

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MINERAL

**CARACTERIZAÇÃO DE REJEITOS DE MINÉRIO DE
FERRO DE MINAS DA VALE**

Autora: Ana Paula Wolff

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Magela da Costa

Ouro Preto

Março/2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto
Departamento de Engenharia de Minas
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral – PPGEM



CARACTERIZAÇÃO DE REJEITOS DE MINÉRIO DE FERRO DE MINAS DA VALE

AUTORA: ANA PAULA WOLFF

ORIENTADOR: Prof. Dr. GERALDO MAGELA DA COSTA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia Mineral.

Área de concentração: Tratamento de Minérios e Resíduos.

Ouro Preto - 13 de março de 2009

W855c Wolff, Ana Paula.
Caracterização de rejeitos de minério de ferro de minas da Vale [manuscrito] /
Ana Paula Wolff. – 2009.
xv, 90f. : il., graf., tabs., mapas.

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Magela da Costa.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto.
Departamento de Engenharia Mineral. Programa de Pós-graduação em
Engenharia Mineral.
Área de concentração: Tratamento de minérios e resíduos.

1. Minérios de ferro - Teses. 2. Resíduos - Teses. 3. Mössbauer,
Espectroscopia de - Teses. 4. Óxidos de ferro - Teses. I. Universidade Federal de
Ouro Preto. II. Título.

CDU: 669.162.12

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br

PÁGINA DE APROVAÇÃO

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas oportunidades que me concedeu, por ter me dado forças e sabedoria para chegar até aqui, abençoando-me sempre.

Aos meus queridos pais Walter e Lícia pelo exemplo, amor, incentivo e por fazerem-me acreditar de que sou capaz.

A todos os meus familiares que me incentivaram e apoiaram no decorrer do curso.

Ao professor e orientador Dr. Geraldo Magela da Costa pela preciosa credibilidade, orientação, senso crítico e paciência.

Ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia de Minas da UFOP e a todos os professores pelos ensinamentos.

À grande amiga Larissa pelos momentos agradáveis e inesquecíveis de convívio nas idas e vindas a Ouro Preto, bem como aos demais amigos do laboratório Marcela, Ana Cláudia e Guilherme, pela amizade e ajuda ao longo de todo o trabalho.

Ao Prof. Dr. Rafael Rodrigues da UFRGS e ao Prof. Dr. Aba Persiano da UFMG, bem como aos técnicos e funcionários da UFOP que contribuíram para a realização dos experimentos.

Ao M.Sc. Flávio Dutra (Vale) pela colaboração e apoio prestados.

À Vale pelo apoio financeiro, sem os quais este trabalho não teria sido realizado.

RESUMO

O presente trabalho apresenta uma caracterização dos rejeitos originados no processamento mineral de sete usinas de beneficiamento de diversas minas da Vale. O objetivo foi caracterizar os sólidos contidos nestes rejeitos os quais são constituídos essencialmente por partículas ultrafinas menores do que 10 μm .

Esta caracterização serve de base para o desenvolvimento e a escolha de técnicas de processamento mineral adequadas ao possível reaproveitamento destes rejeitos nas plantas de beneficiamento, visto que o teor de ferro encontrado nos mesmos, em alguns casos, é até maior do que o lavrado em outras minas.

A recuperação e o aproveitamento dos minerais de ferro presente nos rejeitos além de propiciar um aumento da recuperação metalúrgica e em massa das plantas de beneficiamento, podem contribuir também para a redução do impacto e passivo ambiental das empresas. Soma-se a isto o fato de que, com o aproveitamento destes rejeitos, os processos de obtenção de licenças ambientais para a ampliação ou construção de novas barragens de rejeitos, normalmente morosos e de custo elevado, seriam evitados.

No presente trabalho, as separações granulométricas foram feitas por peneiramento a úmido e elutrição (cyclosizer). A determinação da distribuição granulométrica foi feita pela técnica de difração de laser (Cilas). As análises químicas foram realizadas por espectrometria de plasma de acoplamento indutivo e por via úmida. As demais técnicas de caracterização foram: difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura com microanálise química associada e espectroscopia Mössbauer.

Os rejeitos ultrafinos apresentaram um teor significativo de ferro (44% a 64%), principalmente nas formas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$). A espectroscopia Mössbauer mostra que à medida que a granulometria das partículas diminui o teor de goethita aumenta e o teor de hematita é maior nas frações mais grossas (+10 μm). A análise no MEV revelou que as partículas dos rejeitos não são esféricas e

que, tanto a separação realizada pelo cyclosizer quanto pelo peneiramento a úmido apresentaram, em certas ocasiões, partículas fora de sua faixa granulométrica, o que é um comportamento perfeitamente esperado para ambos os métodos, devido às características de separação de cada técnica.

ABSTRACT

This work presents a characterization of tailings from the mineral processing of seven mines from Vale. The objective was to characterize the solid contained in these tailings which consist mainly of ultra fine particles smaller than 10 μm .

This study details the iron minerals in tailings from each mine to serve as the basis for the development and selection of mineral processing techniques suitable for possible reuse of these tailings in beneficiation plants, since the iron content found in them often is even greater than that exploited in many mines.

The recovery and reuse of iron minerals present in the tailings, besides providing an increase in metal recovery and mass of treatment plants, would also contribute to reducing the environmental impact and liability of businesses. In addition the fact that, with the reuse of these tailings, the process of obtaining environmental permits for the expansion or construction of new dams of tailings, usually slow and costly, would be avoided.

In this study, particle-size separations were done by wet sieving and elutriation, whereas the particle-size distributions were checked by laser diffraction (Cilas). The chemical analyses were performed by Inductively Coupled Plasma and wet methods. The materials were also characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy and Mössbauer spectroscopy. The tailings showed a significant level of iron (from 44% to 64%), mainly in the forms of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$). Mössbauer results showed that as the particle-size decreases the amount of goethite increases. Furthermore, the hematite content is always greater in the coarser fractions ($+10 \mu\text{m}$). The SEM analysis showed that the vast majority of the particles are not spherical, and that the separations by the cyclosizer as the wet sieving showed particles out of its expected size range, which is a perfectly expected behavior for both methods of separation due to the characteristics of each technique.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 MINÉRIOS DE FERRO – ASPECTOS GERAIS	4
3.1.1 Reservas, produção interna e exportação.....	4
3.2 PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DOS ÓXIDOS DE FERRO: HEMATITA, GOETHITA E MAGNETITA	6
3.2.1 Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).....	8
3.2.2 Goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$).....	9
3.2.3 Magnetita (Fe_3O_4).....	10
3.3 BENEFICIAMENTO DO MINÉRIO DE FERRO E GERAÇÃO DOS REJEITOS	11
3.3.1 Aspectos gerais de algumas minas da Vale	17
3.4 CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DOS REJEITOS	19
4. METODOLOGIA.....	24
4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	24
4.2 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA.....	25
4.2.1 Análises químicas.....	26
4.2.1.1 Análise química via úmida	27
4.2.1.2 Espectroscopia de Plasma	27
4.2.1.3 DCB	27
4.2.2 Análises Granulométricas.....	28
4.2.2.1 Peneiramento a úmido.....	28
4.2.2.2 Cyclosizer.....	29
4.2.2.3 Granulômetro a laser	31
4.2.3 Caracterização mineralógica	32
4.2.3.1 Difração de Raios-X.....	32
4.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com Espectrômetro Dispersivo em Energia (EDS)	32
4.2.3.3 Espectroscopia Mössbauer	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
5.1 ANÁLISES QUÍMICAS	34

5.1.1	<i>Análise química via úmida</i>	34
5.1.2	<i>Espectroscopia de Plasma</i>	35
5.1.3	<i>DCB</i>	37
5.2	ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS	39
5.2.1	<i>Peneiramento a úmido</i>	39
5.2.2	<i>Cyclosizer</i>	39
5.2.3	<i>Granulômetro a laser</i>	42
5.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	47
5.4	MEV COM ANÁLISE QUÍMICA POR EDS	53
5.4.1	<i>Fração Brucutu -9 µm – Cyclosizer</i>	54
5.4.2	<i>Fração Brucutu +18 µm – Cyclosizer</i>	56
5.4.3	<i>Fração Brucutu -10 µm – Peneiramento a úmido</i>	58
5.4.4	<i>Fração Brucutu +15 µm – Peneiramento a úmido</i>	59
5.4.5	<i>Fração RH-CF -9 µm – Cyclosizer</i>	59
5.4.6	<i>Fração RH-CF +16 µm – Cyclosizer</i>	60
5.4.7	<i>Fração RH-CF -10 µm – Peneiramento a úmido</i>	62
5.4.8	<i>Fração RH-CF +15 µm – Peneiramento a úmido</i>	63
5.4.9	<i>Fração Carajás -9 µm – Cyclosizer</i>	64
5.4.10	<i>Fração Carajás +16 µm – Cyclosizer</i>	64
5.4.11	<i>Fração Carajás -10 µm – Peneiramento a úmido</i>	65
5.4.12	<i>Fração Carajás +15 µm – Peneiramento a úmido</i>	66
5.5	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	70
5.6	AS PARTICULARIDADES DO REJEITO DE CARAJÁS	83
6.	CONCLUSÕES	84
7.	RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades gerais dos óxidos de ferro	7
Tabela 2 - Características tecnológicas típicas dos produtos da mina de Fábrica Nova.....	17
Tabela 3 - Características tecnológicas típicas dos produtos da mina de Carajás	19
Tabela 4 - Relação das amostras estudadas	24
Tabela 5 - Valores de pH, porcentagem de sólidos e sólidos sedimentáveis das amostras	34
Tabela 6 - Teores de ferro obtidos por via úmida das amostras globais.....	35
Tabela 7 - Resultados das análises químicas por ICP das amostras globais.....	35
Tabela 8 - Resultados das análises químicas por ICP das frações do cyclosizer.....	36
Tabela 9 - Teor de ferro por faixa granulométrica.....	37
Tabela 10 - Resultados das análises químicas por ICP dos resíduos do DCB.....	38
Tabela 11 - Resultado do peneiramento a seco no equipamento GA-8 Gilsonic Ultrasiever.....	39
Tabela 12 - Resultados da análise granulométrica pelo cyclosizer.....	40
Tabela 13 - Resultados da separação granulométrica do cyclosizer para a amostra RH-CF, em polpa e em sólido.....	42
Tabela 14 - Levantamento do D_{80} do cyclosizer e das amostras analisadas no Cilas com e sem o uso de dispersante	45
Tabela 15 - Resultados das análises granulométricas do Cilas das amostras globais na forma de polpa e de sólido	45
Tabela 16 - Minerais identificados através da difração de raios-X	47

Tabela 17 - Tamanho médio das partículas da hematita e da goethita	53
Tabela 18 - Teores das espécies minerais das amostras globais.....	75
Tabela 19 - Parâmetros experimentais dos Espectros Mössbauer à temperatura ambiente.....	76
Tabela 20 - Teores das espécies minerais das frações do peneiramento a úmido	81
Tabela 21 - Parâmetros experimentais dos Espectros Mössbauer à temperatura ambiente.....	82
Tabela 22 - Parâmetros experimentais dos sextetos da magnetita para a fração +15 µm da amostra RH-CF	83
Tabela 23 - Comparação entre o rejeito de Carajás e os demais estudados.....	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reservas mundiais de minério de ferro.....	5
Figura 2 - Tipos de arranjos magnéticos.....	7
Figura 3 - Estrutura da hematita: arranjo octaédrico	8
Figura 4 - Estrutura da goethita	10
Figura 5 - Morfologia do cristal de goethita.....	10
Figura 6 - Estrutura de espinélio da magnetita	11
Figura 7 - Fluxograma típico de beneficiamento de minérios	12
Figura 8 - Localização da mina de Fábrica Nova e outras estudadas	18
Figura 9 - Localização da mina de Carajás.....	18
Figura 10 - Fluxograma geral dos procedimentos realizados na análise das amostras	26
Figura 11 - Curvas de distribuição granulométrica do Cilas para amostras RH-CF, Cauê e RIL-CF analisadas na forma sólida.....	43
Figura 12 - Curvas de distribuição granulométrica do Cilas para amostras Conceição, AL-RH e AL-RI analisadas na forma sólida.....	43
Figura 13 - Curvas de distribuição granulométrica do Cilas para amostras Brucutu, Fábrica Nova e Carajás analisadas na forma sólida.....	44
Figura 14 - Curvas de distribuição granulométrica do Cilas para a amostra global de Carajás na forma de sólido e de polpa.....	46
Figura 15 - Difrátogramas de raios-X da amostra Brucutu em diferentes faixas granulométricas.....	48

Figura 16 - Difratoogramas de raios-X da amostra RH-CF em diferentes faixas granulométricas.....	48
Figura 17 - Difratoogramas de raios-X da amostra RIL-CF em diferentes faixas granulométricas.....	49
Figura 18 - Difratoogramas de raios-X da amostra Conceição em diferentes faixas granulométricas.....	49
Figura 19 - Difratoogramas de raios-X da amostra Cauê em diferentes faixas granulométricas...	50
Figura 20 - Difratoogramas de raios-X da amostra Fábrica Nova em diferentes faixas granulométricas.....	50
Figura 21 - Difratoogramas de raios-X da amostra AL-RH em diferentes faixas granulométricas.....	51
Figura 22 - Difratoogramas de raios-X da amostra AL-RI em diferentes faixas granulométricas.....	51
Figura 23 - Difratoogramas de raios-X da amostra Carajás em diferentes faixas granulométricas.....	52
Figura 24 - Micrografias MEV da fração -9 µm do cyclosizer da amostra Brucutu	55
Figura 25 - Fotomicrografia MEV da fração -9 µm do cyclosizer da amostra Brucutu evidenciando a presença de uma partícula acicular	56
Figura 26 - Micrografias MEV da fração +18 µm do cyclosizer da amostra Brucutu.....	57
Figura 27 - Micrografias MEV da fração -10 µm do peneiramento a úmido da amostra Brucutu.....	58
Figura 28 - Micrografias MEV da fração +15 µm do peneiramento a úmido da amostra Brucutu.....	59

Figura 29 - Micrografia MEV da fração -9 μm do cyclosizer da amostra RH-CF	60
Figura 30 - Micrografia MEV da fração +16 μm do cyclosizer da amostra RH-CF.....	61
Figura 31 - Ampliação de uma partícula da fração +16 μm do cyclosizer da amostra RH-CF mostrando a presença de finos aderidos em sua superfície.....	62
Figura 32 - Micrografia MEV da fração -10 μm do peneiramento a úmido da amostra RH-CF.....	62
Figura 33 - Micrografias MEV da fração +15 μm do peneiramento a úmido da amostra RH-CF.....	63
Figura 34 - Micrografia MEV da fração -9 μm do cyclosizer da amostra Carajás.....	64
Figura 35 - Micrografia MEV da fração +16 μm do cyclosizer da amostra Carajás	65
Figura 36 - Micrografia MEV da fração -10 μm do peneiramento a úmido da amostra Carajás.....	66
Figura 37 - Micrografia MEV da fração +15 μm do peneiramento a úmido da amostra Carajás.....	67
Figura 38 - Micrografia MEV da fração +15 μm do peneiramento a úmido da amostra Carajás.....	67
Figura 39 - Ampliação de uma partícula monocristalina compacta de fromato romboédrico evidenciando os detalhes de sua superfície	68
Figura 40 - Micrografias MEV da fração +15 μm do peneiramento a úmido da amostra Carajás.....	68
Figura 41 - Espectros Mössbauer a 295 K da amostra global Brucutu.....	71
Figura 42 - Espectros Mössbauer a 295 K da amostra global RH-CF.....	71
Figura 43 - Espectros Mössbauer a 295 K da amostra global RIL-CF.....	72

Figura 44 - Espectros Mössbauer a 295 K da amostra global Conceição.....	72
Figura 45 - Espectros Mössbauer a 295 K da amostra global Cauê	73
Figura 46 - Espectros Mössbauer a 295 K da amostra global Fábrica Nova	73
Figura 47 - Espectros Mössbauer a 295 K da amostra global AL-RH	74
Figura 48 - Espectros Mössbauer a 295 K da amostra global AL-RI.....	74
Figura 49 - Espectros Mössbauer a 295 K da amostra global Carajás.....	75
Figura 50 - Espectros Mössbauer a 295 K das frações da amostra Brucutu.....	76
Figura 51 - Espectros Mössbauer a 295 K das frações da amostra RH-CF.....	77
Figura 52 - Espectros Mössbauer a 295 K das frações da amostra RIL-CF	77
Figura 53 - Espectros Mössbauer a 295 K das frações da amostra Conceição.....	78
Figura 54 - Espectros Mössbauer a 295 K das frações da amostra Cauê.....	78
Figura 55 - Espectros Mössbauer a 295 K das frações da amostra Fábrica Nova	79
Figura 56 - Espectros Mössbauer a 295 K das frações da amostra AL-RH.....	79
Figura 57 - Espectros Mössbauer a 295 K das frações da amostra AL-RI	80
Figura 58 - Espectros Mössbauer a 295 K das frações da amostra Carajás.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS

DCB - Ditionito-Citrato-Bicarbonato

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral

DRX - Difração de Raios-X

EDS - Espectrômetro Dispersivo em Energia

ICP - Espectrometria de Plasma de Acoplamento Indutivo

LTM - Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

PPGEM - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral

UFOP - Universidade Federal de Ouro Preto

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Mt - Milhões de toneladas

H_{hf} - Campo magnético hiperfino (kOe)

$2\varepsilon_Q$ - Deslocamento quadrupolar (mm/s)

ΔE_Q - Desdobramento quadrupolar (mm/s)

δ - desvio isomérico (mm/s)

S - Área espectral relativa (%)

1. INTRODUÇÃO

A indústria da mineração exerce um papel muito importante na geração de riquezas de um país através da exploração dos recursos naturais da terra, sendo em alguns casos, responsável por uma grande porcentagem do seu Produto Interno Bruto (PIB). Assim como qualquer outra atividade industrial, a mineração impacta negativamente o meio ambiente, o que leva este setor a enfrentar constantemente o desafio de alcançar a sustentabilidade das suas atividades.

Buscando solucionar este desafio, atualmente as empresas de mineração têm se empenhado em avançar as suas técnicas de processamento mineral no sentido de reprocessar os rejeitos gerados em todo o seu processo industrial, os quais muitas vezes contêm um alto percentual de minerais de interesse que ainda não são recuperados, e também desenvolver novas aplicações e/ou produtos para os mesmos.

A recuperação dos materiais valiosos contidos nos rejeitos, além de contribuir para a redução dos impactos ambientais gerados pelas indústrias de mineração, mostra-se de extrema importância econômica para as empresas, ao se conseguir um aumento da recuperação metalúrgica e em massa das plantas de beneficiamento.

Operacionalmente, a atuação no processo mineral de modo a melhorar a sua eficiência irá possibilitar um aumento da recuperação metalúrgica e em massa das usinas, especialmente das partículas maiores do que 15 μm que, por ineficiência do processo ou sobrecarga dos equipamentos, estão presentes nos rejeitos.

O material acima de 15 μm pode ser recuperado uma vez que há tecnologia disponível para tal, que é a mesma da concentração convencional. Portanto, um processo de beneficiamento eficiente possibilita a recuperação de parte das partículas muito finas que são enviadas às barragens de rejeitos. Essa recuperação contribui para a redução do impacto ambiental, ao diminuir o volume de rejeitos enviados às barragens e, conseqüentemente, prolongar a sua vida útil, ao mesmo tempo que também reduz a necessidade de novos processos de licenciamento ambiental para a ampliação ou

construção de novas áreas para disposição de rejeitos, normalmente tidos como morosos e de custo elevado.

Outra alternativa seria recuperar os minerais de ferro através de reprocessamento do material contido em barragens, os quais são constituídos basicamente por partículas ultrafinas, menores do que 10 μm , apesar de estarem presentes também partículas maiores do que este tamanho devido a ineficiência do processo. Entretanto, este processo ainda não é realizado devido a limitações de ordem técnica, baseadas principalmente no fato de ainda não se ter tecnologia apropriada para concentrar o material abaixo de 10 μm .

A importância do reprocessamento dos rejeitos das barragens se torna mais evidente ainda com a tendência das indústrias de mineração de, com o passar do tempo, lavrarem teores de minérios cada vez mais pobres. Isto ocorre porque os minérios mais nobres estão se exaurindo.

Existe também a possibilidade de se utilizar estes rejeitos na fabricação e no desenvolvimento de novos produtos para diversos tipos de indústrias, como a cerâmica e a própria siderurgia, dependendo da sua granulometria e composição química.

Tendo em mente este aproveitamento dos rejeitos minerais e a sustentabilidade das atividades/operações de uma mina, a presente dissertação vem caracterizar os rejeitos de sete usinas de beneficiamento da Vale, objetivando fornecer informações que subsidiem o desenvolvimento de novos produtos e a escolha de técnicas de processamento mineral (técnicas de concentração) adequadas às características do rejeito de cada mina.

2. OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo principal caracterizar os rejeitos gerados no processo de beneficiamento de minério de ferro de sete minas da Vale.

Esta caracterização visou fornecer informações sobre as características físicas e químicas das partículas de modo a servir de subsídio tanto para o desenvolvimento e a escolha de tecnologias de processamento mineral adequadas às características de cada mina, quanto para o desenvolvimento de novos produtos para a siderurgia e outros ramos industriais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 *Minérios de Ferro – Aspectos Gerais*

O ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, constituindo cerca de 5,6% em peso, da mesma (Wills e Napier-Munn, 2006). Os principais minerais que contêm ferro são a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a magnetita (Fe_3O_4) e a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$). Os maiores depósitos de minério de ferro no Brasil são constituídos pelas formações ferríferas bandadas, denominadas itabirito, compostas de hematita e sílica (Quaresma, 2001).

O minério de ferro é, na sua quase totalidade, utilizado na indústria siderúrgica (99%), para produção do ferro-gusa em altos-fornos e do ferro-esponja nos fornos de redução direta, que depois são transformados em aço. O restante é utilizado como carga na indústria de ferro-liga, cimento e eventualmente na construção de estradas (Quaresma, 2001).

3.1.1 Reservas, produção interna e exportação

Segundo o Sumário Mineral Brasileiro de 2008 (Jesus, 2008), fornecido pelo DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), as reservas mundiais de minério de ferro (medidas mais indicadas) são da ordem de 340 bilhões de toneladas, destacando-se a Ucrânia (com 20% dessas reservas), a Rússia (16,5%), a China (13,5%), a Austrália (13,2%) e o Brasil (9,8%) (Figura 1). Em termos de metal contido nas reservas o Brasil ocupa um lugar de destaque no cenário mundial, devido aos altos teores de ferro em seus minérios (acima de 60% nos hematíticos e de 35 a 60% nos itabiríticos).

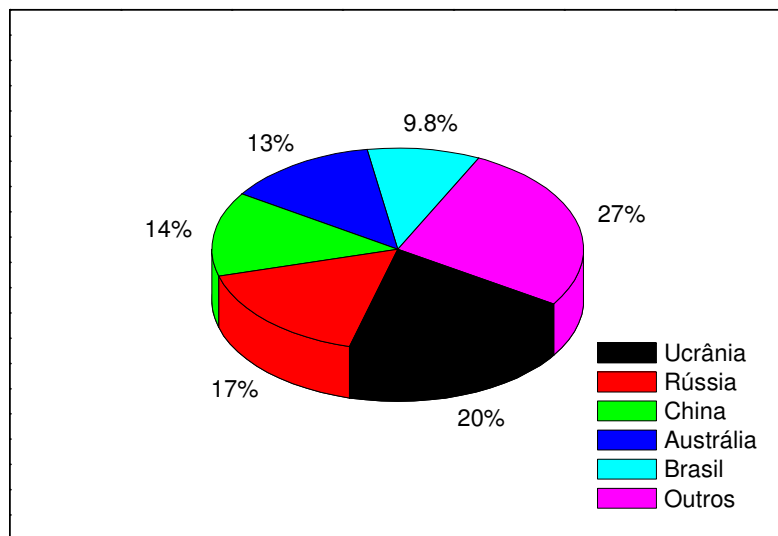


Figura 1. Reservas mundiais de minério de ferro.

As reservas brasileiras, com um teor médio de 56% de ferro, estão localizadas, em sua quase totalidade, nos estados de Minas Gerais (63%), Pará (18%), e Mato Grosso do Sul (17%). A produção mundial de minério de ferro em 2007 foi de cerca de 1,9 bilhões de toneladas. A produção brasileira totalizou 354,7 Mt, representando 18,8% da produção mundial. Minas Gerais (72%) e Pará (26%) foram os principais estados produtores (Jesus, 2008).

O valor da produção brasileira de minério de ferro em 2007 atingiu R\$ 19,2 bilhões e representou 53,6% do valor da produção mineral brasileira. Essa produção está dividida entre 36 empresas que operaram 53 minas (todas a céu aberto) e utilizaram 54 usinas de beneficiamento. A recuperação em massa média dessas usinas foi de 75%. Oito empresas foram responsáveis por 94% da produção. A Vale e as empresas nas quais ela tem participação produziram 308,4 Mt, o que representa aproximadamente 87% da produção brasileira de minério de ferro, sendo 42,5% no estado de Minas Gerais.

As exportações brasileiras de bens primários de ferro (minério e pelotas) em 2007, de acordo com o Sumário Mineral Brasileiro de 2008, atingiram 269,4 Mt, com um valor de US\$ 10.557,9 milhões, mostrando um aumento de 11,1% na quantidade e de 18% no valor das exportações em comparação com o ano de 2006. Os principais países de

destino foram: China (33%), Japão (13%), Alemanha (10%), França e Coréia do Sul (5% cada).

O consumo interno de minério de ferro está concentrado na produção de ferro-gusa e na produção de pelotas e em 2007 foi estimado em cerca de 119,1 Mt (59,6 Mt na fabricação de gusa e 59,6 Mt na produção de pelotas). Em comparação com 2006 o consumo interno aumentou 9,2%.

3.2 Propriedades e Características dos Óxidos de Ferro: hematita, goethita e magnetita

A designação óxidos de ferro engloba, na verdade, os óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro. Entretanto, genericamente eles são comumente referidos apenas como óxidos de ferro. Cornell e Schwertmann (1996) relatam a existência de 16 diferentes tipos de óxidos de ferro, entre naturais e sintéticos.

Os óxidos de ferro mais comuns e de maior relevância para a mineração são a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e a magnetita (Fe_3O_4). Por serem estes os óxidos de maior relevância para este trabalho somente os mesmo serão abordados na revisão bibliográfica.

Os óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro consistem de arranjos de íons Fe, na maioria dos compostos no estado trivalente, com os íons O^{2-} ou OH^- . Como os ânions são mais largos do que os cátions (o raio do íon O^{2-} é de 0,14 nm, enquanto que o Fe^{3+} e o Fe^{2+} tem 0,065 nm e 0,082 nm, respectivamente) o arranjo dos ânions governam a estrutura cristalina e a facilidade de conversão entre diferentes óxidos de ferro (Cornell e Schwertmann, 1996). A Tabela 1 resume as propriedades desses óxidos.

Tabela 1. Propriedades gerais dos óxidos de ferro.

	Goethita	Hematita	Magnetita
Sistema cristalino	Ortorrômbico	Hexagonal (Romboedral)	Cúbico
Dimensões da Célula (nm)	a = 0,4608 b = 0,9956 c = 0,3021	a = 0,5034 c = 1,3752	a = 0,8396
Peso específico (g/cm³)	4,26	5,26	5,18
Cor da partícula	Marrom amarelado	Vermelha	Preta
Magnetismo	Antiferromagnética	Paramagnética (acima da T _C); fracamente ferromagnética (entre a T _C e a T _M) ou antiferromagnética (abaixo da T _M)	Ferrimagnética
Forma típica da partícula	Acicular (agulha)	Romboédrica; laminar; arredondada	Octaédrica
Teor de Fe	62,9%	69,9%	72,4%

T_C: Temperatura de Curie. T_C ~ 956 K. T_M: Temperatura de Morin. T_M ~ 260 K. Fonte: Adapt. Cornell e Schwertmann (1996).

A Figura 2 esquematiza os principais tipos de arranjos magnéticos à temperatura ambiente encontrados na goethita, hematita e magnetita, respectivamente.

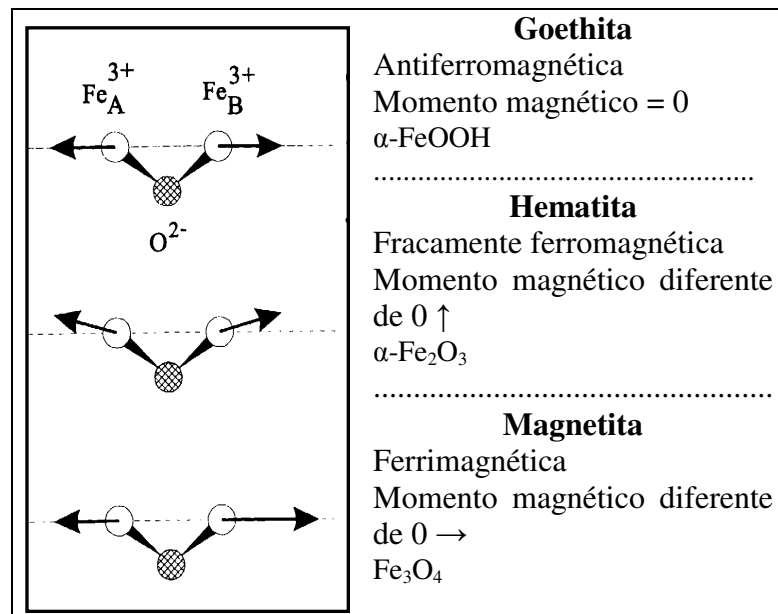


Figura 2. Tipos de arranjos magnéticos.

3.2.1 Hematita (α -Fe₂O₃)

A hematita (do grego: *haima* = sangue) é verdadeiramente um óxido de ferro, de coloração vermelha e constitui o principal mineral minério das jazidas de minério de ferro do Brasil e da Austrália. Ela é isoestrutural com o coríndon. Sua célula unitária é hexagonal, com parâmetros $a = 0,5034$ nm e $c = 1,3752$ nm, com seis fórmulas mínimas por célula unitária (Cornell e Schwertmann, 1996).

De acordo com Cornell e Schwertmann (1996) a hematita também pode ser indexada no sistema romboédrico, cuja cela unitária seria $a_{rh} = 0,5427$ nm e $\alpha = 55,3^\circ$, com duas fórmulas mínimas por célula unitária.

Estruturalmente, a hematita consiste em planos de átomos de oxigênio em empacotamento denso hexagonal do tipo ABABAB... em seqüência ao longo do eixo cristalográfico z (direção [001]). Íons Fe³⁺ ocupam 2/3 dos espaços octaédricos, onde cada Fe é rodeado por seis oxigênios, e cada oxigênio é compartilhado por quatro íons de Fe³⁺. Esta estrutura tripla Fe-O₃-Fe influencia nas propriedades magnéticas do óxido.

O arranjo dos cátions produz pares de octaedros de Fe(O)₆, cada um compartilhando suas arestas com três octaedros vizinhos, no mesmo plano, e uma com um octaedro, em um plano adjacente (Figura 3).

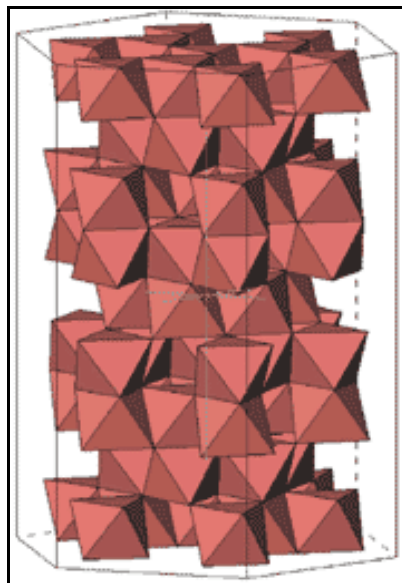


Figura 3. Estrutura da hematita: arranjo octaédrico.

Em solos, a morfologia da hematita pode variar de formas mais laminares, possivelmente ligadas a melhores condições de cristalização, a formas mais isodimensionais, provavelmente relacionadas com ambientes menos propícios a melhor cristalização (Fontes et al., 2001).

3.2.2 Goethita (α -FeOOH)

A goethita (em homenagem ao poeta alemão J.W. von Goethe) é um oxihidróxido de ferro, de coloração amarela. Ela é isoestrutural com o diásporo e com vários outros óxidos metálicos. Sua célula unitária é ortorrômbica, com parâmetros $a = 0,4608$ nm, $b = 0,9956$ nm e $c = 0,3021$ nm, com quatro fórmulas mínimas por célula unitária (Cornell e Schwertmann, 1996).

A estrutura da goethita (Figura 4) consiste em arranjos de anions O^{2-} e OH^- empacotados ao longo da direção [100] (empacotamento hexagonal ao longo do eixo x), ligados a íons Fe^{3+} que ocupam metade do sítio octaédrico. Os íons ferro estão arranjados em correntes duplas ao longo do eixo z (direção [001]) estando separados por duplas fileiras de sítios octaédricos vazios. Os sítios ocupados e os vagos se alternam em camadas sucessivas levando a uma simetria ortorrômbica.

