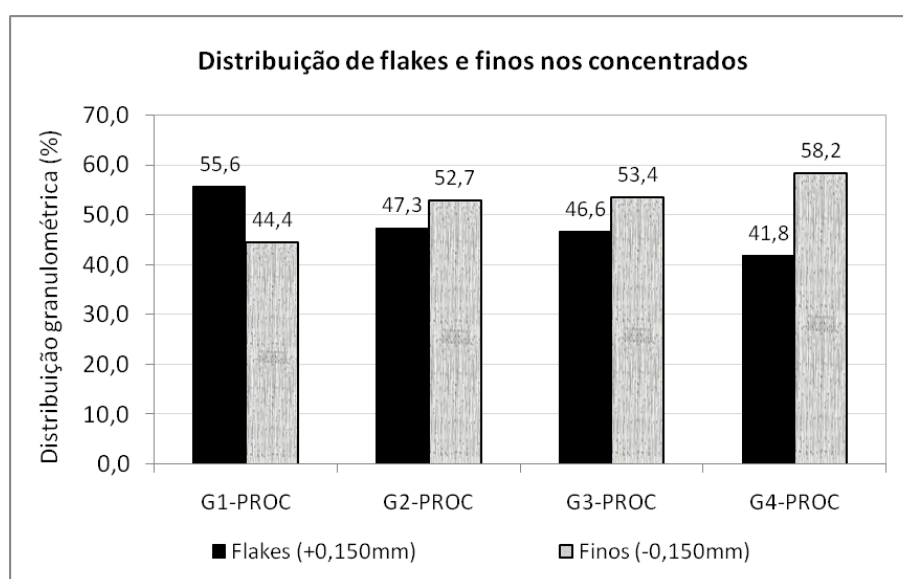


Figura 5.35 – Distribuição de “flakes” e finos nos concentrados combinados obtidos nos ensaios de LCT

Uma análise dos demais fluxos do “locked cycle test” revelou que as maiores perdas de carbono nos ensaios ocorreram sempre na etapa de deslamagem (Figura 5.36). É neste estágio que são eliminados grande parte dos minerais com granulometria fina e, como em todas as amostras existe associação da grafita com este tipo de material, esse comportamento era esperado.

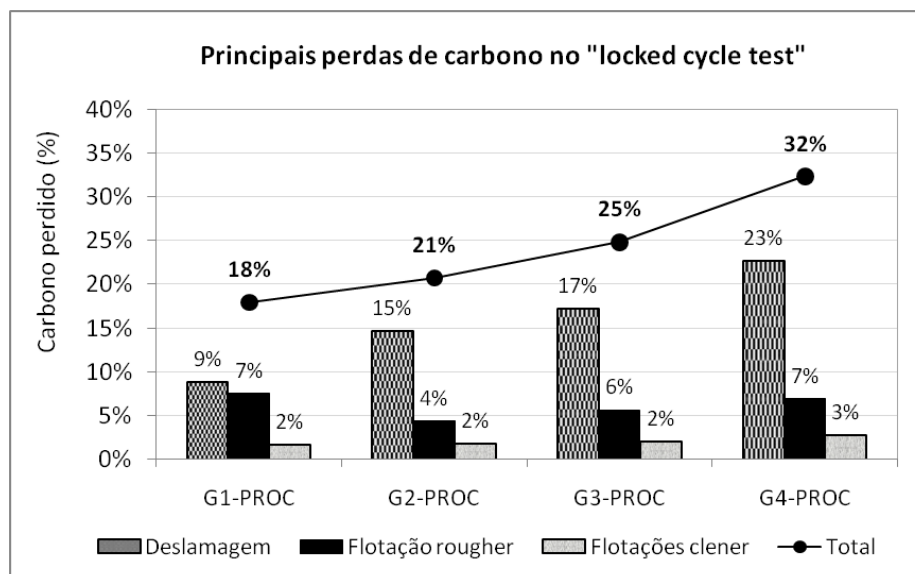


Figura 5.36 – Principais fontes de perda de carbono nos ensaios de LCT. Ainda com relação às perdas de carbono nos “locked cycle tests”, é possível observar que entre as amostras estudadas, a G1-PROC foi a que apresentou menor quantidade dessa espécie eliminada na etapa de deslamagem. Foram as amostras desse grupo que apresentaram a menor quantidade de grafita associada aos minerais de granulometria fina, o que pode explicar esse fato.

No caso da amostra G4-PROC, em que se observou a eliminação de 23% de carbono na etapa deslamagem, ocorre exatamente o contrário: a forte associação da grafita de granulometria fina com os argilominerais e micas tornam esta uma etapa com grande potencial para perda deste mineral.



## 6 CONCLUSÕES

Os ensaios metalúrgicos e de caracterização de amostras de cada um dos cinco grupos de minério de grafita identificados no depósito de Almenara revelaram que existem correlações importantes entre a composição química e mineralógica destas e sua resposta ao processo de concentração.

As amostras do grupo G1 são aquelas que possuem maior teor de carbono total entre os cinco grupos estudados, com valores acima de 4,0%. A alta perda ao fogo pode ser explicada devido à grande quantidade de caulinita presente nestas amostras, à qual estão comumente associadas a grafita e os grãos de quartzo. As recuperações metalúrgicas e mássicas nos testes padrões de flotação foram as mais altas entre as amostras estudadas. Foi detectada grande presença de “flakes” no minério, muito embora o material tenha sua origem no xisto grafitoso. A grafita é de fácil liberação através do processo de moagem. Ainda sobre estas amostras, deve-se atentar ao fato de que elas apresentaram a maior quantidade de “flakes” no concentrado combinado obtido no “locked cycle test”.

As amostras do grupo G2 são bastante parecidas com as amostras de G1 no que diz respeito à composição química e mineralógica, exceto pelo conteúdo de grafita que é sempre menor em G2 do que em G1. São constituídos principalmente por caulinita (o que justifica a alta perda ao fogo observada), na qual se encontram disseminados o quartzo e a grafita. Micas também estão presentes, porém não foi identificada associação íntima com a grafita. A recuperação metalúrgica na flotação é menor que a observada para as amostras de G1, o que pode ser explicado pela presença de maior quantidade de caulinita associada com grafita neste grupo. O concentrado gerado no “locked cycle test” apresentou conteúdo intermediário de “flakes”. O tipo de mineralização predominante nestas amostras também é o xisto grafitoso.

