

## CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE MINÉRIOS

**Luiz Carlos Bertolino**

Geólogo pela UFRJ, Mestre pela UFRJ e Doutor em Engenharia Metalúrgica pela PUC-Rio  
Professor Adjunto da UERJ e  
Tecnologista Sênior do CETEM/MCTIC

**Werlem Holanda dos Santos**

Geólogo pela UERJ, Mestre e Doutor pela UERJ  
Professor Assistente da UERJ

**Anderson Costa dos Santos**

Geólogo pela UERJ, Mestre e Doutor pela UERJ  
Professor Assistente da UERJ



## INTRODUÇÃO

---

A mineralogia aplicada ao beneficiamento de minério é um ramo da mineralogia tradicional e clássica. O conhecimento das características principais dos minerais contidos em amostras representativas do tipo *run of mine* é feito sobre fragmentos de rochas, e/ou em amostras e produtos granulares representativos. Esse procedimento auxilia o engenheiro de processo com informações que estejam relacionadas diretamente ao desenvolvimento e otimização das técnicas de beneficiamento mineral para fins metalúrgicos (PORPHÍRIO et al., 2010).

Os relatórios de pesquisas geológicas, contendo informações de um depósito mineral relativos à petrologia, litoestratigrafia, geologia estrutural, geologia econômica, mineralogia descritiva, etc., nem sempre são úteis para o desenvolvimento de um determinado processo de beneficiamento. É necessário que as informações colhidas nos estudos de mineralogia aplicada ao beneficiamento não se limitem apenas à identificação dos constituintes da amostra, mas que apresentem sempre avaliações quantitativas ou semiquantitativas desses constituintes. Estes estudos mineralógicos devem ser definidos e orientados à luz de métodos de separações e concentrações, objetivando melhores recuperações dos minerais valiosos (PORPHÍRIO et al., 2010).

Em geral, os minérios apresentam características e peculiaridades próprias e, devido a isto, frequentemente, processos tecnológicos adequados para um dado minério nem sempre poderão ser efetivos para um minério similar. Sabendo-se que em um determinado depósito podem ocorrer variações e alterações na:

- composição mineralógica, devida à distribuição aleatória do mineral-minério no depósito;
- na granulometria do mineral de interesse;
- na sua relação dos minerais de ganga.

Neste contexto, pressupõem-se estudos mais detalhados e específicos durante a realização dos primeiros ensaios de beneficiamento deste minério.

É fundamental que o especialista em mineralogia aplicada tenha bons conhecimentos das diferentes etapas de beneficiamento e saiba da importância das características dos minerais ou entender o comportamento de um minério em uma operação particular de beneficiamento. A partir desses conhecimentos, consegue-se até prever, com uma certa segurança, tanto a recuperação como os problemas e dificuldades que poderão ocorrer no desenvolvimento dos estudos de beneficiamento. Os resultados das investigações mineralógicas qualitativas e quantitativas, juntamente com aquelas fornecidas pelas análises químicas, devem ser suficientes para orientar o planejamento das sequências e/ou etapas adequadas ao beneficiamento (PORPHÍRIO et al., 2010).

Numa fase ainda considerada exploratória da caracterização podem ser realizados estudos mínero-petrográficos em fragmentos de rochas mineralizadas ou não, bem como em amostras dos testemunhos de sondagens representativos da jazida. Nesta fase dos estudos de caráter petrográfico, uma maior atenção é dada aos aspectos geológicos relativos à gênese de formação da rocha mineralizada, cujos fenômenos de sequência de cristalização dos principais minerais e propriedades dos minerais entre si, muitas vezes apresentam implicações íntimas com os processos de beneficiamento em desenvolvimento. O conhecimento das propriedades físico-químicas dos minerais pode ser indicador do tipo de beneficiamento proposto. Contudo, existem outros fatores associados à fase mineral que devem ser levados em conta, principalmente para as etapas de metalurgia extrativa. Alguns desses fatores são determinantes na velocidade da reação química e estão relacionados ao tipo de estrutura cristalina dos principais minerais como textura, fraturas, inclusões, tamanho médio das partículas, porosidade, orientação das superfícies expostas, natureza das impurezas, entre outras.

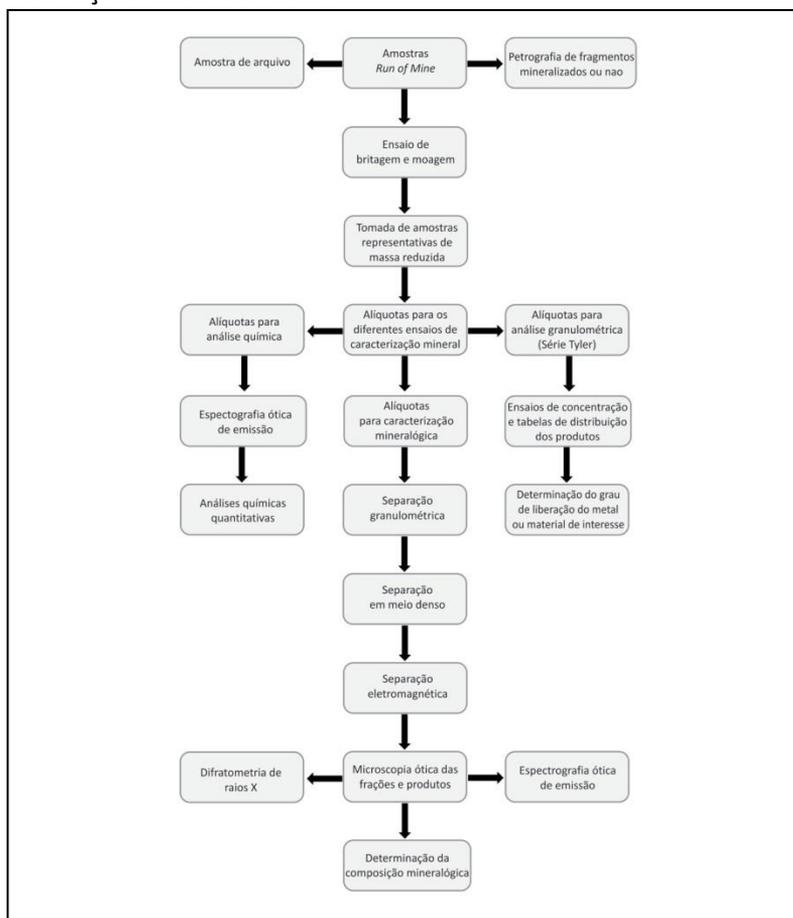
Apesar da variedade dos tipos de minérios ou diversificação dos produtos gerados por determinados processos de concentração, alguns itens devem ser observados, pois são fundamentais na caracterização mineralógica aplicada aos processos de beneficiamento. Muitos desses itens podem ser obtidos por intermédio de estudos por microscopia óptica, incluindo:

- a análise mineralógica qualitativa que identifica todos os minerais;
- a análise mineralógica semiquantitativa, por meio de avaliações e cálculos semiquantitativos das proporções percentuais de todos os minerais do minério;
- a determinação do grau de liberação, por meio da avaliação e cálculo das percentagens de liberação do mineral de interesse com relação a sua ganga, bem como estudos do comportamento dos grãos mistos;
- as medidas de reflectividade dos minerais opacos;
- as fotomicrografias de situações mineralógicas marcantes que podem ser conclusivas de determinados fenômenos relativos à formação dos minerais do minério;
- as identificações mineralógicas por difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura por dispersão de energia de raios-x (MEV-EDS);
- determinação da capacidade de troca catiônica, principalmente dos argilominerais;
- complementação e compatibilização dos estudos mediante os resultados de análises químicas dos elementos principais e os chamados elementos traços.

As principais etapas e as operações envolvidas na caracterização mineralógica de um minério, utilizadas nos processos de beneficiamento, podem ser vistas na Figura 1.

As informações normalmente obtidas na caracterização mineralógica, depois de analisadas e compatibilizadas, podem ser utilizadas nos seguintes itens:

- indicar etapas para o desenvolvimento de fluxograma de beneficiamento e sugerir determinados tipos de ensaios de concentrações, tendo como base as características mais importantes dos minerais do minério;
- permitir a compreensão do comportamento dos minerais do minério em face de um determinado processo de beneficiamento e/ou metalúrgico;
- determinar a qualidade dos produtos obtidos em diferentes tipos de ensaios, por intermédio das identificações mineralógicas dos concentrados e rejeitos avaliando seu respectivo grau de seletividade;
- complementar os estudos da jazida, a partir do conhecimento das diferentes tipologias do minério, segundo identificações de diferentes amostras relativas ao avanço da frente de lavra.



**Figura 1.** Principais etapas da caracterização mineralógica de um minério (Modificado de PORPHÍRIO et al., 2010).

## ANÁLISE MINERALÓGICA QUALITATIVA

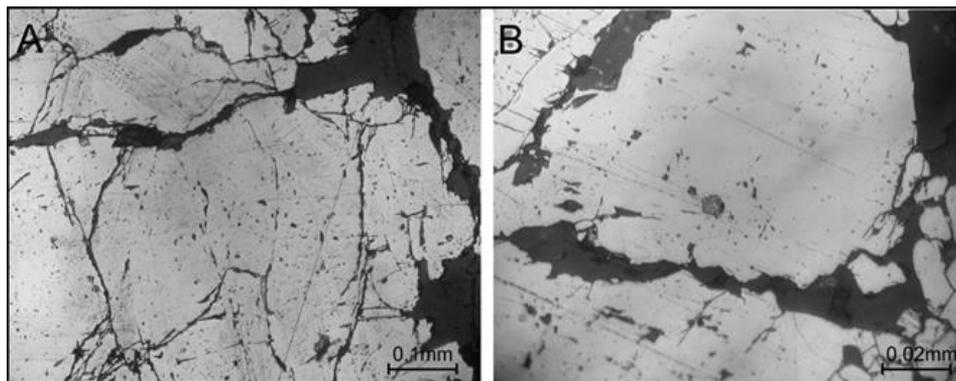
---

Uma forma preliminar eficiente de caracterização mineralógica da matéria-prima constituinte do minério, ainda que em uma fase exploratória, baseia-se nos estudos realizados ao microscópio óptico de luz polarizada. Estes estudos permitem uma visualização realística do comportamento desses constituintes em face do beneficiamento, independente se representa mineral valioso ou aqueles formadores da ganga (ou mineral sem interesse econômico). Esse tipo de análise se baseia, essencialmente, nas identificações das principais propriedades físicas e ópticas dos minerais por meio dos estudos ao microscópio óptico de luz polarizada ou de luz refletida, principalmente na distinção da reflectividade de um mineral, a dizer, metálico, principalmente.