Cada íon de ferro é rodeado por três O^{2-} e três OH^- resultando no octaedro de ferro $[FeO_3(OH)_3]$. Ao longo do eixo x, as duplas camadas de octaedros $[Fe_3O(OH)]$ unidos aos pares por arestas estão separadas por locais vazios. Estas duplas camadas de octaedros, ao longo do eixo y, encontram-se separadas por camadas simples de octaedros $[FeOH(H)]$ unidos por aresta com os octaedros adjacentes e, e ao longo do eixo z o encadeamento da fila de octaedros (Fe_2OH) é pelo vértice, com um deslocamento de $a/2$, relativo à primeira dupla camada de octaedros na direção [010] (Cornell e Schwertmann, 1996). Visualmente, a alternância entre as duplas camadas de octaedros e os locais vazios sugere, erroneamente, a existência de canais na estrutura do mineral (Netto, 2001).

Cornell e Schwertmann (1996) afirmam que tanto para amostras sintéticas quanto naturais de goethita, os cristais são aciculares e alongados na direção [001] (eixo z) e muitas vezes terminam nas faces {021} (Figura 5).

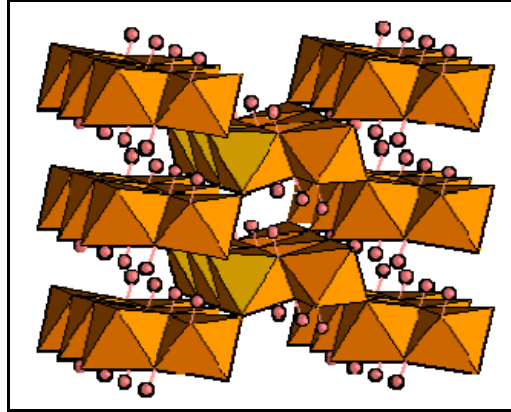


Figura 4. Estrutura da goethita.

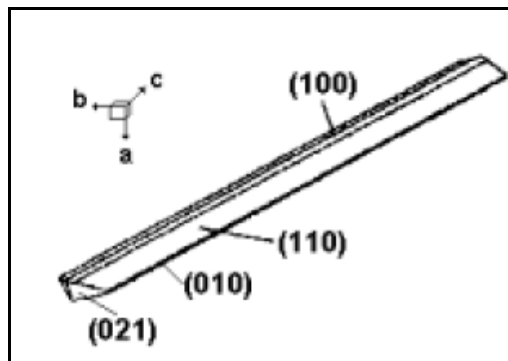


Figura 5. Morfologia do cristal de goethita.

3.2.3 Magnetita (Fe_3O_4)

A magnetita é um óxido de ferro, de coloração preta com propriedades ferrimagnéticas. Sua célula unitária é cúbica, com parâmetro $a = 0,839$ nm, tendo oito fórmulas mínimas por célula unitária, e sua estrutura é de espinélio invertido (Figura 6).

A magnetita tem a face centrada da célula unitária cúbica alicerçada em 32 íons O^{2-} regularmente arranjados ao longo da direção [111]. A magnetita difere dos demais óxidos de ferro por conter o ferro bivalente (Fe^{2+}) e o trivalente (Fe^{3+}). Sua fórmula é escrita como $\text{Y}[\text{XY}]\text{O}_4$ onde $\text{X} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{Y} = \text{Fe}^{3+}$ e os colchetes denotam os sítios octaédricos (sítios B). Os sítios tetraédricos (sítios A) são ocupados por íons Fe^{3+} ,

enquanto que os sítios octaédricos são ocupados pelos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . A estrutura consiste em camadas octaédricas e tetraédrica/octaédrica empacotadas ao longo da direção [111] (Cornell e Schwertmann, 1996).

Uma célula unitária da magnetita contém dezesseis íons Fe^{3+} e oito Fe^{2+} : oito íons Fe^{3+} nos sítios tetraédricos, enquanto que oito Fe^{3+} e oito Fe^{2+} são distribuídos nos sítios octaédricos.

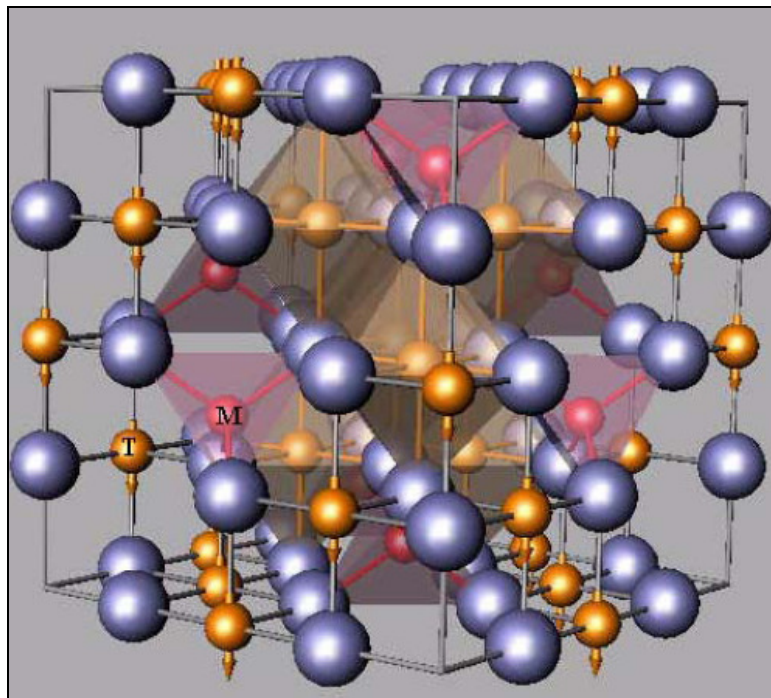


Figura 6. Estrutura de espinélio da magnetita. Ligações tetraédrica (T) e octaédrica (M) na magnetita, onde estão indicados os íons metálicos e os ânions oxigênio O^{2-} (pelos círculos maiores). As setas indicam as orientações magnéticas de cada átomo de ferro.

3.3 Beneficiamento do Minério de Ferro e Geração dos Rejeitos

A Figura 7 apresenta um fluxograma típico de beneficiamento de minérios de ferro, que consiste, segundo a Norma Reguladora de Mineração (NRM -18 - Beneficiamento), no tratamento industrial que prepara granulometricamente, concentra ou purifica minérios por métodos físicos ou químicos sem alteração da constituição química dos minerais.

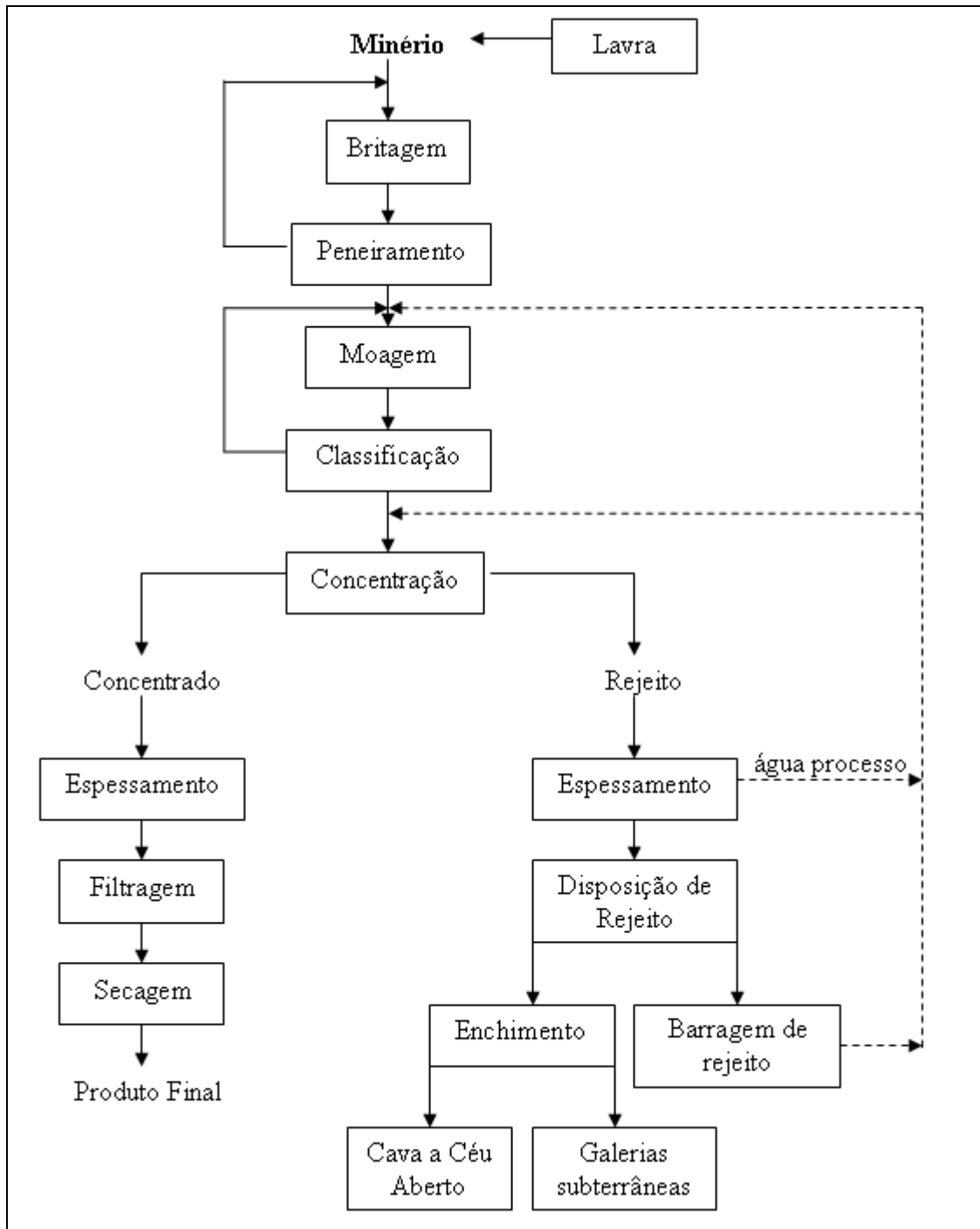


Figura 7. Fluxograma típico de beneficiamento de minérios. Fonte: Luz, 2004.

De acordo com Luz et al. (2004) normalmente o beneficiamento de minérios abrange as seguintes operações unitárias:

- cominuição: britagem e moagem;

- peneiramento (separação por tamanhos) e classificação (ciclonação, classificador espiral);
- concentração: gravítica, eletro-magnética, eletrostática, por flotação;
- desaguamento (deslamagem): hidrociclonação, espessamento, filtração;
- secagem: secador rotativo, *spray dryer*, secador de leito fluidizado;
- disposição de rejeito.

A situação ideal para a atividade mineral é que o produto da lavra seja integralmente aproveitado, ou seja, que todos os minerais contidos no minério lavado sejam aproveitados economicamente. Isto, entretanto, não acontece. Normalmente, o minério bruto é beneficiado gerando um concentrado e um rejeito, como pode ser visto na Figura 7.

Os rejeitos são subprodutos, teoricamente de baixo teor do mineral de interesse. Entretanto, às vezes, os rejeitos apresentam um teor considerável do mineral de interesse devido, ao fato, dos minerais de ganga não estarem completamente liberados (partículas mistas). Isto acontece ou porque não há tecnologia economicamente viável ou porque os procedimentos utilizados no beneficiamento não foram bons, ou seja, o processo apresenta ineficiências, caracterizando o que se chama de baixa recuperação no beneficiamento.

A baixa recuperação no beneficiamento, além de significar perdas financeiras, leva a um aumento do volume de rejeitos que serão dispostos no meio ambiente, aumentando o impacto ambiental da atividade. Portanto, quando bem feito, o beneficiamento de minérios contribui para diminuir o volume de rejeitos e, conseqüentemente, para minimizar os impactos ambientais.

A constituição dos rejeitos é caracterizada pela presença de uma fração sólida e líquida (quando o beneficiamento for a úmido), com concentração típica de 30% a 50% em peso. Estes materiais apresentam características que são função do minério bruto e do processo industrial (operações unitárias) utilizado no beneficiamento (Araújo, 2006).

Em relação à classificação das partículas quanto ao tamanho verifica-se que há algumas discordâncias entre autores e técnicos para a sua definição. De acordo com Lima (2007) as partículas podem ser classificadas quanto ao tamanho do seguinte modo: grossas (> 500 μm), intermediárias (100-500 μm), finas (20-100 μm), muito finas (5-20 μm), ultrafinas (1-5 μm), colóides (0,2-1 μm) e super colóides (< 0,2 μm). As chamadas *lamas* são constituídas por partículas ultrafinas, colóides e super colóides, portanto, com tamanhos menores do que 5 μm .

Já Somasundaran (1980) classificou as partículas, com base em seu tamanho e comportamento em meio aquoso, da seguinte forma:

- grossas - partículas cujo tamanho médio é superior a 1000 μm ;
- finos - partículas que não são facilmente separáveis por processos físicos de concentração e cujo tamanho médio está compreendido entre 10 μm e 100 μm ;
- ultrafinos - partículas que não são facilmente separadas por processos convencionais de concentração, inclusive a flotação, e cujo tamanho médio está compreendido entre 1 μm e 10 μm ;
- colóides - partículas, cujo tamanho médio é inferior a 1 μm ;
- lamas - misturas de colóides e ultrafinos naturais e aqueles gerados em processos de cominuição.

Entretanto, rotineiramente na indústria de mineração utiliza-se a seguinte classificação para os rejeitos: *rejeitos grossos* ou *granulares*, maiores do que 50 μm ; *rejeitos finos*, com diâmetros abaixo de 50 μm e *lamas* ou *rejeitos ultrafinos*, constituídos por partículas menores do que 10 μm .

Diante dessas discordâncias de definição quanto ao tamanho das partículas optou-se por tratar os rejeitos estudados neste trabalho, constituídos essencialmente de partículas menores do que 10 μm , como *rejeitos ultrafinos* ou *lamas*, atendendo assim à classificação adotada pelas indústrias de mineração e a apresentada por Somasundaran (1980).

Como pode ser verificado na Figura 7, os rejeitos, normalmente gerados na etapa de concentração, antes de serem descartados para as barragens passam por alguns processos objetivando-se recuperar a água contida nos mesmos para recirculá-la novamente nas plantas de beneficiamento. De acordo com Araújo (2006), nesses processos remove-se certa quantidade de água presente na polpa do rejeito, aproveita-se ainda alguma parcela de rejeito que merecem reprocessamento, e se separa parcelas de rejeito com diferentes granulometrias, em função dos métodos de disposição. Esses processos normalmente são a hidrociclonagem, o espessamento e a filtragem.

O espessamento recupera a maior quantidade possível de água isenta de sólidos, através dos espessadores convencionais: tanques dotados de braços rotatórios que conduzem os sólidos em decantação para a região central do tanque, de onde são coletados e bombeados para o sistema de contenção da unidade. A polpa espessada (*underflow*) é conduzida por gravidade, com 55 a 60% de sólidos em peso, através de calhas ou tubulações para a barragem de rejeitos ou para o preenchimento de cavas, como acontece, por exemplo, na mina do Cauê, e a água recuperada (*overflow*) é, geralmente, recirculada para o processo de beneficiamento (Araújo, 2006).

A hidrociclonagem pode ser utilizada para partição granulométrica dos rejeitos. O material que deixa o hidrociclone pela parte superior (*overflow*) fica com água incorporada e apresenta granulometria fina compondo os rejeitos finos e ultrafinos, e o material que deixa o ciclone pela parte inferior (*underflow*) compõe o rejeito granular, sendo um material mais grosso, com pouca quantidade de água. Cada porção separada pelo hidrociclone tem característica própria e utilização específica no processo de disposição. O rejeito granular (*underflow*) pode ser reprocessado novamente na planta de beneficiamento ou utilizado como material de construção da estrutura da barragem, enquanto a polpa é lançada diretamente nas barragens de rejeitos (Araújo, 2006).

Quanto à granulometria dos produtos finais de minério de ferro, a Vale gera basicamente três produtos com granulometrias distintas, que apresentam pequenas variações entre as diferentes minas e minérios: o granulado com tamanho de 8-35 mm, que é diretamente lançado em alto-forno ou forno de redução direta; finos com faixa

granulométrica variando de 8 mm a 0,15 mm utilizados em usinas de sinterização; o “*pellet feed*” com tamanho menor do que 0,15 mm que na usina de pelletização, após moagem para adequação da superfície específica (80-90% abaixo de 45 μm), é transformado em pelotas, com tamanho médio variando de 8 a 18 mm de diâmetro.

Geralmente, os rejeitos ultrafinos de minério de ferro contêm teores elevados de alguns elementos que são considerados não desejáveis nos processos de aglomeração (sinterização e pelletização) e na fabricação do aço. Normalmente a sílica, o fósforo, a alumina e o manganês causam efeitos indesejáveis nas etapas de produção do aço, alterando as propriedades do gusa, do aço e das escórias, se estiverem em quantidades fora do especificado. O fósforo, por exemplo, pode tornar o aço quebradiço a alta temperatura e suscetível a rachaduras e corrosões, enquanto a alumina e o manganês podem diminuir a ductilidade do aço. Portanto, as suas quantidades devem ser rigorosamente controladas, por possível prejuízo às características do produto quando em teores elevados e fora das especificações. Deve-se levar em consideração também que a presença elevada destes contaminantes contribui para dificuldades técnicas e econômicas na operação dos fornos.

Os teores máximos de alguns elementos nos aços sem liga, de acordo com a Euronorma EM 10020:1989 são os seguintes: alumina de 0,10%; manganês de 1,65%, sílica de 0,50% e outros, incluindo o fósforo de 0,05%. Destaca-se, entretanto, que grande parte destes contaminantes, com exceção do fósforo que migra em grande quantidade para o aço, irão compor a escória, cujas especificações máximas e mínimas típicas para uma operação técnica e economicamente viável dos fornos são: 17-25% de sílica, 3-13% de alumina, 5-15% de manganês, e 0,1-1,5% de fósforo (Bizzo, 2006).

As principais especificações para os produtos siderúrgicos em relação a alguns destes elementos indesejáveis são:

- ferro gusa: silício de 0,3 a 2%, fósforo de 0,05 a 2% e manganês de 0,5 a 2%.
- ferro fundido: manganês de 0,3 a 1%, silício de 1 a 3% e fósforo de 0,1 a 1%.

- aço comum ou aço carbono: manganês de 0,3 a 0,6%, silício de 0,1 a 0,3% e fósforo de no máximo 0,04%.

De acordo com a publicação Iron Ore Products (2006), os produtos finais da Vale para comercialização apresentam, de acordo com cada produto, um teor de ferro variando de 64 e 68%, e baixos níveis de alguns “contaminantes” como sílica (menor que 3,6%), fósforo (menor que 0,065%), alumina (menor que 2,3%) e manganês (menor que 0,75%).

3.3.1 Aspectos gerais de algumas minas da Vale

A título de exemplo, serão abordados alguns aspectos gerais acerca das minas de Fábrica Nova e Carajás.

A mina de Fábrica Nova está situada na porção leste do Quadrilátero Ferrífero (Figura 8) inserida no complexo minerador de Mariana-MG. A reserva total desta mina é da ordem de 1915 Mt com teor médio de 43,8% de Fe. A sua produção abrange granulados (-31,5+8,00 mm), *sinter feed* natural (-8,0+1,0 mm), *sinter feed* fino (-1,0+0,15 mm) concentrado por separação magnética de média intensidade e “*pellet feed*” obtido por flotação. O circuito de tratamento de minérios de Fábrica Nova possui operações unitárias de britagem e peneiramento, classificação, deslamagem, concentração magnética de média intensidade, flotação, espessamento e filtragem (Ferreira et al., 2007). A Tabela 2 apresenta as características tecnológicas dos produtos da mina de Fábrica Nova.

Tabela 2. Características tecnológicas típicas dos produtos da mina de Fábrica Nova.

Produtos	Fe (%)	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	P (%)	Mn (%)
<i>Sinter Feed</i>	65,0	3,0	1,0	0,064	0,40
<i>Pellet Feed</i>	68,0	1,0	0,4	0,035	0,13
Granulado	65,0	1,5	1,5	0,078	0,16

Fonte: Vale, 2007.

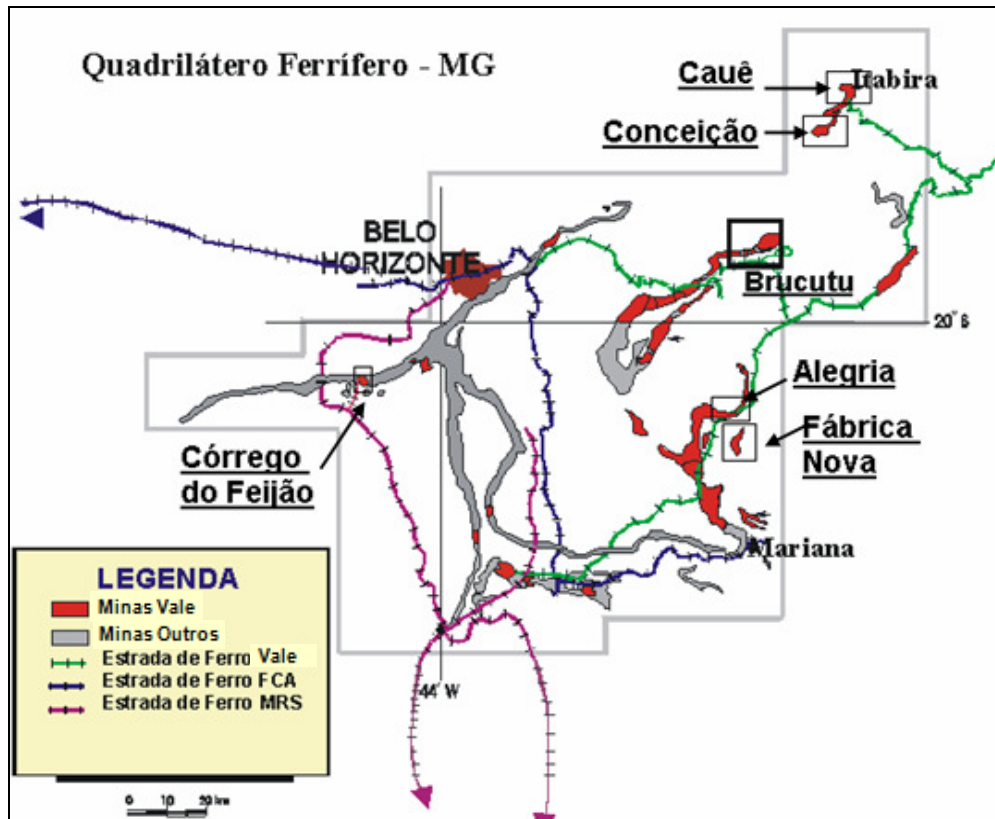


Figura 8. Localização da mina de Fábrica Nova e outras estudadas.

A mina de ferro de Carajás está localizada no município de Paraupébas no estado do Pará, a aproximadamente 700 Km da capital Belém (Figura 9).

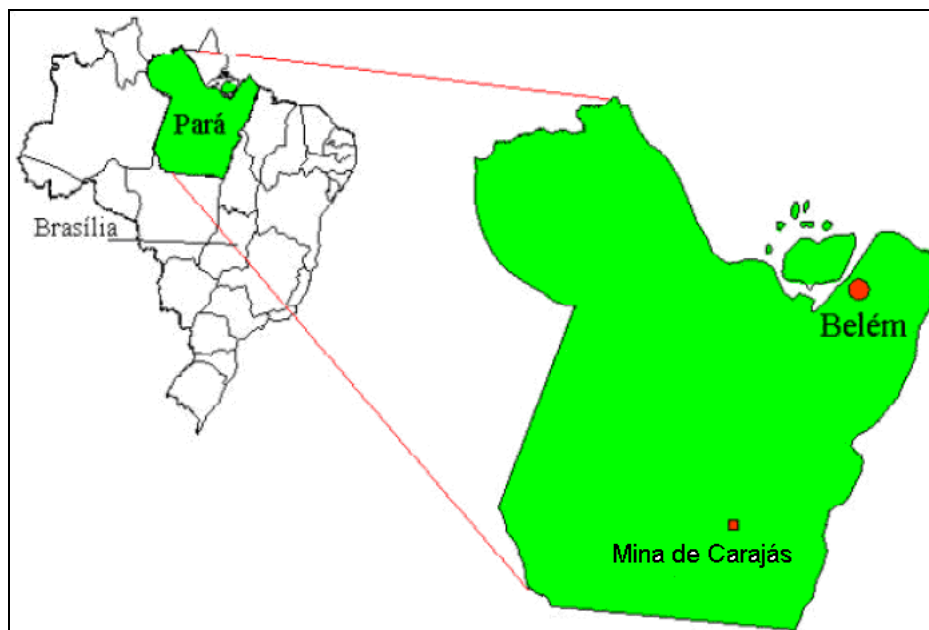


Figura 9. Localização da mina de Carajás.

De acordo com Sampaio et al. (2002) a baixa concentração dos contaminantes e teor de ferro de 66% do minério de Carajás proporcionam redução dos custos de produção. Um minério com essas características dispensa a etapa de concentração. Neste contexto, o processamento do minério consiste apenas das operações de britagem, classificação, desaguamento, moagem e filtragem. Os produtos obtidos são *sinter feed*, granulado, *pellet feed* e FDR (fino para redução direta). As características tecnológicas dos produtos da mina de Carajás estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Características tecnológicas típicas dos produtos da mina de Carajás.

Produtos	Fe (%)	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	P (%)	Mn (%)
<i>Sinter Feed</i>	66,9	1,1	1,0	0,033	0,50
<i>Pellet Feed</i>	65,8	1,4	1,6	0,045	0,55

Fonte: Vale, 2007.

Os efluentes, sólidos e líquidos da mina de Carajás são depositados em duas barragens denominadas Gelado e Geladinho. A Barragem do Gelado, localizada a uma distância de 10 km da usina de beneficiamento, recebe cerca de 20.000 t/dia de efluentes da usina. A sua capacidade é de 16 milhões de metros cúbicos numa área de 300 ha (Sampaio et al., 2002).

3.4 Características e Aplicações dos Rejeitos

As propriedades físico-químicas das lamas de rejeito de minério de ferro dependem fundamentalmente do processo industrial utilizado no beneficiamento, como as operações de moagem usadas e a água contida no efluente, e do tipo de minério (Ghose e Sen, 2001). Um minério de ferro com alto teor de argila e mais brando, por exemplo, normalmente gera mais partículas finas durante o processamento mineral (Srivastava et al., 2001).

Hernandez et al. (2005) relatam que as lamas de rejeito de minério de ferro normalmente contêm de 30% a 50% de sólidos em peso, e suas partículas são essencialmente finas, menores do que 10 µm. Eventualmente, podem estar contidas na

polpa partículas maiores do que este valor, entretanto, isto é resultado de alguma ineficiência de classificação.

O beneficiamento da lama de minério de ferro não é fácil e as técnicas a serem utilizadas devem corresponder à qualidade do minério e aos requisitos do produto final (Srivastava et al., 2001). Até hoje não existe tecnologia economicamente viável para a concentração das lamas. A recuperação e aproveitamento do minério de ferro presente nas mesmas é um problema recorrente e de difícil solução. Técnicas convencionais para concentração dos minérios de ferro não são tão eficientes (Prakash et al., 1999), mas a floculação seletiva, separação magnética e a flotação por micro-bolhas são técnicas promissoras que vêm sendo melhor investigadas para utilização na recuperação dos minerais de ferro das lamas.

Rodrigues e Rubio (2007) afirmam que a flotação convencional assistida por micro-bolhas (30-100 μm) encontra aplicação na recuperação de partículas minerais finas (< 13 μm), tendo em vista que a injeção de pequenas bolhas leva a melhorias gerais nos parâmetros de separação, especialmente para as partículas ultrafinas de minérios (< 5 μm).

Em estudo realizado em planta piloto para a recuperação de partículas de minério de ferro maiores do que 15 μm contidas em barragens de rejeitos, Vieira e Ramos Neto (2008) utilizaram a separação magnética de alta intensidade, com o objetivo de separar o quartzo da hematita e obter um produto concentrado com no máximo 3,0% de SiO_2 . Os resultados em escala industrial confirmaram a viabilidade da separação magnética em duas etapas, com uma recuperação de Fe acima de 85% e criação de um novo produto (*pellet feed* concentrado), com um considerável valor econômico, além de contribuir para solucionar o problema ambiental da deposição de grandes quantidades de finos em barragens.

A grande dificuldade no processamento das lamas está na sua granulometria. As lamas não podem ser utilizadas diretamente para a fabricação de ferro gusa em alto forno ou em processos de aglomeração (sinterização e pelotização) devido às restrições de tamanho das partículas e qualidade (Prakash et al., 1999). No alto forno as partículas

finas, inferiores a 8 mm, limitam a velocidade dos gases ascendentes que alimentam a combustão, diminuindo a sua permeabilidade, o que compromete a queima e reduz a produtividade.

Outras dificuldades no processamento das lamas, além da presença dos finos, derivam principalmente das características de sua composição. A presença de um alto teor de alumina associada aos minerais de ferro resulta em sérios problemas operacionais durante a sinterização, com a perda de qualidade do *sinter*, e posterior fusão em alto-forno, onde há a necessidade de se utilizar maiores quantidades de escorificantes. Altos teores de alumina no minério de ferro e *sinter* levam a uma escória viscosa durante a fusão que, por sua vez, requer uma elevada taxa de coque (Prakash et al., 1999).

Pradhan et al. (2006) submeteram uma lama de minério de ferro da Índia contendo 53% de ferro total, 10% de alumina, 6% de sílica e 76% de hematita, a estudos de bio-beneficiamento com microorganismos (*Bacillus circulans* e *Aspergillus niger*) para a remoção da alumina. Os resultados mostraram que a *A. niger* removeu em torno de 38% da alumina em 15 dias, enquanto que a *B. circulans* removeu 39% de alumina após 6 dias a uma densidade de polpa de 10%. A *B. circulans* se mostrou mais eficiente que a *A. niger* para a remoção seletiva da alumina, visto que com o seu uso a dissolução simultânea do ferro era menor. O bio-beneficiamento, como técnica de solubilização de diferentes alumino-silicatos, é considerado como uma solução ecologicamente correta, promissora e revolucionária e tem ganhado mais importância devido a redução da disponibilidade de minérios com alto teor e aumento das restrições das leis ambientais.

Em relação aos processos de aglomeração, Moraes e Cassola (2007) afirmam que a aglomeração por pelotização é o método padrão aplicado para transformar as frações finas (< 0,015 mm) de minério de ferro em um produto adequado (pelota) para alimentação do alto forno e dos fornos de redução direta, onde as pelotas serão transformadas em gusa ou ferro esponja. O processo de pelotização é essencialmente baseado na formação das pelotas “verdes” pelo rolamento dos finos do minério ou concentrado, previamente misturado com os aditivos (calcário, carvão) e o aglomerante (o aglomerante clássico para a pelotização de minério de ferro é a bentonita). As pelotas

“verdes” são então submetidas a um tratamento térmico, gerando as pelotas “queimadas”, que visa conferir às pelotas maior resistência ao transporte, em sua grande maioria transoceânico, e servir como matéria prima nos altos fornos e reatores de redução direta.

Sobre o processo de pelletização, Martins (2007) afirma também que este é, sem dúvida alguma, o mais importante processo de aglomeração atualmente utilizado pelas indústrias, devido à importância que o aproveitamento de finos de minério de ferro tem no mundo, à medida que os minérios aproveitados necessitam ser concentrados e isto requer a sua redução de tamanho a granulometrias inferiores a 0,200 mm. Como estes concentrados não podem ser usados nos altos-fornos e na redução direta, faz-se necessário a sua aglomeração.

Cassola et al. (2001) realizaram estudos de aglomeração de finos de óxidos de ferro, resíduos gerados nos processos de fabricação de aço, por briquetagem (prensagem das partículas em formas definidas). Foram analisados diversos aditivos ligantes capazes de conferir aos briquetes resistência mecânica suficiente para seu manuseio, a otimização da taxa de umidade e do nível de dosagem dos aditivos. Granulometricamente, 83% da amostra de finos de óxidos de ferro estudada por Cassola et al. (2001) se encontrava abaixo de 37 μm . Da fração passante em 37 μm , 29% da amostra é retida em 10 μm e 52% em 2 μm . O nível ótimo de umidade para confecção dos briquetes foi de cerca de 7% (base seca). Os aditivos aglomerantes, em nível de dosagem de 2% em peso, conferiram um aumento de resistência à compressão a seco da ordem de 500 kgf/briquete. Alguns aglomerantes potenciais identificados foram a cal hidratada, o cimento e o melão.

Amorim e Paiva (2008) reutilizaram finos recuperados pelos precipitadores eletrostáticos, a seco, para melhorar a aglomeração em tambores de pelletamento. O teor de ferro destes finos era de 63% sendo que 89% das partículas se encontravam abaixo de 45 μm . Eles obtiveram melhor aglomeração, o que acarretou em redução no consumo de bentonita, menor umidade das pelotas cruas, sem alterar a qualidade das pelotas queimadas.

A exploração da possibilidade de utilização de rejeitos de minério de ferro como valor agregado a outros produtos também têm recebido uma atenção considerável nos últimos anos. O seu uso em substituição às matérias-primas naturais em peças de piso e azulejos cerâmicos, para o fornecimento de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e CaO foi relatado por Das et al. (2000) e Kumar et al. (2006).