As amostras de G3 têm origem no gnaisse grafitico e apresentam a mineralogia mais complexa entre os grupos estudados. Foram identificados diversos minerais, entre eles o quartzo, caulinita, feldspatos, micas, silimanita e sulfetos. A perda ao fogo moderada reflete a queda na quantidade relativa de caulinita nestas amostras com o aumento da presença das fases não hidratadas. A grafita ocorre associada principalmente ao quartzo, feldspatos e micas. As amostras deste grupo apresentam aspecto bastante

grosso, com cristais podendo atingir a granulometria de até 7,60mm. A recuperação de massas, recuperação de carbono e quantidade de “flakes” gerados no concentrado combinado do “locked cycle test” estão em níveis intermediários, muito parecidos com o observado para G2.

As amostras do grupo G4 também são formadas por mineralizações do tipo gnaiss e apresentam mineralogia complexa, sendo compostas majoritariamente por quartzo, caulinita e micas (principalmente biotita e muscovita), além de possuírem também feldspatos e goethita em sua composição. O conteúdo de grafita é moderado, entretanto, este mineral ocorre predominantemente em granulometria fina e está fortemente associado às micas e argilominerais. Acredita-se que este é o principal fator contribuindo para as baixas recuperações metalúrgicas e de massa encontradas para as amostras deste grupo, além da menor quantidade de “flakes” gerada no concentrado combinado dos “locked cycle tests”.

Por último, as amostras do grupo G5 são aquelas que apresentam o menor conteúdo de grafita entre as amostras estudadas. Sua composição é relativamente simples, com o quartzo constituindo mais de 60% do material, o que explica os baixos valores de perda ao fogo observados. A pequena quantidade de grafita presente está preferencialmente associada ao quartzo. O conteúdo de caulinita é muito pequeno nestas amostras, o que pode estar relacionado ao fato de que estas se encontram nas zonas mais profundas e, portanto, menos alteradas do depósito. As amostras tiveram bom desempenho nos ensaios padrão de flotação, com alto nível de recuperação metalúrgica e gerando concentrados com alto conteúdo de carbono.

Os “locked cycle tests” realizados revelaram que é possível fazer com sucesso o aproveitamento de quatro das cinco litologias estudadas. O fluxograma proposto é robusto o suficiente para processar isoladamente amostras dos grupos G1, G2 e G3, gerando concentrados com alto teor de carbono total e bons níveis de recuperação metalúrgica. Para a amostra do grupo G4, o concentrado obtido apresentou pureza similar à das demais amostras estudadas, porém o valor de recuperação mostrou uma queda significativa. Já no caso de G5, o baixo conteúdo de carbono no minério torna o processamento deste tipo de material pouco atrativo.

Outra conclusão importante deste trabalho está relacionada ao desenvolvimento do método de análise de carbono gráfico. Por não se tratar de uma análise padronizada, foi necessário elaborar um método confiável para medição deste parâmetro que indica a quantidade de grafita presente na amostra. Os ensaios de validação e interlaboratoriais realizados confirmaram que o método desenvolvido tem as características necessárias para a obtenção de resultados com a qualidade exigida e, portanto, está adequado para a determinação do conteúdo de carbono gráfico em amostras minerais.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BELÉM, J. *Caracterização Mineralógica, Física e Termobarométrica de Minérios de Grafita da Província Gráfica Bahia-Minas*. Belo Horizonte: Instituto de Geociências da Universidade Federal de Minas Gerais, 2006. 165p. (Dissertação, Mestrado em Geologia)

BONNISSEL, N; LUO L; TONFEUR, D. Compacted exfoliated natural graphite as heat conduction medium. *Carbon*. França, v.39, p2151-2161, Janeiro, 2001.

BRANDÃO, P.R.G. Curso de Métodos de Instrumentação e Análise. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2013. Notas de Aula. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas (PPGEM).

CAMERON, E. N. e WEIS, P. L. *Strategic Graphite – A Survey*. Washington: United States Department of the Interior, 1960. 317p.

CARVALHO, F.M.S. e ATENCIO, D. *Aplicações do método de Rietveld em mineralogia*. Bol. IG-USP, Publ. espec. [online]. 1993, n.16, pp. 09-12. ISSN 0102-6275.

CERVERA J.J; HAINES C. e ZENG, S. Estados Unidos, *Primary alkaline battery comprising a cathode with graphite particles*. PCT/US2002/021533, WO2003007406 A2. 09 jul 2002, 23 jan 2003.

CMA (China Mining Association). *Graphite: Reserves and Resources*. China: 2006. Disponível em: <http://en.chinamining.com.cn/Facts/2006-10-16/1160980637d1592.html>

DEDAVID, B. A; GOMES, C. I. e MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. Cap. 2, p. 27-28.

DIAS, T.G. *Caracterização geoquímica e geocronológica do complexo Jequitinhonha na área-tipo, orógeno Araçuaí*. Belo Horizonte: Instituto de Geociências da Universidade Federal de Minas Gerais, 2012. 130p. (Dissertação, Mestrado em Geologia)

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral). *Anuário Mineral Brasileiro*. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2010. V. 35, 871p.

DUARTE, M. A. *Grafita Natural*. In: DNPM. *Sumário Mineral 2014*. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2014. V.34, p. 80-81.

ENDO, M; KIM C.; NISHIMURA, K; FUJINO, T. e MIYASHITA, K. Recent development of carbon materials for Li ion batteries. *Carbon*. Vol.38, pp.183-197. 2000.