Para os minerais opacos, são principalmente observados segundo Edwards (1974) e Picot e Johan (1977): cor, forma, pleocroísmo, isotropismo, anisotropismo e reflectância. O poder refletor ou a reflectividade (R%) dos minerais pode ser determinado medindo-se a luz refletida pelos minerais opacos, através da observação das luzes incidentes e refletidas em diferentes comprimentos de onda. O índice de reflectância é a percentagem de luz que sai da superfície do sólido, que, conseqüentemente, não é absorvida pelo mesmo. Como exemplo pode-se citar os minerais dos grupos dos sulfetos, óxidos, elementos nativos, além dos carvões, etc. Estas medidas são realizadas por um equipamento eletrônico acoplado ao microscópio óptico, constituído basicamente de célula fotoelétrica, amplificador de sinal e aparelho digital que mostra a percentagem de reflectância do mineral opaco.

O estudo mineralógico de um minério tem início quando a amostra representativa *run of mine* chega ao laboratório onde são selecionados fragmentos para confecção de lâminas delgadas e/ou secções polidas para estudos ao microscópio óptico.

A espessura das lâminas delgadas deve atingir cerca de 30  $\mu\text{m}$ , o que permite examinar com segurança todas as propriedades ópticas dos minerais transparentes ao microscópio de luz transmitida, principalmente no que tange o conceito de birrefringência que é intrinsecamente ligado à espessura da lâmina [ $\Delta = e(N - n)$ , onde  $\Delta$  é a birrefringência obtida através do produto da diferença dos índices de refração de um dado mineral pela espessura “e” da lâmina polida e/ou delgada]. Os minerais opacos, sob formas granulares ou fragmentos da rocha mineralizada são embutidos em resina sintética e, então, polidos. Tais secções ou briquetes bem polidos (como espelho) permitem a determinação de suas propriedades ópticas ao microscópio de luz refletida (Figura 2).



**Figura 2.** Seção polida do Filão Paraíba. Fotomicrografia em luz refletida representativa da relação quartzo + sulfetos + ouro (calcopirita e grãos anédricos de ouro). (nicóis //, luz refletida, aumento de 2,5X).

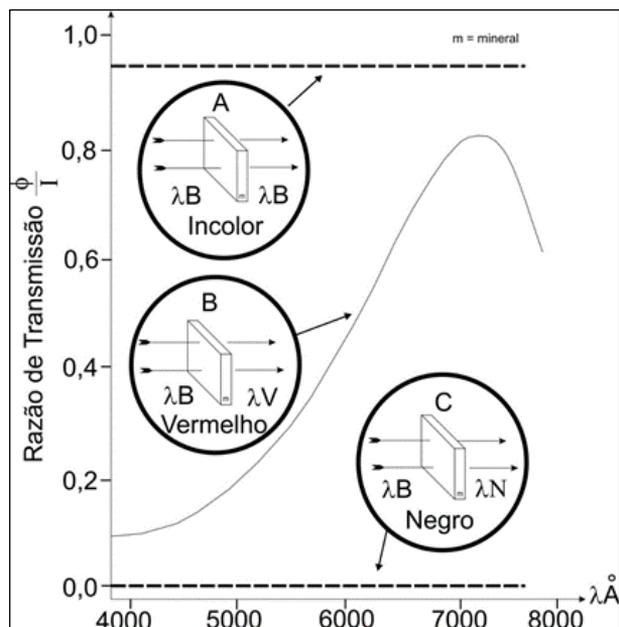
Fonte: Santos, 2011.

### Propriedades Físicas dos Minerais

Como já referido anteriormente, as propriedades que são consideradas fundamentais para identificação, no caso dos minerais transparentes, sejam estes isotrópicos ou anisotrópicos, são aquelas descritas por Kerr (1959); Parfenoff et al. (1970); Deer et al. (1975), Klein e Hurlbut (1993), Machado e Nardy (2017): cor, pleocroísmo, birrefringência, hábito e forma, extinção, relevo, clivagens, partição, fraturas, geminações, figuras de interferência (minerais uniaxiais ou biaxiais) e determinação do sinal óptico (minerais uniaxiais ou biaxiais, positivos ou negativos). Assim sendo, pode-se definir algumas propriedades como:

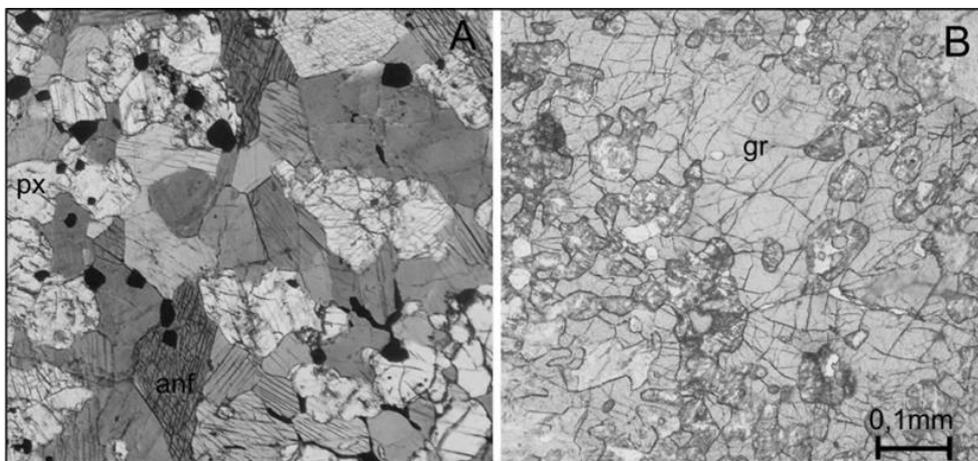
#### *Cor*

Esta propriedade não se confunde com a birrefringência, mesmo que ambas apresentem o aspecto cor. Aquela se refere a coloração apresentada pelo mineral quando observado apenas em luz polarizada. Ou seja, no sistema óptico do microscópio, o analisador não se encontra inserido no sistema, ou melhor dizendo, os nicóis estão paralelos. Diz-se, então, que a cor é uma propriedade intrinsecamente ligada a absorção de certos comprimentos de onda da luz branca ou policromática pelo mineral, seja ele isotrópico ou anisotrópico. De forma clara, pode-se observar a Figura 3, onde tem-se no eixo X um amplo comprimento de onda representativo do espectro de luz visível e no eixo Y a razão ou índice de transmissão definido como o coeficiente de absorção relativa como a razão entre as intensidades da luz refratada ( $I$ ) e incidente ( $I_0$ ) em um mineral ( $I_0/I$ ) (MACHADO e NARDY, 2017). Esta figura nos mostra que um mineral translúcido (não opaco) em uma seção delgada ou polida, dependendo da sua capacidade de absorção para certos espectros da luz visível policromática (branca), apresentará cores variadas em função desta capacidade de absorção.



**Figura 3.** Diagrama representativo da razão de transmissão ( $I_0/I$ ) para minerais isotrópicos e anisotrópicos que apresentam cor branca (A), cor vermelha (B) e cor preta (C). Modificada de Machado e Nardy (2017).

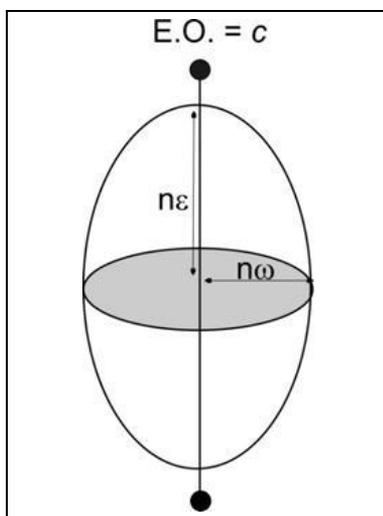
De forma prática, observam-se as Figuras 4A e 4B onde se encontram representados minerais anisotrópicos incolor (piroxênio – px; Figura 4A) e colorido (anfíbólio – anf; Figura 4.B) e mineral isotrópico (granada – gr; Figura 4B).



**Figura 4.** Lâminas petrográficas delgadas apresentando minerais anisotrópicos (A) e isotrópicos (B) em nicois paralelos no aumento de 5X: em (A) observa-se em verde, mineral do grupo dos anfíbólios (anf) e incolor, mineral do grupo dos piroxênios (px), além de opacos (mineral preto). Em (B) observa-se mineral isotrópico do grupo das granadas (gr).

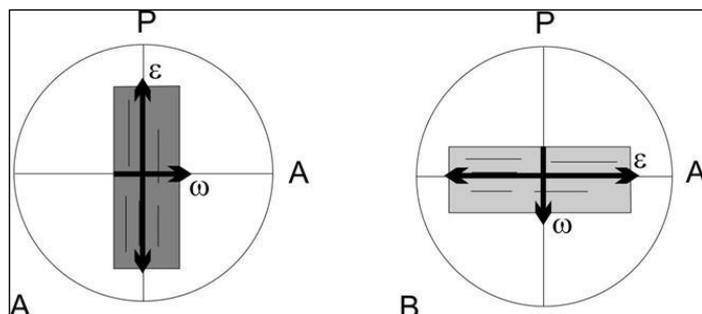
### *Pleocroísmo*

Pode-se definir pleocroísmo ou absorção seletiva como uma função da seletividade que certos minerais coloridos e anisotrópicos possuem em determinadas direções preferenciais de vibração que a luz passa. Ou seja, podem apresentar cores diferentes ao rotacionarmos a platina do microscópio. Para fins práticos, imaginemos a seguinte seção de um mineral anisotrópico uniaxial, por exemplo, a turmalina. Este tipo de mineral uniaxial, apresenta dois índices de refração,  $n_\epsilon$  e  $n_\omega$ , dispostos, respectivamente, paralelo ao eixo C cristalográfico e perpendicular a este mesmo eixo. A Figura 5 nos mostra esta representação.



**Figura 5.** Indicatriz de um mineral uniaxial apresentando o raio  $\epsilon$  paralelo ao eixo  $c$  cristalográfico e o raio  $\omega$  perpendicular a ele.

No mineral do nosso exemplo, a turmalina, dependendo da posição que ela se encontra disposta na platina do microscópio petrográfico, apresentará uma cor e, ao rotacionarmos a platina, apresentará outra cor. Esta mudança de cor é observada progressivamente e encontram-se suas intensidades máxima e mínima a  $90^\circ$  entre si. Tal conceito não será abordado aqui, de forma a não tornar extensiva a explicação, sendo apenas fundamental compreender esta propriedade que certos minerais apresentam de mudar de cor ao girar da platina (informações adicionais em Keer, 1959; Klein e Hurlbut, 1993). Na Figura 6, observa-se a representação esquemática quando mudamos, no microscópio, a posição das direções preferenciais do caminho da luz no mineral, tendo um exemplo real do mineral turmalina. O mineral turmalina apresenta variação de cor ao rotacionar a platina do microscópio petrográfico: cor fraca na posição A, quando a direção de vibração do raio  $\epsilon$  coincide com a direção de vibração do polarizador e cor forte na posição B, quando a direção de vibração do raio  $\omega$  coincide com a direção de vibração do polarizador.



**Figura 6.** Representação esquemática de um mineral uniaxial pleocroico onde pode-se perceber que tais minerais apresentarão duas cores extremas de pleocroísmo: (A) na direção do raio extraordinário ( $\epsilon$ ) e (B) na direção do raio ordinário ( $\omega$ ).