Das et al. (2000) utilizaram rejeitos de minério de ferro com altas percentagens de sílica, o que contribuiu vantajosamente para a formulação da composição das peças cerâmicas e suas propriedades. As peças apresentaram alta resistência e dureza, e mostraram estar em conformidade com os demais parâmetros exigidos pelas especificações. Além de substituir alguns dos mais caros minerais utilizados na fabricação de materiais cerâmicos, diminuindo assim o custo da produção, pelo fato dos rejeitos de minério de ferro estarem em uma granulometria fina, requer-se menos tempo de moagem, tendo espaço assim para a economia de energia, além de contribuir para o controle da poluição ambiental.

Zhang et al. (2006) relatam que a composição química dos rejeitos de minério de ferro da China, predominantemente granulares, permite a sua utilização em materiais para construção, em substituição a areia, na fabricação de artefatos cerâmicos e eventualmente para fornecer elementos traços, como ferro, fósforo e manganês, aos fertilizantes.

Vê-se, portanto, que tem sido despendido um grande esforço no estudo de novas técnicas de concentração para as lamas de minério de ferro, bem como no desenvolvimento de novos produtos e aplicações para estes rejeitos. Certamente quando houver uma tecnologia economicamente viável, que permita a extração e processamento dos rejeitos, as barragens se tornarão uma importante fonte de ferro.

4. METODOLOGIA

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados durante os estudos de caracterização, englobando a preparação das amostras e as especificações dos equipamentos utilizados nas análises.

Os trabalhos foram realizados nos Departamentos de Química, Geologia e de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, contando também com o apoio da Vale (Laboratório de Tratamento e Preparação de Amostras - CTF), do Laboratório de Microanálises (LMA) da UFMG e do Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da UFRGS.

4.1 Preparação das Amostras

Fizeram parte do estudo nove amostras de rejeitos provenientes de sete unidades de beneficiamento de minério de ferro da Vale, sendo a maior parte originária de *underflow* de espessadores de rejeitos (Tabela 4).

Tabela 4. Relação das amostras estudadas.

Minas	Amostra(s)	Origem
Mina de Brucutu	Brucutu	<i>Underflow</i> do espessador de rejeitos
Mina do Córrego de Feijão	RH-CF	Rejeito hematita: <i>overflow</i> da deslamagem
	RIL-CF	Rejeito itabirito limonítico: <i>overflow</i> de ciclone + rejeito de separação magnética
Mina de Conceição	Conceição	<i>Underflow</i> do espessador de rejeitos
Mina do Cauê (*)	Cauê	<i>Underflow</i> do espessador de rejeitos
Mina de Fábrica Nova	Fábrica Nova	<i>Underflow</i> do espessador de rejeitos
Mina de Alegria IBII e IBIII	AL-RH	Rejeito de hematita: <i>underflow</i> espessador
	AL-RI	Rejeito de itabiritos: <i>underflow</i> espessador
Mina de Carajás	Carajás	<i>Underflow</i> do espessador de rejeitos

(*) Amostra já recebida na forma sólida.

Após o recebimento das amostras, em polpa, procedeu-se à medição do pH, da porcentagem de sólidos (% p/v) e do teor de sólidos sedimentáveis.

A medição do pH foi realizada com o intuito de fazer uma correlação com os resultados do Cilas quando se analisa as amostras em polpa e em sólidos, além de servir também como informação prévia para eventuais estudos de processos de concentração que

possam ser desenvolvidos, como a flotação, por exemplo. Já a medição do teor de sólidos sedimentáveis teve como objetivo a realização de uma correlação sugestiva com a mineralogia das amostras.

Para a determinação da porcentagem de sólidos, filtrou-se em papel de filtro faixa branca (porosidade média de 25 μm) 100 mL de polpa. Os sólidos retidos no papel de filtro foram secados em estufa a 80 °C e o líquido utilizado para medição do pH. A determinação do teor de sólidos sedimentáveis foi feita pelo método do Cone de Imhoff que se baseia na quantidade de material que sedimenta, por ação da gravidade, a partir de 1 litro de amostra em repouso durante 1 hora. Este método apresenta alguma incerteza verificada principalmente no procedimento de homogeneização das amostras, realizada dentro dos galões aonde as amostras foram recebidas, através de um bastão.

Para obtenção dos sólidos, cerca de 5 litros de cada amostra, previamente homogeneizadas dentro dos galões por meio de um bastão, foram centrifugados durante 15 minutos a uma velocidade de 3.500 rpm. O sobrenadante foi descartado e o material sólido foi secado durante 24 horas a uma temperatura de 80 °C. Após a secagem foi realizada a desintegração/desagregação das amostras com um gral de ágata e pistilo. Como a desagregação das partículas neste processo não é homogênea, podendo ficar pequenos aglomerados, foi realizado um peneiramento em peneiras de 50 e 60 mesh objetivando-se uma maior homogeneização da amostra.

4.2 Caracterização Tecnológica

Os ensaios de caracterização das nove amostras foram realizados de acordo com o fluxograma abaixo.

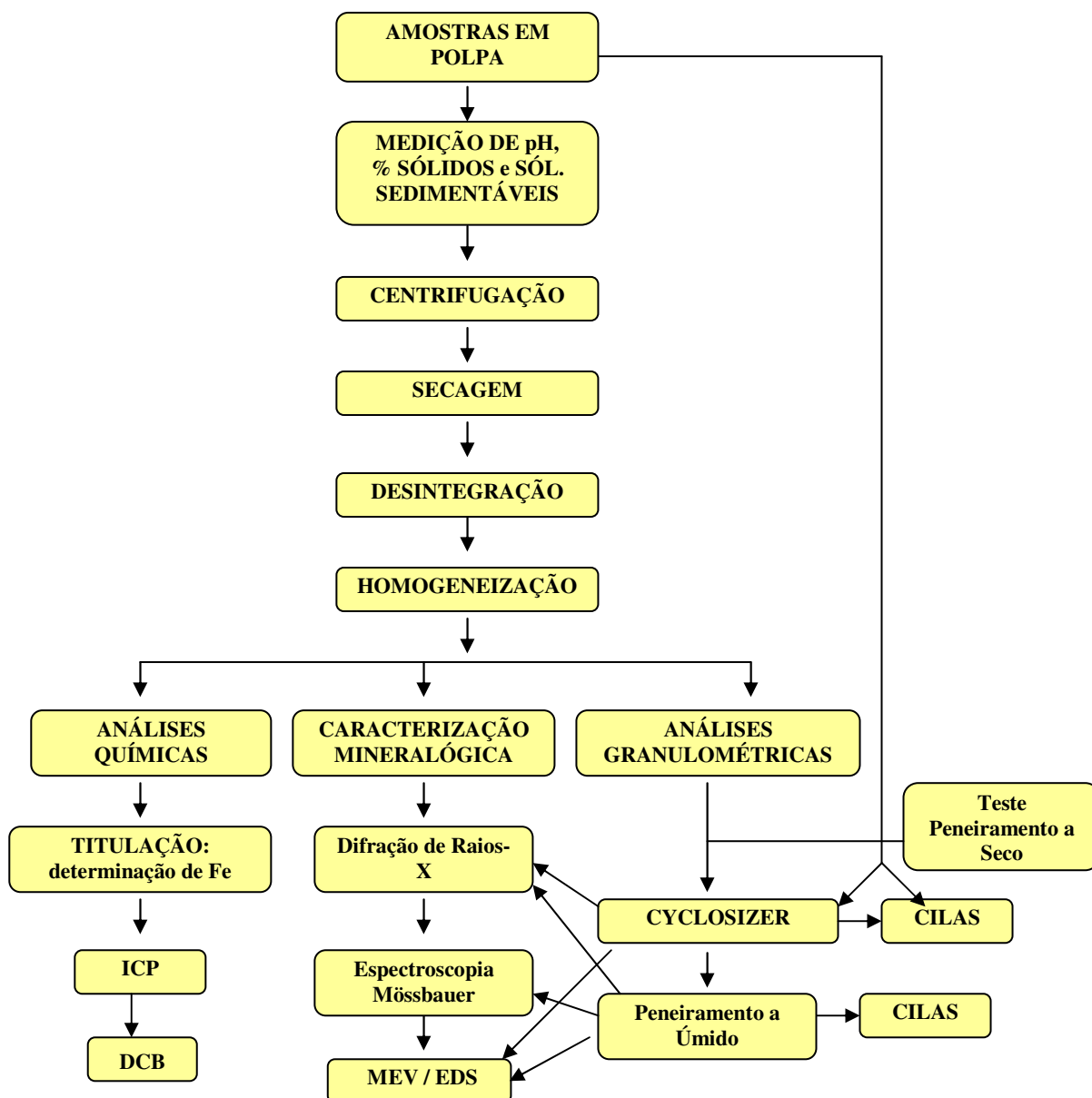


Figura 10. Fluxograma geral dos procedimentos realizados na caracterização das amostras.

4.2.1 Análises químicas

O teor de ferro total foi determinado por análise química via úmida e os elementos minoritários foram determinados por ICP (Inductively Coupled Plasma) após dissolução das amostras com HCl, a quente.

Com o intuito de verificar se os contaminantes alumina e fósforo estão ligados à estrutura dos óxidos de ferro, procedeu-se à realização da análise por DCB (ditionito-

citrato-bicarbonato), cujos resíduos foram analisados por ICP, após dissolução em HCl, a quente.

4.2.1.1 Análise química via úmida

A determinação dos teores de ferro total das amostras globais foi feita através do método de redução por cloreto de titânio III, de acordo com a norma NBR ISO 9507:2003, na qual a titulação está baseada numa reação de oxi-redução entre o titulado (Fe^{2+}) e o titulante ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Para tanto, entre 0,3800 e 0,4000 g de amostra foram dissolvidos em HCl a quente, seguido por titulação com uma solução padrão de bicromato de potássio.

4.2.1.2 Espectroscopia de Plasma

Para realização das análises por espectrometria de plasma de acoplamento indutivo, cerca de 0,2000 g de amostra foram dissolvidos em HCl concentrado a quente, e diluídos até 100 mL com água destilada. As análises, para as amostras globais, foram feitas em duplicatas. O equipamento utilizado foi o Espectrômetro de Emissão Atômica com Fonte Plasma, marca Spectro, modelo Cirox CCD. Foram analisadas no ICP também as frações do cyclosizer e os resíduos do DCB.

4.2.1.3 DCB

O método Ditionito-Citrato-Bicarbonato (DCB), inicialmente desenvolvido por Mehra e Jackson (1960), remove ferro sob a forma de óxidos/hidróxido amorfo ou cristalino, sem alterar a estrutura do material. Portanto, se algum elemento estiver ligado à estrutura dos óxidos/hidróxidos de ferro, através de uma comparação entre os seus teores antes e após o tratamento, sabe-se se eles foram removidos juntamente com o ferro, e se há alguma associação entre estes elementos.

O tratamento com DCB objetivou verificar se o Al e P estão ligados à estrutura dos óxidos de ferro e, através de correlações com outras técnicas sugerir em quais destes óxidos (hematita, goethita, magnetita) os mesmos poderiam estar associados.

Para realização dos ensaios uma amostra de 1,0 g foi tratada com 25 mL de solução de citrato-bicarbonato (1 M - 0,3 M) a quente, e em seguida colocada em banho-maria a 80

°C durante 30 minutos. Com intervalos de 15 minutos foram adicionadas 3 porções de 1g de ditionito de sódio, tendo sido realizadas duas extrações. Após a última adição de ditionito a amostra foi deixada sob aquecimento por 1 hora, centrifugada e lavada com água destilada. O resíduo foi secado a 80 °C durante 24 horas e em seguida 0,1000 g do mesmo foi dissolvido em HCl concentrado a quente, e diluído até 50 mL com água destilada para envio para ICP. Esta análise foi realizada para as frações mais finas (- 9 µm) obtidas pela separação do cyclosizer, visto ser esta faixa a que apresentava os maiores teores de fósforo e alumínio.

4.2.2 Análises Granulométricas

4.2.2.1 Peneiramento a úmido

Levando-se em consideração as restrições de cada um das técnicas de peneiramento (a úmido, a seco e combinado) e as características do material estudado (polpa), a opção mais viável foi proceder ao peneiramento a úmido (Salum, 1988). Para tanto as amostras foram enviadas ao Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da UFRGS e separadas nas seguintes faixas granulométricas:

- -10 µm
- -15+10 µm
- +15 µm

As definições das faixas granulométricas foram baseadas em alguns fatores, explicados a seguir.

Os rejeitos estudados, teoricamente, deveriam ser constituídos apenas por partículas menores do que 10 µm, entretanto, os mesmos também apresentam materiais maiores do que este tamanho que foram perdidos durante o processo de beneficiamento, ou por ineficiência do processo ou sobrecarga dos equipamentos. As partículas maiores do que 15 µm presentes nos rejeitos podem ser recuperadas uma vez que há tecnologia para sua concentração, que é a mesma utilizada na concentração convencional (flotação convencional, por exemplo).

A fração entre 10 e 15 μm apresenta limitações industriais no que se refere a cortes granulométricos, mas possivelmente tem características para uma concentração por flotação de finos, por exemplo. Entretanto, para as partículas menores do que 10 μm até hoje não existe tecnologia para sua concentração, sendo, portanto, estes materiais o grande foco do trabalho. Daí a razão da escolha das três faixas granulométricas.

Os ensaios de micropeneiramento a úmido foram realizados num sistema de peneiramento por ultra-som US-1 da marca Retsch. As amostras foram pesadas em alíquotas de aproximadamente 1 g em balança analítica e colocadas em um béquer de 100 mL. Foram dispersadas durante 1 minuto no banho ultra-som numa solução a pH 10,5.

A pilha de micropeneiras foi montada no banho ultra-som. Verteu-se a solução contendo a amostra sobre a peneira superior, iniciando-se o peneiramento. Após a passagem da solução pela peneira superior foram realizadas diversas lavagens do material retido. Retirou-se a peneira superior e procedeu-se novamente a lavagem do material retido na micropeneira subsequente. Esta rotina foi realizada até a última peneira.

Os sólidos retidos nas peneiras foram filtrados em filtro de membrana com abertura de 0,54 μm . As amostras foram então secadas a 80 °C em estufa. Após a secagem foram colocadas num dessecador para esfriar e pesadas em balança analítica.

Um outro método de peneiramento foi testado durante os estudos. A amostra Brucutu foi encaminhada aos Estados Unidos e analisada no equipamento GA-8 Gilsonic Ultrasiever. Este equipamento opera a seco e utiliza injeção de ar através da peneira, de baixo para cima, de modo a manter o material disperso e as aberturas desobstruídas.

4.2.2.2 Cyclosizer

Além da separação granulométrica por peneiramento a úmido foi realizada também a separação em um equipamento Cyclosizer Warman, que opera com o mesmo princípio dos elutriadores.

O cyclosizer é um equipamento de análise de tamanho de partículas onde há a ação da corrente ascendente de um fluido, geralmente água. No processo é aplicada a Lei de Stokes envolvendo também a ação de campos centrífugos. Ele é constituído de vários ciclones de separação (normalmente cinco) onde o fluido passa no sentido ascendente, à velocidade constante. A separação das partículas é feita através das suas velocidades terminais em relação à velocidade do fluido. Partículas com velocidades menores que a velocidade do fluido vão para o *overflow* e as com velocidades maiores para o *underflow*. O tamanho de classificação do cyclosizer é o tamanho equivalente de Stokes.

As separações no cyclosizer foram realizadas nos laboratórios da Vale. Alguns ensaios foram realizados a partir da amostra seca e outros a partir da amostra em polpa. Isto ocorreu porque foi questionada a possibilidade de interferência do estado da amostra nas análises. A secagem poderia resultar na aglomeração das partículas e gerar erros nos resultados.

Sendo assim, para as amostras Brucutu, RH-CF, RIL-CF, Conceição e Cauê, uma massa de aproximadamente 100 gramas dos sólidos foi enviada. Para as demais amostras, Fábrica Nova, AL-RH, AL-RI e Carajás, aproximadamente 4 litros da polpa foram encaminhados para separação. Para efeito de comparação do possível erro entre os ensaios em polpa e sólido, a amostra RH-CF, escolhida aleatoriamente, foi também analisada em polpa.

Os ensaios foram feitos a uma temperatura da água de 20 ° C, onde o tempo de lavagem foi de 5 minutos e o de elutriação de 10 minutos. A densidade real média de cada amostra foi determinada em um picnômetro a hélio. As frações obtidas foram secadas a 80 °C.

A separação no cyclosizer gerou seis faixas granulométricas distintas. Entretanto, para a realização dos estudos de caracterização, as três faixas granulométricas mais grossas foram misturadas entre si; seguindo-se as duas próximas; e finalmente a mais fina, que não foi misturada, obtendo-se assim três frações para cada amostra, as quais invariavelmente são: +16 µm, -16+9 µm e -9 µm. Este procedimento foi realizado com o intuito de se obter faixas granulométricas próximas às do peneiramento a úmido.

4.2.2.3 Granulômetro a laser

A determinação da distribuição granulométrica foi feita pela técnica de difração de laser, utilizando-se um granulômetro a laser. Este equipamento é baseado na teoria completa de Mie, pela qual a distribuição de tamanho de partículas é medida a partir de um cálculo estatístico envolvendo fenômenos de espalhamento, difração e absorção da luz de um laser pelas partículas dispersas, em função do ângulo de espalhamento e intensidade de detecção (Xu, 2002).

O granulômetro produz a distribuição de tamanhos de esferas equivalentes, que não é uma medida direta. As distribuições reportadas são derivadas a partir de uma medida mais fundamental, resultante da interação das partículas com a luz. O fenômeno é mais corretamente conhecido como o espalhamento de luz laser de baixo ângulo. Equipamentos modernos usam a teoria completa de Mie para resolver as equações da interação da luz com a matéria. Assim, uma distribuição de tamanhos de esferas equivalentes é calculada, onde a equivalência diz respeito à distribuição de tamanhos de esferas que geram um padrão de espalhamento angular de luz laser idêntico ao medido nas partículas testadas (Schneider et al., 2007).

A grande vantagem do granulômetro a laser está na velocidade da análise, possível de ser completada em poucos minutos, mas com a limitação que as amostras não são fisicamente separadas.

As análises foram executadas em um Granulômetro a Laser CILAS - 1064. Foram analisadas as amostras globais na forma de polpa e de sólidos, bem como as frações do cyclosizer e peneiramento a úmido. Todas as medições foram feitas sem a opção da densidade e fator de forma, com o tempo de dispersão do ultra-som ajustado para 60 segundos.

Os ensaios com amostras globais em polpa e dos respectivos sólidos, para cinco amostras foram realizados com o objetivo de verificar o possível efeito da aglomeração provocada pela secagem da polpa, ou seja, se o estado da amostra interfere nos resultados da separação/distribuição granulométrica.

Algumas amostras foram diluídas em água destilada e levadas ao ultra-som, objetivando-se uma maior dispersão entre as partículas. Entretanto, como os resultados não mostraram ter tido uma diferença significativa com este procedimento, a maior parte das amostras não foram submetidas ao ultra-som.

O efeito do uso de um agente dispersante também foi avaliado. Para tanto, as amostras globais na forma de sólidos foram analisadas com o dispersante hexametáfosfato de sódio $(\text{NaPO}_3)_6$, solução a 0,05%.

4.2.3 Caracterização mineralógica

4.2.3.1 Difração de Raios-X

Foram obtidos os difratogramas de raios-X das frações granulométricas do peneiramento a úmido e do cyclosizer bem como da fração global de todas as amostras, em um difratômetro modelo XRD-6000 da Shimadzu, equipado com tubo de ferro e monocromador de grafite. As medidas foram feitas entre 5° - 75° (2θ) com velocidade do goniômetro de $1^\circ/\text{min}$, pelo método do pó.

Para a identificação das fases presentes nas amostras e estimativa do tamanho das partículas utilizou-se o programa Jade. As intensidades integradas e larguras dos picos de difração foram obtidas através do ajuste computacional com uma função de Pearson após a subtração do background e do $K_{\alpha 2}$. Os tamanhos de partículas foram calculados a partir da equação de Scherrer.

4.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com Espectrômetro

Dispersivo em Energia (EDS)

As morfologias e as distribuições dos tamanhos das partículas foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo JSM - 5510 do Laboratório de Microscopia e Microanálises do Departamento de Geologia da UFOP, com aceleração de 20 kV, associado a um microanalisador de composição química elementar, o EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).

Foram analisadas no MEV as frações mais fina e mais grossa do peneiramento a úmido e do cyclosizer, tendo sido obtidos aumentos de 100 a 5.500 vezes. Para visualização as amostras foram dispersas em acetona e levadas ao ultra-som de modo a se ter uma melhor dispersão das partículas. Uma pequena gota da dispersão foi pipetada e vertida em um porta-amostra com fita dupla face e secada espontaneamente a temperatura ambiente. Em seguida procedeu-se à metalização da amostra em um equipamento Jeol JEE-4C.

Com o intuito de se obter imagens com maiores aumentos e melhor resolução a amostra Carajás foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo JSM-840A, do Laboratório de Microanálises (LMA) do Departamento de Física da UFMG. A tensão aplicada foi de 15 kV com uma corrente de 1×10^{-10} A, sendo a distância entre a frente objetiva e a superfície da amostra de 17 mm. Foram obtidos aumentos de 300 a 20.000 vezes. As amostras foram diretamente depositadas no porta-amostra, sem prévia preparação, e a metalização foi feita através de um equipamento de marca Edwards Scan Coat Sit com deposição multielementar de partículas de ouro sobre a amostra.

4.2.3.3 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente utilizando um espectrômetro convencional operando com 512/1024 canais. Os ajustes foram feitos computacionalmente com sextetos e/ou dubletos simétricos ou com distribuição de campos magnéticos hiperfinos, a partir dos quais foram determinadas as áreas relativas de cada componente. Os desvios isoméricos são relatados em referência ao ferro metálico.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores do pH, da porcentagem de sólidos (% p/v) e dos sólidos sedimentáveis das amostras são apresentados na Tabela 5.

Aparentemente existe uma correlação entre o teor de sólidos sedimentáveis e a mineralogia da amostra, sendo que quanto menor este teor, maior o teor de goethita. Portanto, uma amostra que contém mais goethita sedimenta mais lentamente, como é o caso das amostras RIL-CF e Fábrica Nova que apresentam respectivamente, 29 e 47% de goethita, de acordo com os resultados da espectroscopia Mössbauer (vide item 5.5). No entanto, se observa também amostras com alto teor de goethita, como AL-RH (47%) e AL-RI (37%), que apresentaram um alto teor de sólidos sedimentáveis.

Portanto, a não ocorrência da correlação entre o teor de sólidos sedimentáveis e o teor de goethita depende, provavelmente, de vários outros fatores, dentre os quais podemos citar: a porosidade e a morfologia das partículas, a porcentagem de sólidos e a viscosidade da polpa, a densidade do sólido e do líquido, o pH e o potencial Zeta da polpa, e a distribuição granulométrica das partículas.

Tabela 5. Valores de pH, porcentagem de sólidos e sólidos sedimentáveis das amostras.

Amostra	pH	Sólidos (% p/v)	Sólidos Sedimentáveis (mL/L)
Brucutu	6,9	16,9	-
RH-CF	6,5	4,0	320
RIL-CF	6,4	2,8	72
Conceição	7,7	17,8	253
Fábrica Nova	8,3	2,6	72
AL-RH	8,0	7,8	418
AL-RI	7,8	14,5	572
Carajás	5,8	36,1	560

5.1 Análises Químicas

5.1.1 Análise química via úmida

As análises químicas por via úmida do ferro foram realizadas em duplicatas para as amostras globais e as médias dos resultados são apresentadas na Tabela 6. A incerteza média entre as duas análises foi da ordem de 0,15%.

Tabela 6. Teores de ferro obtidos por via úmida das amostras globais.

Amostra	Fe (%)
Brucutu	44,4
RH-CF	55,7
RIL-CF	45,6
Conceição	43,4
Cauê	43,8
Fábrica Nova	51,4
AL-RH	52,2
AL-RI	47,7
Carajás	62,9

5.1.2 Espectroscopia de Plasma

Os resultados das análises químicas por ICP, também para as amostras globais e realizadas em duplicatas, estão mostrados na Tabela 7. Como pode ser verificada a porcentagem de ferro é considerável, variando de 44 a 64%, assim como o teor de fósforo (0,1 - 0,3%) e alumínio (1,0 - 3,0%) também são altos. O manganês por sua vez apresenta uma grande variação, com teores que vão desde 0,2% a 4,6%.

Tabela 7. Resultados das análises químicas por ICP das amostras globais.

Amostra	Fe	Al	Mn	P	Ca	K	Mg	Ti
-	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm
Brucutu	44,8	3,1	0,2	0,16	333	94	121	674
RH-CF	56,3	1,3	4,6	0,27	1483	172	559	287
RIL-CF	46,5	2,0	1,1	0,11	484	193	508	605
Conceição	44,3	1,0	1,9	0,11	458	231	419	247
Cauê	45,6	1,1	2,1	0,12	584	568	715	288
Fábrica Nova	53,4	1,1	0,3	0,17	531	112	309	221
AL-RH	51,8	2,4	0,2	0,21	594	91	460	671
AL-RI	48,6	1,2	0,4	0,17	1061	161	496	315
Carajás	64,0	0,8	0,9	0,081	417	136	193	413

O erro relativo entre as duas análises do ICP, para o ferro, foi da ordem de 1%. Já o erro relativo entre os resultados da titulação via úmida e do ICP, para o ferro, foi da ordem de 2%, o que pode ser considerado pequeno e aceitável para os objetivos deste trabalho.

Os resultados das análises químicas por ICP para as frações do cyclosizer estão mostrados na Tabela 8. Para todas as amostras os teores das impurezas aumentam à

medida que os tamanhos das partículas diminuem e os teores de ferro são maiores nas duas frações mais grossas.

Tabela 8. Resultados das análises químicas por ICP das frações do cyclosizer.

Amostra	Fração	Fe	Al	Mn	P	Ca	K	Mg	Na	Ti
-	µm	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Brucutu	+18	48,9	1,4	0,1	0,074	512	92	121	366	435
	-18+9	52,7	2,0	0,1	0,095	340	57	41	236	485
	-9	42,1	2,6	0,2	0,14	327	61	121	207	566
RH-CF	+16	70,0	0,1	0,4	0,019	375	77	113	272	171
	-16+9	65,4	0,2	1,1	0,082	1215	59	258	266	307
	-9	49,1	1,9	7,4	0,37	2191	302	1709	270	312
RIL-CF	+17	50,6	0,7	0,3	0,038	317	135	208	294	306
	-17+9	52,1	1,3	0,6	0,079	407	72	557	266	561
	-9	47,5	2,3	1,8	0,16	512	173	929	276	860
Conceição	+17	46,9	0,1	0,4	0,016	378	92	30	283	156
	-17+9	56,5	0,3	1,0	0,046	452	115	128	250	267
	-9	33,3	1,6	4,9	0,24	688	346	797	230	338
Cauê	+16	58,8	0,1	0,2	0,020	319	102	29	265	239
	-16+9	58,7	0,3	0,7	0,057	374	324	347	259	362
	-9	27,9	1,5	4,6	0,21	615	884	1229	274	280
Fábrica Nova	+16	59,4	0,3	0,2	0,074	393	97	152	236	177
	-16+9	58,4	0,5	0,2	0,13	472	94	305	189	210
	-9	47,3	1,3	0,4	0,19	674	123	421	263	210
AL-RH	+16	61,4	0,3	0,1	0,058	364	34	99	217	238
	-16+9	60,6	1,1	0,2	0,14	316	87	298	207	320
	-9	47,6	3,4	0,3	0,27	726	89	548	171	893
AL-RI	+16	55,8	0,1	0,1	0,029	279	51	40	234	164
	-16+9	56,2	0,5	0,2	0,084	353	70	178	248	198
	-9	43,1	1,9	0,7	0,22	852	213	541	276	428
Carajás	+16	64,5	0,8	0,6	0,034	523	120	189	310	198
	-16+9	67,3	0,6	0,6	0,047	600	131	282	296	233
	-9	61,1	1,3	1,3	0,12	532	241	303	257	628

Os resultados mostrados nas Tabelas 7 e 8 indicam, em função dos teores de ferro contidos, que o reaproveitamento futuro das lamelas apresenta, a princípio, atrativos econômico e ambiental consideráveis, desde que se possam remover alguns elementos que são considerados indesejáveis nos processos de aglomeração e fabricação do aço, como são o caso da alumina, do manganês e do fósforo.

A Tabela 9 apresenta o teor de ferro de cada faixa granulométrica, calculado a partir da proporção em massa obtida pelo cyclosizer (Tabela 12).

Tabela 9. Teor de ferro por faixa granulométrica.

Amostra	Fração (µm)	Fe (%)	Massa (%)	Fe (%)
Brucutu	+18	48,9	15,2	7,4
	-18+9	52,7	16,8	8,9
	-9	42,1	68,0	28,6
	Total	-	100,0	44,9
RH-CF	+16	70,0	9,7	6,8
	-16+9	65,4	16,6	10,8
	-9	49,1	73,7	36,2
	Total	-	100,0	53,8
RIL-CF	+17	50,6	46,5	23,5
	-17+9	52,1	10,7	5,6
	-9	47,5	42,8	20,3
	Total	-	100,0	49,4
Conceição	+17	46,9	42,4	19,9
	-17+9	56,5	22,4	12,6
	-9	33,3	35,2	11,7
	Total	-	100,0	44,2
Cauê	+16	58,8	36,8	21,6
	-16+9	58,7	22,6	13,3
	-9	27,9	40,6	11,3
	Total	-	100,0	46,2
Fábrica Nova	+16	59,4	9,1	5,4
	-16+9	58,4	24,1	14,1
	-9	47,3	66,8	31,6
	Total	-	100,0	51,1
AL-RH	+16	61,4	11,7	7,2
	-16+9	60,6	17,5	10,6
	-9	47,6	70,8	33,7
	Total	-	100,0	51,5
AL-RI	+16	55,8	13,6	7,6
	-16+9	56,2	22,0	12,4
	-9	43,1	64,4	27,7
	Total	-	100,0	47,7
Carajás	+16	64,5	14,2	9,1
	-16+9	67,3	18,7	12,6
	-9	61,1	67,1	41,0
	Total	-	100,0	62,7

5.1.3 DCB

A Tabela 10 apresenta os resultados do ICP para os resíduos das extrações com DCB. A extração de Fe para todas as amostras foi superior a 90%. Observa-se uma diferença muito grande entre o teor de P antes e após o tratamento por DCB, o que significa que este elemento foi extraído juntamente com o ferro e possivelmente está dentro da sua

estrutura. Para todas as amostras a extração de fósforo foi superior a 74%, chegando a 97% (Fábrica Nova), exceto para a amostra RH-CF cuja extração foi de apenas 46%.

Tabela 10. Resultados das análises químicas por ICP dos resíduos do DCB.

Amostra	Fe (%)	% remoção	P (ppm)	% remoção	Al (%)	% remoção
Brucutu	0,50	99	0,020	85	3,3	+ 30
RH-CF	0,80	98	0,20	46	1,7	11
RIL-CF	1,9	96	0,043	74	4,7	+100
Conceição	0,60	98	0,038	84	1,6	0
Cauê	0,70	98	0,023	89	1,3	13
Fábrica Nova	0,40	99	0,0058	97	2,4	+85
AL-RH	0,50	99	0,013	95	5,1	+50
AL-RI	0,50	99	0,013	94	0,8	58
CRJAS	6,0	90	0,019	84	3,6	+180

Observando a composição química da amostra RH-CF (Tabela 8), verifica-se que a fração -9 μm apresenta o maior teor de fósforo (0,37%), e cerca de 54% de hematita e 18% de goethita, de acordo com os resultados da espectroscopia Mössbauer (vide item 5.5). Já que a extração de ferro foi de 98% e a de fósforo de apenas 46%, supõe-se, portanto, que o fósforo, nesta amostra, está presente em uma fase mineralógica distinta, e não associado aos óxidos de ferro.

Destaca-se que para todas as amostras o teor de fósforo aumenta à medida que os tamanhos das partículas diminuem (Tabela 8), mesma tendência verificada também para a goethita a partir da espectroscopia Mössbauer, cujos teores são mais elevados justamente nas frações mais finas, o que sugere, portanto, que o fósforo esteja associado à goethita.

Já para o alumínio não foi verificada uma extração significativa, pelo contrário, geralmente o seu teor aumenta, devido ao enriquecimento da amostra provocado pela remoção do ferro. Portanto, este elemento muito provavelmente não está ligado aos óxidos de ferro e sim aos minerais gibbsita, moscovita e caulinita presentes nos rejeitos.

Em relação à remoção de fósforo em minério de ferro, existe uma patente cujo processo para remoção é baseado na calcinação e posterior lixiviação do minério com NaOH e,

encontra-se em desenvolvimento um estudo de mestrado do PPGEM que aborda justamente este tema, a remoção de fósforo e alumínio em minério de ferro.

5.2 Análises Granulométricas

5.2.1 Peneiramento a úmido

Como dito anteriormente, no processo de peneiramento a úmido as amostras foram separadas em três faixas granulométricas distintas (-10 μm , -15+10 μm e +15 μm), entretanto não houve a geração de curva de distribuição granulométrica.

As amostras Fábrica Nova e AL-RI foram 100% passante em 15 μm , portanto apresentaram apenas as frações -10 μm e +10 μm .