FARIA, L. F. *Controle e tipologia de mineralizações de grafita flake no nordeste do Minas Gerais e sul da Bahia: uma abordagem regional*. Belo Horizonte: Instituto de Geociências da Universidade Federal de Minas Gerais, 1997. 104p. (Dissertação, Mestrado em Geologia)

GUIMARÃES, M. A. *Perfil Analítico da Grafita*. Rio de Janeiro: Departamento Nacional de Produção Mineral, 1973. 21p.

GUNTER, M.E. Optical Mineralogy. In: DYAR, M; GUNTER M.E; TASA, D. *Mineralogy and Optical Mineralogy*. Vancouver: Mineralogical Society of America, 2008. Cap. 5, p.81-101.

HALL, M. & BARNETT, R. *Balama East Mineral Resource Statement March 2014*. África do Sul: MSA Group, 2014. 22p.

HARBISON-WALKER REFRACTORIES COMPANY, Dallas-Texas. Tony Grondin e Jean-Guy St-Hilaire. *Beneficiation of flake graphite*. C.I.B02C 23/36. US005518189A. 21, Maio, 1996.

HIRSCH, Andreas. The era of carbon allotropes. *Nature Materials*. Reino Unido, vol.9, p868-871. Novembro, 2010.

IBM (Indian Bureau of Mines). Graphite. In: INDIAN BUREAU OF MINES *Indian Minerals Yearbook 2014 (Part II: Mineral Reviews)*. 53 ed. Índia: IBM, 2014. P. 44.1- 44.11.

INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial). Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005, “Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração”, 2005.

INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial). DOQ-CGCRE-008. Orientação sobre métodos de validação analíticos, Rio de Janeiro, 2011, 19 p.

IUPAC. Recommended terminology for the description of carbon as a solid. In MCNAUGHT A. D. e WILKINSON A *Compendium of Chemical Terminology (The “Gold Book”)*. 2 ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997. p. 473-505.

KAYA, O. e CANBAZOGLU M. A study on the floatability of graphite ore from Yozgat Akdağmadeni (Turkey). *The Journal of Ore Dressing*. Turquia, v.9, n.17, p40-44, 2007.

KING, R.J. Minerals explained – Graphite. *Geology Today*, Inglaterra, v.22, n.2, p71-77, Março/Abril, 2006.

LAMBOO RESOURCES LIMITED. *South Korea Projects*. 2013. Disponível em: [http://www.lambooresources.com.au/Projects\\_SthKorea.htm](http://www.lambooresources.com.au/Projects_SthKorea.htm).

LOBATO, E. Desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010 - 2030) de geologia, mineração e transformação mineral. *Perfil Grafita*. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2009. 33p. (Projeto Estatal de Assistência Técnica ao Setor de Energia).

LU, X.J. e FORSSBERG, E. Preparation of high-purity and low-sulphur graphite from Woxna fine graphite concentrate by alkali roasting. *Minerals Engineering*. Grã-Bretanha. Vol. 15, n. 10, p755-757, 2002.

MALISKA, A.M. Microscopia eletrônica de varredura. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2013. 97p.

MITCHELL, C.J. *Industrial Minerals Laboratory Manual – Flake Graphite*. Nottingham: British Geological Survey, 1993. 31p.

MORAIS, E.N. Geologia da Grafita. In: DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. *Principais depósitos minerais do Brasil*. Brasília: DNPM/CPRM, 1997. V.4, cap. 14, p.179 -183.

NEUMANN, R; SCHENEIDER, C.L; ALCOVER NETO, A. Caracterização Tecnológica de Minérios. In: LUZ, A.B; SAMPAIO, J.A; ALMEIDA, S.L.M. *Tratamento de Minérios*. 4 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. Cap. 3, p. 54-109,

OLSON, D.W. Graphite. In: U.S. GEOLOGICAL SURVEY. *Mineral Commodity Summaries 2015*. Reston, Virgínia: U.S. Geological Survey, 2015. p.68-69.

OLGIVE, P. Understanding high-grade lump graphite. *The Gold Report*. Novembro, 2013. Disponível em <http://www.theaureport.com/pub/na/understanding-high-grade-lump-graphite>

PERES, A.E.C. Flotação. *Apostila da Disciplina "Flotação" do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais*. Agosto, 2014. Cap. 4, p. 22.

RIVERA, C.; RODRÍGUEZ, R. Horwitz Equation as Quality Benchmark in ISO/IEC 17025 Testing Laboratory. *60th Annual Conference and Expo of the Institute of Industrial Engineers 2010*. 5v. Cancun, 2010.

ROSKILL INFORMATION SERVICE. *Carbon and Graphite*. 2 ed. Irlanda: Roskil Information Service Ireland Ltd, 1978. 189p.

SAMPAIO, J.A; BRAGA, P.F.A; DUTRA, A.J.B. Grafita. In: LUZ, A.B; LINS, F.A.F. *Rochas e Minerais Industriais*. 2 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. Cap. 40, p. 527-549.

SANDMANN, D; HASER, S. e GUTZMER, J. Characterization of graphite by automated mineral liberation analysis. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. Australia, v.123, n.3, p184-189, 2014.

SANTOS, F.D; BRANDÃO, P.R.G. Caracterização de minério de grafita de Pedra Azul, MG. In: Anais do XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Águas de São Pedro, SP, agosto (1998), ABM (Assoc. Bras. Metalurgia Materiais), São Paulo, 1998, Vol. 1, p.369-387.

SANTOS, L.D. *Caracterização Microestrutural de minérios de ferro do Quadrilátero Ferrífero-MG*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia. 2002. 179p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas)

SIMANDL, G.J. e KENAN, W.M. *Crystalline Flake Graphite*. Geological Fieldwork, Canadá, p.241-244, 1998.

SYRAH RESOURCES. Balama East Upgraded Resource. Março, 2014. Disponível em <http://www.syrahresources.com.au>.

SYLVESTER, P.J. Use of the mineral liberation analyzer (MLA) for mineralogical studies of sediments and sedimentary rocks. St. John: Department of Earth Sciences, Memorial University, Maio, 2012. 16p.

TAYLOR JR, H.A. Graphite. In: KOEGEL, E; TRIVEDI. N.C; BARKER, J.M. e KRUKOWSK, S.T. *Industrial Minerals and Rocks – Commodities, Markets and Uses*. 7 ed. Littleton: Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc, 2006. Cap. 40, p.507-518.