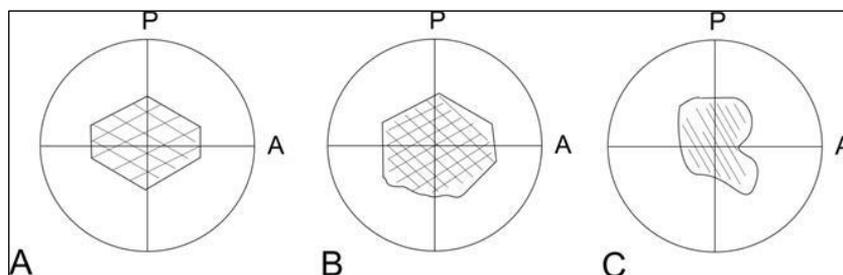
Apesar de hábito e forma apresentarem definições conceituais distintas, são normalmente utilizados como sinônimos. Desta maneira, sob este aspecto descritivo (segundo faces cristalinas) e por vezes diagnóstico (segundo formas cristalográficas específicas), podemos definir o hábito de um mineral de acordo com uma forma ou um conjunto destas de maneira combinadas em que ele pode se apresentar. Este conceito pode ser definido segundo dois parâmetros:

1. Segundo as faces cristalinas, os minerais podem ser:

Euédricos: apresentam todas as faces bem definidas (Figura 7.A).

Anédricos: não apresentam faces cristalinas definidas (Figura 7.B).

Subédricos: apresentam parcialmente faces cristalinas definidas (Figura 7.C).



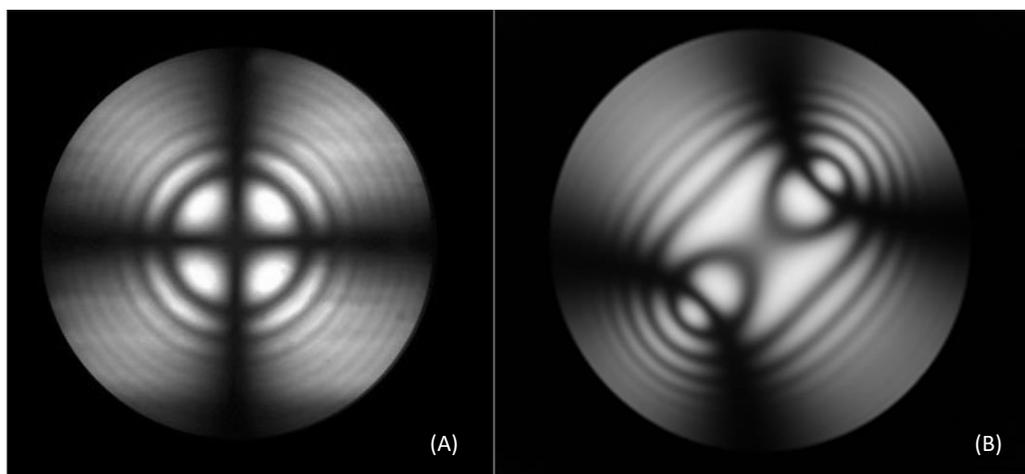
**Figura 7.** Classificação das faces cristalinas dos minerais.

2. Segundo as formas cristalográficas específicas que se desenvolvem, intrinsecamente ligadas aos tipos de ligações químicas e das coordenações de seu(s) elemento(s) químico(s) constituinte(s). Tomando-se por base cristais individuais, os minerais podem apresentar alguns hábitos mais comuns, como: prismático (sillimanita, piroxênios e anfibólios), tabular (estaurolita, cianita), acicular (actinolita, agardita, crocoíta), lamelar (micas), granular (quartzo em arenitos) e outros.

### *Cores de Interferência ( $\Delta$ ), Figuras de Interferências e Determinação do Sinal Óptico*

Este assunto é fundamental para distinção dos minerais anisotrópicos. É através do sistema conoscópico de um microscópio de luz polarizada que podemos determinar o caráter óptico (uniaxial ou biaxial) e o seu sinal óptico (positivo ou negativo). Este sistema é composto por diversos artefatos e acessórios que são utilizados no microscópio para formação destas figuras, como a lente de Amici-Bertand, o condensador móvel, objetivas de maior aumento (50X), compensadores mica, gipso ou quartzo e a cunha de quartzo. Para não nos aprofundarmos neste assunto, o que demandaria de uma revisão teórica extensa e profunda, tenhamos em mente que quando trazemos a forma de uma figura de interferência para o campo de visão da ocular, podemos observar elementos que nos permitirão definir se este mineral é uniaxial ou biaxial, positivo ou negativo.

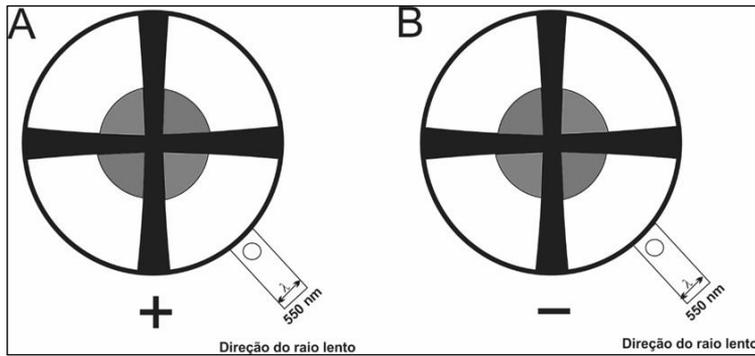
A Figura 8 representa dois tipos mais simples de uma figura uniaxial do tipo eixo óptico (Figura 8A) e biaxial do tipo bissetriz aguda ( $B_{XA}$ ) (Figura 8B).



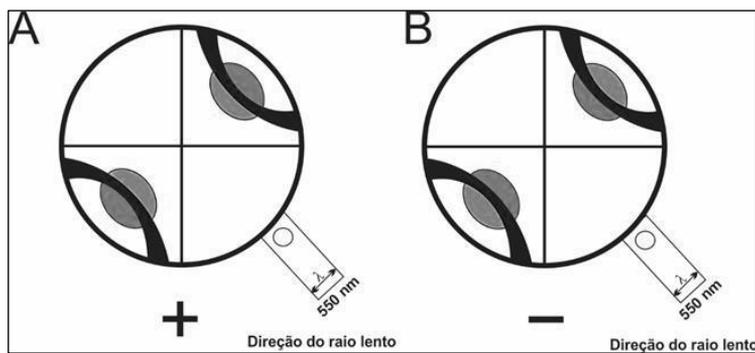
**Figura 8.** Representação conoscópica de uma figura uniaxial de berilo (A) com o eixo óptico convergindo no centro da cruz ou melátopo e biaxial de aragonita(B) com dois eixos ópticos representados pelos braços pretos curvilíneos ou isógiras.

Fontes: Leica, 2017 (A) e Meijitechno, 2017 (B).

Para a determinação do sinal óptico utiliza-se um acessório denominado compensador (que pode ser de mica, gipso ou quartzo, cunha de quartzo), normalmente o de gipso é utilizado uma vez que torna-se mais didático indicar o sinal óptico pela cor que surgirá nos quadrantes formados na figura uniaxial, por exemplo. As Figuras 9 e 10 mostram um mineral uniaxial positivo e negativo e biaxial positivo e negativo, respectivamente.



**Figura 9.** Representação gráfica de um mineral uniaxial positivo (A) e negativo (B).



**Figura 10.** Representação gráfica de um mineral biaxial apresentando figura de interferência do tipo bisetritz aguda ( $B_{XA}$ ) positiva (A) e negativa (B).

Como podemos perceber, estas propriedades diagnósticas dos minerais permitem caracterizá-los com segurança, além da análise das cores de interferência ( $\Delta$ ) que ajudam a separar os minerais isotrópicos (sempre pretos com os nicos cruzados) dos anisotrópicos (uma ampla gama de cores). Também, seguindo esta linha de raciocínio, as cores naturais dos minerais, observadas com os nicos descruzados ou sem o analisador no sistema óptico, auxiliam a distinguir certos minerais que apresentam cores únicas (granada, apatita, quartzo, feldspato, por exemplo) de alguns minerais uniaxiais dicroicos (turmalina é o exemplo mais clássico) e de certos minerais biaxiais tricocicos (hornblenda e biotita, por exemplo).

Quando se faz necessário obter uma figura de interferência para determinar com certa precisão alguns minerais, as formas geométricas que são obtidas no uso do sistema conoscópico corroboram para separar minerais uniaxiais positivos (quartzo e zircão) dos uniaxiais negativos (turmalina, apatita, berilo e coríndon) e também os biaxiais positivos (alguns feldspatos, sillimanita e topázio) dos negativos (olivina fayalita, muscovita, biotita e outros). As demais propriedades como hábito, relevo, extinção, clivagem, fratura e geminações são também importantes para caracterização

mineralógica e compõem, junto com as propriedades físicas de cor, pleocroísmo, birrefringência e figura de interferência e seus respectivos sinais ópticos, ferramentas importantes de identificação mineral sob o microscópio de luz polarizada.

Assim sendo, na caracterização mineralógica de minério, com fins de beneficiamento, a identificação dos minerais pode ser feita em alíquotas representativas, normalmente moídas em granulometrias abaixo de 1,68 mm. Para tamanhos de grãos entre 1,68 mm e 208  $\mu\text{m}$ , os estudos podem ser feitos em lupa binocular. O material de granulometria entre 208 e 37  $\mu\text{m}$  é geralmente examinado ao microscópio óptico polarizante.

A fração inferior a 37  $\mu\text{m}$  pode ser examinada ao microscópio óptico com cuidados especiais, complementando-se com estudo de difratometria de raios X e análises químicas.

### **Métodos Usuais de Identificação Mineral**

Estudos das propriedades ópticas: microscópio estereoscópico, microscópio de luz transmitida, microscópio de luz refletida.

Difratometria de raios X (DRX).

Microsonda eletrônica.

Microscópio eletrônico de varredura (MEV) equipado com sistema de análise por energia dispersiva de raios X (EDS).

Outras técnicas: análises espectroscópicas de infravermelho, análises com luz ultravioleta, espectroscopia Mössbauer, Espectrometria RAMAN (determinação de inclusões fluidas), análises termodiferencial e termogravimétrica, radiografia e ataques químicos rápidos.

### **Métodos para Determinação dos Compostos Cristalinos e da Composição Química dos Minerais**

Microsonda eletrônica.

Microscópio eletrônico de varredura (MEV) equipado com sistema de análise por energia dispersiva de raios X (EDS).

Difratometria de raios X (DRX).

Análises químicas quantitativas por: via úmida (gravimetria, titulometria ou volumetria e colorimetria), espectrografia óptica de emissão (EOE), espectrometria de absorção atômica (EAA), fluorescência de raios X (FRX), espectrometria de plasma (EP).