Os resultados do teste do peneiramento a seco da amostra Brucutu no equipamento GA-8 Gilsonic Ultrasiever (Tabela 11) mostram que praticamente não existem partículas menores do que 10 μm , apenas 7%. Este resultado é inesperado e incoerente uma vez que as amostras de rejeitos ultrafinos estudadas apresentam uma porcentagem considerável de partículas abaixo de 10 μm . Portanto, este método não teve uma boa aplicação às amostras em estudo, sendo descartado também para as demais amostras.

Tabela 11. Resultado do peneiramento a seco no equipamento GA-8 Gilsonic Ultrasiever.

Diâmetro	% Retida Simples		
	10 min.	15 min.	20 min.
>45 μm	11.9	12.1	12.1
25-45 μm	22.8	21.2	21.2
10-25 μm	60.4	60.6	59.6
5-10 μm	4.9	6.1	6.1
<5 μm	0.00	0.00	1.01

5.2.2 Cyclosizer

Os resultados das análises do cyclosizer são apresentados na Tabela 12. Cabe ressaltar que durante a operação do cyclosizer houve perda de massa ao sifonar a água dos ciclones e não se conseguiu retirar toda a massa das amostras do papel filtro após a secagem, por se tratar de amostra muito fina.

Tabela 12. Resultados da análise granulométrica pelo cyclosizer.

Amostra: Brucutu				Amostra: RH-CF			
Mícrons	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada	Mícrons	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
34	8,2	8,2	91,8	30	6,6	6,6	93,4
24	1,6	9,8	90,2	21	1,0	7,6	92,4
18	5,4	15,2	84,8	16	2,1	9,7	90,3
12	9,8	25,0	75,0	11	7,8	17,5	82,5
9	7,0	32,0	68,0	9	8,8	26,3	73,7
-9	68,0	100,00	0,0	-9	73,7	100,00	0,0
Total	100,0	-	-	Total	100,0	-	-

Amostra: RIL-CF				Amostra: Conceição			
Mícrons	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada	Mícrons	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
33	27,8	27,8	72,2	32	8,6	8,6	91,4
24	10,1	37,9	62,1	23	7,6	16,2	83,8
17	8,6	46,5	53,5	17	26,2	42,4	57,7
12	6,8	53,3	46,7	12	16,7	59,1	40,9
9	3,9	57,2	42,8	9	5,7	64,8	35,2
-9	42,8	100,00	0,0	-9	35,2	100,00	0,0
Total	100,0	-	-	Total	100,0	-	-

Amostra: Cauê				Amostra: AL-RI			
Mícrons	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada	Mícrons	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
31	12,9	12,9	87,1	30	4,0	4,0	96,0
22	4,7	17,6	82,4	22	3,7	7,7	92,3
16	19,2	36,8	63,2	16	5,9	13,6	86,4
11	16,8	53,6	46,4	11	11,4	25,0	75,0
9	5,8	59,4	40,6	9	10,6	35,6	64,4
-9	40,6	100,00	0,0	-9	64,4	100,00	0,0
Total	100,0	-	-	Total	100,0	-	-

Amostra: AL-RH				Amostra: Fábrica Nova			
Mícrons	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada	Mícrons	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
30	3,7	3,7	96,3	30	1,1	1,1	98,9
22	3,0	6,7	93,3	22	1,5	2,6	97,4
16	5,0	11,7	88,4	16	6,5	9,1	90,9
11	8,5	20,2	79,8	11	13,5	22,6	77,4
9	9,0	29,2	70,8	9	10,6	33,2	66,8
-9	70,8	100,00	0,0	-9	66,8	100,00	0,0
Total	100,0	-	-	Total	100,0	-	-

Amostra: Carajás			
Mícrons	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
30	4,3	4,3	95,7
22	3,9	8,2	91,8
16	6,0	14,2	85,8
11	9,1	23,3	76,7
9	9,6	32,9	67,1
-9	67,1	100,00	0,0
Total	100,0	-	-

A Tabela 13 mostra o comparativo entre os resultados das análises granulométricas do cyclosizer para a polpa e o sólido, respectivamente, da amostra RH-CF. Como pode ser observado, para esta amostra a diferença observada entre ambos os ensaios foi de apenas 4 pontos percentuais para a fração menor do que 9 μm , o que pode ser considerado um erro pequeno e aceitável.

Tabela 13. Resultados da separação granulométrica do cyclosizer para a amostra RH-CF, em polpa e em sólido.

Amostra: RH-CF Polpa				Amostra: RH-CF Sólidos			
Mícrons	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada	Mícrons	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
30	5,3	5,3	94,7	30	6,6	6,6	93,4
22	1,1	6,4	93,6	21	1,0	7,6	92,4
16	1,4	7,8	92,2	16	2,1	9,7	90,3
11	5,1	12,9	87,1	11	7,8	17,5	82,5
9	9,2	22,1	77,9	9	8,8	26,3	73,7
-9	77,9	100,00	0,0	-9	73,7	100,00	0,0
Total	100,0	-	-	Total	100,0	-	-

5.2.3 Granulômetro a laser

As curvas de distribuição granulométrica do Cilas para todas as amostras, analisadas na forma de sólidos secos, são apresentadas nas Figuras 11, 12 e 13. A porcentagem de partículas menores do que 10 μm variou de aproximadamente 40%, para a amostra Conceição (Figura 12), até 75%, para a amostra de Carajás (Figura 13). Portanto, as amostras são constituídas, como era de se esperar, essencialmente por partículas ultrafinas.

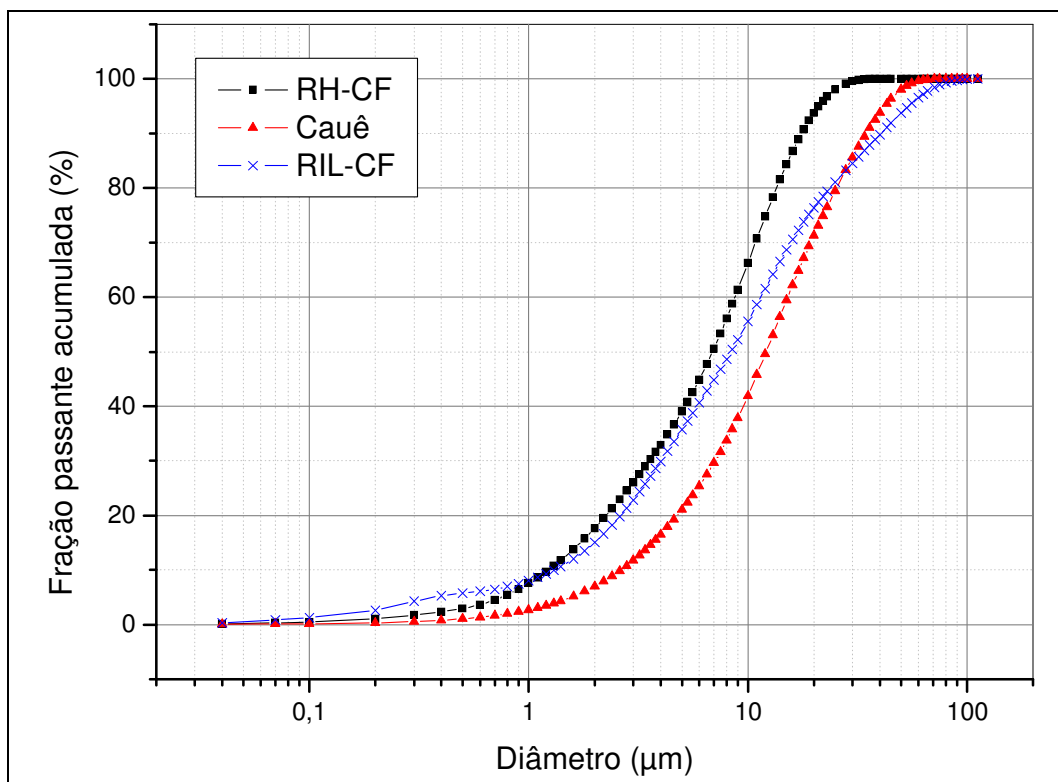


Figura 11. Curvas de distribuição granulométrica do Cilas para as amostras RH-CF, Cauê e RIL-CF analisadas na forma sólida.

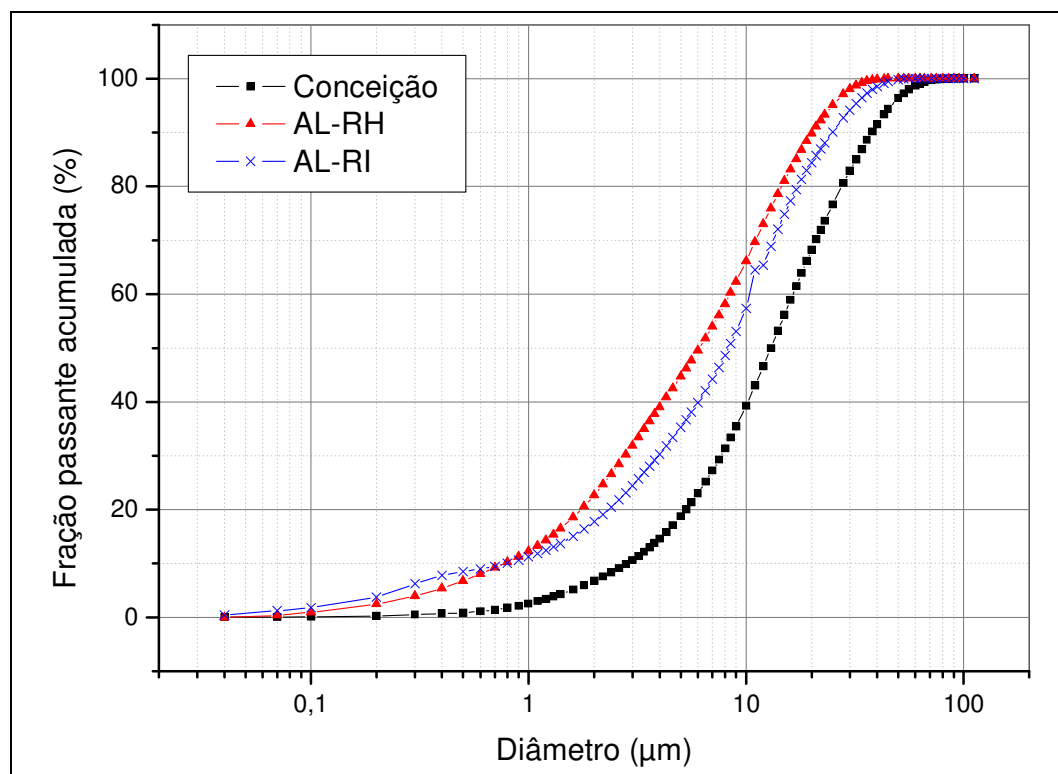


Figura 12. Curvas de distribuição granulométrica do Cilas para as amostras Conceição, AL-RH e AL-RI analisadas na forma sólida.

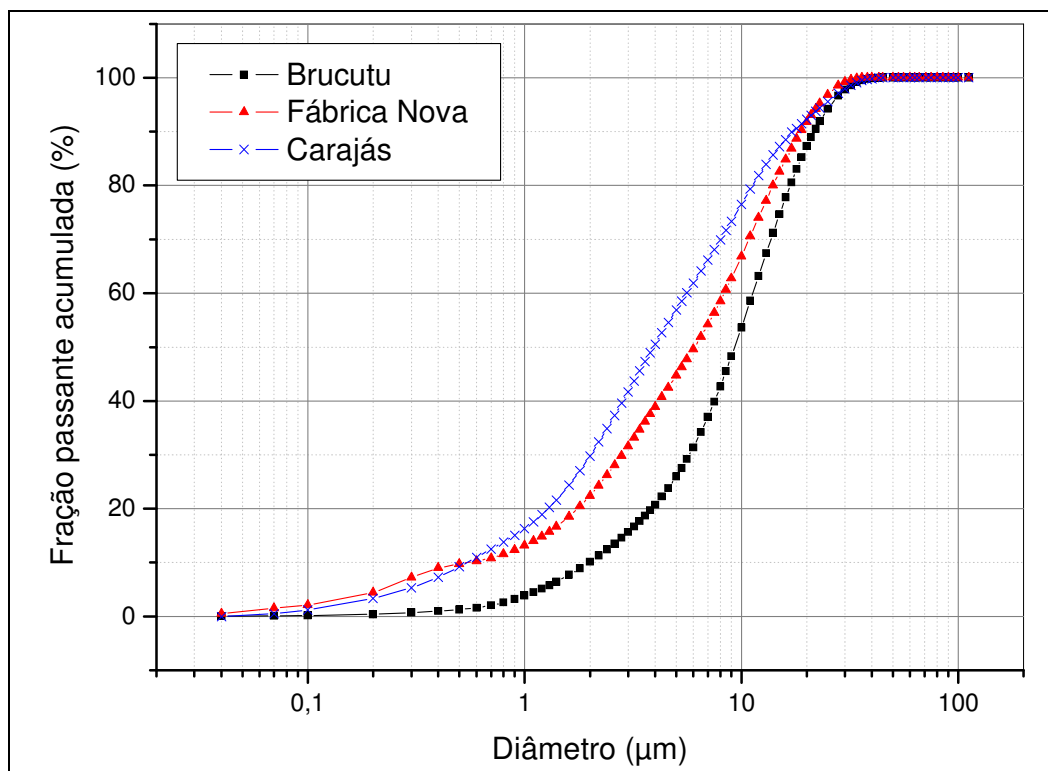


Figura 13. Curvas de distribuição granulométrica do Cilas para as amostras Brucutu, Fábrica Nova e Carajás analisadas na forma sólida.

A Tabela 14 apresenta os resultados do D_{80} das curvas de distribuição do Cilas quando se analisa as amostras globais em sólidos com e sem o uso do dispersante hexametáfosfato de sódio, a 0,05%. É apresentada também uma estimativa do D_{80} dos resultados do cyclosizer (Tabela 12) feita por interpolação.

Cabe salientar que foram realizados ensaios para duas amostras utilizando-se o dispersante hexametáfosfato de sódio, a 0,1%. Entretanto, como os resultados não mostraram diferenças significativas em relação à concentração de 0,05%, optou-se por dar continuidade às análises utilizando-se esta última concentração.

Como pode ser observado, o uso do dispersante fez pouca diferença nos resultados do D_{80} . A maior diferença absoluta entre ambas as análises foi da ordem de 2 µm para as amostras de Brucutu, RIL-CF e Conceição. Inesperadamente, para as amostras de Conceição e Cauê o D_{80} quando se usou o dispersante foi maior do que quando não se utilizou o mesmo. O D_{80} dos resultados do cyclosizer se mostrou coerente com os do

Cilas para a maioria das amostras, sendo observado um maior desvio para RIL-CF e Conceição.

Tabela 14. Levantamento do D_{80} do cyclosizer e das amostras analisadas no Cilas com e sem o uso de dispersante.

Amostra	D_{80} amostra seca (μm)	D_{80} dispersante (μm)	D_{80} cyclosizer (μm)
Brucutu	17	15	15
RH-CF	10	10	10
RIL-CF	24	22	> 33
Conceição	27	29	22
Cauê	25	26	21
Fábrica Nova	14	14	12
AL-RH	14	13	11
AL-RI	17	16	13
Carajás	11	10	13

Os resultados das análises do Cilas das amostras globais, na forma de polpa e em sólidos, apontam que o estado da amostra interfere relativamente pouco nesta análise, principalmente quando se analisa o D_{80} . Uma diferença maior, entretanto, é notada quando se analisa a porcentagem de partículas menores do que $10 \mu\text{m}$.

A Tabela 15 mostra os resultados do D_{80} e partículas menores do que $10 \mu\text{m}$ das análises em polpa e em sólido para as cinco amostras testadas. A maior diferença absoluta do D_{80} foi verificada para a amostra de Carajás, de apenas $3 \mu\text{m}$, assim também como para as partículas abaixo de $10 \mu\text{m}$, cuja diferença foi de 9 pontos percentuais.

Tabela 15. Resultados das análises granulométricas do Cilas das amostras globais na forma de polpa e de sólido.

Amostra	Estado da amostra	D_{80} (μm)	< $10 \mu\text{m}$ (%)	pH da polpa
RH-CF	Polpa	10	80	6,5
	Sólidos	10	80	
Fábrica Nova	Polpa	14	68	8,3
	Sólido	14	67	
AL-RH	Polpa	12	73	8,0
	Sólidos	14	65	
AL-RI	Polpa	16	60	7,8
	Sólido	17	57	
Carajás	Polpa	8	85	5,8
	Sólidos	11	76	

Analisando o pH das amostras, a princípio, não se nota correlação entre os seus valores e a diferença entre os resultados da polpa e dos sólidos, tanto é que a amostra RH-CF possui pH próximo ao de Carajás e não apresentou diferença alguma entre ambos os ensaios. Portanto, a maior diferença observada para a amostra de Carajás, provavelmente, independe do pH, e se deve muito possivelmente à própria característica do rejeito, que possui uma maior capacidade de aglomeração que os demais.

A Figura 14 apresenta as curvas de distribuição granulométrica do sólido e da polpa para a amostra Carajás e mostra que para os sólidos 73% das partículas estão abaixo de 9 μm , enquanto que para a polpa este valor é de 82%. O cyclosizer para este mesmo diâmetro aponta um valor de 67% (Tabela 12).

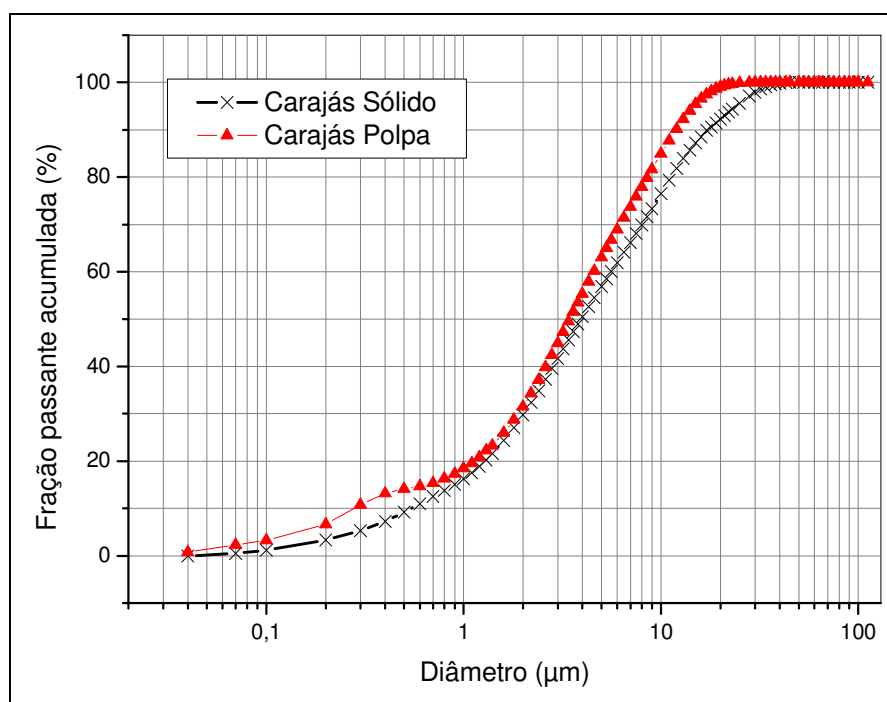


Figura 14. Curvas de distribuição granulométrica do Cilas para a amostra global de Carajás na forma de sólido e de polpa.

Salienta-se que os resultados obtidos pelos três métodos de análise granulométrica (peneiramento, cyclosizer e granulômetro a laser) divergem entre si por serem técnicas diferentes que utilizam processos de análise completamente distintos. Logo, os seus resultados também serão diferentes. Cada um reflete grandezas físicas diferentes e os seus resultados não são comparáveis (Brandão et al., 2006).

5.3 Difração de Raios-X

Os principais minerais encontrados na análise por difração de raios-X são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Minerais identificados através da difração de raios-X.

Amostra	Fases Mineralógicas
Brucutu	Hematita, Goethita, Caulinita, Quartzo, Moscovita, Gibbista
RH-CF	Hematita, Goethita, Magnetita, Caulinita, Quartzo, Talco
RIL-CF	Hematita, Goethita, Caulinita, Quartzo, Talco, Gibbista, Moscovita
Conceição	Hematita, Goethita, Caulinita, Quartzo, Talco, Moscovita
Cauê	Hematita, Goethita, Caulinita, Quartzo, Talco, Gibbista, Moscovita
Fábrica Nova	Hematita, Goethita, Caulinita, Quartzo, Gibbista, Moscovita
AL-RH	Hematita, Goethita, Caulinita, Quartzo, Gibbista, Moscovita
AL-RI	Hematita, Goethita, Caulinita, Quartzo, Gibbista, Moscovita
Carajás	Hematita, Goethita, Gibbista

A difração de raios-X indicou, portanto, a presença de caulinita, quartzo, gibbista, talco e moscovita além dos óxidos de ferro (hematita, goethita e magnetita).

São apresentados a seguir os difratogramas tanto das amostras globais quanto das três frações do peneiramento a úmido.

Legenda:	Símbolo	Mineral	Fórmula Química
	H	Hematita	Fe_2O_3
	G	Goethita	$\text{FeO}(\text{OH})$
	Q	Quartzo	SiO_2
	M	Moscovita	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$
	Mag	Magnetita	Fe_3O_4
	C	Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Gib	Gibbista	$\text{Al}(\text{OH})_3$
	T	Talco	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

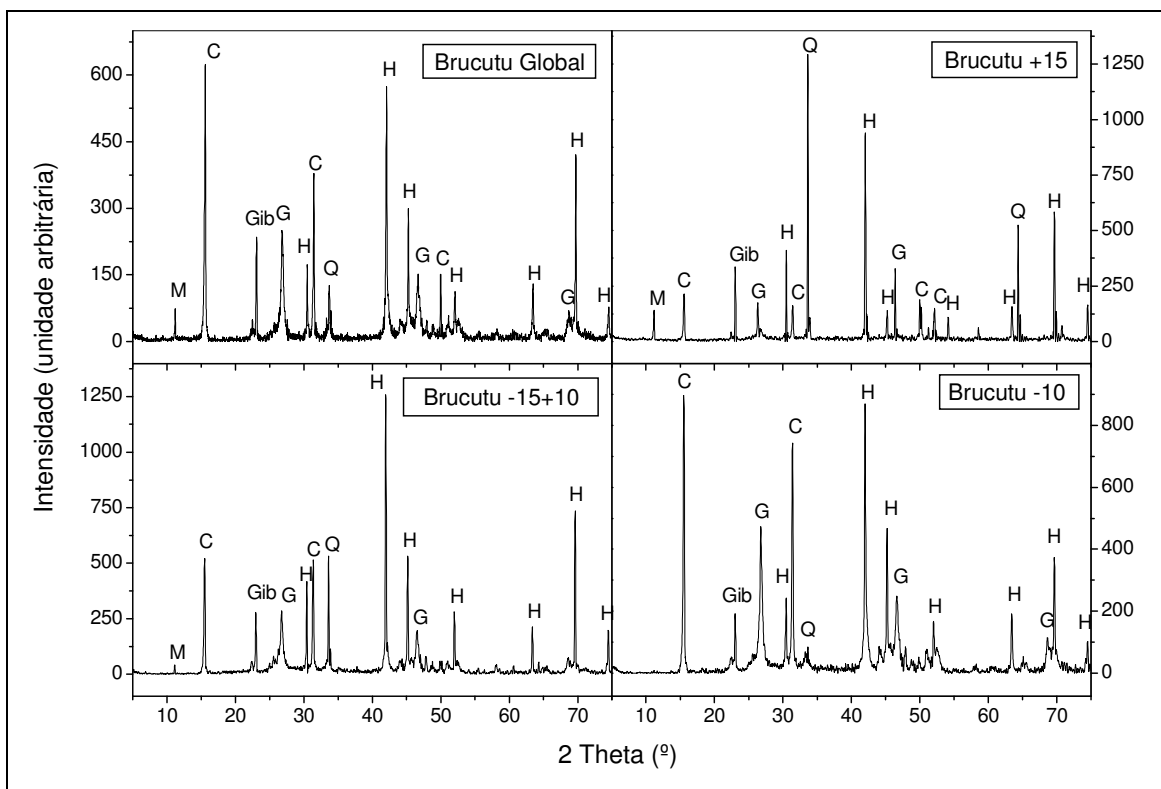


Figura 15. Difratomogramas de raios-X da amostra Brucutu em diferentes faixas granulométricas.

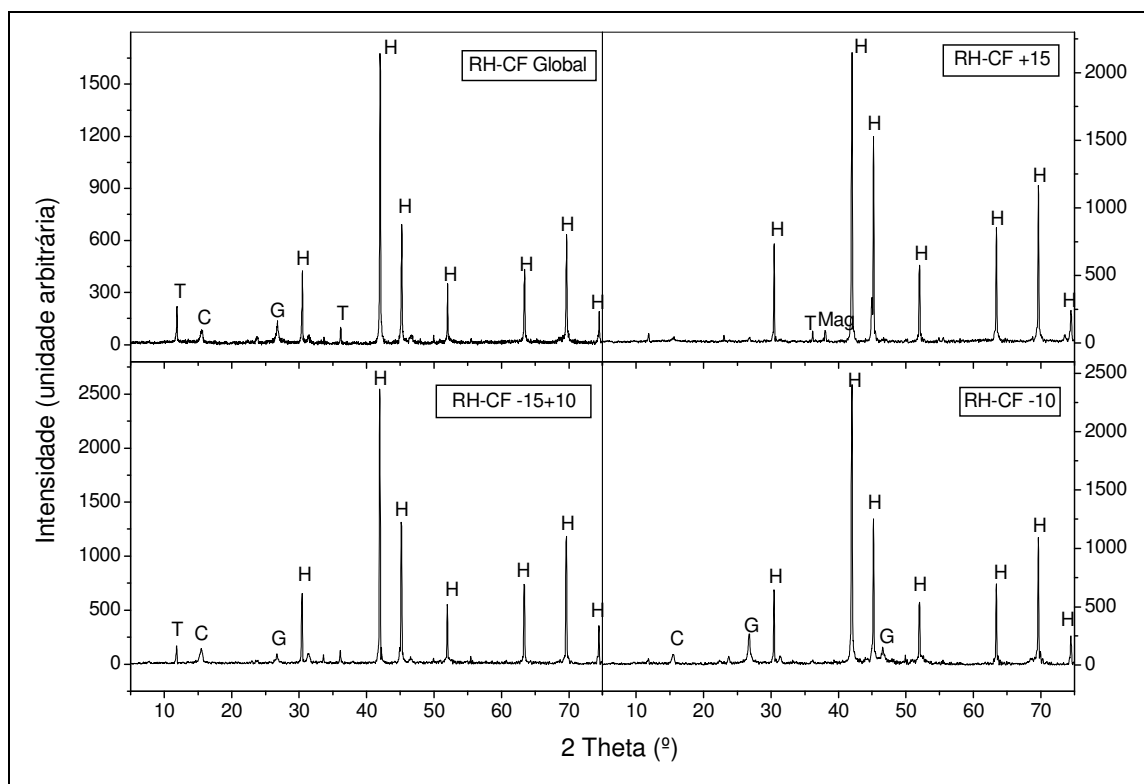


Figura 16. Difratomogramas de raios-X da amostra RH-CF em diferentes faixas granulométricas.

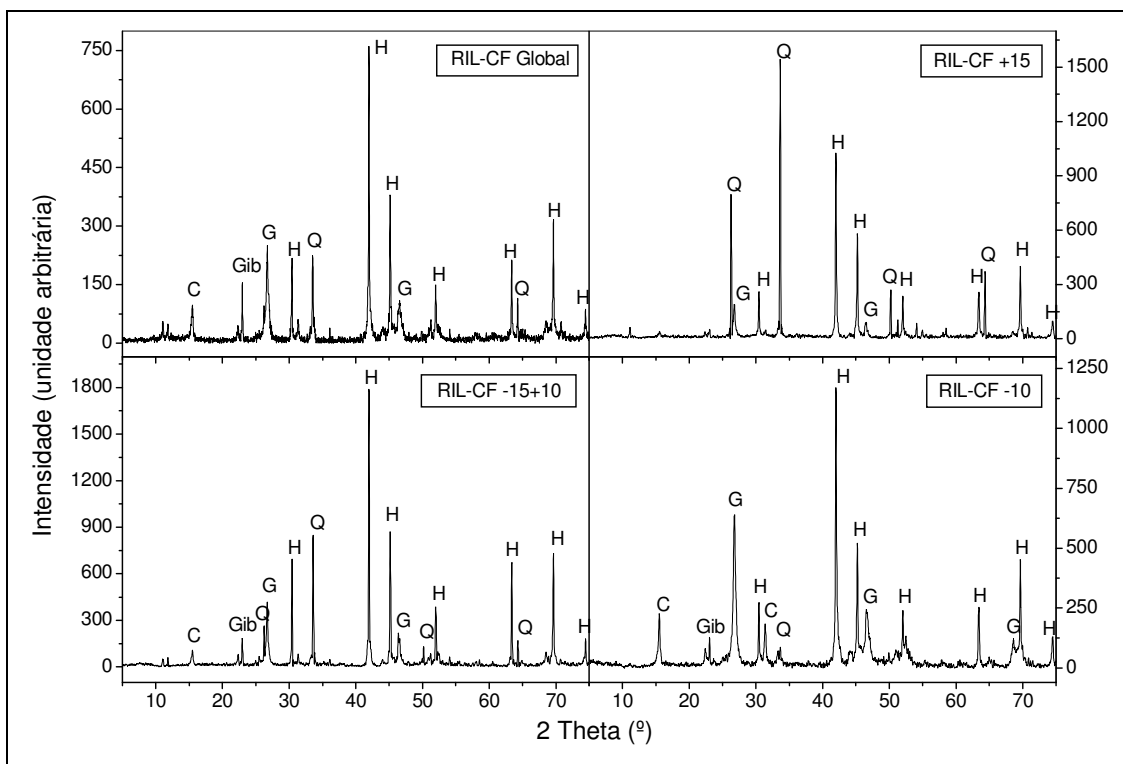


Figura 17. Difratoformas de raios-X da amostra RIL-CF em diferentes faixas granulométricas.

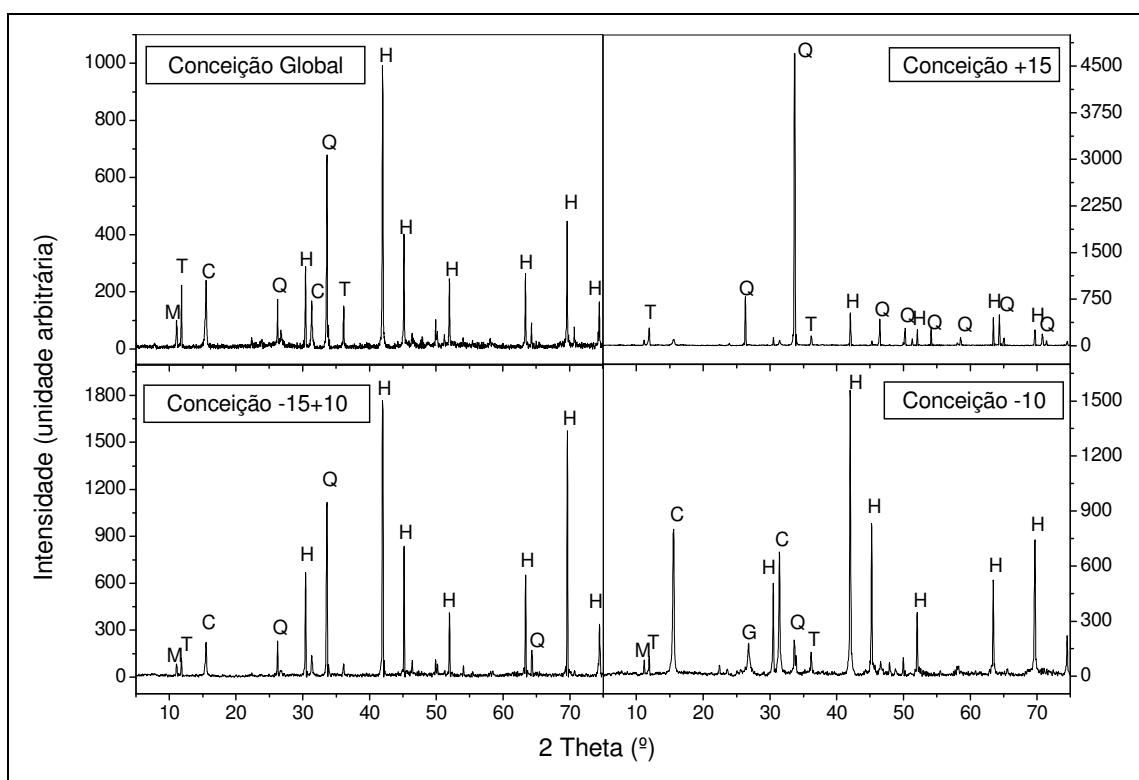


Figura 18. Difratoformas de raios-X da amostra Conceição em diferentes faixas granulométricas.