VARELA, M.L; NASCIMENTO, R.M; MARTINELLI, A.E; HORZA, D; MELO, D.M.A e MELO, M.A.F. Otimização de uma metodologia para análise mineralógica racional de argilominerais. *Cerâmica*. Brasil. n.51, p387-391, 2005.

VILLANUEVA, A.E.L. *Produção de novos materiais carbonáceos por altas pressões*. Porto Alegre: Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003. 78p. (Dissertação, Mestrado em Física).

WAKAMATSU, T. e NUMATA, Y. Flotation of graphite. *Minerals Engineering*. Grã-Bretanha. V.4, n.7-11, p975-982, 1991.

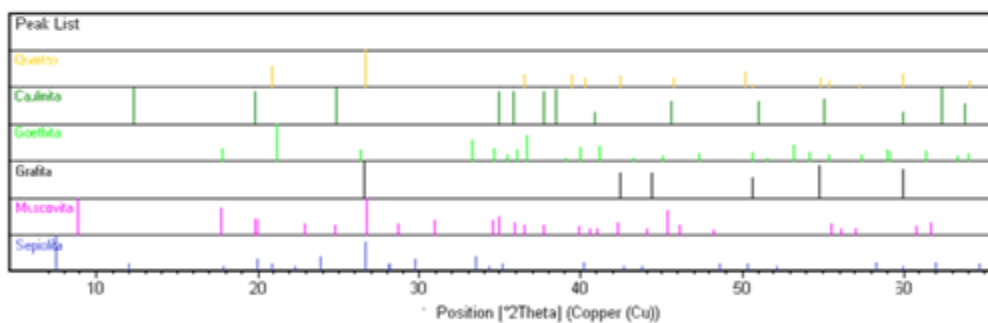
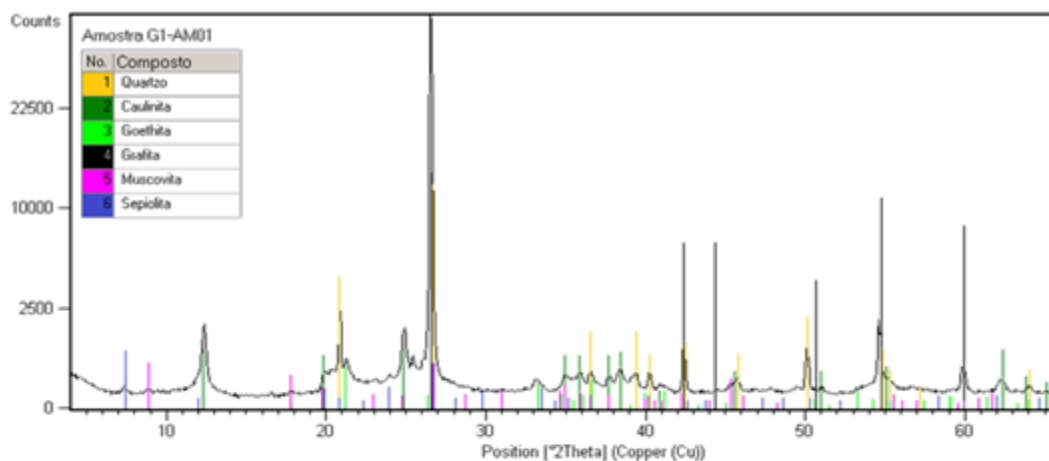


WALKER, P.L.; RAKSZAWSKI, J. F. e ARMINGTON, A.F. Distinguishing between graphitic and amorphous carbon. *ASTM Bulletin*. Filadélfia. N. 208, p52-54, 1955.

WANDERLEY, A.A. e MEDEIROS, V.C. Geologia econômica. In: CPRM – Serviço geológico do Brasil. *Programa de levantamentos geológicos básicos do Brasil. Sumé Folha Sb24-Z-D-V. Estados da Paraíba e Pernambuco*. Recife: CPRM, 2000. P. 34-35.

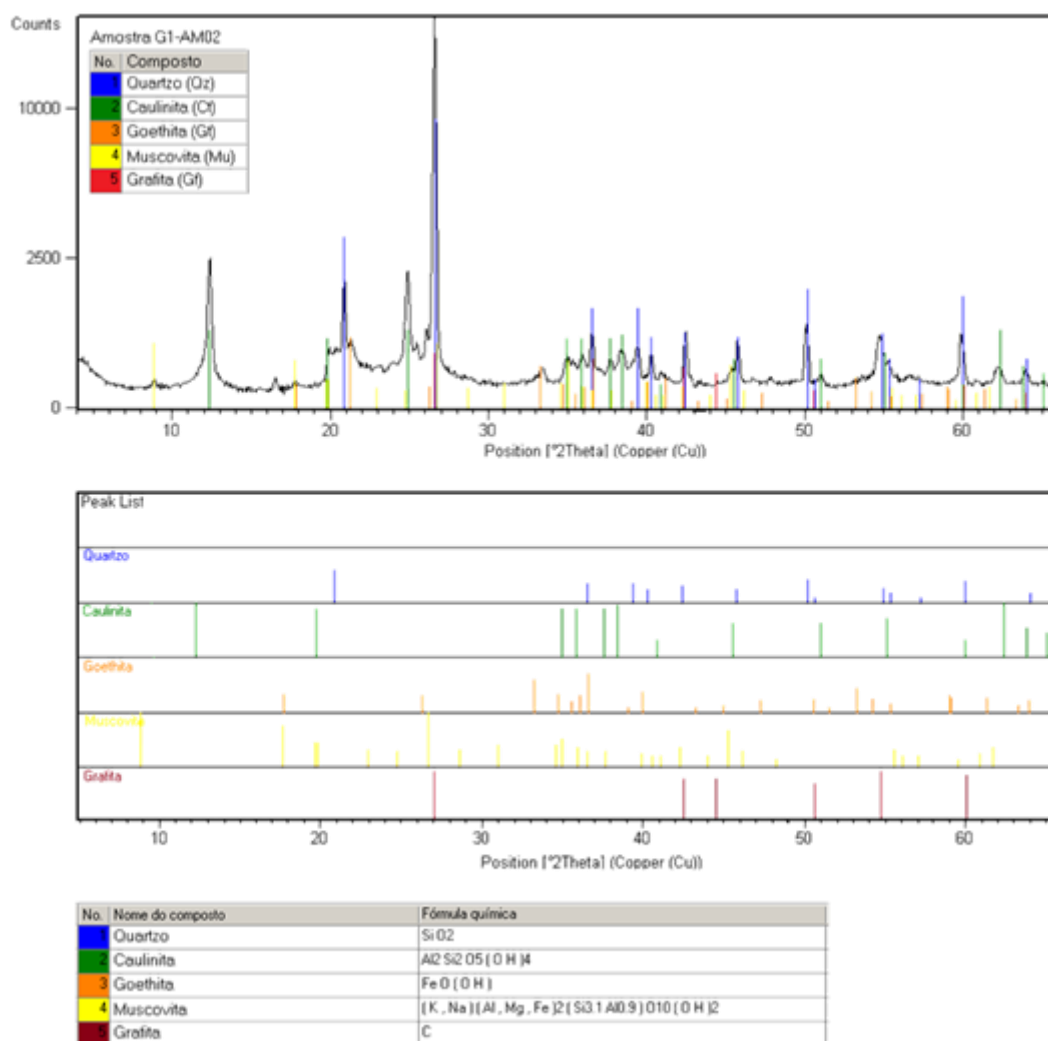
## APENDICE A – RESULTADOS DA DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