## ANÁLISE MINERALÓGICA SEMIQUANTITATIVA

---

### Amostragem

Uma caracterização mineralógica de minério, baseada nos métodos usuais de identificação mineral, realizada com intuito de obter dados que serão úteis ao desenvolvimento de diferentes processos de beneficiamento, não pode deixar de apresentar uma quantificação de seus constituintes, representados pelo mineral valioso e pelos minerais pertencentes à ganga, além de compreender os teores de metais nocivos à saúde que estarão dispostos nos rejeitos e a aplicabilidade de técnicas que atendam às normativas impostas por órgãos ambientais fiscalizadores vigentes (PORPHÍRIO et al., 2010).

Uma grande dificuldade nessa análise é a manutenção da representatividade, levando-se em conta que a quantidade da massa do material analisado é infinitamente pequena com relação àquela encontrada na jazida. Outro fator preponderante nessa quantificação consiste na tentativa de diminuir os erros operacionais normalmente existentes nessas análises, como por exemplo, a fim de diminuir tais erros, execução de testes de reprodutividade e repetibilidade (PORPHÍRIO et al., 2010).

São conhecidos alguns métodos que permitem realizar esta análise semiquantitativa através de observações ao microscópio óptico e lupa binocular. Com auxílio de um analisador de imagem acoplado ao MEV (por exemplo, imageamento por catodoluminescência), esses valores podem ser obtidos com grande precisão e confiabilidade.

A alíquota do minério utilizado numa análise semiquantitativa deve ser cuidadosamente manipulada no intuito de prevalecer sua representatividade em todas as etapas de avaliação (Figura 11). Este cuidado tem início a partir da amostragem no depósito ou na jazida e deve ser mantido, inclusive, nos ensaios em escala de laboratório. Uma tomada de alíquota cautelosa envolve critérios de homogeneidade, conhecimento prévio da quantidade empírica do mineral valioso a partir do mapeamento realizado na mina e/ou o teor de metal de interesse baseado nas análises químicas realizadas no minério. Deve ser também observado uma possível indicação da granulometria de liberação do mineral valioso em relação à ganga, através da determinação do grau ou do espectro de liberação.

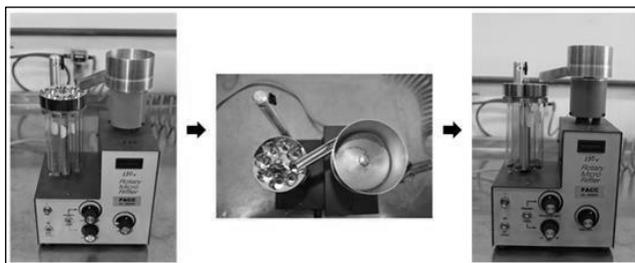


Figura 11. Homogeneização das amostras por quartejamento.

## Ensaio de Concentração

Uma amostra representativa, de granulometria inferior a 1,68 mm, dependendo do tipo de minério, e para facilitar sua concentração, deverá ser separada em determinadas faixas granulométricas segundo uma série de peneiras conhecidas (Série Tyler, a mais utilizada no Brasil) (PORPHÍRIO et al., 2010).

Pretendendo-se uma melhor seletividade nos produtos e conseqüentemente otimizar os cálculos, as mesmas faixas granulométricas poderão ser concentradas através de separações em meio denso. Existem diferentes tipos de líquidos densos utilizados nesta operação de concentração e alguns estão listados na Tabela 1. Mais comumente, utiliza-se o bromofórmio com densidade igual a 2,89 g/cm<sup>3</sup> e/ou o iodeto de metileno, com densidade igual a 3,33 g/cm<sup>3</sup>. Dependendo da necessidade, os produtos afundados podem ser concentrados mais uma vez, por processos eletromagnéticos, a partir de ensaios no separador isodinâmico Frantz, conforme Müller (1971) e Mc Andrew (1957).

**Tabela 1.** Líquidos densos usados em separações gravíticas de minerais (PORPHÍRIO et al., 2010).

Líquido Denso	Fórmula Química	Densidade 20°C	Solvente
Tetracloro de Carbono	CCl <sub>4</sub>	1,590	Benzeno
Percloroetileno	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	1,620	Shell Nafta
Solução de Cloreto de Zinco	ZnCl <sub>2</sub>	1,800	Água
Solução de Cloreto de Sódio	NaCl	2,1-2,2	Água
Brometo de Metileno	CH <sub>2</sub> Br <sub>3</sub>	2,590	Álcool éter etílicos
Bromofórmio	CHBr <sub>3</sub>	2,890	Tetracloro de carbono, álcool etílico, percloroetileno, Shell nafta, acetona e éter etílico
Tetrabrometano	CHBr <sub>2</sub> CHBr <sub>2</sub>	2,967	Tetracloro de carbono, benzeno, éter etílico e acetona
Solução de Thoulet*	KI + HgI <sub>2</sub>	3,190	Água, álcool etílico
Iodeto de Metileno	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	3,325	Metanol, benzol, éter etílico e tetracloro de carbono
Solução de Clerici**	CH <sub>2</sub> (COOTe) <sub>2</sub> HCOOTI	4,30	

\* Solução de Thoulet: é uma solução de mercúrio e potássio.

\*\* Solução de Clerici: mistura de malonato de tálio com formiato de tálio.

Todos os produtos obtidos nos diferentes ensaios de separação (líquido denso, separador Frantz e outros), representados pelos minerais leves, pesados, magnéticos e não magnéticos, e que ocorrem nas variadas frações granulométricas deverão ser identificados ao microscópio óptico polarizante e lupa binocular. Após essas identificações, serão avaliadas suas respectivas quantidades percentuais nesses produtos e, conseqüentemente, no minério.

Os principais métodos de semiquantificação dos minerais utilizados nas análises ao microscópio óptico, são os seguintes:

- contagem de pontos no grão mineral;
- contagem dos grãos individualizados;
- contagem no campo visual do microscópio dos diferentes aglomerados de grãos de minerais do minério.

As porcentagens finais de uma análise mineralógica semiquantitativa, feita por contagens ao microscópio, são valores resultantes de uma quantificação volumétrica de cada mineral presente. Os resultados em porcentagens em peso (%peso) são decorrentes do valor volumétrico multiplicado pela densidade teórica de cada mineral (Fórmula 1).

As porcentagens em peso (%peso) obtidas e compatibilizadas para os valores percentuais máximos da fração permitem o cálculo final da composição mineralógica semiquantitativa do minério.

Fórmula 1:

$$N = \frac{\text{massa total}}{\text{massa de cada partícula}} \times 100$$

Onde para uma dada massa (m) de partículas, de densidade  $\rho_m$  e volume  $V_m$ , o número total de partículas (N) ou seu correspondente em porcentagem peso (% peso), pode ser obtido através da equação abaixo derivada do conceito supracitado:

$$N = \frac{m}{\rho_m \times V_m} \times 100$$

## DETERMINAÇÃO DO GRAU OU ESPECTRO DE LIBERAÇÃO

---

Para a obtenção de um resultado mais confiável para a determinação do grau ou espectro de liberação, os grãos minerais devem estar inteiramente individualizados para responderem com eficiência aos processos de beneficiamento propostos, com o objetivo de aumentar a porcentagem de recuperação do bem valioso e conseqüentemente a produção (PORPHÍRIO et al., 2010).

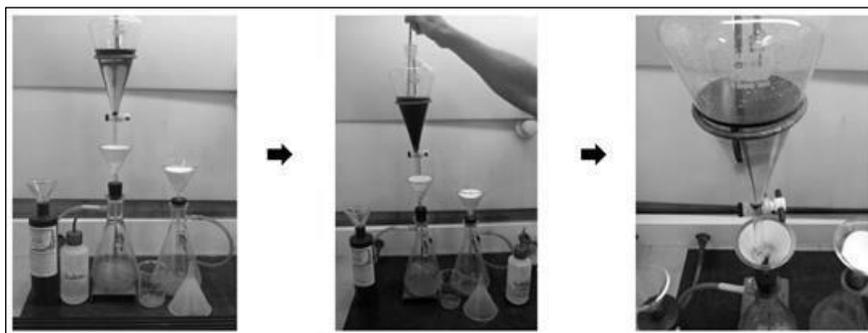
A liberação de um minério pode ser definida como a porcentagem de um determinado mineral valioso que se apresenta em uma faixa granulométrica sob a forma de partículas livres, representadas por grãos monominerálicos conforme Malvik (1982). Há casos em que a liberação já existe naturalmente, por exemplo, nos materiais aluvionares de minerais leves e pesados. A grande maioria dos minérios, no entanto, ocorrem sob a forma de associações de minerais consolidados, sendo indispensáveis etapas de britagem e moagem do material (minérios) para liberação total do mineral valioso (PORPHÍRIO et al., 2010).

Os parâmetros que influenciam na liberação dos minerais são: dimensões, formas e intercrescimentos dos grãos; coesões interna e entre os grãos; tipos de associações minerais; proporção dos minerais presentes; e inclusões fluidas em minerais de quartzo.

A liberação de um mineral valioso de sua ganga está, portanto, diretamente relacionada à textura original da rocha mineralizada conforme King (1982). A porcentagem de liberação de um mineral no minério pode ser obtida em diferentes índices de precisão e exatidão, utilizando-se produtos resultantes de ensaios físicos com líquidos densos, dosagens químicas do elemento principal, ou de estudos sistemáticos em lupa binocular e/ou microscópio óptico segundo Henley (1983).

### **Liberação por Líquido Denso**

Nos ensaios físicos, o gradiente de densidade obtido a partir de diferentes líquidos pesados é um dos métodos mais rápidos para estabelecer a liberação dos minerais granulares de um minério ou de produtos específicos (MÜLLER, 1971). O material classificado em diversas faixas granulométricas, quando efetivamente liberado, assume na coluna de gradiente o lugar correspondente a sua densidade. São utilizados líquidos imiscíveis de diferentes densidades e, como consequência, tem-se a formação de faixas horizontais bem definidas. A liberação das espécies mineralógicas segundo simples observação visual é facilmente detectada (Figura 12). Uma das limitações deste método é a impossibilidade de preparar-se gradientes com densidades superiores a 4,3 (solução de Clerici – Tabela 1).



**Figura 12.** Etapas do processo de separação por líquido denso.

### **Liberação por Análise Química**

Alternativamente, a porcentagem de liberação do mineral valioso pode ser determinada pela dosagem do teor do principal elemento químico do mineral ou do elemento existente exclusivamente no mineral valioso nos produtos de concentração obtidos numa separação sequencial em líquidos densos.

### **Liberação ao Microscópio Óptico - Método de Gaudin**

A estimativa visual da liberação de um minério em lupa binocular e microscópio óptico é um dos métodos mais simples da medição dessa grandeza, desde que o usuário esteja com a visão treinada para tal objetivo. É claro que no momento em que vivemos de alta tecnologia, existem *softwares* capazes de processar esta contagem das partículas livres, vide como exemplo a aplicação do *software* MosaiX, sendo, ainda, indispensável o treinamento do usuário para aplicar os parâmetros de separação das partículas mistas. Quando se utiliza apenas esse método, devido a sua baixa exatidão, sua aplicação restringe-se a indicações de diretrizes nos ensaios de beneficiamento conforme Henley (1983). A fim de obter resultado satisfatórios ao ser utilizado o método de Gaudin, o minério de interesse precisa ser submetido a etapas de cominuição e britagem de forma a permitir que processos físico-químicos posteriores (decantação, flotação, líquidos densos) ajam de forma eficiente nesta separação (PORPHÍRIO et al., 2010).