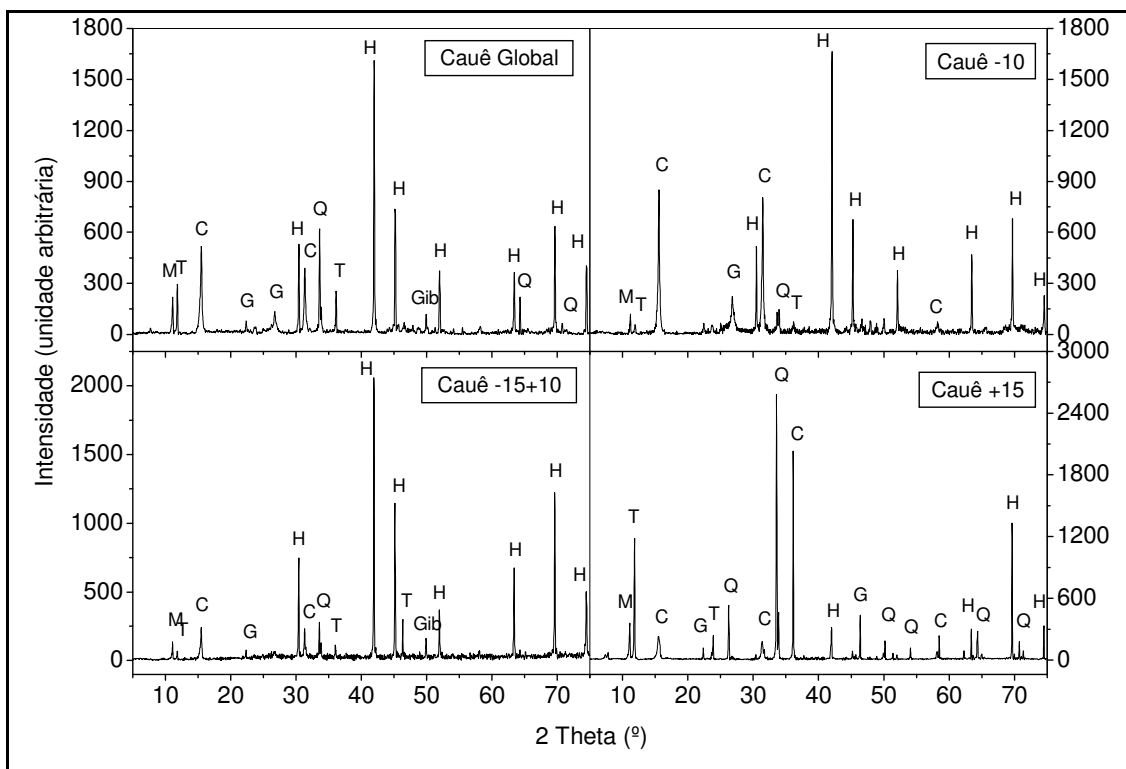


Figura 19. Difratomogramas de raios-X da amostra Cauê em diferentes faixas granulométricas.

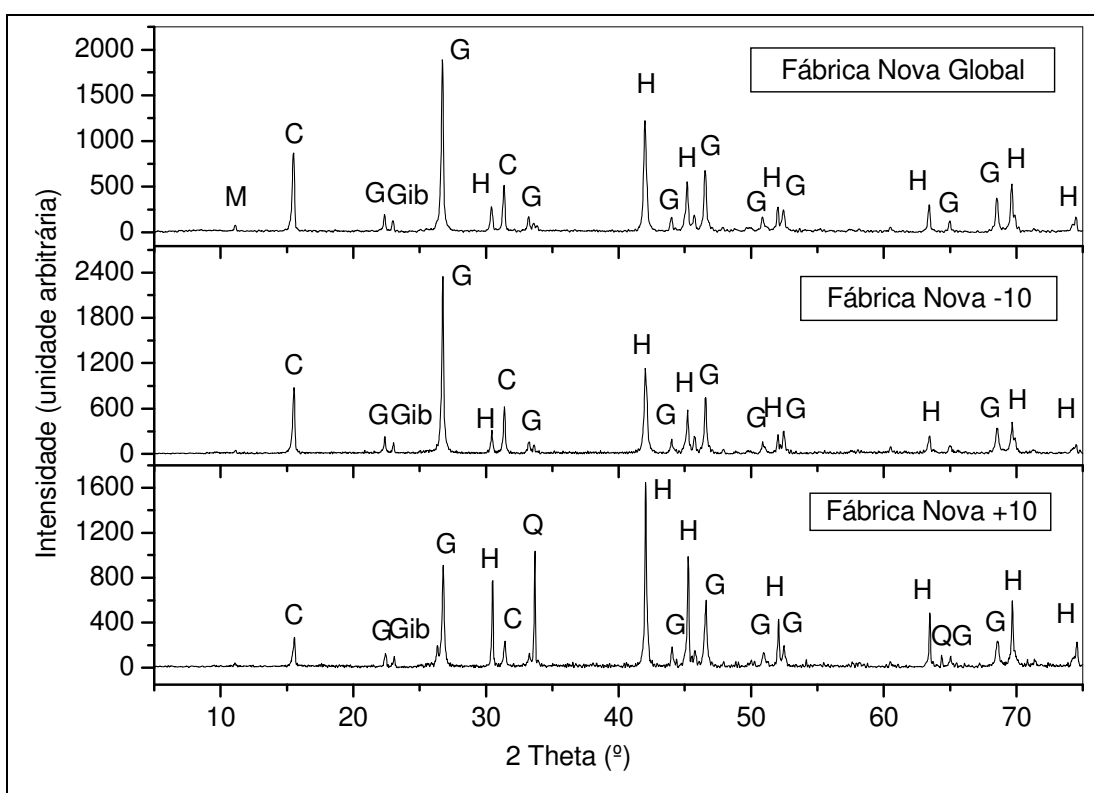


Figura 20. Difratomogramas de raios-X da amostra Fábrica Nova em diferentes faixas granulométricas.

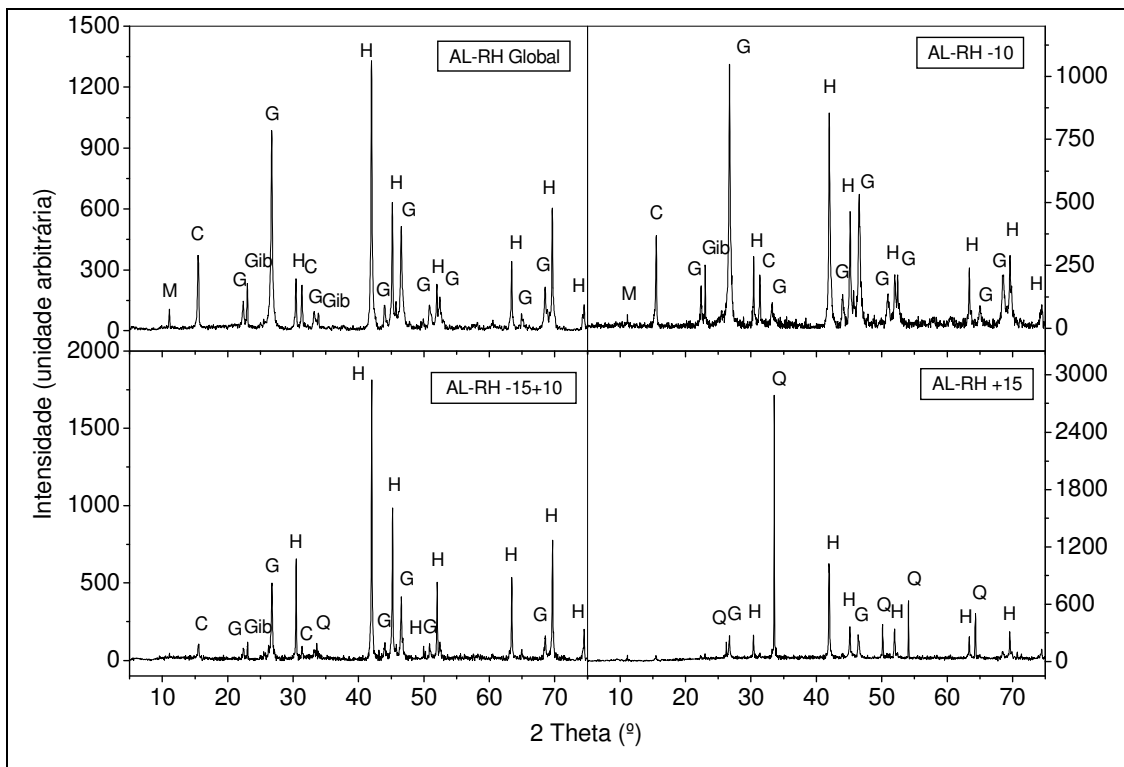


Figura 21. Difratogramas de raios-X da amostra AL-RH em diferentes faixas granulométricas.

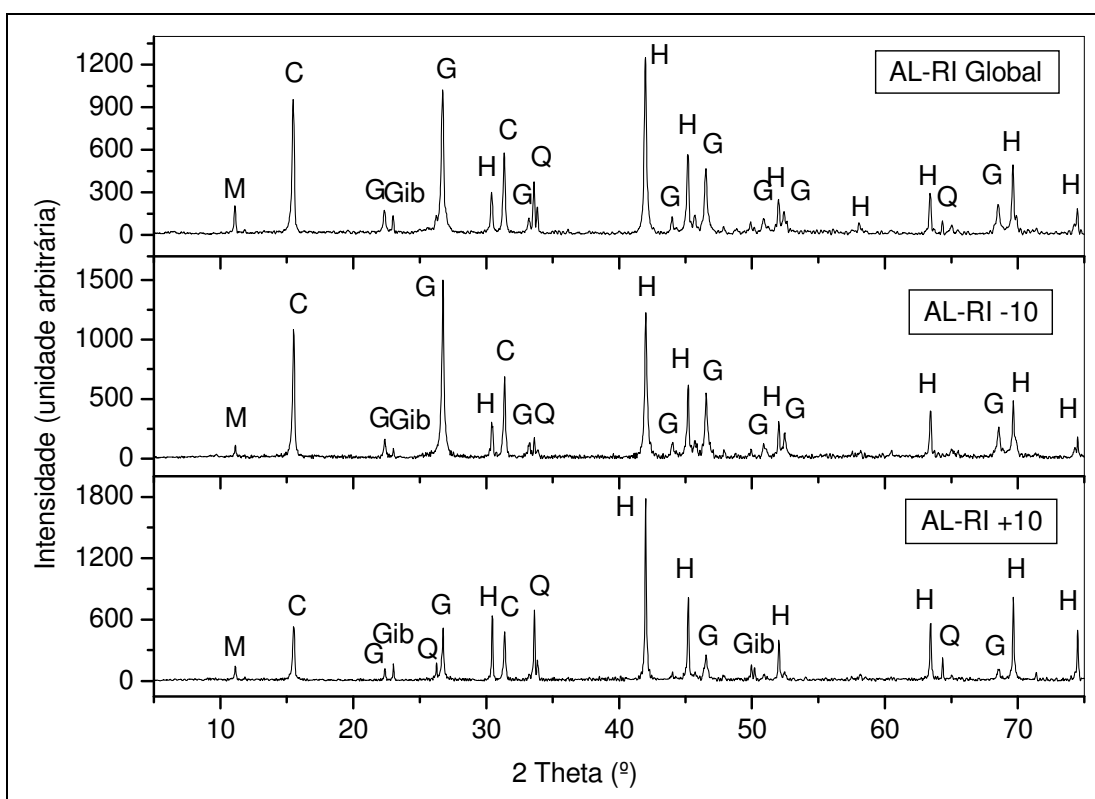


Figura 22. Difratogramas de raios-X da amostra AL-RI em diferentes faixas granulométricas.

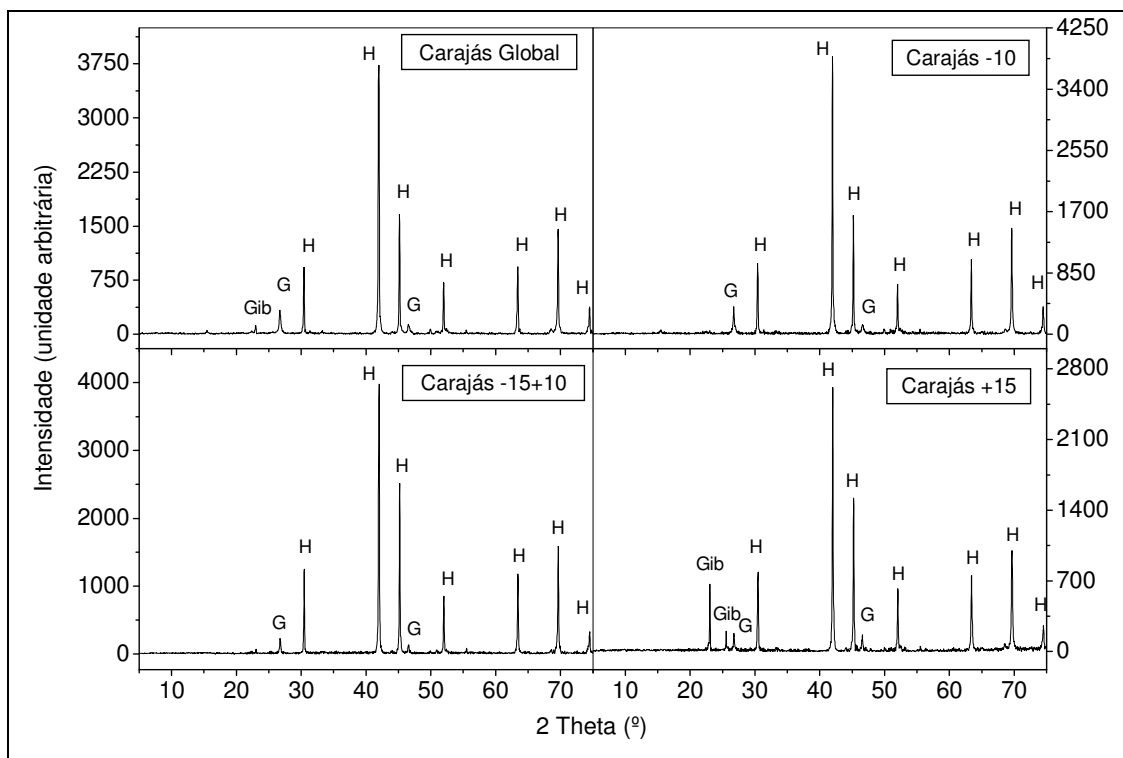


Figura 23. Difratoformas de raios-X da amostra Carajás em diferentes faixas granulométricas.

A partir da análise dos difratogramas de raios-X pode-se concluir que à medida que a granulometria das frações diminui:

- As intensidades dos picos do quartzo diminuem;
- Os picos da goethita aumentam, sendo mais intensos na fração mais fina (-10 μm);
- Os picos da caulinita se acentuam, sendo mais intensos na fração mais fina.

A estimativa dos tamanhos médios das partículas (cristalito) dos compostos de ferro foi obtida ajustando-se os picos da hematita e goethita através da função de Pearson (Tabela 17). A medição, para a hematita foi realizada nos ângulos de 30,5 ° [plano (012)] e 45,2 ° [plano (110)] e para a goethita nos ângulos de 26,7 ° [plano (110)] e 46,5 ° [plano (111)].

Tabela 17. Tamanho médio das partículas da hematita e da goethita.

Amostra		Tamanho das partículas (Å)			
		Hematita		Goethita	
		30,5 °	45,2 °	26,7 °	46,5 °
Brucutu	+15	>1000	>1000	>1000	>1000
	-15 +10	>1000	>1000	372	317
	-10	>1000	>1000	342	398
RH-CF	+15	>1000	>1000	586	544
	-15 +10	>1000	>1000	480	364
	-10	>1000	>1000	466	323
RIL-CF	+15	>1000	>1000	539	597
	-15 +10	>1000	>1000	639	771
	-10	>1000	>1000	308	339
Conceição	+15	>1000	>1000	-	-
	-15 +10	>1000	>1000	476	-
	-10	>1000	>1000	428	504
Cauê	+15	>1000	>1000	>1000	>1000
	-15 +10	>1000	>1000	297	>1000
	-10	>1000	>1000	324	>1000
Fábrica Nova	+10	>1000	>1000	>1000	855
	-10	>1000	>1000	>1000	>1000
AL-RH	+15	>1000	>1000	951	775
	-15 +10	>1000	>1000	873	886
	-10	>1000	963	607	431
AL-RI	+10	>1000	>1000	>1000	691
	-10	>1000	>1000	>1000	805
Carajás	+15	>1000	>1000	>1000	>1000
	-15 +10	>1000	>1000	>1000	>1000
	-10	>1000	>1000	746	462

Como pode ser observado pela Tabela 17 as partículas da hematita para todas as amostras são superiores a 1000 Å, independente da fração granulométrica. Já as partículas da goethita são nanométricas, com tamanhos entre 300 a 1000 Å, e invariavelmente diminuem de tamanho à medida que a granulometria se torna mais fina.

5.4 MEV com Análise Química por EDS

As análises no MEV/EDS tiveram o objetivo de analisar as morfologias e as distribuições dos tamanhos das partículas obtidas pelo cyclosizer e pelo peneiramento a úmido.

São apresentadas as fotomicrografias e os resultados das análises químicas para algumas partículas das frações mais fina (-10 μm) e mais grossa (+15 μm) para as amostras Brucutu, RH-CF e Carajás.

As partículas no MEV foram medidas pelo diâmetro máximo linear (L), em que é medida o diâmetro da maior dimensão linear, limitada pelo contorno da partícula.

5.4.1 Fração Brucutu -9 μm – Cyclosizer

A fração granulométrica da amostra Brucutu -9 μm foi separada no cyclosizer, portanto, supostamente teria que ter uma distribuição mais ou menos estreita, o que não foi verificado na Figura 24, que mostra a presença de partículas bem maiores do que 9 μm . Foram contabilizadas 72 partículas na imagem, sendo 16 maiores que 9 μm (22% do total), com média de tamanho de 15 μm .

Vale ressaltar, entretanto, que a presença de partículas fora do diâmetro da faixa granulométrica é um comportamento perfeitamente esperado pelo cyclosizer. Isto é característica desta técnica, uma vez que o seu diâmetro de corte é determinado pelo D_{50} , que representa o diâmetro médio abaixo do qual se encontram 50% das partículas. Portanto, as partículas que compõem os outros 50% podem ir tanto para o *overflow* quanto para o *underflow*, o que leva à possibilidade de se encontrar partículas fora do seu diâmetro de corte.

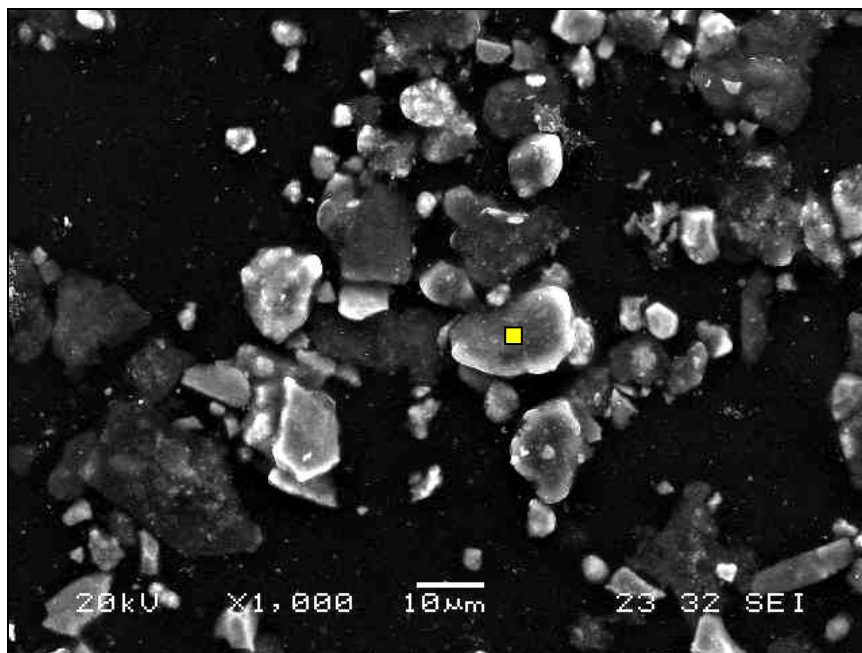


Figura 24. Fotomicrografia MEV da fração -9 µm do cyclosizer da amostra Brucutu.

A ampliação do campo de observação no MEV onde estão algumas partículas que aparentemente são superiores ao diâmetro de corte, mostra a presença de pequenas partículas que formam aglomerados maiores, mas que a primeira vista parecem ser uma partícula única.

A partícula assinalada com um quadrado no centro da Figura 24, de aproximadamente 20 µm, de acordo com os resultados do EDS se trata provavelmente de uma caulinita (43% Al_2O_3 e 57% de SiO_2).

Na Figura 25 é observada uma partícula com formato acicular, de aproximadamente 20 µm. O EDS da mesma comprovou se tratar de uma fase contendo apenas ferro, podendo a mesma ser, portanto, possivelmente uma goethita, devido ao seu formato.

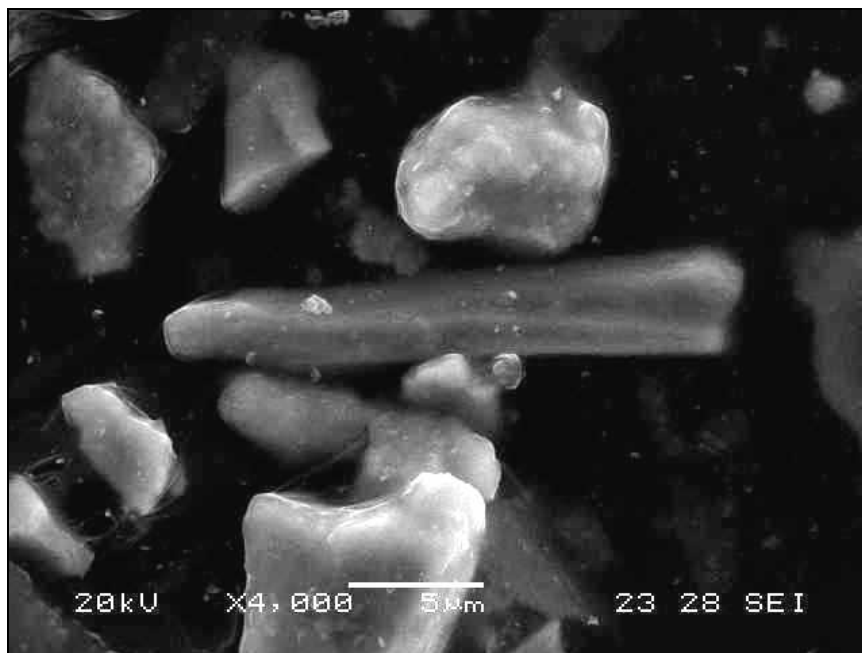


Figura 25. Fotomicrografia MEV da fração -9 μm do cyclosizer da amostra Brucutu evidenciando a presença de uma partícula acicular.

5.4.2 Fração Brucutu +18 μm – Cyclosizer

As imagens da amostra Brucutu com partículas de tamanho superior a 18 μm mostram que existem aglomerados e um número bastante considerável de partículas menores que 5 μm aderidas na superfície das maiores.

Foram contadas na Figura 26 um total de 16 partículas, entre compactas e aglomerados. O número de compactas restringe-se a 4 (25% do total), sendo uma com extensão da ordem de 58 μm . O tamanho médio das três partículas compactas maiores é de 55 μm .

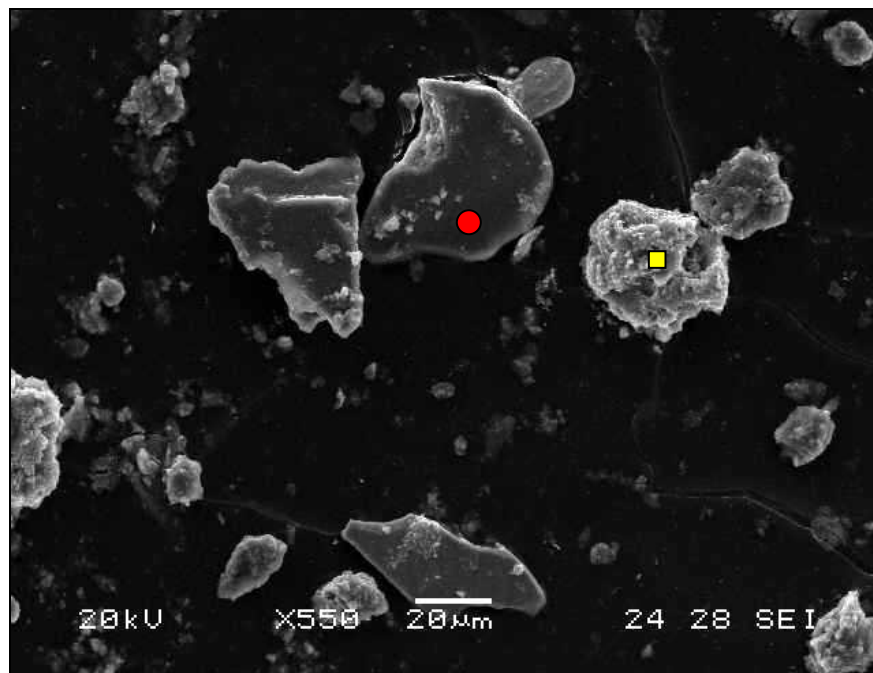


Figura 26. Micrografia MEV da fração +18 µm do cyclosizer da amostra Brucutu.

Uma possível causa para a presença de um grande número de partículas pequenas nesta fração foi levantada. Como dito anteriormente, para a análise no MEV as amostras foram dissolvidas em acetona e em seguida submetidas ao ultra-som. Este procedimento eventualmente poderia provocar a desagregação das partículas maiores levando à geração de partículas menores. Entretanto, esta hipótese foi descartada uma vez que, como pode ser observado nas imagens da Figura 26, há presença de várias partículas que são aglomerados. Logo, se o ultra-som realmente desagregasse as partículas não se observariam estes aglomerados, que permaneceram intactos.

O EDS do aglomerado assinalado com um quadrado na Figura 26 mostrou a presença de 16% de Al, 13% de Si e 71% de Fe. A partícula assinalada com um círculo deve ser um quartzo contaminado com um pouco de ferro (97% de SiO_2 e 3% de Fe_2O_3).

Foram realizadas as medidas do comprimento e largura das partículas compactas da fração aqui retratada. Ao total fizeram parte da contagem 12 partículas e em média as mesmas apresentaram 44 µm de comprimento e 28 µm de largura, em uma relação aproximada de 1,6:1.

5.4.3 Fração Brucutu -10 µm – Peneiramento a úmido

As imagens da fração Brucutu-10 µm proveniente do peneiramento a úmido mostram a uniformidade de tamanho entre as partículas, que de fato se encontram em sua grande maioria abaixo de 10 µm.

Obviamente, por se tratar da fração mais fina, há presença de aglomerados, o que acaba por dificultar a contagem das partículas. Entretanto, pode-se notar na imagem da Figura 27 a presença de 10 partículas pouco maiores do que 10 µm, com média de tamanho de 14 µm. No entanto, há a possibilidade de algumas dessas partículas serem aglomerados, uma vez que nas imagens elas não se apresentam totalmente compactas.

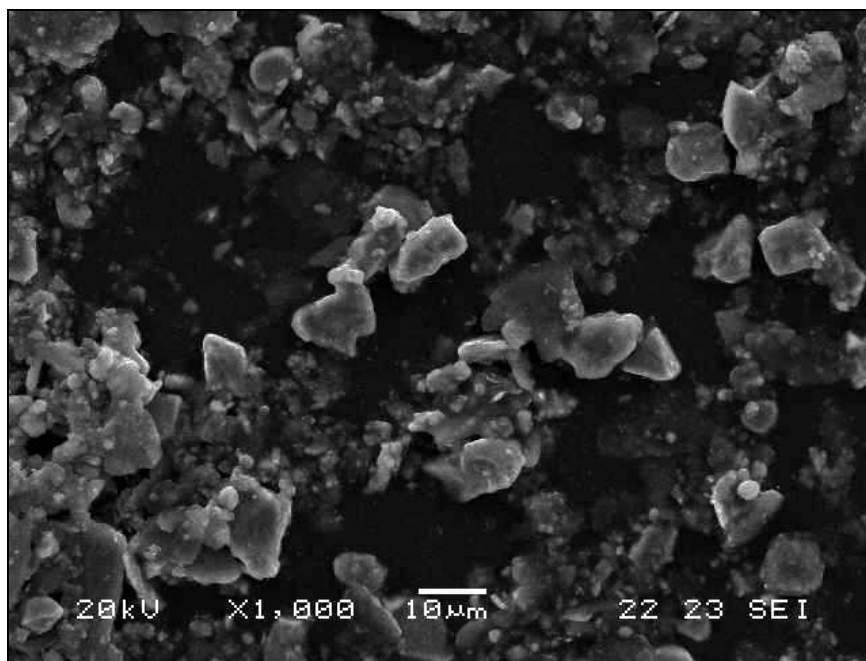


Figura 27. Micrografias MEV da fração -10 µm do peneiramento a úmido da amostra Brucutu.

A análise do EDS a partir da ampliação de um aglomerado, para três pontos, indicou a existência provavelmente de uma partícula de moscovita ou caulinita (34% de Al_2O_3 e 43% de SiO_2) com um pouco de ferro (23% de Fe_2O_3); uma hematita (82% de Fe_2O_3) com pequeno teor de Al (10%) e Si (8%); e uma hematita com uma quantidade bem pequena de alumínio (2% de Al_2O_3 e 98% de Fe_2O_3). A ocorrência de mais de um elemento químico nestas partículas pode sugerir que as mesmas sejam partículas mistas, ou mesmo que o feixe de raios-X do EDS tenha coberto mais de uma partícula distinta.

5.4.4 Fração Brucutu +15 µm – Peneiramento a úmido

As imagens da fração com partículas maiores do que 15 µm separada pelo peneiramento a úmido deixa claro que não há presença de partículas pequenas nem aglomerados. Nas imagens as partículas são todas compactas com tamanhos que vão desde aproximadamente a faixa de corte da peneira, ou seja, 15 µm até a ordem de 215 µm (Figura 28).

Na realização das medidas comprimento e largura das partículas compactas, para um total de 43 partículas, a média para o comprimento foi de 100 µm e para a largura de 56 µm, em uma relação aproximada de 1,8:1.

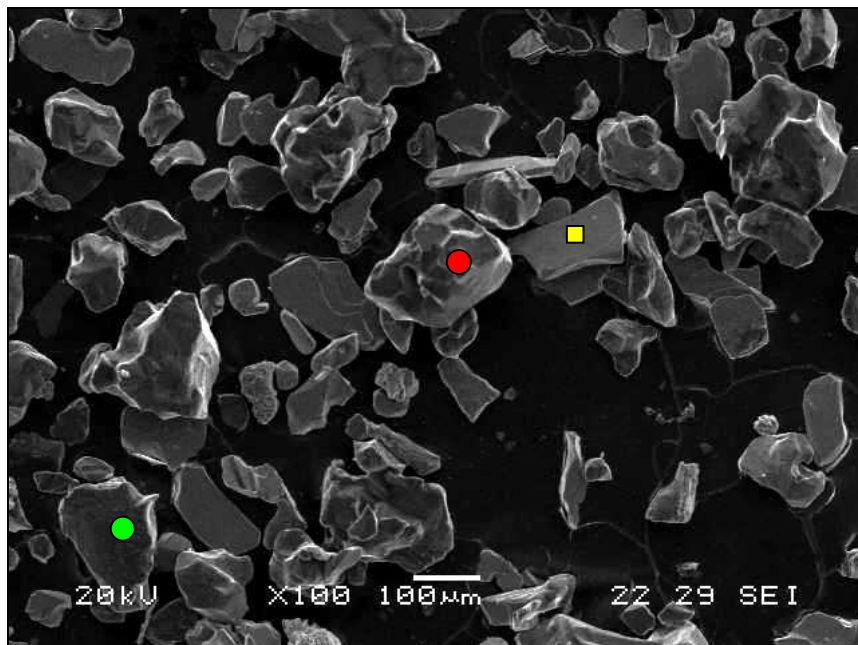


Figura 28. Micrografias MEV da fração +15 µm do peneiramento a úmido da amostra Brucutu.

O EDS da imagem da Figura 28 mostrou, para o ponto assinalado com um quadrado, a presença de provavelmente uma hematita. Os resultados para os dois pontos em círculo foram os mesmos e indicaram se tratar de partículas de quartzo.

5.4.5 Fração RH-CF -9 µm – Cyclosizer

Há um número considerável de grandes aglomerados de partículas nesta fração (Figura 29), que medem até 128 µm. O EDS de dois destes aglomerados, assinalados com um

quadrado, revelou para ambos, a presença de Fe, Al, Si, Mn. A análise química de uma outra partícula mostrou também a presença de Al (12%), Fe (67%), Mn (11%) e Si (10%).