### Amostra G1-AM01

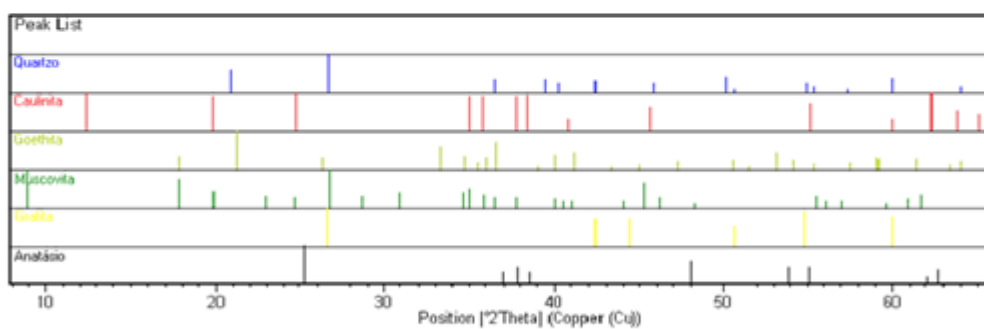
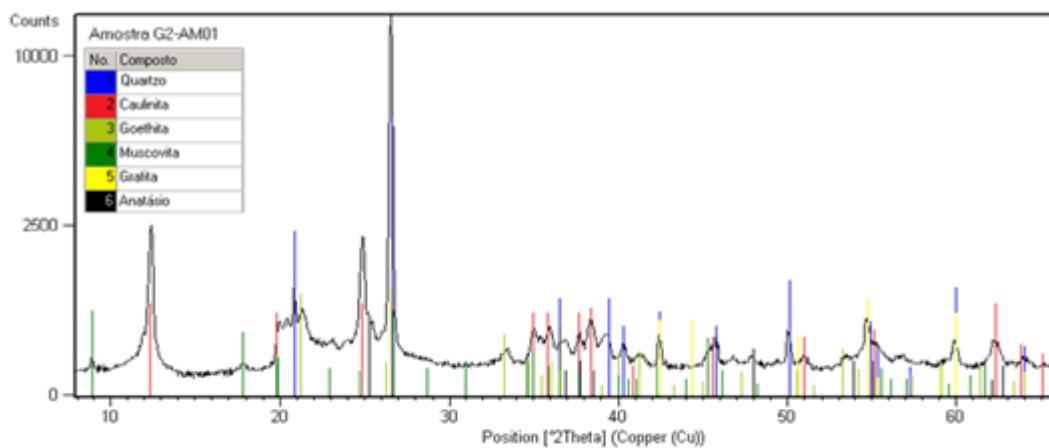


No.	Nome do composto	Fórmula química
1	Quartzo	SiO <sub>2</sub>
2	Caulinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
3	Goethita	FeO(OH)
4	Grafita	C
5	Muscovita	(K,Na)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> AlO <sub>9</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
6	Sepiolita	(Mg,Fe) <sub>4</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (OH) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O