Quando nos deparamos com situações onde o mineral de interesse apresenta uma densidade muito próxima da ganga, como ocorre com a apatita, a utilização de líquido denso torna-se ineficiente. Com isso, nos ensaios realizados em laboratório, a determinação da liberação de um minério é feita em material granular e conforme o tamanho dos grãos, as avaliações são feitas em lupa binocular ou então utilizadas secções polidas dos minerais opacos e/ou lâminas delgadas dos minerais transparentes, para estudos ao microscópio óptico de luz polarizada. Deve-se levar em conta que determinadas frações, principalmente as muito finas, são indesejáveis por apresentarem resultados ruins de separação, sendo necessário obter aquelas frações estritamente necessárias, levando-se em conta que este processo de cominuição constitui uma das etapas mais onerosas ao beneficiamento.

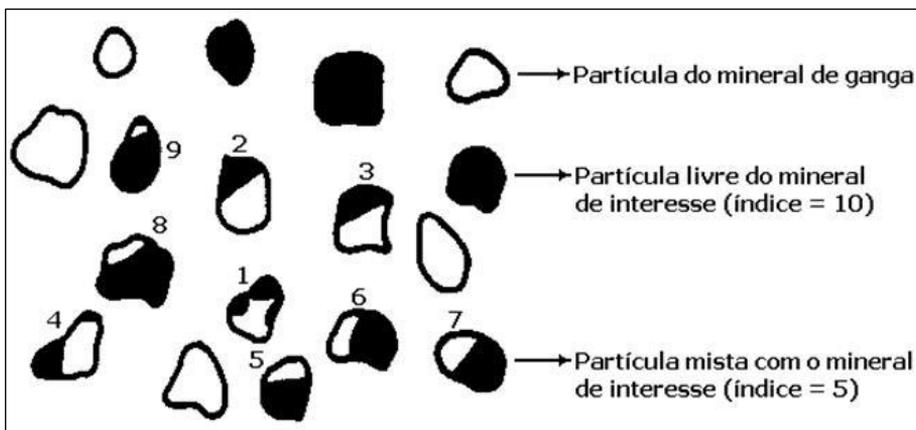
O método desenvolvido por Gaudin (1939; 1975), diagnosticado através de um teste de repetibilidade e reprodutividade e comparado com valores de grau de liberação estabelecidos como referência (MANTILLA, 2013), permitindo-se, assim, obter resultados precisos e com exatidão consiste no exame minucioso dos produtos em faixas granulométricas estreitas. Dependendo da quantidade do mineral valioso presente, se necessário, os produtos são concentrados por separações densitárias e/ou eletromagnéticas. Devem ser contados, em média, 200 grãos minerais, anotando-se os índices de liberação das partículas livres e das partículas mistas. Haja vista que algumas companhias utilizam um número maior de amostragem de partículas (em média de 500 partículas) a fim de obterem melhores resultados estatísticos (MANTILLA, 2013).

O índice de liberação é um valor estimado que se dá aos grãos que contêm somente o mineral-minério e grãos que contêm partes do mineral-minério e ganga.

Utiliza-se a seguinte fórmula matemática para os cálculos percentuais da liberação:

$$\text{Grau de liberação} = \frac{\text{índice de liberação das partículas livres}}{\text{índice de liberação das partículas livres+mistas}} \times 100$$

Atribui-se um índice de liberação 10 para as partículas do mineral-minério que se encontram totalmente livres de ganga. Os índices das partículas mistas contendo o mineral-minério e ganga são comparativos para cada grão misto em diferentes produtos ou em diferentes frações independentemente (Figura 13).



**Figura 13.** Partículas livres e mistas usadas no cálculo de liberação (PORPHÍRIO et al., 2010).

As técnicas de contagem dos minerais utilizadas na determinação da liberação são:

- contagem por pontos para os minerais que ocorrem acima de 3% na amostra;
- contagem por área para minerais que ocorrem abaixo de 3% na amostra.

O método de Gaudin é essencialmente uma técnica de contagem de área, embora as composições de partículas sejam mais estimadas do que medidas. Além de trabalhoso, os resultados deste método estão sujeitos a imprecisões, pois nem todas as partículas da mesma fração têm as mesmas dimensões e os critérios de avaliação dos índices de liberação das partículas mistas são subjetivos e dependem da experiência do analista. A prática tem mostrado que a contagem deve ser realizada mais de uma vez e por analistas diferentes. Desta forma, o desvio padrão relativo à reprodutibilidade é da ordem de 1,5 para um intervalo de confiança de 95% (KING, 1982).

De acordo com a descrição apresentada por Delbem (2010), a contagem de partículas minerais no campo da microscopia tem sido realizada de maneira sistemática e representa uma prática intuitiva por parte do operador do sistema óptico, sendo adquirida pela análise de uma dada quantidade de partículas em cada fração obtida durante a moagem e posterior separação por peneiramento.

De forma mais sofisticada, existe uma ampla aplicação do Método de Gaudin com a utilização de *softwares* acoplados aos microscópios ópticos com o objetivo de aquisição de imagens digitais para estudos qualitativos e quantitativos que serão processadas em duas etapas: uma de pré-processamento e uma de pós-processamento, que se alternam com a etapa de segmentação que consiste em isolar zonas de interesse no imageamento, finalizando, assim, uma série de estudos qualitativos. Por fim, inicia-se a etapa de aquisição quantitativa com a extração dos atributos, o reconhecimento e classificação (MANTILLA, 2013).

## ESTUDOS COMPLEMENTARES

---

A composição química das fases constituintes de um minério é essencial à mineralogia aplicada (PETRUK, 1988 e 1990). Segundo Veiga e Porphírio (1986), a composição química aliada ao conjunto de dados sobre a identidade, proporção e liberação mineral, é utilizada frequentemente no cálculo da distribuição dos elementos valiosos do minério. Há casos em que a presença indesejada de elementos traços no mineral de interesse prejudica a resposta de um determinado processo de beneficiamento. Em outros casos, a presença desses elementos implica em penalidades metalúrgicas quando ocorrem no concentrado (HENLEY, 1983). Compreender quais os elementos que serão analisados em uma caracterização mineralógica dependerá da complexidade mineral e química do material examinado e dos propósitos de sua utilização futura (PORPHÍRIO et al., 2010).

A identificação de um mineral específico e de sua respectiva composição química pode ser determinada também através de outras técnicas instrumentais, tais como: difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) equipada com unidade de análises por energia dispersiva (EDS) e microsonda eletrônica (ME).

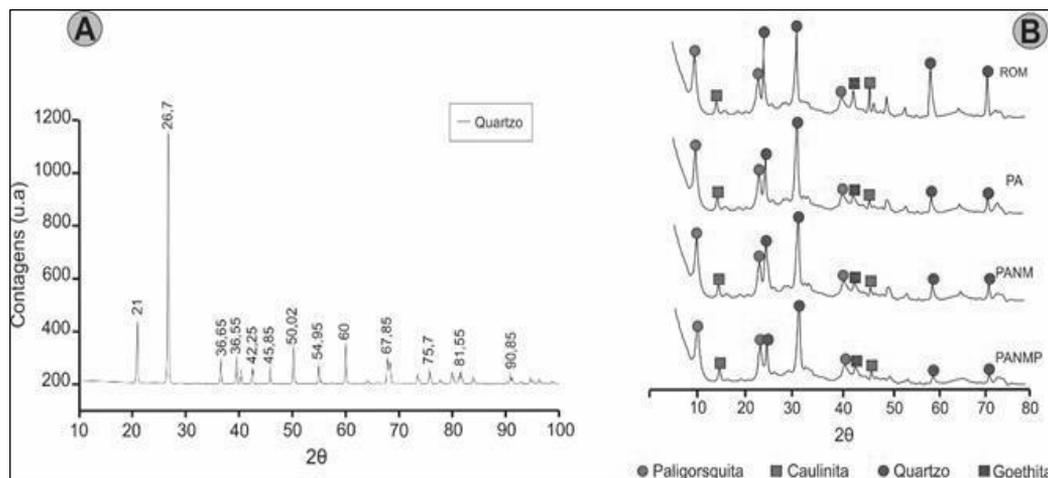
A composição química total de um minério é, na maioria das vezes, indispensável no cálculo da estequiometria dos principais minerais do minério. Além dos métodos clássicos como gravimetria, volumetria e colorimetria, as técnicas analíticas instrumentais mais difundidas são: espectrografia óptica de emissão (EOE), fluorescência de raios X (FRX), espectrofotometria de absorção atômica (EAA) e espectrometria de plasma (EP).

Outras técnicas analíticas usadas na caracterização mineralógica que auxiliam na identificação mineral, e que não requerem uma instrumentação sofisticada, são: luz ultravioleta (mineralight para identificação de Sheelita, por exemplo), radiografia e ataques químicos rápidos (PORPHÍRIO et al., 2010).

### Difratometria de Raios X

Os raios X são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda que se estendem de  $10^3$  a  $10^5$  Å, podendo ser polarizados, refletidos e difratados. O feixe difratado sem mudança do comprimento de onda, resultante da dispersão dos raios X pelos elétrons dos átomos do cristal, só é reproduzido se for satisfeita a equação de Bragg ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ), onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios atômicos nos retículos difratados,  $d$  é a distância dos átomos ou da rede de planos cristalino (distância interplanar),  $n$  é um número inteiro correspondente à ordem de difração e  $\theta$  é o ângulo oblíquo ou ângulo de Bragg que é o complemento do ângulo de incidência ( $i$ ) da óptica geométrica. Deste modo, cada substância tem um padrão de difração único e próprio.

Os feixes de raios X são produzidos pelo bombardeio do anodo por elétrons do catodo acelerados por alta voltagem. O feixe monocromático de raios X incidente na amostra é difratado em cada plano cristalino, provocando uma interferência construtiva, detectada pelo contador de radiação e traduzida em termos de sinal eletrônico para um registrador gráfico (ZUSSMAN, 1977). O material analisado pode ser um simples cristal ou uma substância mono ou policristalina (Figura 14) sob a forma de pó.



**Figura 14.** Difratogramas de raios X de uma amostra monomineralica (A), onde todas as reflexões difratométricas são representativas do mineral quartzo, e de uma rocha polimineralica (B), onde as reflexões difratométricas são referentes a diferentes minerais.