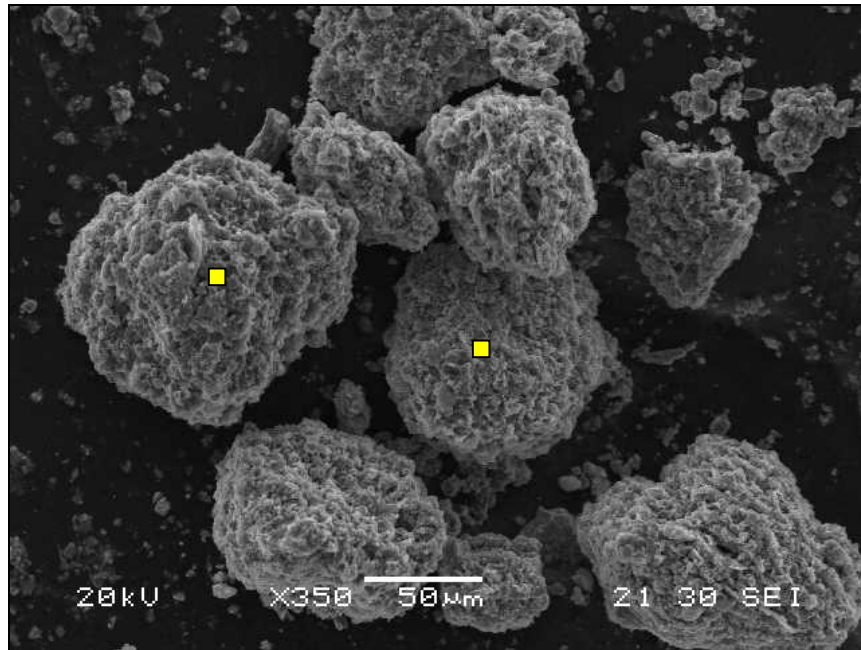


Figura 29. Micrografia MEV da fração -9 µm do cyclosizer da amostra RH-CF.

A qualidade das imagens dificulta um pouco a conclusão de que existam partículas compactas maiores do que 9 µm. Foi observada, no entanto, em outras fotomicrografias, cinco partículas maiores do que o diâmetro de corte, com tamanhos de 20, 37 e até 125 µm, envoltas por partículas menores em sua superfície.

5.4.6 Fração RH-CF +16 µm – Cyclosizer

Nesta fração aparentemente não há partículas compactas menores do que 16 µm. Entretanto, quando se amplia a imagem nota-se a presença de partículas bem pequenas aderidas na superfície das maiores em um número relativamente considerável.

A Figura 30 mostra uma visão geral das partículas desta fração. Há partículas de aproximadamente 70 µm até próximo ao diâmetro de corte (16 µm). A média de tamanho de 35 partículas contadas foi de aproximadamente 31 µm, sendo a média da

relação comprimento x largura de aproximadamente 1,4:1. O EDS, realizado para quatro partículas distintas, mostrou a presença de apenas ferro para todas elas.

A Figura 31 mostra a presença de pequenas partículas, menores do que 16 μm , aderidas na superfície das maiores. O EDS da superfície da partícula compacta (ponto assinalado com um quadrado) mostrou a presença de apenas ferro, se tratando provavelmente de uma hematita. Já o EDS de uma das partículas menores aderidas (ponto assinalado com um círculo) revelou a existência de Fe (75%), Mg (7%), Al (6%), Si (8%) e Mn (4%).

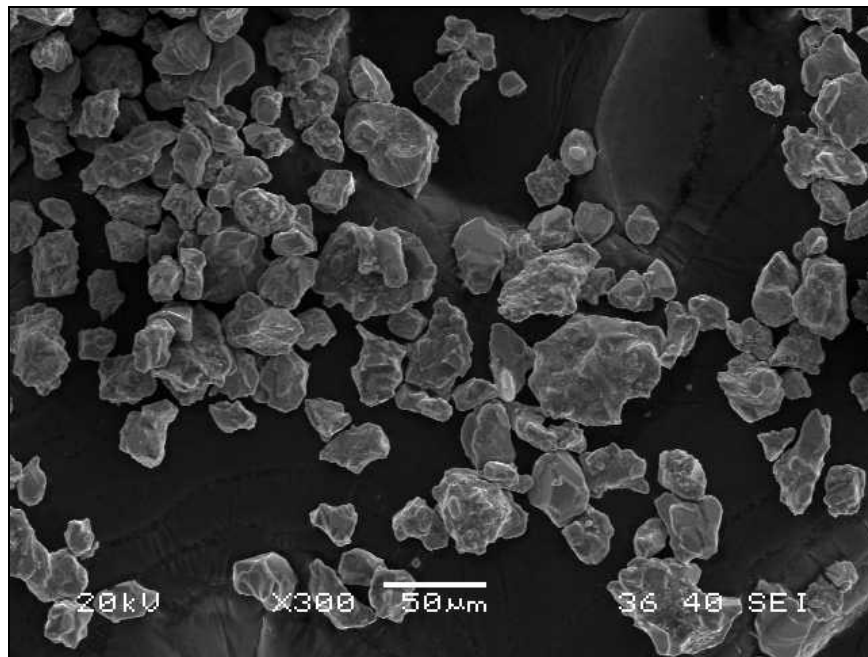


Figura 30. Micrografia MEV da fração +16 μm do cyclosizer da amostra RH-CF.

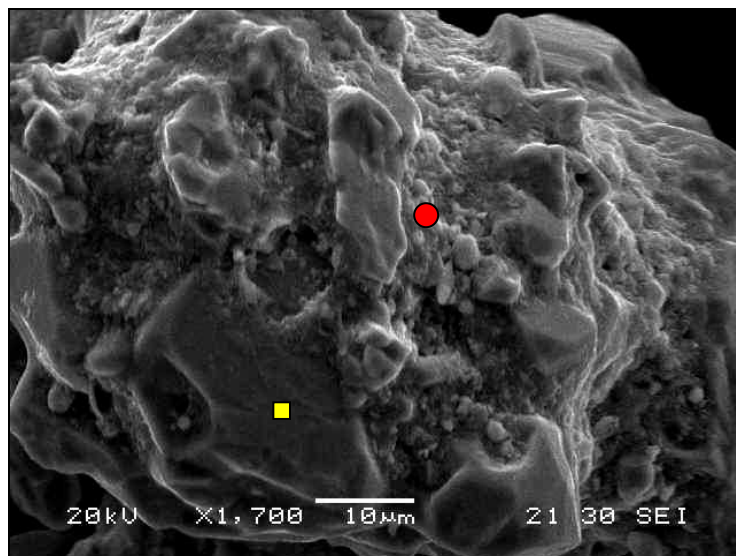


Figura 31. Ampliação de uma partícula da fração +16 μm do cyclosizer da amostra RH-CF mostrando a presença de finos aderidos em sua superfície.

5.4.7 Fração RH-CF -10 μm – Peneiramento a úmido

Nesta fração há presença de aglomerados e partículas compactas maiores do que 10 μm . Na Figura 32 vê-se um grande aglomerado, de 96 μm , e duas partículas, aparentemente compactas, de aproximadamente 13 e 32 μm . O EDS do aglomerado (assinalado com um quadrado) apresentou Fe (67%), Si (8%), Mn (15%) e Al (10%), e o da partícula compacta de 32 μm (assinalada com um círculo) indicou a presença de apenas ferro, tratando-se assim possivelmente de uma hematita.

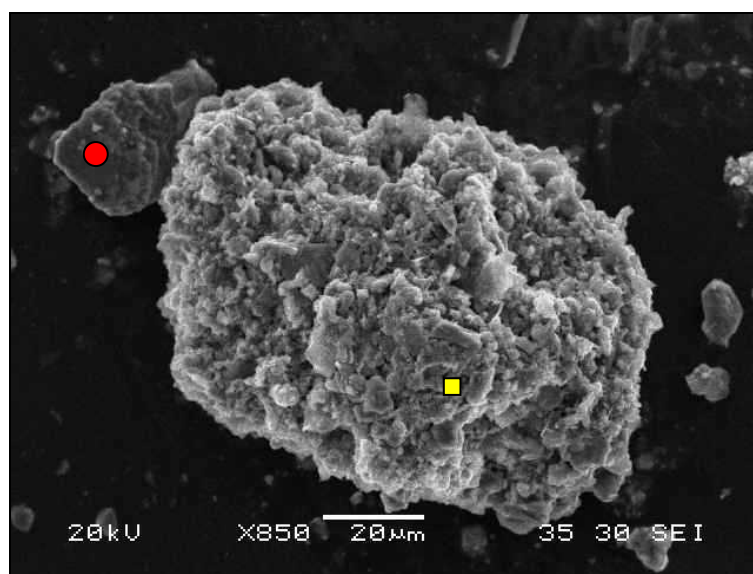


Figura 32. Micrografia MEV da fração -10 μm do peneiramento a úmido da amostra RH-CF.

Em outras imagens desta fração nota-se a presença de partículas compactas maiores do que 10 μm (de 20 μm e 14 μm). O EDS de uma delas apresentou somente Fe em sua composição e, devido ao seu formato, provavelmente se trata de uma hematita.

A presença do Mn nos resultados do EDS é pertinente uma vez que a análise do ICP mostrou que o teor de Mn para a fração RH-CF -9 μm do cyclosizer é de 7,4%.

5.4.8 Fração RH-CF +15 μm – Peneiramento a úmido

Na fração +15 μm da amostra RH-CF do peneiramento a úmido é clara a presença de grandes aglomerados de partículas em formato arredondado, com até 100 μm (Figura 33). O EDS de dois destes aglomerados mostrou a presença de Fe (71-75%), Si (4%), Al (5-9%) e Mn (16-19%).

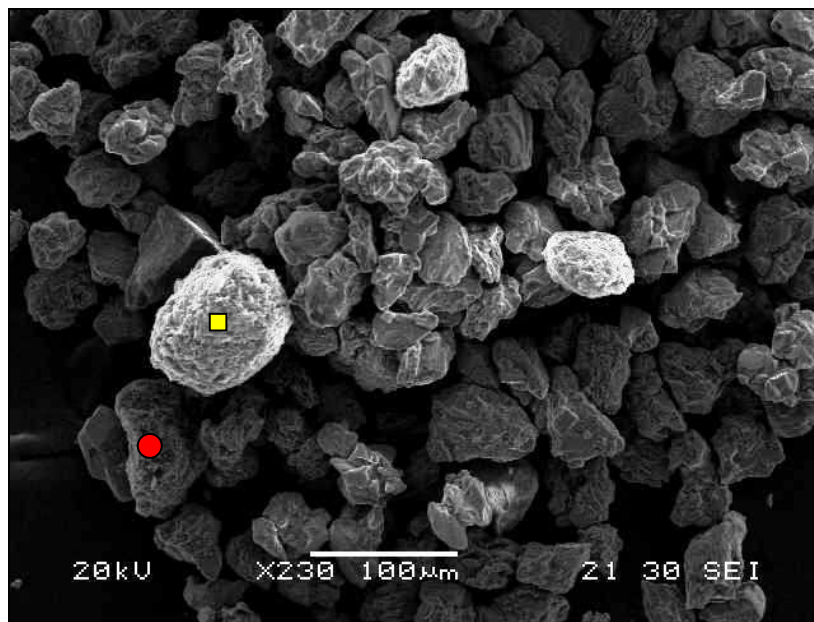


Figura 33. Micrografias MEV da fração +15 μm do peneiramento a úmido da amostra RH-CF.

Há algumas partículas compactas bem menores do que 15 μm distribuídas por todas as imagens, mas, no geral, a grande maioria é maior do que o diâmetro de corte. A ampliação das partículas compactas revela a presença de partículas menores aderidas na superfície das maiores.

As partículas desta fração apresentam uma média de tamanho de aproximadamente 45 μm . A relação média comprimento x largura é de 1,6:1.

5.4.9 Fração Carajás -9 μm – Cyclosizer

Nas imagens do MEV da fração menor do que 9 μm do cyclosizer da amostra de Carajás são observadas partículas compactas envoltas por partículas menores aderidas em sua superfície (ver partícula no centro da Figura 34). Entretanto, aparentemente essas partículas compactas não são maiores do que o diâmetro de corte. Isoladamente, partículas compactas maiores do que 9 μm não são encontradas.

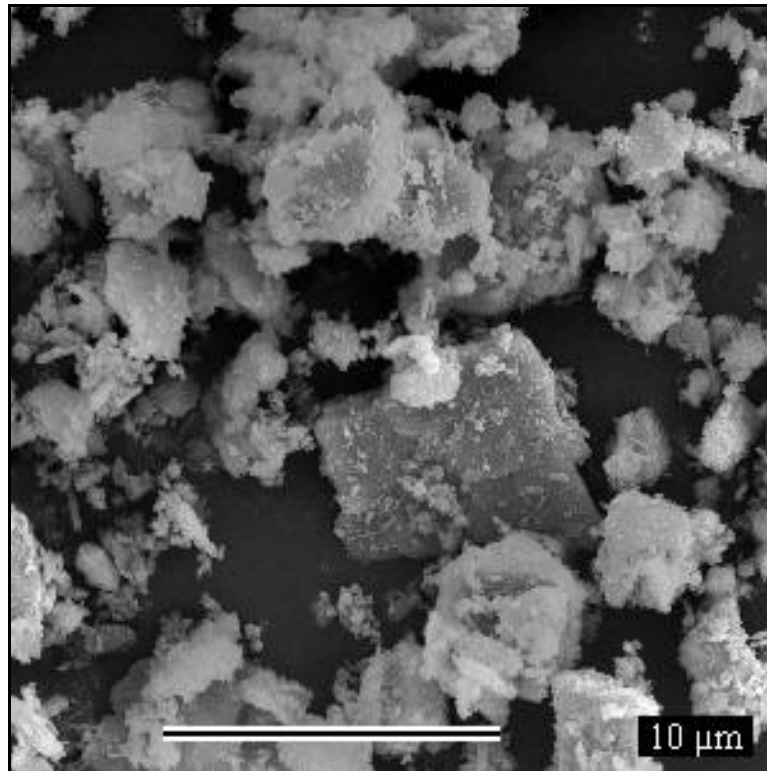


Figura 34. Micrografia MEV da fração -9 μm do cyclosizer da amostra Carajás.

5.4.10 Fração Carajás +16 μm – Cyclosizer

As imagens da fração +16 μm do cyclosizer da amostra de Carajás mostram a presença de grandes partículas compactas com menores aderidas em sua superfície. Há algumas partículas de formato bastante irregular, que aparentam ser porosas (Figura 35).

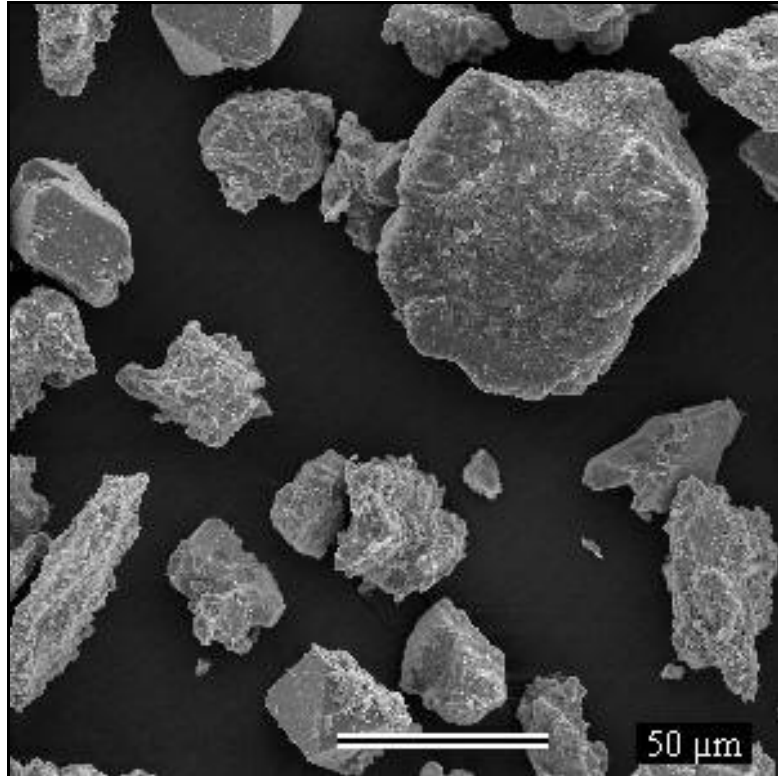


Figura 35. Micrografia MEV da fração +16 µm do cyclosizer da amostra Carajás.

5.4.11 Fração Carajás -10 µm – Peneiramento a úmido

Assim como para esta mesma fração do cyclosizer, tem-se a presença de partículas compactas, aparentemente não superiores ao diâmetro de corte, envoltas por partículas menores aderidas em sua superfície (Figura 36).

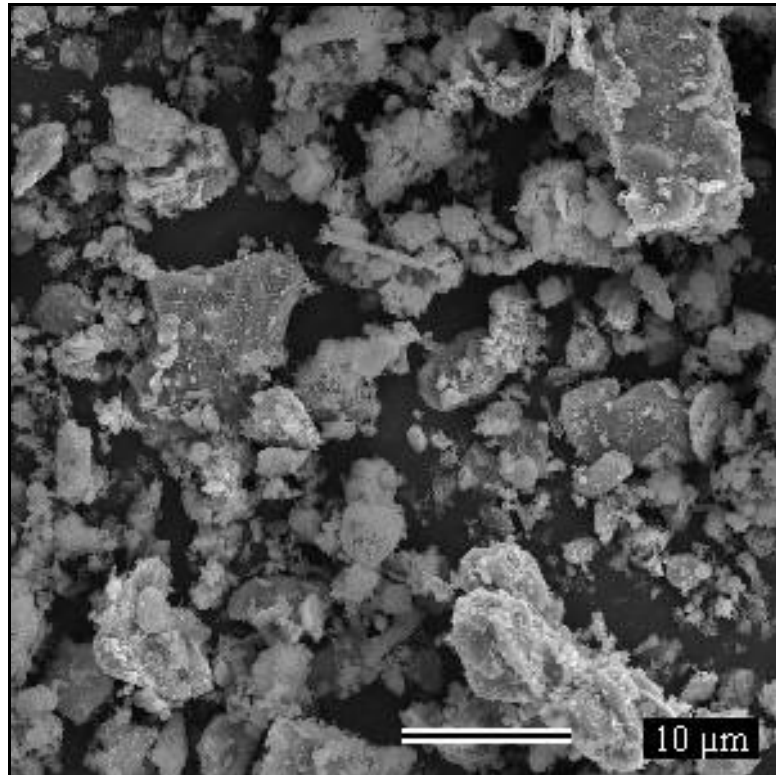


Figura 36. Micrografia MEV da fração -10 µm do peneiramento a úmido da amostra Carajás.

5.4.12 Fração Carajás +15 µm – Peneiramento a úmido

As imagens desta fração mostram a presença de partículas compactas e porosas (granulares) com as mais diferentes formas (Figura 37 e 38). Na Figura 39 tem-se a ampliação de uma partícula compacta de formato romboédrico de aproximadamente 45 µm vista na parte superior esquerda da Figura 37, onde se percebe claramente os detalhes de sua superfície.

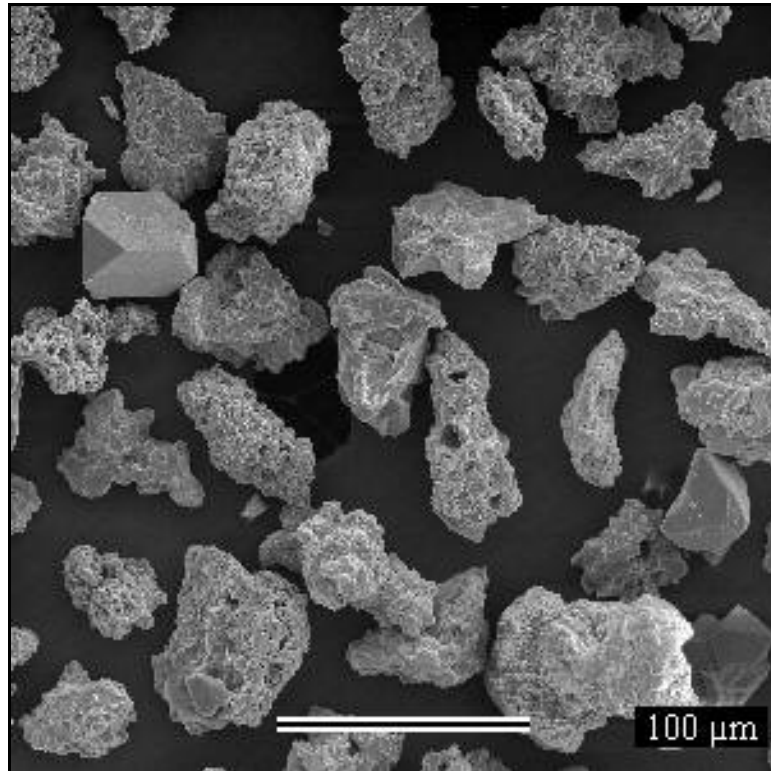


Figura 37. Micrografia MEV da fração +15 µm do peneiramento a úmido da amostra Carajás.

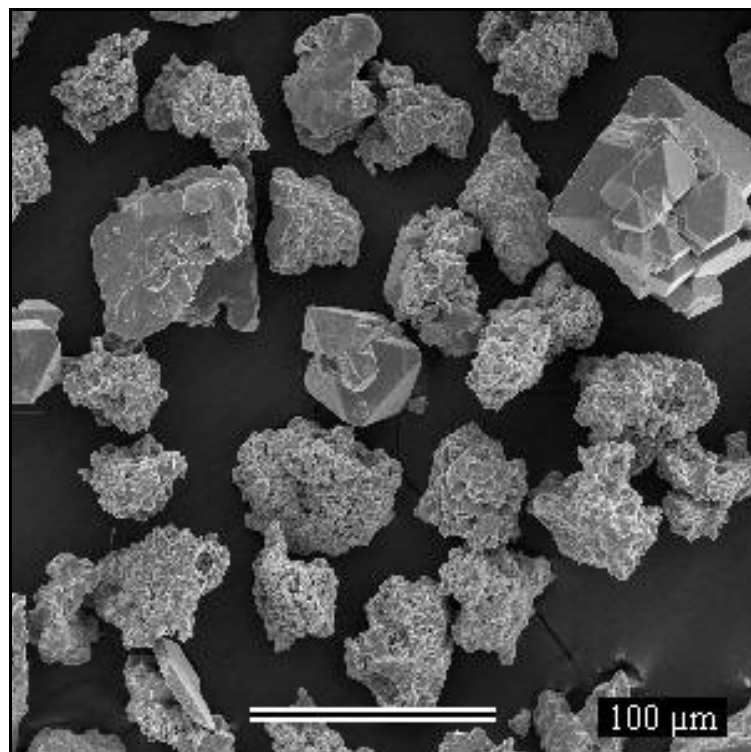


Figura 38. Micrografia MEV da fração +15 µm do peneiramento a úmido da amostra Carajás.

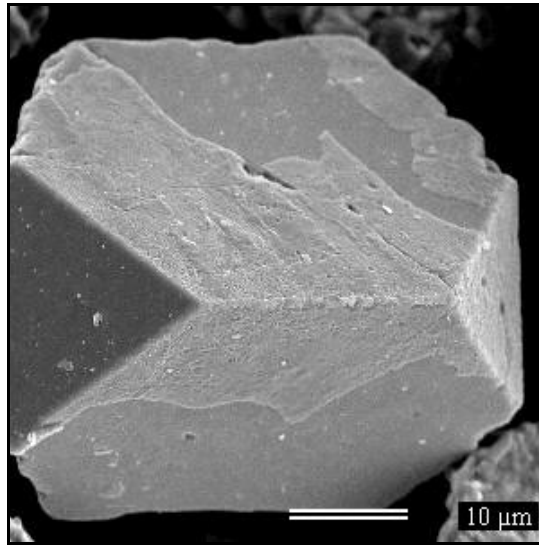


Figura 39. Ampliação de uma partícula monocristalina compacta de formato romboédrico evidenciando os detalhes de sua superfície.

A Figura 40 mostra a presença de diferentes tipos de partículas encontradas na fração mais grossa da amostra de Carajás: uma compacta a direita; uma porosa a esquerda; uma porosa com aspecto granular na parte inferior e uma compacta com partículas menores aderidas em sua superfície. A Figura 40 (dir.) mostra os detalhes da superfície da partícula porosa a partir de sua ampliação.

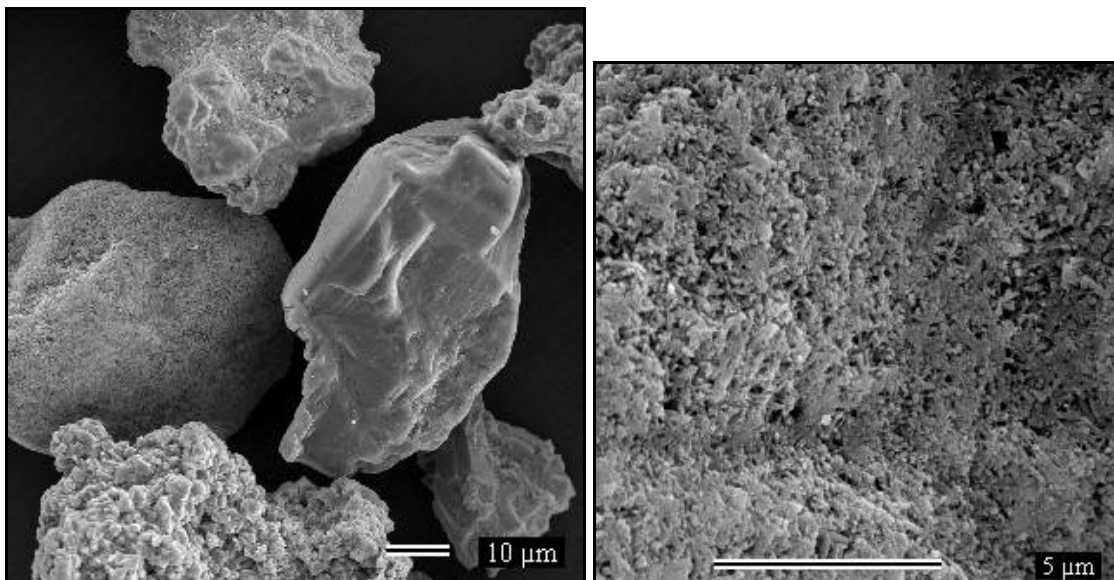


Figura 40. Micrografias MEV da fração +15 µm do peneiramento a úmido da amostra Carajás. À esquerda visão de partículas compactas e porosas. À direita ampliação da superfície da partícula porosa.

A partir das análises dos resultados obtidos no MEV/EDS para cada fração granulométrica pode-se concluir que:

- As partículas dos rejeitos analisados não são esféricas. Esta não esfericidade das partículas foi corroborada pelas medições do comprimento e largura das partículas, cuja relação média foi da ordem de 1,6:1, ou seja, distante da relação de partículas esféricas que é de 1:1.
- Os dois métodos de separação granulométrica (cyclosizer e peneiramento a úmido), em certas ocasiões, apresentaram partículas fora da sua faixa granulométrica, o que é um comportamento completamente esperado para ambos os métodos pelos seguintes motivos:

Apesar de o peneiramento ser uma medida direta e fornecer os resultados em termos de intervalos de tamanhos absolutos (o tamanho de peneira equivale à abertura de uma malha), isto não garante que a partícula passante não possa ter uma dimensão superior à abertura da malha. É o caso, por exemplo, de partículas cilíndricas e em formato de agulha que podem atravessar a malha mesmo tendo uma dimensão bastante superior à abertura. Lembrando que o peneiramento classifica as partículas em sua segunda maior dimensão. Além disto, existe também a possibilidade de rupturas das malhas das peneiras, que por se tratar de aberturas na ordem de micrômetros, muitas vezes são imperceptíveis a olho nu.

Em relação ao cyclosizer, o diâmetro de corte do mesmo é determinado pelo D_{50} , ou seja, diâmetro médio abaixo do qual se encontram 50% das partículas. Existe, então, a possibilidade dos outros 50% se dirigirem tanto para o *overflow* quanto para o *underflow*. É esperado, portanto, encontrar partículas fora de sua faixa granulométrica nas separações obtidas pelo cyclosizer, sendo isto, uma característica desta técnica.

- O procedimento do ultra-som, ao qual as amostras foram submetidas, não desagrega as partículas maiores;
- Os resultados das análises químicas pelo EDS mostraram que algumas partículas são compostas por mais de um elemento químico. Na verdade isto não quer dizer que

estas partículas estejam “contaminadas” com outros elementos. Pode ser que durante a análise, o feixe de raios-X tenha coberto mais de uma partícula distinta, tendo em vista que a área teórica do feixe do EDS é de $1 \mu\text{m}^2$, ou que, mais provavelmente, se trate de partículas mistas.

- As análises químicas pontuais de algumas partículas mostraram a presença de uma alta concentração de compostos de ferro (hematita e goethita) puros e associados a outros minerais, principalmente silicatos (moscovita, quartzo, caulinita, e talco).

5.5 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica quantitativa e qualitativa. A análise qualitativa consiste na comparação dos parâmetros obtidos através do ajuste do espectro com aqueles obtidos para substâncias puras. Na análise quantitativa as áreas relativas de cada sub-espectro são proporcionais à concentração de ferro nas espécies envolvidas (no caso, hematita, goethita e magnetita). Com os resultados do teor de ferro total pode-se calcular então o teor de cada espécie mineral.

Serão apresentados a seguir os espectros Mössbauer das amostras globais. Todos os dubletos foram considerados como sendo da goethita, entretanto os mesmos podem ser devido a uma série de óxidos e ou hidróxidos, mas somente medidas a baixas temperaturas poderão elucidar esta questão.

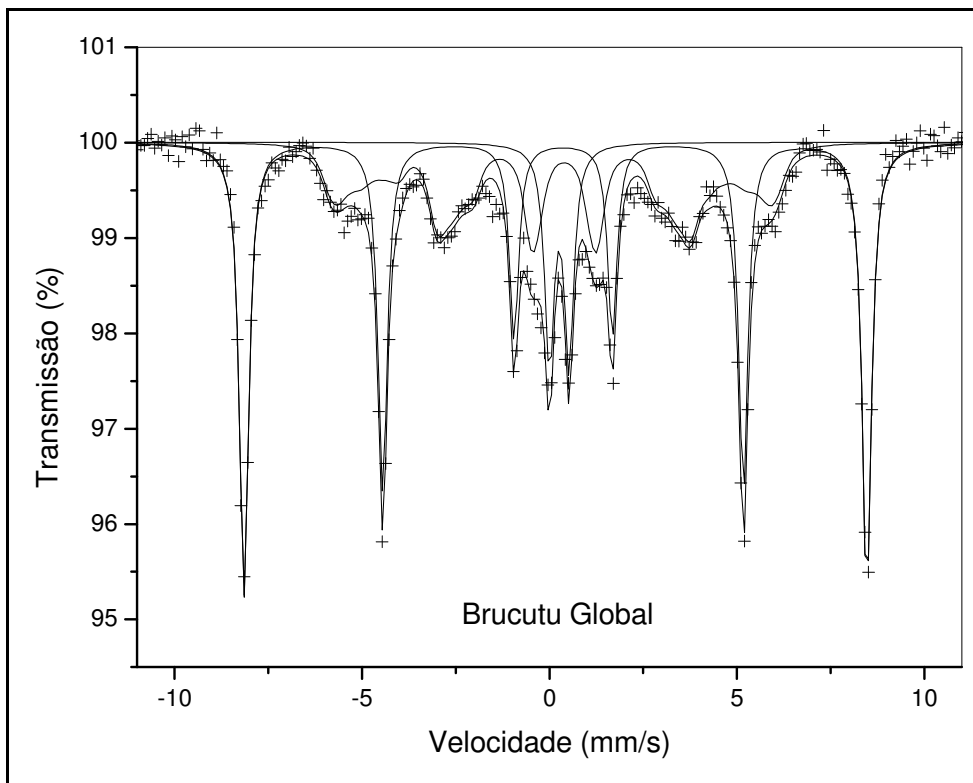


Figura 41. Espectro Mössbauer a 295 K da amostra global Brucutu.

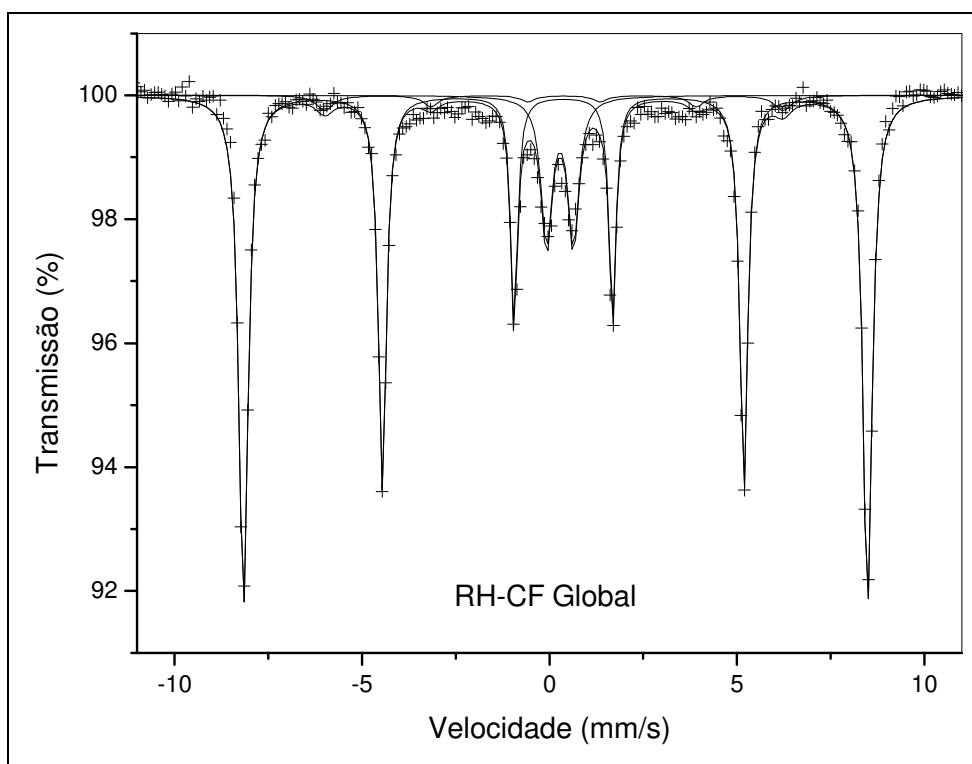


Figura 42. Espectro Mössbauer a 295 K da amostra global RH-CF.