## Amostra G1-AM02

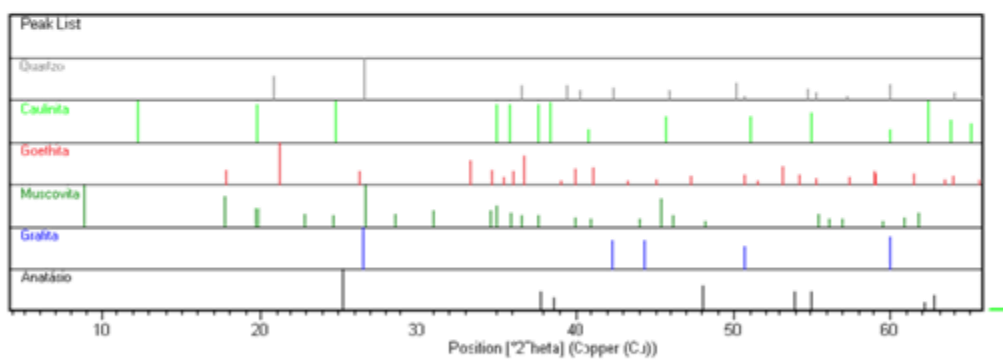
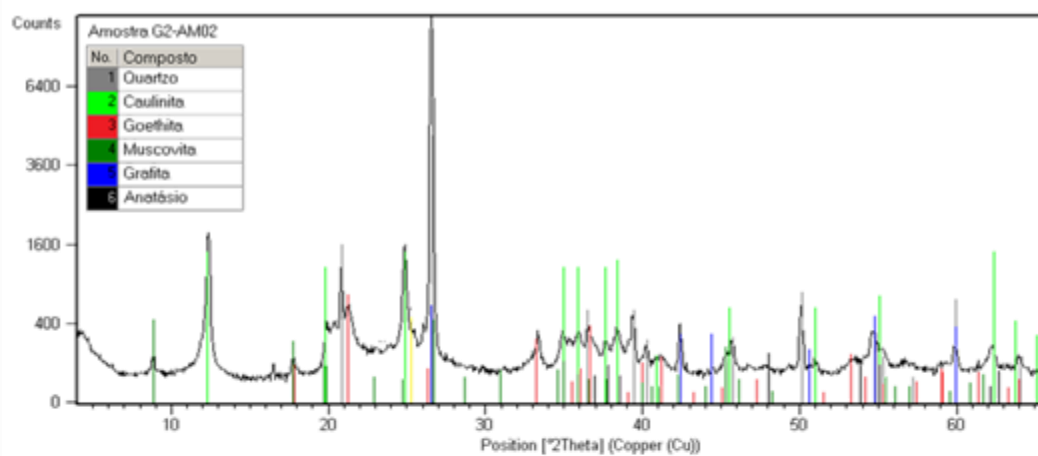


## Amostra G2-AM01



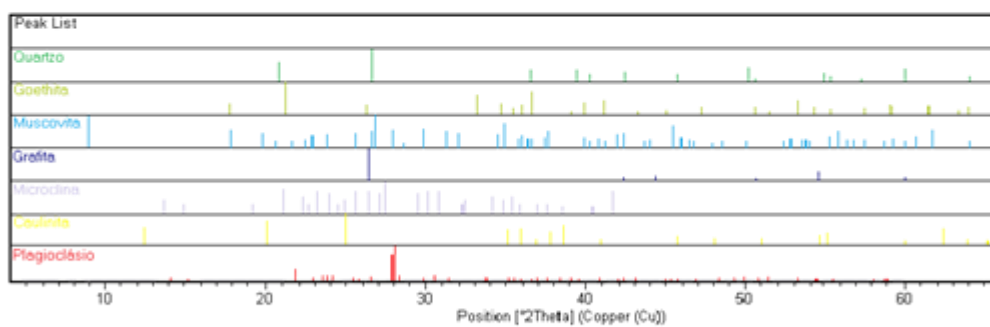
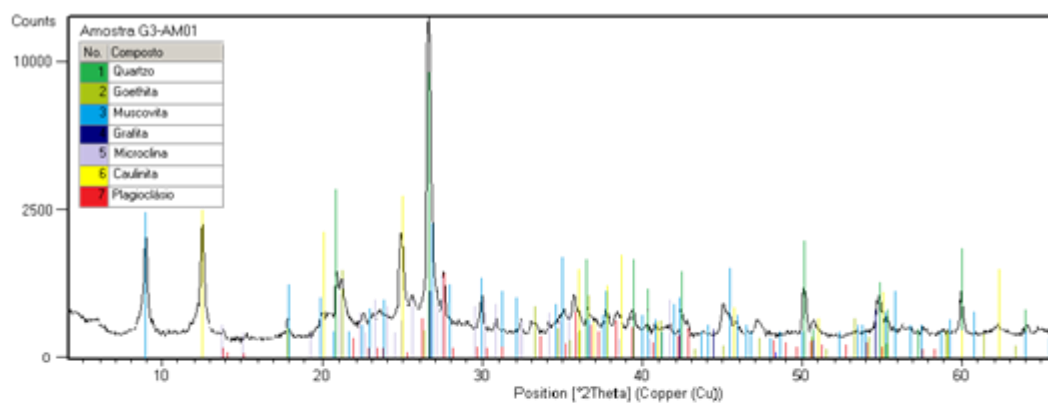
No.	Nome do composto	Fórmula química
1	Quartzo	SiO <sub>2</sub>
2	Caulinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
3	Goethita	FeO(OH)
4	Muscovita	(K, Na)[Al, Mg, Fe] <sub>2</sub> (Si <sub>3.1</sub> Al <sub>0.9</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
5	Graphita	C
6	Anatásio	TiO <sub>2</sub>

## Amostra G2-AM02



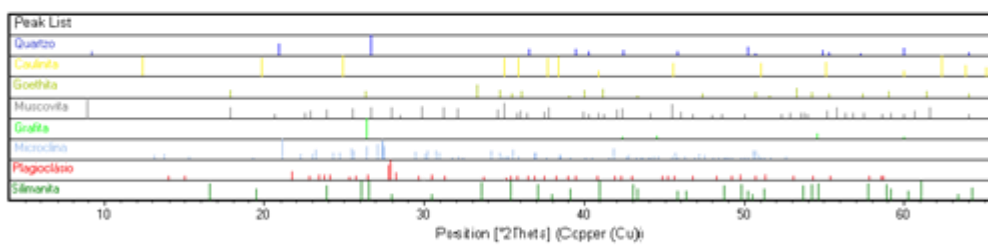
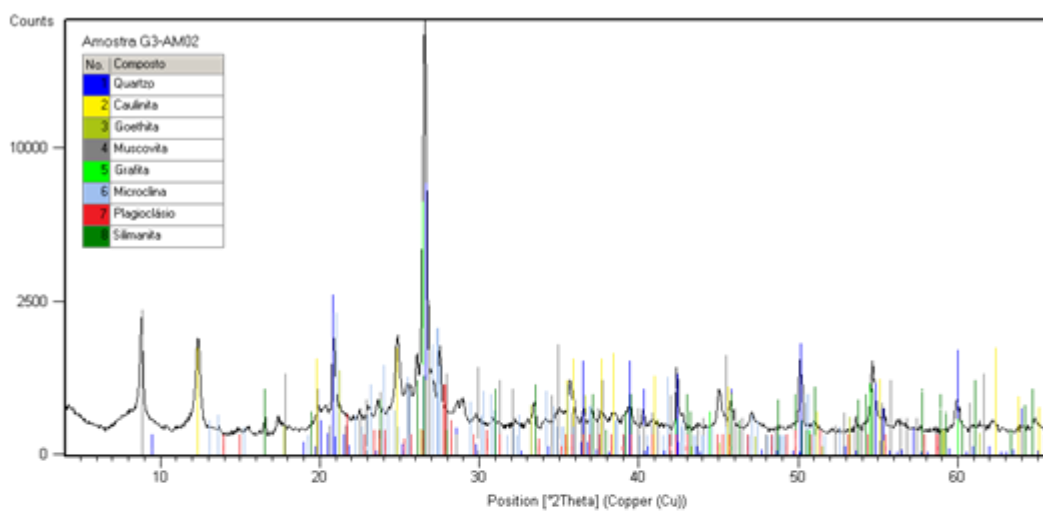
No.	Nome do composto	Fórmula química
1	Quartzo	SiO <sub>2</sub>
2	Caulinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
3	Goethita	FeO(OH)
4	Muscovita	(K, Na)(Al, Mg, Fe) <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> AlO <sub>9</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
5	Grafita	C
6	Anatásio	TiO <sub>2</sub>