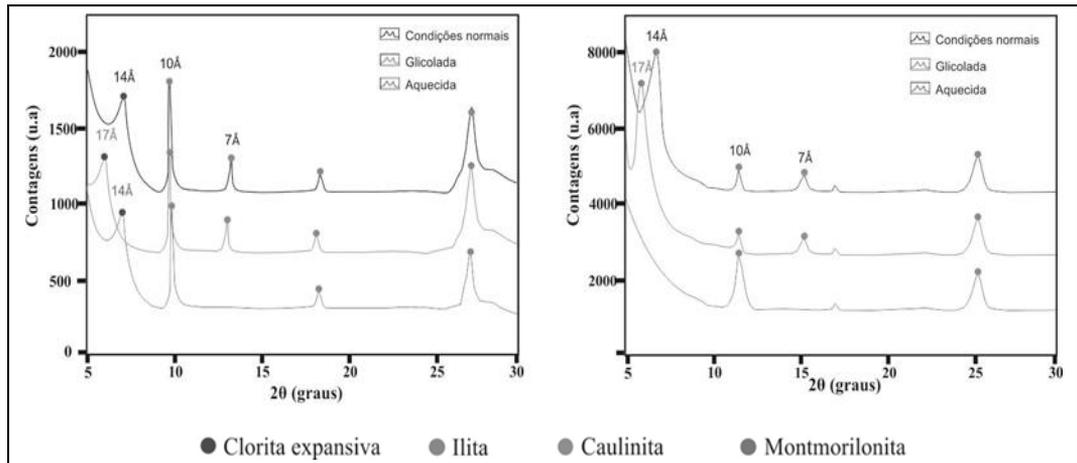
A difratometria de raios X é uma técnica analítica que abrange informações qualitativas e quantitativas. Dentre as diversas vantagens associadas a este método pode-se destacar o caráter não destrutivo e a necessidade de pequena quantidade de amostra (< 1g). Além disso, caracteriza-se por ser um procedimento de baixos custos operacionais e relativamente rápido quando totalmente automatizado.

Esta técnica é empregada para a identificação de 95% das substâncias inorgânicas e da mesma forma para os estudos das estruturas cristalinas. Como exemplo, podemos citar a indicação dos planos cristalinos e determinação dos parâmetros da cela unitária. A indicação é o conhecimento ou a localização das posições das faces dos cristais ou dos planos cristalinos das diversas reflexões, mediante os índices (h, k, l) relacionadas aos eixos cristalinos escolhidos: x, y e z (índices de Miller). Valores quantitativos das fases presentes em certos materiais podem ser obtidos segundo os métodos apropriados.

A difração de raios X geralmente é utilizada na determinação da composição de soluções sólidas ou séries isomórficas dos grupos das olivinas, piroxênios e plagioclásios. Além disso, é a técnica que mais se aplica à investigação dos argilominerais, devido à baixa granulometria natural que eles apresentam (< 2 µm). O reconhecimento dos minerais que compõe este grupo é realizado através da comparação do comportamento das reflexões difratométricas em amostras analisadas em condições normais, solvatadas com etilenoglicol e aquecidas a 500°C, originando diferentes difratogramas. Na Tabela 2 são apresentadas as modificações esperadas nas distâncias interplanares dos principais grupos de argilominerais. Na Figura 15 são apresentados dois difratogramas nos quais é possível observar o comportamento variado dos padrões difratométricos de amostras analisadas em condições normais, solvatadas com etilenoglicol e aquecidas.

**Tabela 2.** Distância interplanar do pico principal dos argilominerais mais comuns. Modificado de Neves (1968).

Distância interplanar (Å) do pico principal (condições normais)	Distância interplanar (Å) do pico principal (após solvatação com etilenoglicol)	Distância interplanar (Å) do pico principal (após aquecimento)	Argilomineral
7	7	-	Caulinita
10	10	10	Illita
14	14	14	Clorita
12	17	10	Montmorilonita-12
14	17	10	Montmorilonita-14
14	14	10	Vermiculita



**Figura 15.** Difratomogramas de raios X evidenciando a natureza variada dos picos dos argilominerais.

### Microscópio Eletrônico

Na microscopia eletrônica, um feixe de elétrons sob alto vácuo é acelerado por alta voltagem, incidindo na amostra. Existem basicamente dois princípios de microscopia eletrônica: a de transmissão e a de varredura.

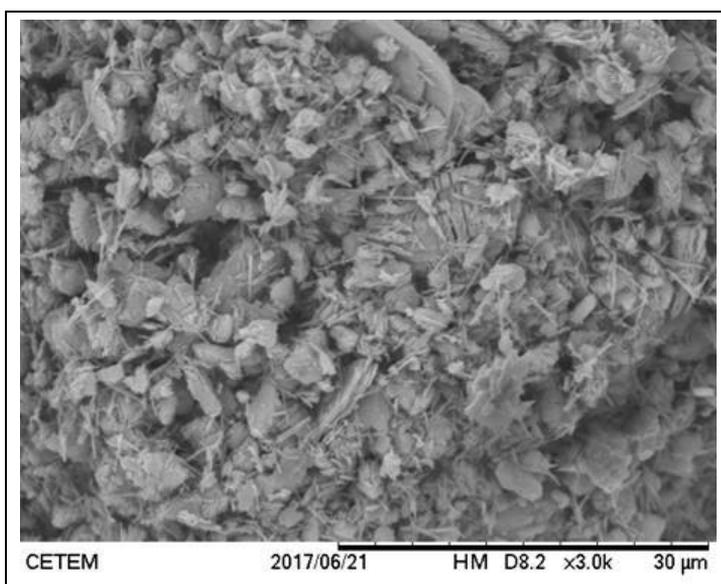
Na microscopia de transmissão, o feixe de elétrons atravessa a amostra e a imagem é projetada numa tela fluorescente, atingindo resolução de até 3 Å. Esta técnica permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais.

Na microscopia de varredura, o feixe de elétrons incide na amostra e os elétrons retroespalhados na superfície do material são captados, atingindo resoluções de 100 Å. Caso os materiais não sejam eletricamente condutores, a amostra tem que ser metalizada com um filme fino de C, Al, Au ou outro metal. O feixe eletrônico, além de gerar uma imagem de alta magnificação, produz raios X fluorescentes, emitidos pelos elementos químicos constituintes da amostra. Deste modo, pode-se realizar a microanálise, isto é, determinar qualitativa e semiquantitativa a distribuição desses elementos na amostra, segundo método de energia dispersiva (EDS) através de detectores de estado sólido (PORPHÍRIO et al., 2010).

O microscópio eletrônico de varredura equipado com unidade de microanálise permite, entre suas muitas aplicações, observar com detalhes as associações minerais, suas alterações, inclusões, zoneamentos e caracterizar os elementos químicos formadores do mineral, além de ressaltar a presença de elementos estranhos à rede cristalina. A análise de diferentes feições texturais é uma etapa de grande importância

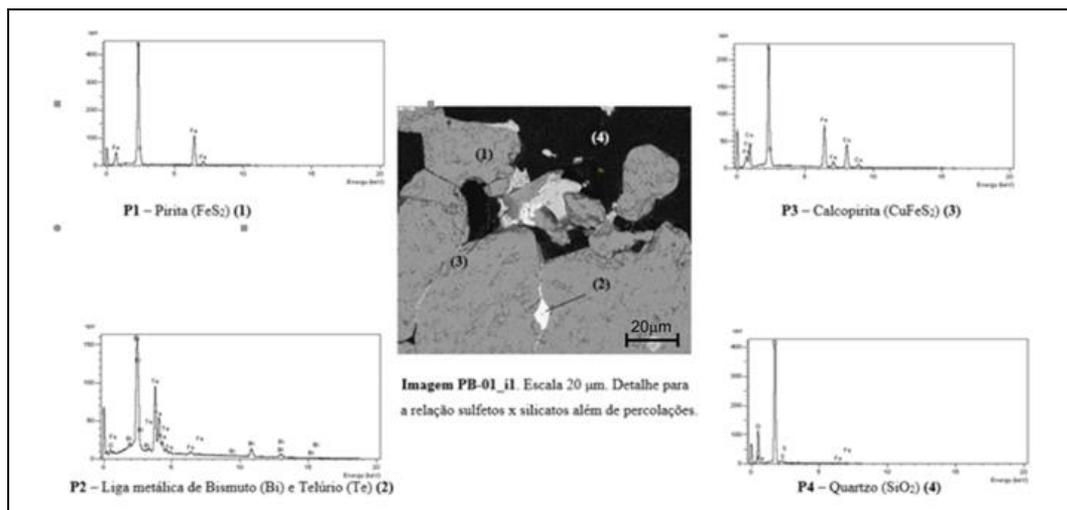
na caracterização de um determinado minério, pois pode auxiliar na previsão do seu comportamento nas diversas etapas de beneficiamento e processamento industrial. Além disso, o EDS permite definir a distribuição espacial de elementos químicos contaminantes, os quais muitas vezes ocorrem em dimensões reduzidas, impossibilitando sua análise por outros métodos como a microscopia óptica (PORPHÍRIO et al., 2010).

A microscopia eletrônica de varredura é normalmente muito utilizada na caracterização tecnológica de minérios. Esta vasta aplicação é devida à simplicidade na preparação da amostra, à possibilidade de se observar apenas aspectos superficiais dos grãos (Figura 16) e curto tempo de análise, pois numa única operação se obtém um espectro completo dos elementos.



**Figura 16.** Imagem da caulinita (*booklets*) e halloysita.

A Figura 17 obtida através do microscópio eletrônico de varredura e os gráficos das análises segundo método de energia dispersiva (EDS) de uma amostra de um depósito de ouro do Filão Paraíba, da Província Aurífera de Alta Floresta (MT), é um exemplo clássico da aplicação desta metodologia.



**Figura 17.** Imagem representativa de uma seção polida do depósito aurífero do Filão Paraíba da Província Aurífera de Alta Floresta (MT) apresentando quatro difratogramas dos pontos selecionados para análise pelo método de energia dispersiva (EDS) e suas respectivas fases mineralógicas identificadas. Escala 20 µm.

Fonte: Santos (2011)

### **Microsonda Eletrônica**

A microsonda eletrônica proporciona o uso de uma técnica de análise não-destrutiva *in situ*, e revolucionou a química dos materiais nas últimas décadas. O equipamento combina os princípios do microscópio eletrônico, microscopia óptica e da fluorescência de raios X, permitindo a determinação da composição química de um material em uma selecionada região com aproximadamente 1µm de diâmetro.

A microsonda eletrônica é constituída por um sistema elétron-óptico (formação do feixe eletrônico), sistema óptico (visualização da amostra) e sistema óptico de raios X (conjunto de detecção e análise dos elementos). Compõem ainda o equipamento os sistemas de vácuo, leitura e registro. A análise do material requer seções polidas ou lâminas delgadas polidas, tornando-se indispensável a metalização com C, Al, Au, entre outros metais. Os raios X característicos dos elementos gerados na amostra podem ser analisados pelo método de dispersão de energia (EDS) ou dispersão de comprimento de onda (WDS). Esse último método emprega espectrômetros de cristais curvos e contadores posicionados de modo a obedecerem a relação proposta pela lei de Bragg. Nas microsondas mais modernas é possível analisar comprimentos de onda compreendidos entre 1 e 100 Å, para elementos com número atômico acima do boro ( $Z > 5$ ).