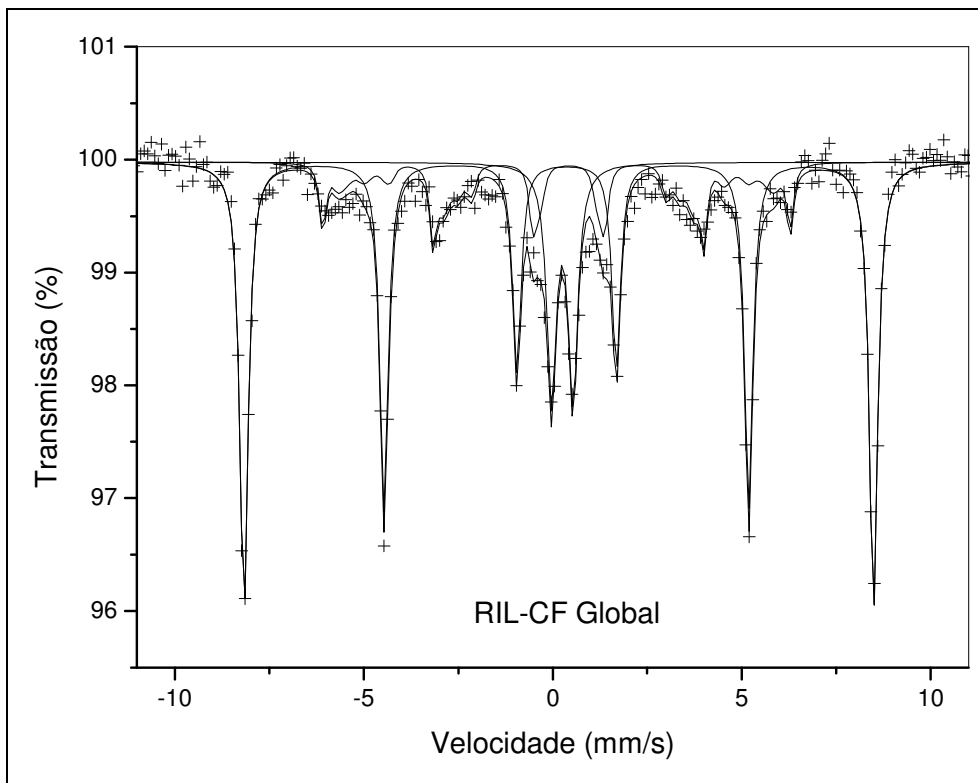


Figura 43. Espectros Mössbauer a 295 K da amostra global RIL-CF.

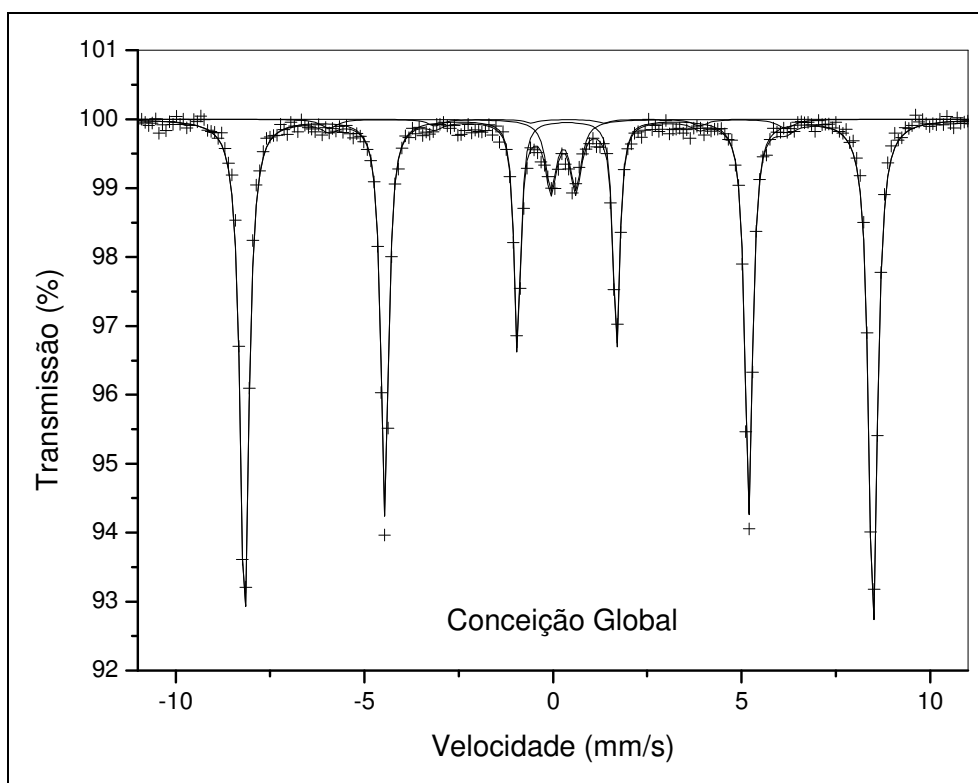


Figura 44. Espectro Mössbauer a 295 K da amostra global Conceição.

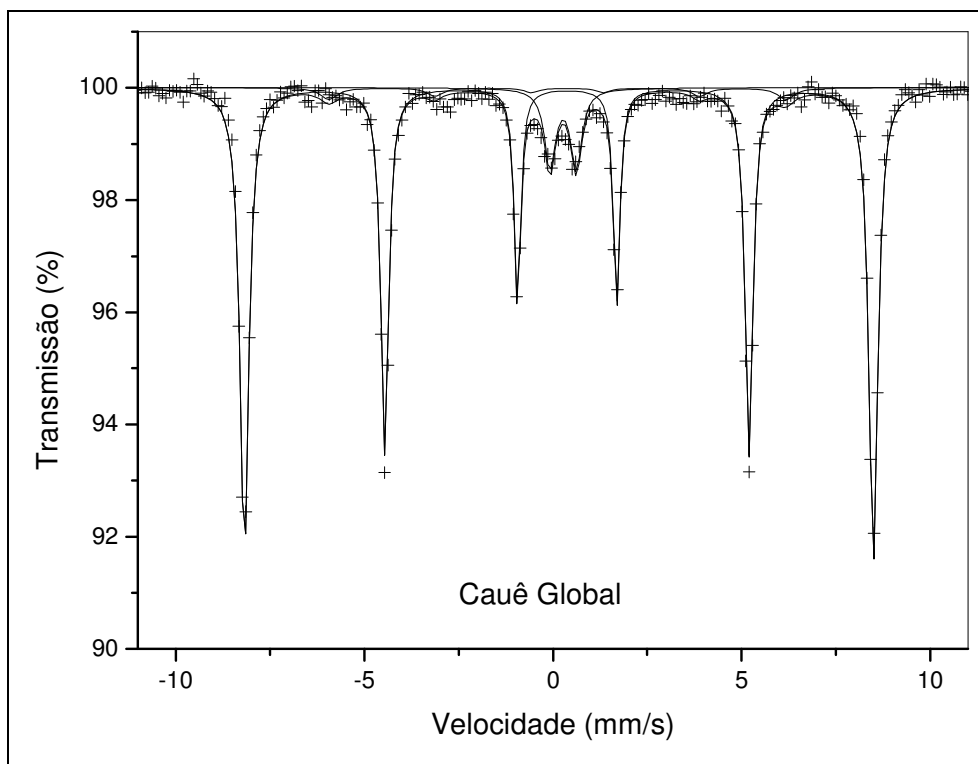


Figura 45. Espectro Mössbauer a 295 K da amostra global Cauê.

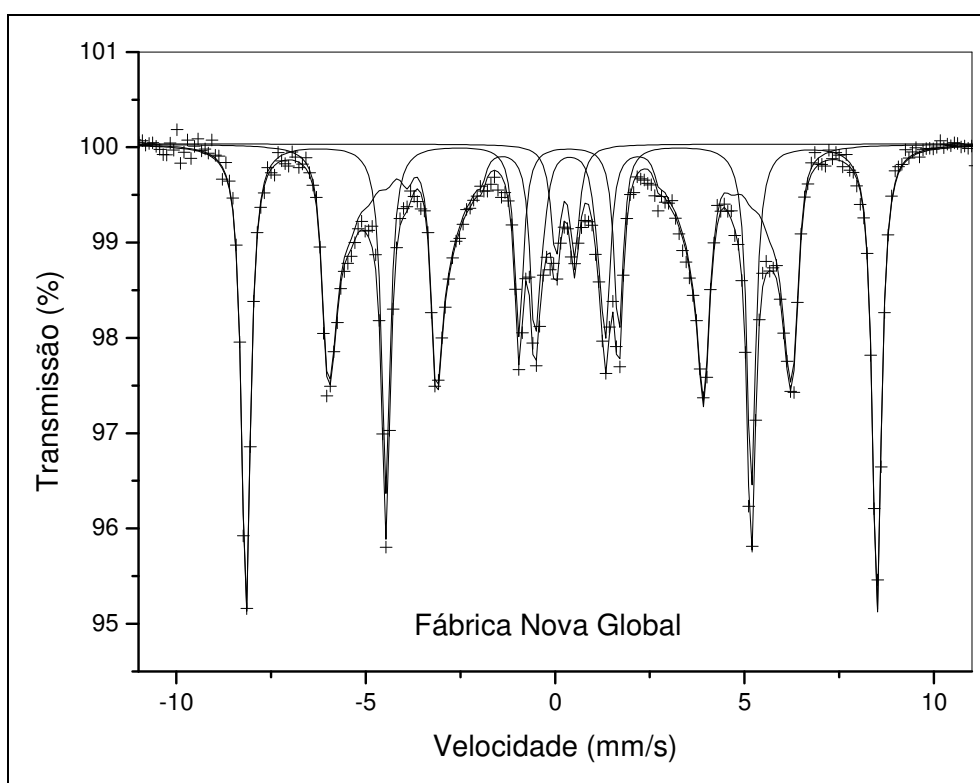


Figura 46. Espectro Mössbauer a 295 K da amostra global Fábrica Nova.

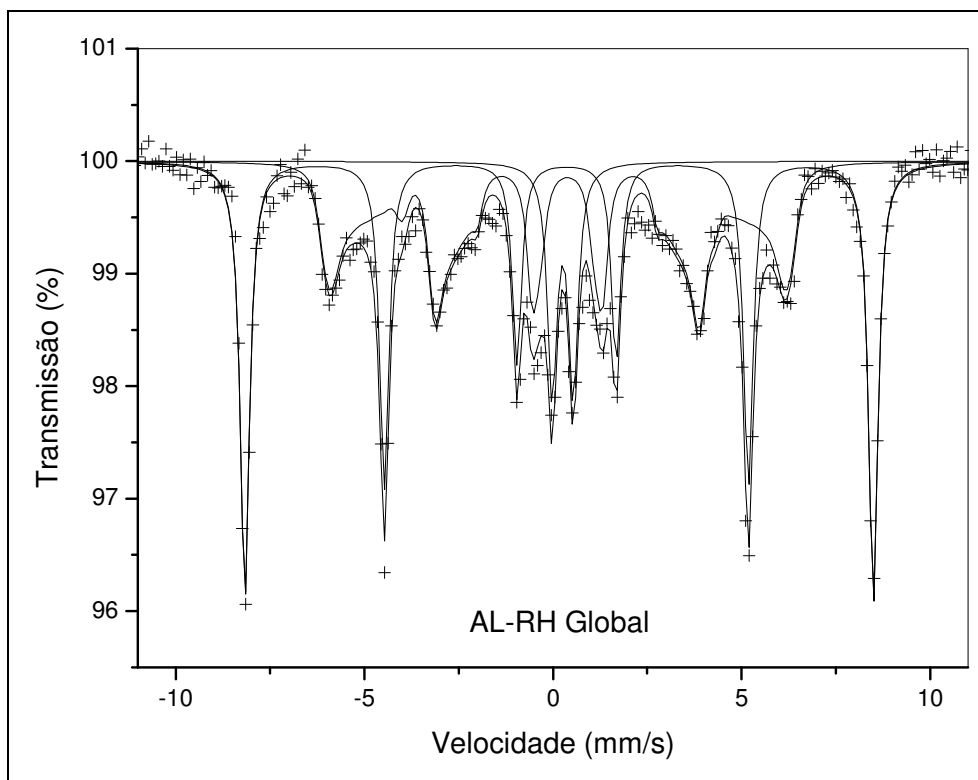


Figura 47. Espectro Mössbauer a 295 K da amostra global AL-RH.

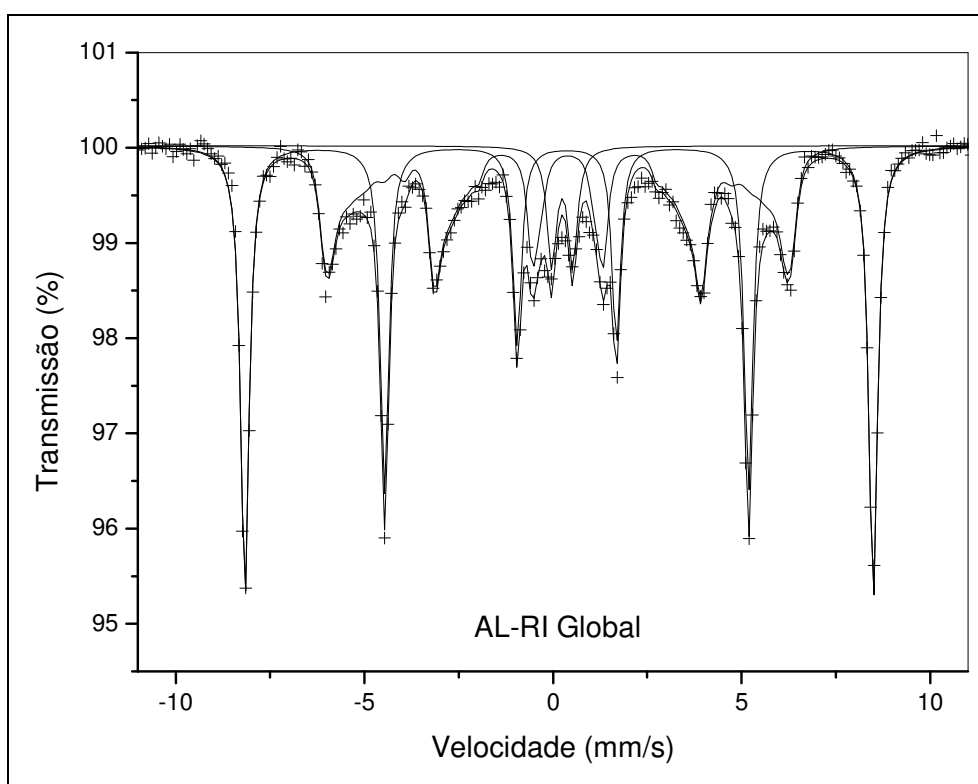


Figura 48. Espectro Mössbauer a 295 K da amostra global AL-RI.

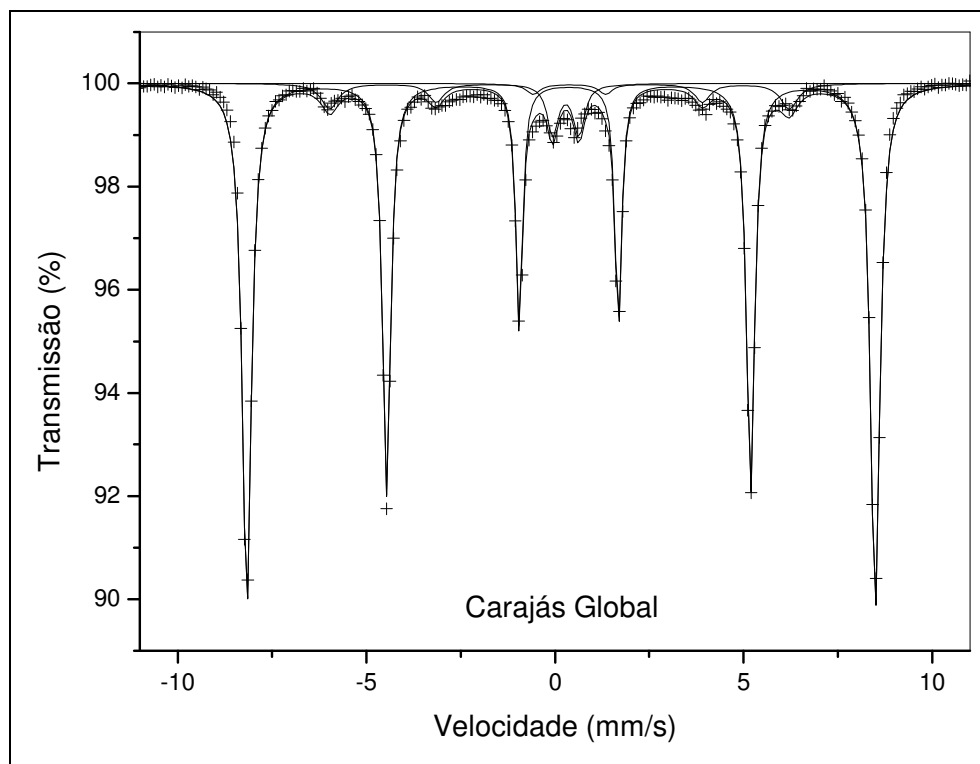


Figura 49. Espectro Mössbauer a 295 K da amostra global Carajás.

Os resultados numéricos derivados dos ajustes computacionais são compilados na Tabela 18 e 19. A mineralogia para as amostras globais foi calculada levando-se em conta o teor de ferro total obtido por titulação via úmida (Tabela 6).

O maior teor de goethita observado foi de 47% nas amostras Fábrica Nova e AL-RH. Já o maior teor de hematita encontrado foi de 78% na amostra Carajás, que apresentou também o menor teor de impurezas, apenas 9%.

Tabela 18. Teores das espécies minerais das amostras globais.

Amostra	Teor do mineral (%)		
	H	G	Outros*
Brucutu	32	35	33
RH-CF	65	16	19
RIL-CF	39	29	32
Conceição	56	7	37
Cauê	54	9	37
Fábrica Nova	32	47	21
AL-RH	32	47	21
AL-RI	35	37	28
Carajás	78	13	9

* Outros: Moscovita, Gibbsita, Caulinita, Talco, Quartzoz.

Tabela 19. Parâmetros experimentais dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente. H_{hf} : campo magnético hiperfino (kOe); $2\varepsilon_Q$: deslocamento quadrupolar (mm/s); ΔE_Q : desdobramento quadrupolar (mm/s); δ : desvio isomérico (mm/s); S: área espectral relativa (%).

Amostra	Sexteto I (hematita)				Sexteto II (goethita)				Dubleto (goethita)		
	H_{hf}	$2\varepsilon_Q$	δ	S	H_{hf}	$2\varepsilon_Q$	δ	S	ΔE_Q	δ	S
Brucutu	515	-0.20	0.37	51	369	-0.28	0.36*	38	0.52	0.37	11
RH-CF	516	-0.20	0.37	82	379	-0.26*	0.36*	4	0.71	0.39	14
RIL-CF	516	-0.20	0.37	60	400	-0.32	0.37	24	0.57	0.36	16
Conceição	516	-0.21	0.37	90	375	-0.26*	0.36*	3	0.66	0.38	7
Cauê	517	-0.21	0.37	87	375	-0.26*	0.36*	4	0.70	0.37	9
Fábrica Nova	516	-0.19	0.37	43	388	-0.26	0.37	52	0.50	0.37	5
AL-RH	516	-0.19	0.37	43	380	-0.24	0.37	46	0.56	0.37	11
AL-RI	516	-0.20	0.37	51	387	-0.26	0.37	43	0.56	0.35	6
Carajás	516	-0.20	0.37	87	377	-0.26*	0.36*	8	0.69	0.39	5

* Parâmetro fixado

Serão apresentados a seguir os espectros Mössbauer das frações do peneiramento a úmido. Os resultados numéricos derivados dos ajustes computacionais são compilados nas Tabelas 20 a 22. A mineralogia para as amostras foi calculada levando-se em conta o teor de ferro total obtido por ICP para as frações do cyclosizer (Tabela 8).

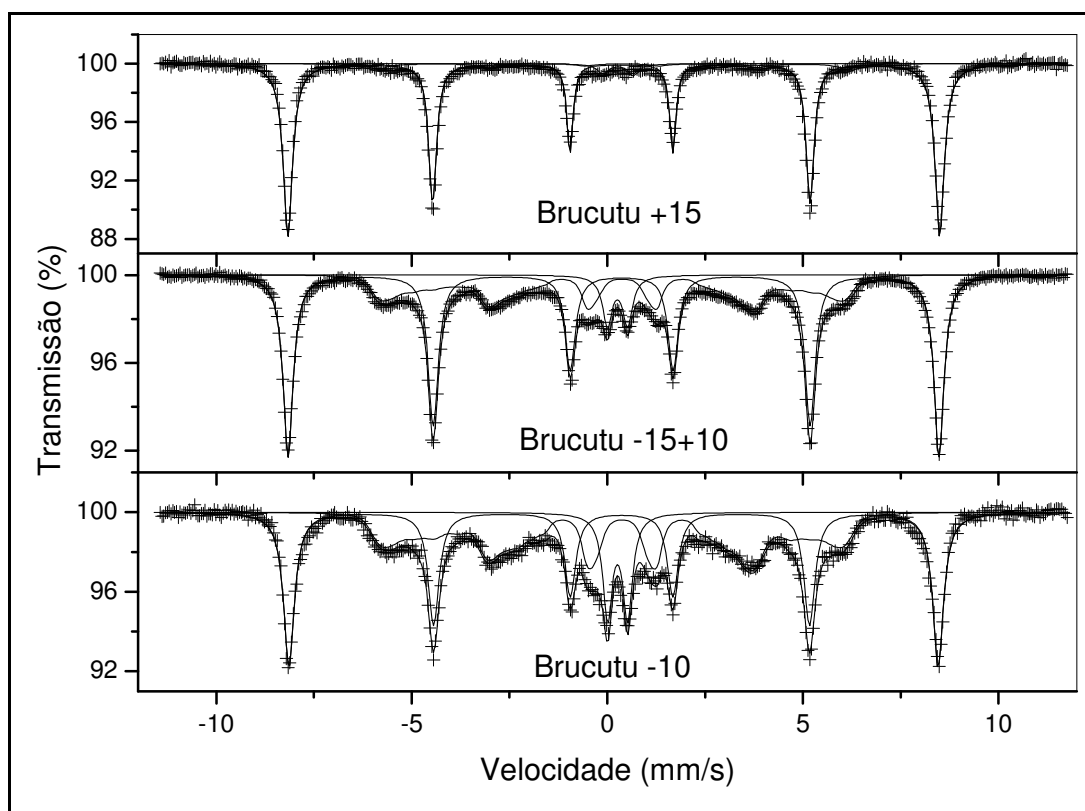


Figura 50. Espectros Mössbauer a 295 K das frações da amostra Brucutu.

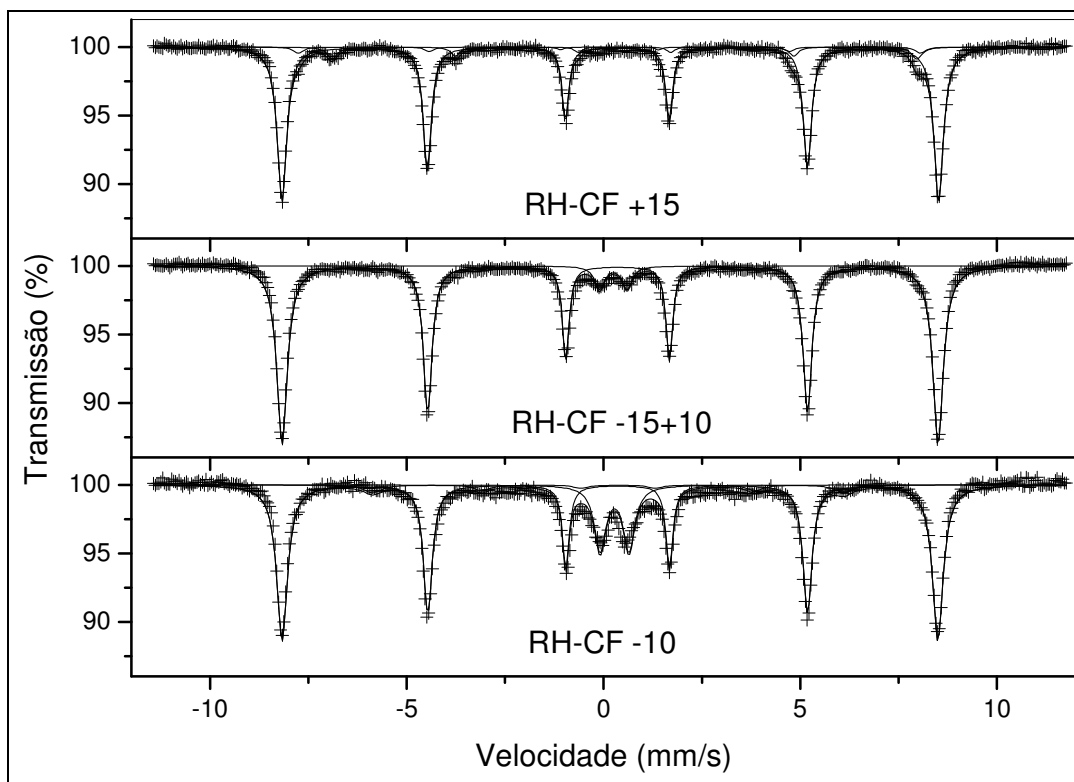


Figura 51. Espectros Mössbauer a 295 K das frações da amostra RH-CF.

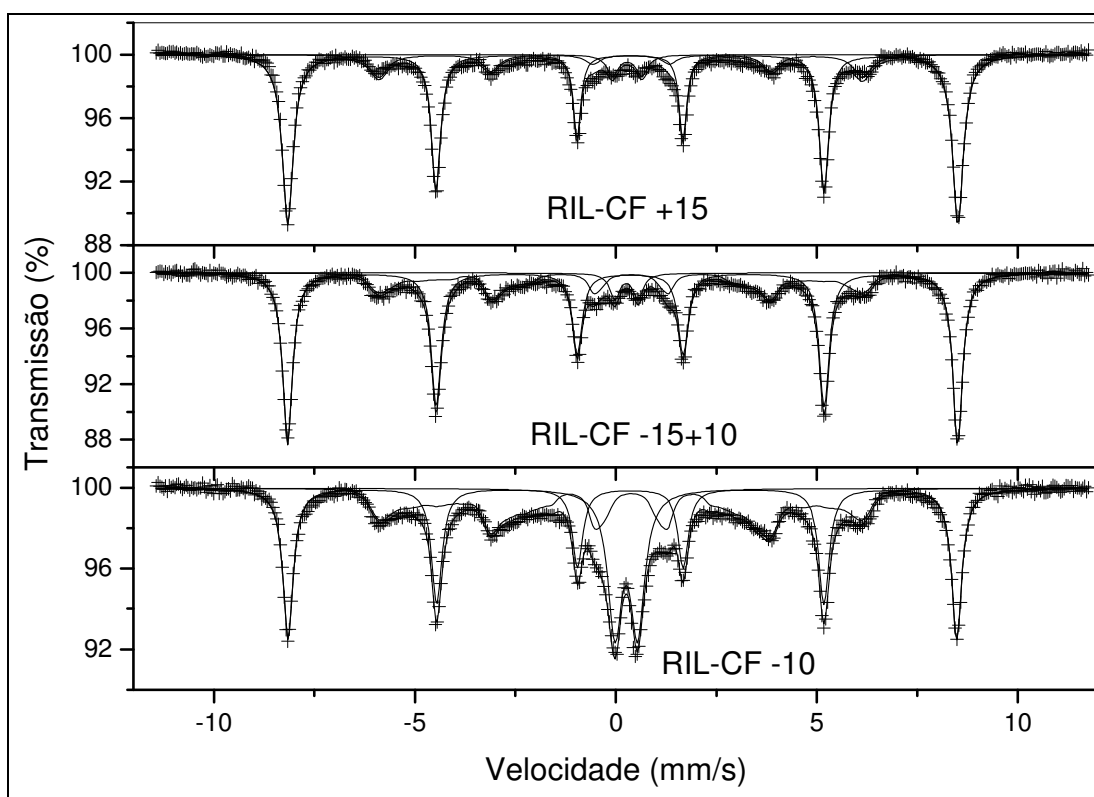


Figura 52. Espectros Mössbauer a 295 K das frações da amostra RIL-CF.

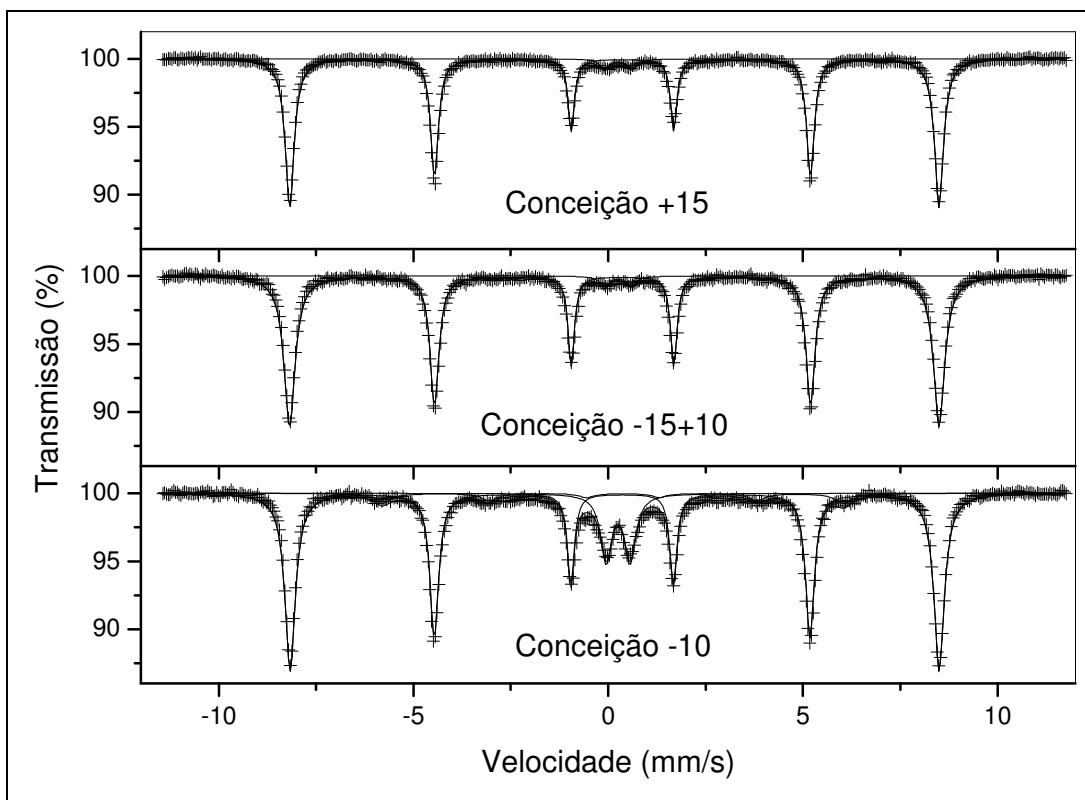


Figura 53. Espectros Mössbauer a 295 K das frações da amostra Conceição.

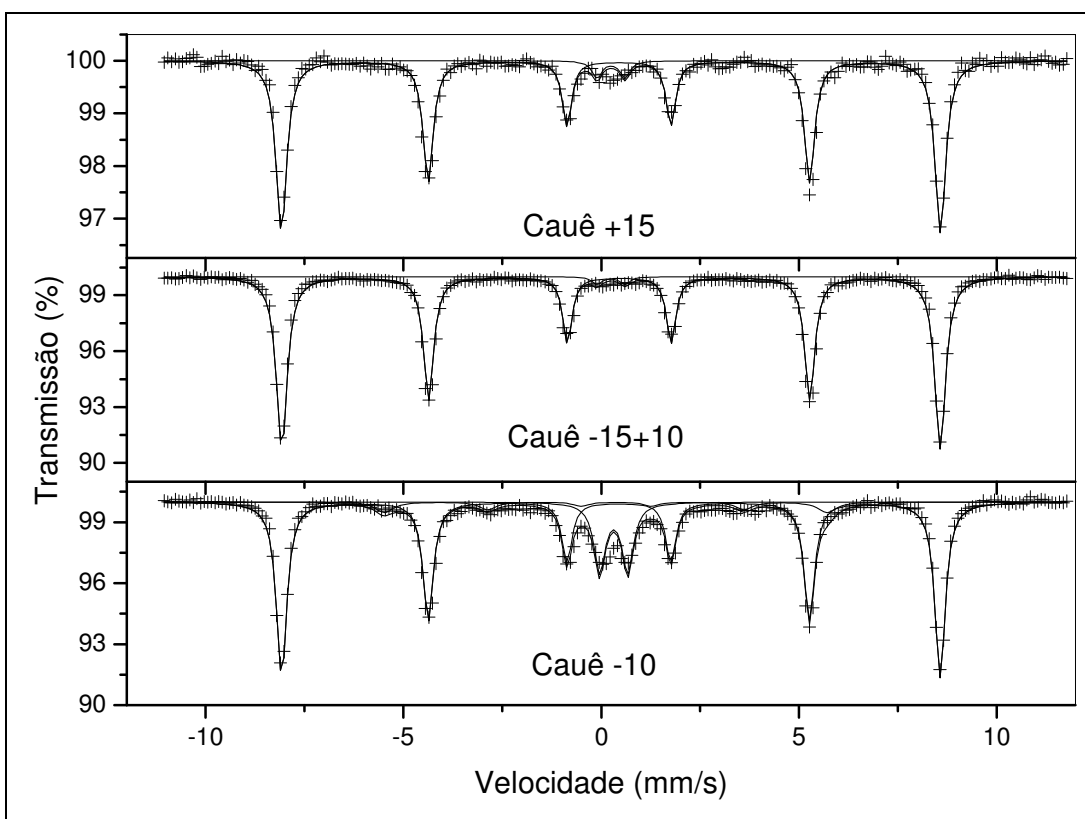


Figura 54. Espectros Mössbauer a 295 K das frações da amostra Cauê.