## Amostra G3-AM01



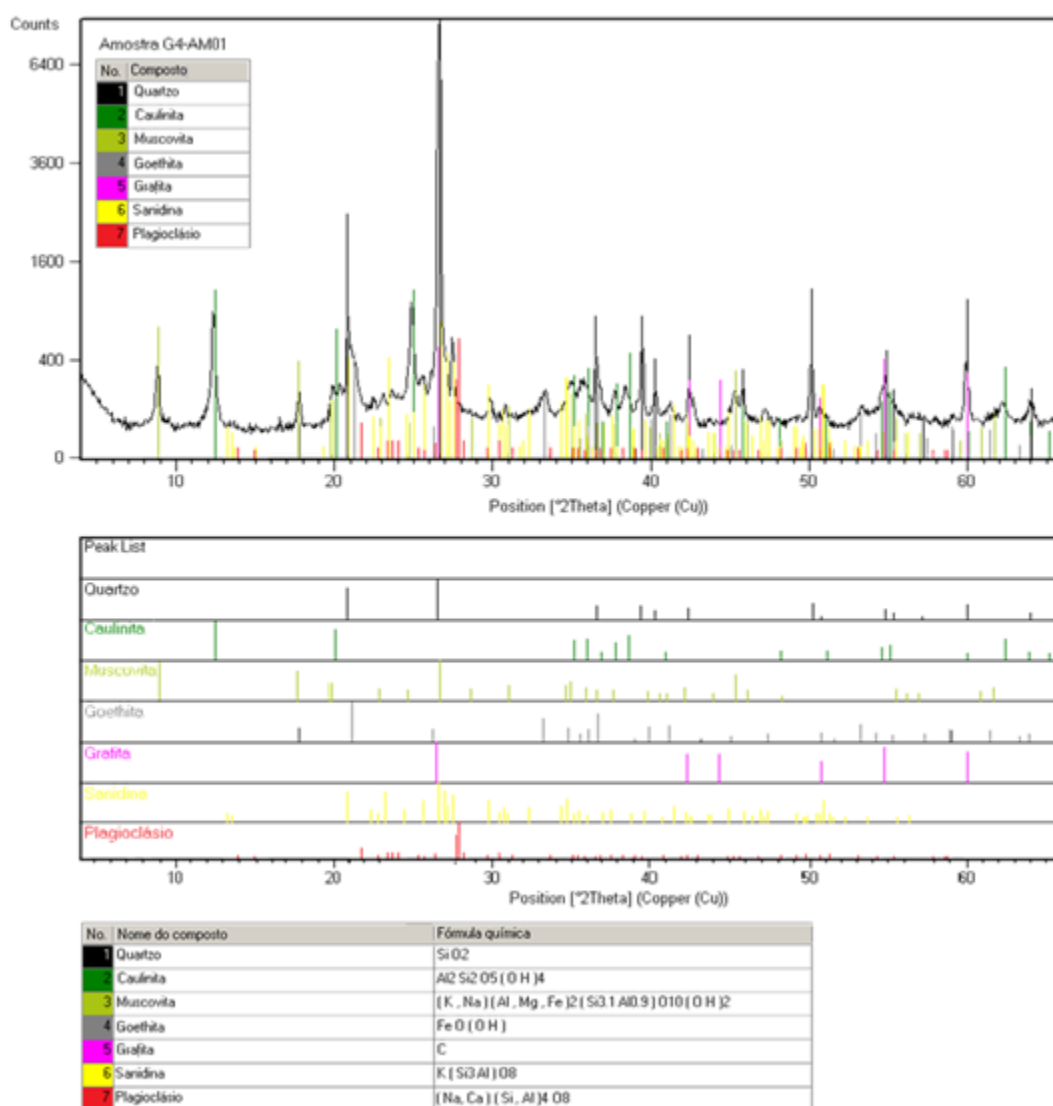
No.	Nome do composto	Fórmula química
1	Quartzo	SiO <sub>2</sub>
2	Goethita	FeO(OH)
3	Muscovita	KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH, F) <sub>2</sub>
4	Gráfica	C
5	Microclina	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
6	Caulinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
7	Plagioclásio	(Na, Ca)(Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>8</sub>