A microsonda eletrônica é um instrumento eficaz para identificação e caracterização química dos minerais, fornecendo uma estreita correlação entre a composição e a morfologia. É uma técnica que permite a determinação de fases coexistentes, lamelas, inclusões, alterações e zoneamentos e tem sido utilizada com êxito em análises modais e até mesmo em análises químicas de rochas.

A fim de ilustrar o supracitado, a Tabela 3 representa uma análise realizada em olivina do derrame máfico da Ilha de Martin Vaz, a principal do arquipélago de Martin Vaz, extremo leste do território brasileiro, onde a análise da microsonda fornece a porcentagem em peso (% peso) dos óxidos e, através de cálculos, é possível determinar a fórmula química do mineral e a constituição de seus principais elementos a fim de classificação mineralógica.

**Tabela 3.** Análise normalizada do mineral olivina (forsterita ou magnesiana) do derrame máfico da Ilha de Martin Vaz, Brasil.

Análise Normalizada					
Óxidos	% peso	Cátions	Átomos	End members	Mol %
SiO <sub>2</sub>	39,18	Si	1,002	Te	0,37
TiO <sub>2</sub>	0,00	Ti	0,000	Fo	81,23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	Al	0,001	Fa	18,40
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	Cr	0,000	Ca	0,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	Fe (II)	0,000		
FeO	17,19	Fe (III)	0,368	soma	100,00
MnO	0,34	Mn	0,007		
MgO	42,58	Mg	1,623		
CaO	0,00	Ca	0,000		
		tot. cátions	3,000		
<b>TOTAL</b>	<b>99,32</b>	<b>tot. oxy.</b>	<b>4,002</b>		

Nota: \*End members % são baseados somente nas razões de Mn (Te), Mg (Fo), Fe-total (Fa), e Ca. Fonte: Santos, 2016.

## Análises Químicas

### Métodos Clássicos

O interesse pela determinação dos elementos em concentrações cada vez mais baixas levou ao aperfeiçoamento das técnicas instrumentais, sem contudo abandonar os métodos clássicos. Estão incluídos nos métodos clássicos a gravimetria, volumetria e a colorimetria.

Na gravimetria, isola-se o elemento a ser analisado, pesando-o na forma pura ou como composto. São necessários procedimentos de separação, por exemplo: precipitação, eletrólise ou extração.

Na volumetria ou titulometria, determina-se o volume necessário de um reagente de concentração conhecida que reage quantitativamente com a solução analisada. O ponto de equivalência deve ser marcado por uma propriedade detectável e facilmente reconhecida visualmente (geralmente a cor) ou por instrumentos (pH, eletrólise ou condutância).

A colorimetria ou espectrofotometria de ultravioleta (UV) consiste em converter o elemento a ser quantificado em solução colorida, cuja intensidade da cor será proporcional à concentração, que sofrerá absorção diferencial da luz para um comprimento de onda específico, Sandell e Onishi (1978). É geralmente usada para determinação dos elementos traços (0,1 %). A técnica tem a vantagem de requerer um equipamento simples, fornecendo resultados de alta precisão e exatidão.

#### *Espectrometria de Fluorescência de Raios X*

A fluorescência de raios X, nos últimos anos, tornou-se uma técnica universal de análise de materiais. Na fluorescência de raios X, o processo de excitação da amostra deve-se à irradiação por um feixe primário de raios X, que resulta na produção de uma radiação secundária devido à característica dos elementos químicos presentes. Conhecendo-se os ângulos de reflexão e as intensidades da radiação, é possível, não só identificar esses elementos, como também proceder à quantificação (DUTRA e GOMES, 1984).

As análises qualitativas são em geral fáceis e confiáveis, em virtude da simplicidade do espectro. A análise semiquantitativa pode ser realizada pela simples comparação das alturas dos picos com os espectros-padrão. A análise quantitativa consiste na medida das linhas do espectro característico dos elementos procurados e do relacionamento dessas intensidades com sua concentração na matriz onde encontram-se dispersos (PORPHÍRIO et al., 2010).

A fluorescência de raios X é uma das técnicas instrumentais mais versáteis, pois permite a análise de amostras sob a forma líquida ou sólida. Sua capacidade de detecção de elementos químicos geralmente ocorre de forma rápida, sem destruir a matriz e com um baixo custo operacional. Além disso, tem a capacidade de abranger elementos para os quais a espectrografia óptica de emissão se mostra ineficiente, por exemplo, com os elementos: S, Cl, As, Se, Br, I, Ta e Th.

#### *Espectrometria de Absorção Atômica*

Há uma relação estreita entre a espectrometria de absorção atômica e a espectrografia óptica de emissão, pois as técnicas usam uma mesma propriedade do átomo, a excitação eletrônica (ANGINO e BILLINGS, 1972, WELZ, 1985). A espectrografia de emissão registra as radiações produzidas pelos átomos excitados, enquanto a absorção atômica mede a energia absorvida pela excitação.

Um equipamento de absorção atômica é constituído por quatro partes principais:

- fonte de emissão (produção da radiação de ressonância);
- atomização (dispositivo de conversão em átomos neutros e livres);
- monocromador (eliminação das radiações parasitas);
- sistema eletrônico (fotomultiplicador, amplificador e leitora).

A análise química por absorção atômica requer amostra na forma líquida, o que torna a técnica especialmente indicada para análise de águas. No caso de materiais sólidos como rochas, minerais e minérios, essas análises são dificultadas, algumas vezes, devido às solubilizações incompletas de alguns materiais que comprometem a qualidade da análise. É possível a determinação de cerca de 65 elementos, abrangendo a maioria dos metais e metaloides. Dependendo dos elementos, o limite de detecção inferior atinge teores na faixa de parte por bilhão (ppb).

#### *Espectrometria de Plasma*

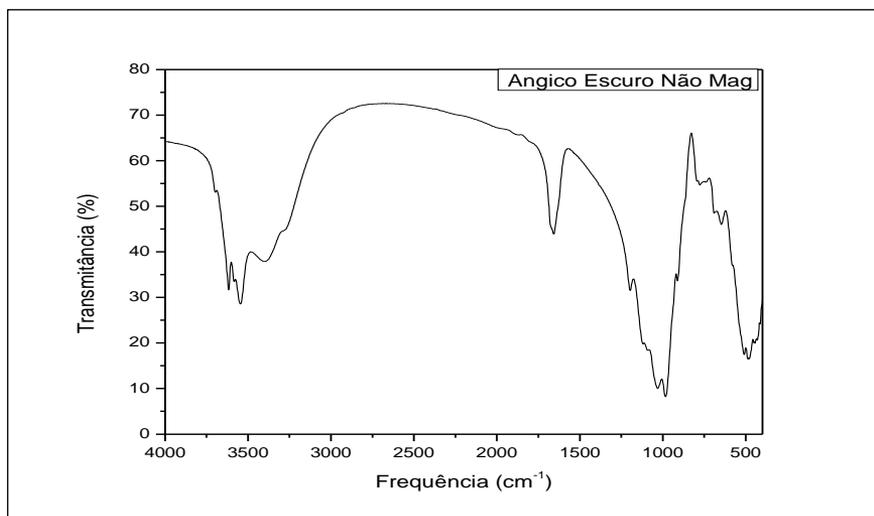
As análises por espectrometria de plasma de acoplamento indutivo (PAI), ou *Inductively Coupled Plasma* - (ICP), constituem um avanço significativo na química analítica. Seu princípio baseia-se na excitação atômica dos elementos em solução por meio de um plasma de argônio, sustentado por um campo magnético gerado por uma bobina de rádio-frequência (DUTRA, 1989). O plasma, tornando-se auto-sustentável, pode atingir temperaturas de até 10.000 °C, não favorecendo as reações químicas e, em consequência, diminuindo sensivelmente os efeitos da matriz. A espectrometria de plasma é uma técnica analítica multielementar, apresentando alta sensibilidade e limites de detecção excepcionalmente baixos quando comparados às outras técnicas instrumentais. Com o advento da espectrometria de plasma, o estudo dos elementos terras-raras cresceu muito nos últimos anos, permitindo que estes elementos sejam analisados diretamente em algumas amostras, como por exemplo, em carbonatitos, areias monazíticas e solos lateríticos (PORPHÍRIO et al., 2010).

### **Técnicas Auxiliares**

#### *Espectroscopia no Infravermelho*

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica analítica muito útil na caracterização de substâncias químicas, fornecendo dados sobre a identidade e constituição estrutural de um composto puro ou sobre a composição qualitativa e quantitativa de misturas. No campo da mineralogia costuma ser uma técnica subestimada, embora além de fornecer informações complementares à difratometria de raios X, permite em certos casos, melhores identificações nos minerais de baixa cristalinidade, com altos índices de substituições no retículo, ou materiais amorfos (ESTEP-BARNERS, 1977, BESSLER, 1983).

O método utilizado para obtenção de espectros no infravermelho dos materiais sólidos é o da pastilha com brometo de potássio prensada. Um espectro de infravermelho compõe-se de bandas de absorção intrinsecamente relacionadas aos movimentos moleculares, principalmente vibrações. Assim, os minerais mais facilmente caracterizados pelos seus espectros de infravermelho são aqueles que contém oxianions isolados (carbonatos, sulfatos, fosfatos, etc.). Os espectros dos oxianions condensados (silicatos em maioria) geralmente apresentam-se sob formas complexas. Os minerais contendo o grupo hidroxila (argilominerais, entre outros) mostram vibrações características de alta intensidade (Figura 18) e, portanto, de fácil detecção.



**Figura 18.** Espectro de infravermelho da palygorskita.

### *Espectrometria Mössbauer*

O fato da espectrometria Mössbauer estar relacionada às medidas de ressonância em sólidos, faz desta técnica a ferramenta adequada para investigação dos materiais sólidos naturais inorgânicos como rochas, sedimentos e solos (HERZENBERG e RILEY, 1970). A técnica é usada para estudo da estrutura dos minerais e identificação de fases minerais em agregados polifásicos. É possível semiquantificar o ferro em seus diferentes estados de oxidação (Figura 19), principalmente a razão ferro ferroso e ferro férrico ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ).

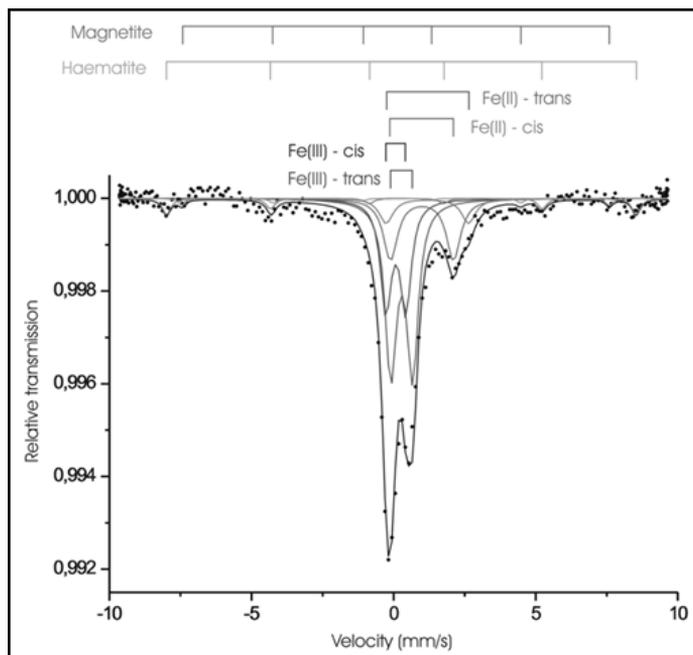


Figura 19. Espectro Mössbauer da caulinita.