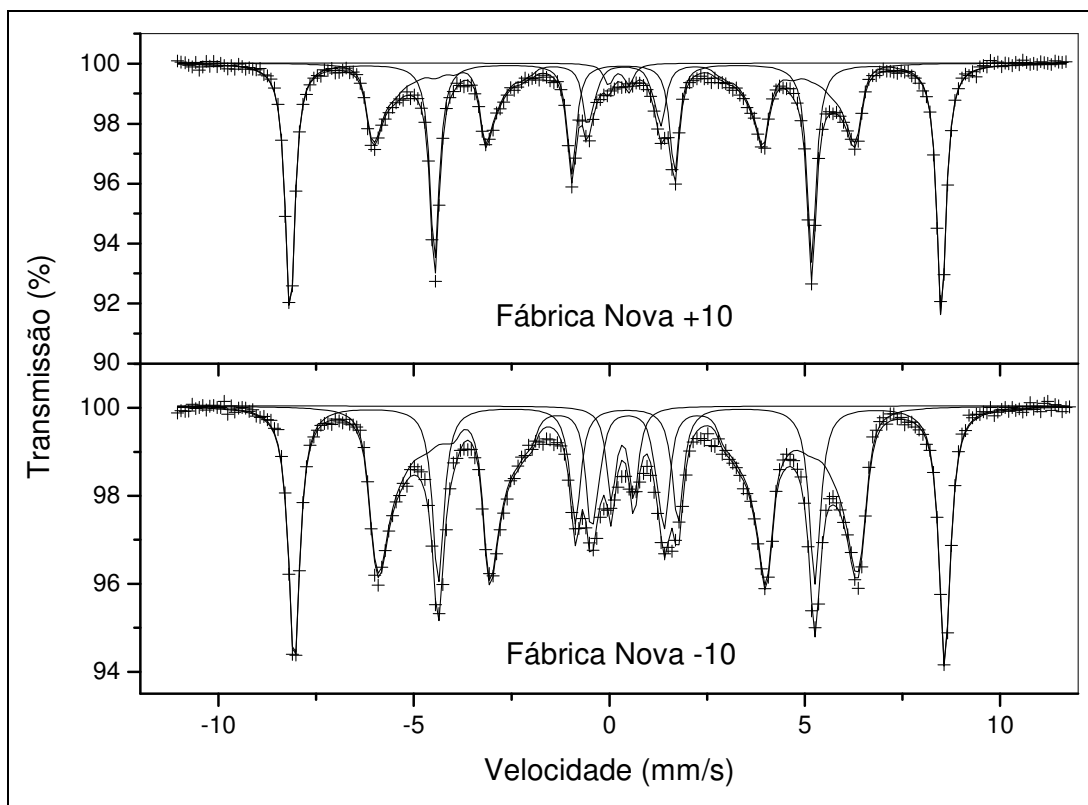


Figura 55. Espectros Mössbauer a 295 K das frações da amostra Fábrica Nova.

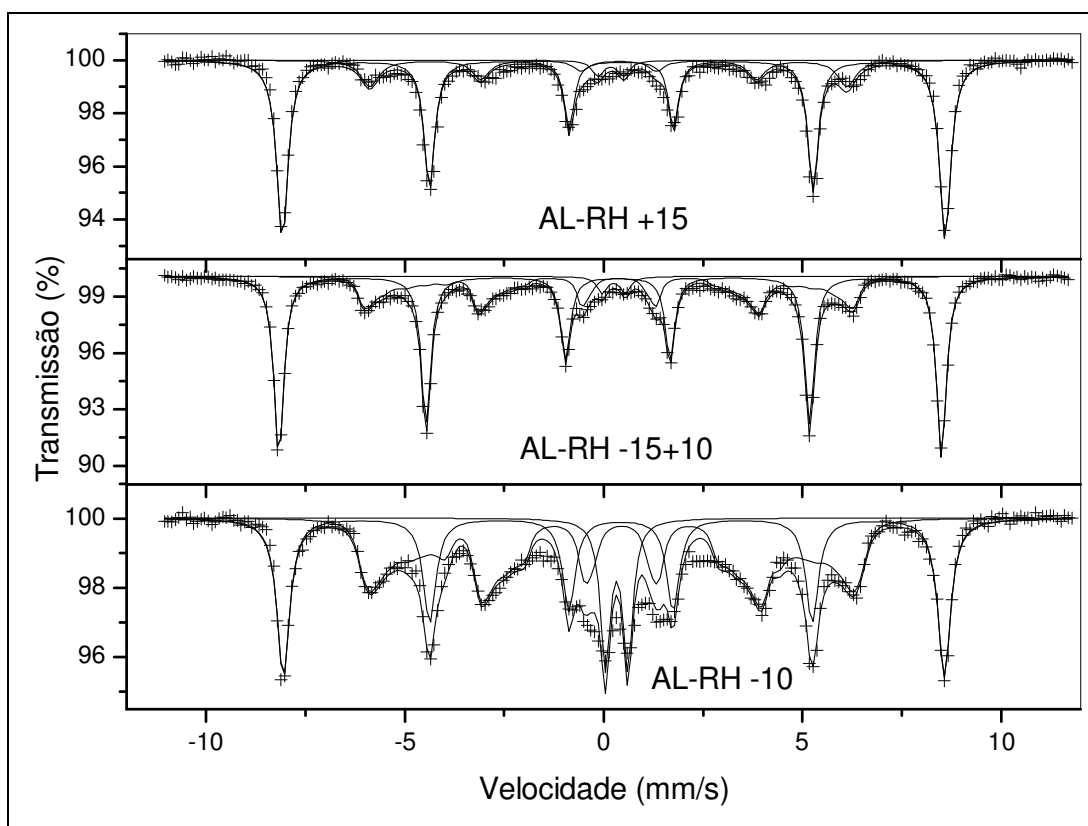


Figura 56. Espectros Mössbauer a 295 K das frações da amostra AL-RH.

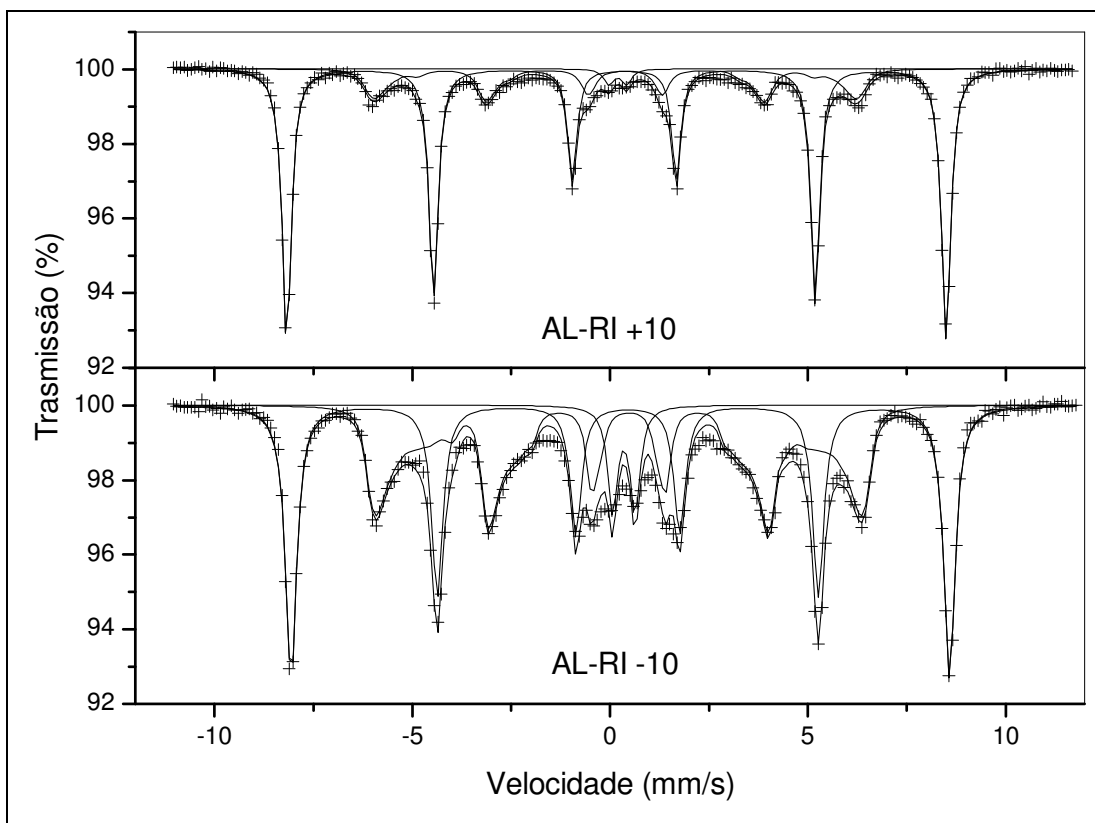


Figura 57. Espectros Mössbauer a 295 K das frações da amostra AL-RI.

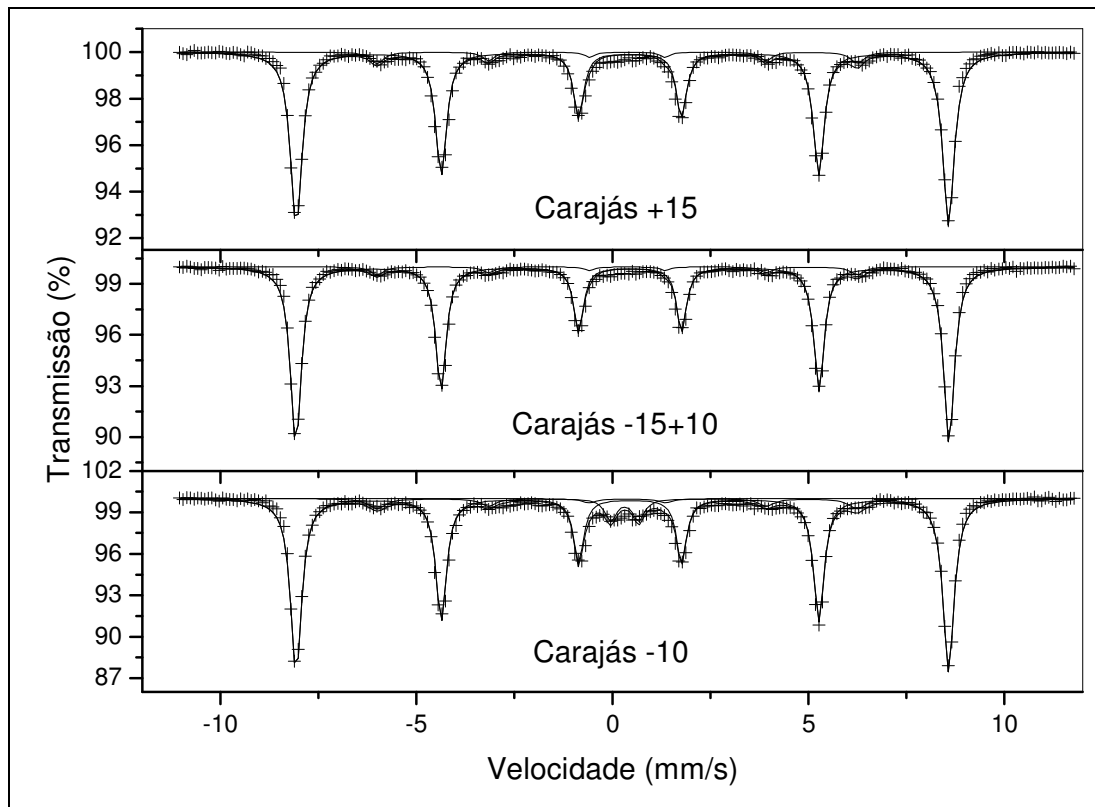


Figura 58. Espectros Mössbauer a 295 K das frações da amostra Carajás.

Tabela 20. Teores das espécies minerais das frações do peneiramento a úmido.

Amostra	Fração (μm)	Teor de Fe total (%)	Teor do mineral (%)			
			H	G	M	Outros*
Brucutu	+15	49	64	7	-	29
	-15+10	53	44	35	-	21
	-10	42	26	38	-	36
RH-CF	+15	70	89	-	10	1
	-15+10	65	88	6	-	6
	-10	49	54	18	-	28
RIL-CF	+15	51	56	18	-	26
	-15+10	52	54	23	-	23
	-10	47	28	44	-	28
Conceição	+15	47	65	2	-	33
	-15+10	56	78	3	-	19
	-10	33	37	12	-	51
Cauê	+15	59	80	5	-	15
	-15+10	59	82	2	-	16
	-10	28	30	11	-	59
Fábrica Nova	+10	59	57	30	-	13
	-10	47	26	46	-	28
AL-RH	+15	61	68	22	-	10
	-15+10	61	57	33	-	10
	-10	48	26	47	-	27
AL-RI	+10	56	61	21	-	18
	-10	43	28	37	-	35
Carajás	+15	65	85	8	-	7
	-15+10	67	91	6	-	3
	-10	61	75	14	-	11

* Outros: Moscovita, Gibbsita, Caulinita, Talco, Quartzo.

A partir das análises dos resultados dos espectros Mössbauer para as frações granulométricas de todas as amostras pode-se concluir que:

- À medida que a granulometria diminui, o teor de goethita aumenta; o teor de hematita é maior nas duas frações mais grossas (+15 μm e -15 μm +10 μm).
- O maior teor de goethita observado foi de 47% na amostra AL-RH, fração -10 μm e o de hematita foi de 91% na amostra Carajás fração -15+10 μm .
- Todos os espectros Mössbauer apresentam o sexteto característico da hematita, com linhas estreitas, indicando a presença de uma fase bem cristalizada e sem substituição isomórfica significativa;

Tabela 21. Parâmetros experimentais dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente. H_{hf} : campo magnético hiperfino (kOe); $2\varepsilon_Q$: deslocamento quadrupolar (mm/s); ΔE_Q : desdobramento quadrupolar (mm/s); δ : desvio isomérico (mm/s); S: área espectral relativa (%).

Amostra	Fração (μm)	Sexteto I (hematita)				Sexteto II (goethita)				Dubleto (goethita)		
		H_{hf}	$2\varepsilon_Q$	δ	S	H_{hf}	$2\varepsilon_Q$	δ	S	ΔE_Q	δ	S
Brucutu	+15	517	-0.20	0.37	91	371	-0.26*	0.36*	6	0.78	0.38	3
	-15+10	516	-0.21	0.37	58	361	-0.23	0.36	36	0.53	0.36	6
	-10	503	-0.20	0.39	44	334	-0.22	0.39	44	0.57	0.37	12
RH-CF	+15	517	-0.18	0.37	89	-	-	-	-	-	-	-
	-15+10	517	-0.19	0.37	94	-	-	-	-	0.70*	0.36*	6
	-10	517	-0.20	0.37	77	371	-0.26*	0.36*	6	0.74	0.39	17
RIL-CF	+15	517	-0.18	0.37	78	373	-0.26*	0.36*	17	0.73	0.39	5
	-15+10	506	-0.18	0.39	72	364	-0.24	0.39	23	0.62	0.37	5
	-10	504	-0.19	0.39	42	339	-0.21	0.38	37	0.57	0.37	21
Conceição	+15	517	-0.21	0.37	97	-	-	-	-	0.70*	0.36*	3
	-15+10	517	-0.21	0.37	97	-	-	-	-	0.70*	0.36*	3
	-10	517	-0.19	0.37	78	368	-0.26*	0.36*	7	0.62	0.36	15
Cauê	+15	517	-0.21	0.37	95	-	-	-	-	0.70*	0.36*	5
	-15+10	516	-0.21	0.37	98	-	-	-	-	0.70*	0.36*	2
	-10	517	-0.20	0.37	75	357	-0.26*	0.36*	8	0.63	0.36	17
Fábrica Nova	+10	517	-0.19	0.37	68	380*	-0.26*	0.36*	32	-	-	-
	-10	516	-0.18	0.37	39	381	-0.26	0.36	55	0.57	0.36	6
AL-RH	+15	517	-0.19	0.37	77	375	-0.26*	0.36*	20	0.77	0.41	3
	-15+10	517	-0.19	0.37	66	388	-0.25	0.37	31	0.58	0.36	3
	-10	515	-0.19	0.37	38	380	-0.24	0.36	49	0.56	0.36	13
AL-RI	+10	517	-0.20	0.37	76	378	-0.25	0.37	22	0.45	0.30	2
	-10	516	-0.19	0.37	46	383	-0.26	0.36	46	0.62	0.36	8
Carajás	+15	516	-0.19	0.37	92	380*	-0.26*	0.36*	8	-	-	-
	-15+10	517	-0.19	0.37	94	380*	-0.26*	0.36*	6	-	-	-
	-10	516	-0.19	0.37	86	379	-0.26*	0.36*	8	0.69	0.40	6

* Parâmetro fixado

Os parâmetros experimentais dos sextetos da magnetita da amostra RH-CF, fração +15 µm, são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22. Parâmetros experimentais dos sextetos da magnetita para a fração +15 µm da amostra RH-CF.

Amostra	Fração	Sexteto I (magnetita)				Sexteto II (magnetita)			
		H_{hf}	$2\varepsilon_Q$	δ	S	H_{hf}	$2\varepsilon_Q$	δ	S
RH-CF	+15µm	490*	0*	0.26*	4	461	0*	0.64	7

* Parâmetro fixado

5.6 As Particularidades do Rejeito de Carajás

Dentre todos os rejeitos estudados no trabalho, um em especial se destaca dos demais. Trata-se do rejeito da mina de Carajás. Objetivando mostrar as suas particularidades frente aos outros rejeitos estudados, a Tabela 23 apresenta um comparativo com suas principais características.

Tabela 23. Comparação entre o rejeito de Carajás e os demais estudados.

Amostra	Granulometria D_{80} (µm)	Fe (%)	Al (%)	Mn (%)	P (%)	Teor do mineral (%)		
						H	G	Outros*
Brucutu	15	44,8	3,1	0,2	0,16	32	35	33
RH-CF	10	56,3	1,3	4,6	0,27	65	16	19
RIL-CF	22	46,5	2,0	1,1	0,11	39	29	32
Conceição	27	44,3	1,0	1,9	0,11	56	7	37
Cauê	25	45,6	1,1	2,1	0,12	54	9	37
Fábrica Nova	14	53,4	1,1	0,3	0,17	32	47	21
AL-RH	13	51,8	2,4	0,2	0,21	32	47	21
AL-RI	16	48,6	1,2	0,4	0,17	35	37	28
Carajás	10	64,0	0,8	0,9	0,081	78	13	9

* Outros: Moscovita, Gibbsita, Caulinita, Talco, Quartzo.

Como pode ser observado, o rejeito de Carajás, um dos que tem a granulometria mais fina de todos ($D_{80} = 10$ µm), é o que apresenta o maior potencial de aproveitamento dentre os estudados, com um teor de ferro muito significativo, de 64%, valor este, maior até do que o lavrado em muitas minas. O nível de contaminantes presente no mesmo é muito baixo: 0,8% de Al, 0,9% de Mn e 0,08% de P. A hematita é o mineral predominante no rejeito de Carajás, perfazendo 78% de sua constituição, seguido pela goethita com 13%, tendo apenas 9% de minerais considerados como contaminantes, constituídos essencialmente pelo quartzo e gibbsita.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados discutidos e apresentados seguem as conclusões obtidas com a realização do trabalho, que servirá de suporte técnico para o desenvolvimento de novos estudos de técnicas de concentração de partículas ultrafinas, menores do que 10 μm , bem como de novas aplicações para estes rejeitos.

Os rejeitos estudados apresentam uma granulometria essencialmente ultrafina com D_{80} variando de 10 a 30 μm . O teor de ferro é significativo, variando de 44% a 64%, encontrado principalmente nas formas de hematita e goethita. O fósforo (0,1 - 0,3%) e a alumina (1,0 - 3,0%) também estão presentes em quantidades elevadas, e os seus teores aumentam à medida que as partículas diminuem de tamanho. Além dos oxi-hidróxidos de ferro também estão presentes a gibbsita, caulinita, quartzo, talco e moscovita. A DRX mostrou que as partículas (cristalitos) da hematita, para todas as amostras, são superiores a 1000 Å, independente da fração granulométrica. As partículas da goethita são nanométricas e invariavelmente diminuem de tamanho à medida que a granulometria se torna mais fina.

As análises no MEV mostram que as partículas dos rejeitos analisados não são esféricas. Esta não esfericidade das partículas foi corroborada pelas medições do comprimento e largura das partículas cuja relação média foi da ordem de 1,6:1, ou seja, distante da relação de partículas esféricas que é de 1:1. Em certas ocasiões, as separações obtidas pelo cyclosizer e pelo peneiramento a úmido apresentaram partículas fora de sua faixa granulométrica, o que é um comportamento perfeitamente esperado para ambas as técnicas devido às características dos seus processos de separação. As análises químicas pontuais de algumas partículas mostraram a presença de uma alta concentração de compostos de ferro (hematita e goethita) puros e associados a outros minerais, principalmente silicatos (moscovita, quartzo, caulinita, e talco).

Todos os espectros Mössbauer apresentaram o sexteto característico da hematita, com linhas estreitas, indicando a presença de uma fase bem cristalizada e sem substituição isomórfica significativa. À medida que a granulometria diminuiu o teor de goethita

aumentou. Invariavelmente o teor de hematita foi maior nas duas frações mais grossas (+15 μm e -15 μm +10 μm).

Os resultados quantitativos da espectroscopia Mössbauer para as amostras globais mostraram que o maior teor de goethita observado foi de 47% nas amostras Fábrica Nova e AL-RH. Já o maior teor de hematita encontrado foi de 78% na amostra Carajás, que apresentou também o menor teor de impurezas, apenas 9%.

Destaca-se que para todas as amostras o teor de fósforo e alumínio aumentou à medida que os tamanhos das partículas diminuíram, mesma tendência verificada também para a goethita a partir da espectroscopia Mössbauer. Isso sugere, portanto, que o fósforo e o alumínio estavam associados à goethita. Os resultados do DCB confirmaram que grande parte do fósforo está associado aos óxidos de ferro, mais provavelmente à estrutura da goethita. O alumínio, muito provavelmente, não está ligado ao ferro e sim aos minerais gibbsita, moscovita e caulinita presentes nos rejeitos.

O rejeito de Carajás, que tem a granulometria mais fina dentre todos, com D_{80} de 10 μm , se destaca dos demais por apresentar 64% de ferro e apenas 9% de minerais considerados como contaminantes, sendo estes essencialmente o quartzo e a gibbsita. A hematita é o mineral predominante no rejeito de Carajás, perfazendo 78% de sua constituição, seguido pela goethita com 13%. O P, Al e Mn estão presentes em quantidades muito baixas de 0,8, 0,9 e 0,08%, respectivamente. Portanto, o rejeito de Carajás, dentre todos, é o que apresenta o maior potencial de reprocessamento para a recuperação do ferro. Para que este aproveitamento se torne realidade é preciso, entretanto, desenvolver técnicas de aglomeração e produtos comerciais para este rejeito, visto que a sua qualidade não é a limitação.

7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados apresentados apontam que os rejeitos estudados apresentam um grande potencial de reaproveitamento, pelos seguintes motivos:

- Como as reservas de minério de ferro com alto teor estão diminuindo ao redor do mundo, e a demanda tem aumentado, torna-se atraente o aproveitamento dos rejeitos, já que os teores de ferro neles encontrados foram bastante consideráveis (44 a 64%).
- O aumento da recuperação metalúrgica e em massa das plantas de beneficiamento, pelo reaproveitamento dos rejeitos, representa ganhos financeiros importantes para a empresa.
- Com o aproveitamento dos rejeitos há ainda um ganho adicional de primordial relevância, de ordem ambiental, ao deixar de enviar para as barragens toneladas de rejeitos, aumentando sua vida útil, ou mesmo recuperando os rejeitos já dispostos nas mesmas. Isto em meio à uma crescente cobrança por parte da comunidade e órgãos ambientais de medidas ambientalmente corretas e seguras das empresas.

Este reaproveitamento só se tornará realidade quando houver uma técnica de concentração eficaz e economicamente viável, que hoje ainda não existe. Assim, sugere-se como temas para trabalhos futuros:

- Estudos de novas técnicas de concentração de partículas ultrafinas ($< 10 \mu\text{m}$), visando uma recuperação que seja eficiente, economicamente viável e ambientalmente segura para os rejeitos estudados.
- Aplicados especificamente aos rejeitos de cada mina, estudar qual o melhor método para remoção do fósforo e alumínio, presentes em quantidades consideráveis nas frações mais finas ($< 10 \mu\text{m}$), considerando que o fósforo está associado à estrutura da goethita.
- Estudo sobre possíveis aplicações ou desenvolvimento de novos produtos com os rejeitos de cada mina, baseados em suas características.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMORIM, L.L.C. and PAIVA, J.A. (2008). *Eletrostatic precipitator's recoverd fines utilization*. 2º International Symposium on Iron Ore. São Luís - MA. p. 461-463.

ARAÚJO, C.B. (2006). *Contribuição ao estudo do comportamento de barragens de rejeito de mineração de ferro*. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.coc.ufrj.br/index>>. Acessado em: 19/01/2008.

BIZZO, W.A. (2006). *Escória de Siderurgia: Composição química e classificação como resíduo*. Workshop Sustentabilidade do Setor Siderúrgico. ABM, São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://www.abmbrasil.com.br/cim/download/Workshop>>. Acessado em: 25/02/2009.

BRANDÃO, B.B., NEUMMAN, R. and SCHNEIDER, C.L. (2006). *Distribuição de tamanho de peneira para quartzo a partir de difratometria a laser, sedimentação gravitacional com absorção de raios-X, e por elutriação centrífuga*. CETEM. Anais XIV Jornada de Iniciação Científica. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/series_anais>. Acessado em: 29/11/2007.

CASSOLA, M.S., MORAES, S.L., TUMOLO FILHO, M. (2001). *Aglomerção de finos de óxidos de ferro – Resíduo industrial*. VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology - XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia. Rio de Janeiro - RJ : CETEM/MCT. v. 3. p. 194-198.

CORNELL, R.M. and SCHWERTMANN, U. (1996). *The Iron Oxides: Structure, properties, reactions, occurrence and uses*. New York: VCH Publishers.

DAS, S.K., KUMAR, S. and RAMACHANDRARAO, P. (2000). *Exploitation of iron ore tailing for the development of ceramic tiles*. Waste Management. v.20, p.725-729.

FERREIRA, A.D., LIMA, N.P., RIBEIRO, V. (2007). *Caracterização geometalúrgica da mina de Fábrica Nova*. XXXVII Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas. Salvador, Brasil. Anais v.2: 555-562.

FONTES, M.P.F., CAMARGO, O.A., SPOSITO, G. (2001). *Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados*. Scientia Agricola, v.58, n.3, p 627-646, jul/set. 2001. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/sa/v58n3/a29v58n3.pdf>>. Acessado em: 16/02/2008.

GHOSE, M.K. and SEN, P.K. (2001). *Characteristics of iron ore tailing slime in India and its test for required pond size*. Environmental Monitoring and Assessment. v.68, p.51-61.

HERNANDEZ, C.A.O, DE ARAUJO, A.C., VALADÃO, G.E.S and AMARANTE, S.C. (2005). *Pasting characteristics of hematite/quartz systems*. Minerals Engineering. v.18, p.935-939.

Iron Ore Products (2006). Companhia Vale do Rio Doce. Disponível em: <http://www.vale.com/vale/templates/htm/vale/hot%5Fsites/revista_booklet/revistas/booklet2006.pdf>. Acessada em: 23/06/2008.

JESUS, C.A.G. (2008). *Sumário Mineral 2008*. Departamento Nacional da Produção Mineral, DNPM, Brasília.

KUMAR, S., KUMAR, R. and BANDOPADHYAY, A. (2006). *Innovative methodologies for the utilization of wastes from metallurgical and allied industries*. Resources Conservation and Recycling. v.48, p. 301-314.

LIMA, R.M.F. (2007). Ouro Preto: Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mineral. Disciplina de Caracterização Mineralógica e Tecnológica de Minérios da Universidade Federal de Ouro Preto. Notas de aula.

LUZ, A. B.; SAMPAIO J. A.; ALMEIDA, S. L.M. (2004). *Tratamento de minérios*. Centro Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro. p. 4-5.

MARTINS, J. (2007). *Procedimentos para avaliação de aglomerantes na pelotização*. XXII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia. Ouro Preto - MG. v. 1. p. 499- 502.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. (1960). *Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate*. In: NATIONAL CONFERENCE ON CLAYS AND CLAYS MINERALS, 7., 1960, Washington, D.C. Proceedings ... New York: Pergamon Press, p.317-327.

MORAES, S.L., CASSOLA, M.S. (2007). *Microestrutura de pelotas de minério de ferro – aglomerantes orgânico e inorgânico*. XXII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia. Ouro Preto - MG. v. 1. p. 491- 498.

NETTO, S.M. (2001). *Cacacterização cristaloquímica da incorporação de íons cobre (II) em goethita (α -FeOOH)) sintética*. Universidade Estadual de Campinas. Tese de Doutorado em Ciências. Campinas - SP. Disponível em: <<http://www.miniweb.com.br/geografia/Artigos/geologia/SMNetto.pdf>>. Acessado em: 19/01/2008.

Norma Reguladora de Mineração. *NRM-18 (Beneficiamento)*. Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <http://www.dnpm-pe.gov.br/Legisla/nrm_18.htm>. Acessada em: 23/06/2008.

PRADHAN, N., DAS, B., GAHAN, C.S., KAR, R.N., SUKLA, L.LB. (2006). *Beneficiation of iron ore slime using Aspergillus niger and Bacillus circulans*. Bioresource Technology. v. 97, p.1876-1879.

PRAKASH, S., DAS, B., MOHANTY, J.K., VENUGOPAL, R. (1999). *The recovery of fine iron minerals from quartz and corundum mixtures using selective magnetic coating*. International Journal of Mineral Processing. v.57, p. 87-103.

QUARESMA, L.F. (2001). *Balanço Mineral Brasileiro 2001*. Departamento Nacional da Produção Mineral, DNPM, Brasília.

RODRIGUES, R.T., RUBIO, J. (2007). *DAF – Dissolved air flotation: potential applications in the mining and mineral processing industry*. International Journal of Mineral Processing. v.82, p.1-13.

SALUM, M.J.G. (1988). *Caracterização física de sistemas particulados – Análise granulométrica*. Cap. III. Curso de Caracterização Tecnológica de Minérios. Fundação Christiano Ottoni. Belo Horizonte.

SAMPAIO, J.A., JULIANELLI, K.M., PENNA, M.T.M. (2002). *Ferro – Mina N5 – Carajás / CVRD*. CETEM: Comunicação Técnica elaborada para o livro Usina de Beneficiamento de Minérios do Brasil. Rio de Janeiro. Disponível em: <www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2002-159-00>. Acessado em: 29/11/2007.

SCHNEIDER, C.L. NEUMANN, R., SOUZA, A.S. (2007). *Determination of the distribution of size of irregularly shaped particles from laser diffractometer measurements*. International Journal of Mineral Processing. v. 82, p. 30-40.

SOMASUNDARAN, P. (1980). Principles of Flocculation, Dispersion, and Selective Flocculation. In: SOMASUNDARAN, P. Fine particles processing, v.II, c.48, p.948.

SRIVASTAVA, M.P., PAN, S.K., PRASAD, N., MISHRA, B.K. (2001). *Characterization and processing of iron ore fines of Kiriburu deposit of Índia*. International Journal of Mineral Processing. v.61, p. 93-107.

VIEIRA, J.E., RAMOS NETO, A.N. (2008). *Recuperation of ultra-fine iron ore from tailing ponds as an economically and technically feasible and environmentally correct alternative method*. 2º International Symposium on Iron Ore. São Luís - MA. p. 408-415.

WILLS, B. A., NAPIER-MUNN, T.J. (2006). *Mineral processing Technology*. An Introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. Elsevier, 7ª edição.

XU, R.. (2002). *Particle characterization: Light scattering methods*. Particle Technology Series, 13. Kluwer Academic Publishers.

ZHANG, S. XUE, X., LIU, X., DUAN, P., et al. (2006). *Current situation and comprehensive utilization of iron ore tailings resources*. Journal of Mining Science. v.42, n.4, p. 403-407.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)