## Amostra G3-AM02



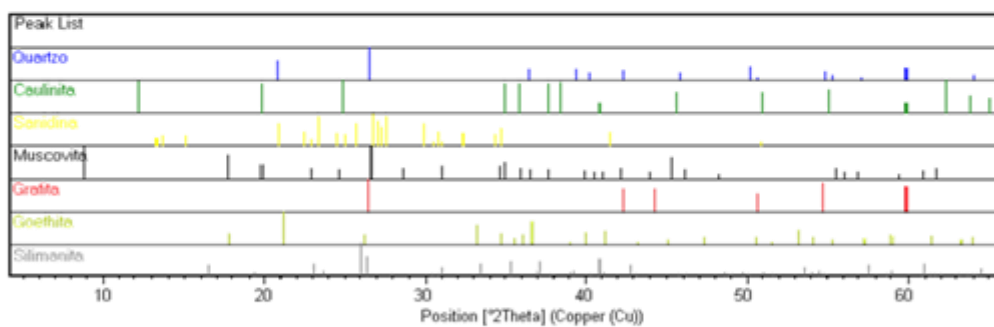
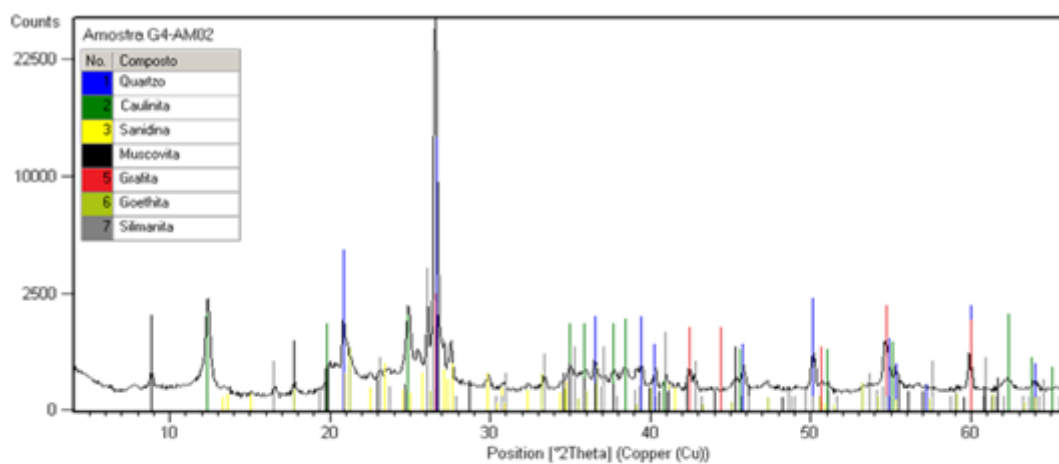
No.	Nome do composto	Fórmula química
1	Quartzo	SiO <sub>2</sub>
2	Caolinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
3	Goethita	FeO(OH)
4	Muscovita	KAl <sub>3</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
5	Grafita	C
6	Microclina	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
7	Plagioclásio	(Na, Ca)(Si, Al) <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
8	Silmanita	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>

## Amostra G4-AM01



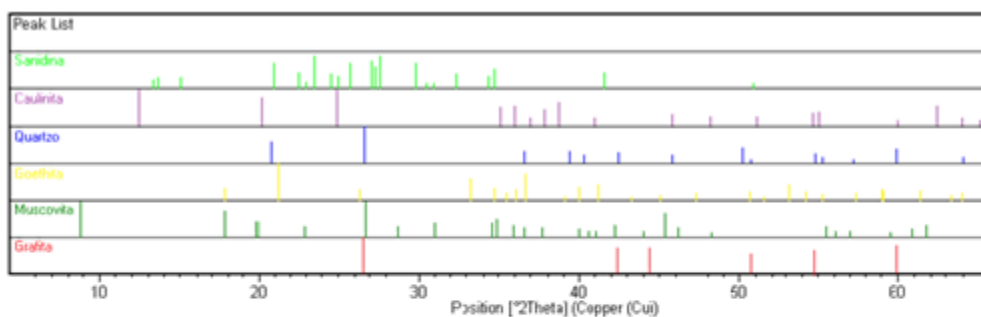
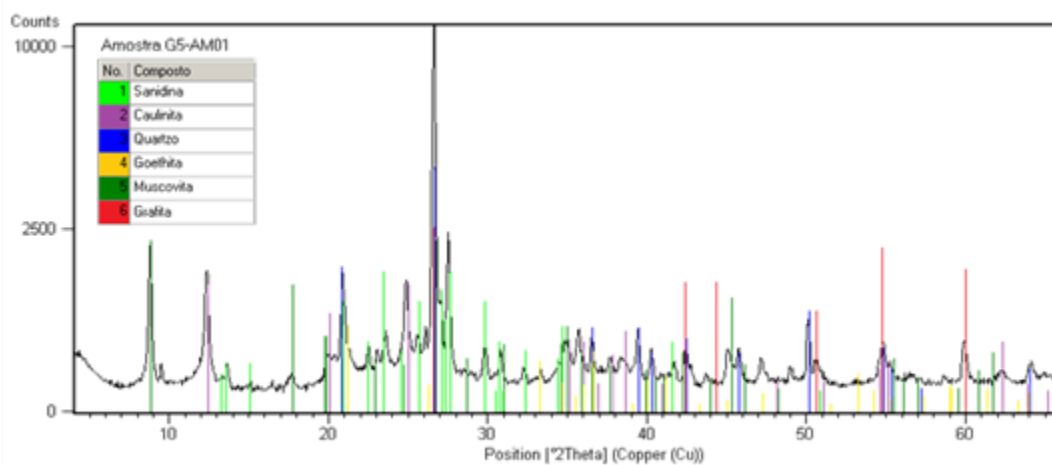


## Amostra G4-AM02



No.	Nome do composto	Fórmula química
1	Quartzo	Si O <sub>2</sub>
2	Caulinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
3	Sanidina	K Al Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
4	Muscovita	(K, Na) [Al, Mg, Fe] (Si <sub>3.1</sub> Al <sub>0.9</sub> ) O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
5	Grãfita	C
6	Goethita	Fe O (OH)
7	Silimanita	Al <sub>2</sub> Si O <sub>5</sub>

## Amostra G5-AM01



No.	Nome do composto	Fórmula química
1	Saradina	$K_2Al_2Si_2O_8$
2	Caulinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
3	Quartzo	$SiO_2$
4	Goethita	$FeO(OH)$
5	Muscovita	$(K, Na)(Al, Mg, Fe)_2(Si_3Al_0.9)O_{10}(OH)_2$
6	Gráfica	C

## Amostra G5-AM02