### Ressonância Paramagnética Eletrônica

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é uma técnica física utilizada para determinar elétrons desemparelhados e caracterizar o seu ambiente químico. Através desta técnica pode-se obter informações de materiais na fase líquida e sólida. A técnica é bastante sensível, em condições extremamente favoráveis, o limite de detecção dos centros paramagnéticos pode estar abaixo de  $10^{11}$  -  $10^{12}$  spins/g, ou seja, abaixo de 1 ppb.

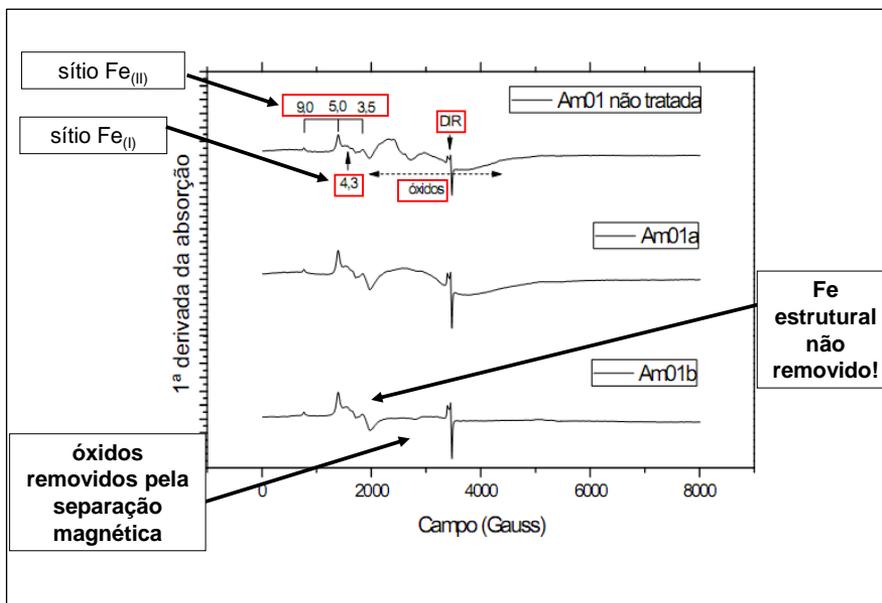
Esta técnica também é utilizada para estudar sistemas paramagnéticos como átomos e moléculas com número ímpar de elétrons, íons com camadas eletrônicas incompletas, defeitos em sólidos, radicais livres e elétrons de condução em metais semicondutores. A RPE tem sido amplamente utilizada na mineralogia e petrologia, e recentemente tem sido aplicada em geocronologia, na dosimetria de acidentes radiológicos e no controle de doses de alimentos irradiados.

A RPE não é capaz de identificar o tipo de argilomineral, mas é extremamente útil na caracterização dos sítios de ocupação do  $\text{Fe}^{3+}$  em amostras de caulim. A determinação dos sítios de ocupação do  $\text{Fe}^{3+}$  são importantes na correlação da gênese dos depósitos e com a qualidade do minério, principalmente para utilização na indústria do papel.

A caulinita é um argilomineral que é conhecido por conter vários defeitos na sua estrutura cristalina. Alguns destes defeitos podem ser estudados através da ressonância paramagnética eletrônica. Os defeitos na estrutura do mineral são causados normalmente pela substituição do íon  $Al^{3+}$  pelo  $Fe^{3+}$  em caulinitas naturais.

Os defeitos na rede cristalina da caulinita têm sido determinados a partir de experimentos com irradiação de várias amostras de caulins naturais. Os defeitos induzidos por radiação são utilizados como meio de interpretar as condições de formação e evolução de vários caulins.

Caulins naturais exibem picos nos espectros de RPE na região de  $g = 2$  e  $g = 4$ . O pico de  $g = 4$  é atribuído ao ferro contido na estrutura da caulinita. A origem do pico  $g = 2$  tem sido atribuída ao ferro presente em fases que estão externas a caulinita (Figura 20).



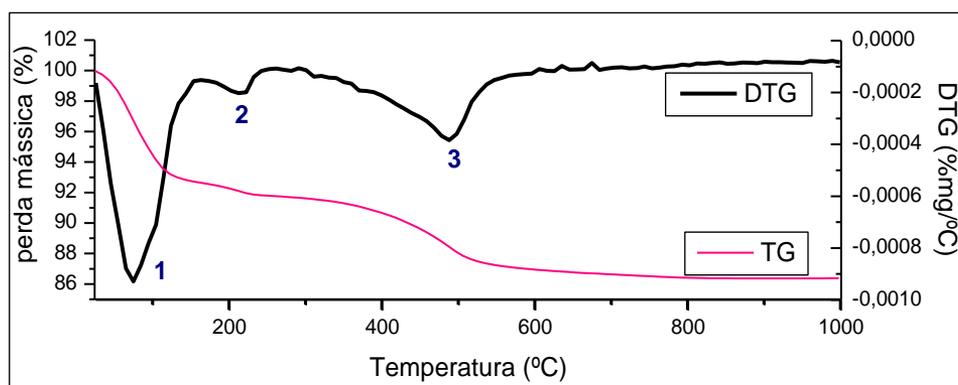
**Figura 20.** Espectros de RPE de amostras de caulim obtidos à temperatura ambiente e frequência de 9,74 GHz (Modificado de SANTOS et al., 2011).

*Análises Térmicas*

Estão agrupadas em análises térmicas as técnicas que medem a variação dos parâmetros físicos de uma substância com a temperatura. As técnicas mais utilizadas pela mineralogia aplicada são as análises termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG), como exemplificadas na Figura 21.

Na análise termodiferencial são estabelecidas as diferenças de temperatura entre uma substância e um padrão constituído de material de referência inerte quando estas duas espécimes estão sujeitas a idênticos regimes de aquecimento ou resfriamento. Estes efeitos fornecem informações a respeito das reações exotérmicas e endotérmicas ocorridas no material examinado (MACKENZIE, 1970; NEUMANN, 1977). As reações exotérmicas são atribuídas aos processos de oxidação, recristalização ou colapso das estruturas defeituosas. As reações endotérmicas envolvem mudanças de fase, desidratação, decomposição e inversão de cristalinidade. Estas informações, por vezes, típicas de um determinado mineral, podem ser utilizadas para identificá-lo e ainda fornecer uma estimativa de sua proporção na amostra. É especialmente indicado para o estudo de minerais com baixa cristalinidade ou amorfos.

Na análise termogravimétrica, as mudanças no peso da amostra são medidas em função de um aquecimento constante e atmosfera controlada. A perda de massa da amostra pode ser consequência da remoção de misturas adsorvidas, grupos hidroxilas ou substâncias voláteis. Já o ganho no peso é atribuído ao processo de oxidação. A gama de minerais que podem ser estudados por esta técnica, está limitada aos argilominerais e aqueles contendo água, hidroxila, matéria orgânica, enxofre, carbonatos, etc.



**Figura 21.** Curvas de análises termogravimétrica (TG-DTG) de amostra de palygorskita (SIMÕES, 2017).

### Ultravioleta

A fluorescência sob radiação ultravioleta, quando presente, é um método determinístico para identificação de minerais. Embora haja limitações quanto ao uso da luz ultravioleta, pois são poucos os minerais econômicos que apresentam fluorescência, é possível obter informações sobre crescimento de cristais, zonação ou inclusões que não se distinguem por outros métodos. A maior parte dos minerais que apresentam fluorescência é devido às impurezas, também denominadas ativadores. Os elementos como o manganês, urânio e terras-raras induzem uma fluorescência nos minerais.

Segundo Hutchison (1974), os minerais que sempre apresentam fluorescência são: scheelita, hidrozincita, willemita, autunita, malaquita, escapolita e fluorita. Entre os minerais que podem apresentar ou não fluorescência, dependendo dos ativadores, estariam incluídos: calcita, anglesita, wollastonita, nefelina, diamante e zirconita.

### *Radiografia*

Determinados minerais emitem espontaneamente uma variedade de partículas oriundas de decaimento radioativo que podem ser usadas para identificação de minerais e localização da posição da partícula no espécime. A técnica mais usual é a autoradiografia (BOWIE, 1977) que consiste na exposição do mineral a uma emulsão fotográfica para registro das partículas alfa e beta de isótopos instáveis. Este método é particularmente aplicado ao estudo dos minérios de urânio (PORPHÍRIO et al., 2010).

### *Ataques Químicos Rápidos*

Os ataques químicos rápidos podem resultar em colorações diferenciadas que permitem a identificação de minerais incolores ou brancos. Hutchison (1974) relaciona alguns métodos de tingimento de feldspatos (principalmente o ortoclásio), carbonatos e feldspatoides. Tais métodos são amplamente substituídos pelas modernas técnicas analíticas instrumentais. Uma compilação completa dos métodos de tingimento aplicados aos minerais opacos e outros silicatos é fornecida por Reid (1969) e Norman (1974). O teste de estanização ou simplesmente coloração dos grãos de cassiterita, com zinco metálico e ácido clorídrico, também está incluído nesta categoria. O Quadro 1 mostra algumas formas de estanização dos feldspatos segundo Norman (1974) que apresenta uma descrição detalhada desta técnica.

**Quadro 1.** Alguns ataques químicos com ácidos em feldspatos. (Modificado de NORMAN, 1974).

<b>Coloração de Feldspatos</b>	
<b>MINERAL</b>	<b>Ácido</b>
Feldspatos	Hidrofluorídrico
K-feldspatos	Cobaltinitrito de sódio
Plagioclásio (incluindo albita)	Amaranto

### *Determinação da Capacidade de Troca Catiônica Através de Azul de Metileno*

A determininação da CTC dos argilominerías pode ser realizada pelo método de adsorção do azul de metileno. Este é um método bem simples e eficaz, além de não necessitar de equipamentos com custo elevado. A sua única dificuldade encontra-se na determinação do ponto final da titulação, que é executada visualmente.

O corante denominado azul de metileno tem em química a nomenclatura cloridrato de metiltiamina ou cloreto de 3,7-Bis(dimetilamino)fenilatanium, de composição química  $C_{16}H_{18}SN_3Cl \cdot 3H_2O$ . Trata-se de um corante catiônico, ou seja, que em solução aquosa dissocia-se em ânions cloreto e cátions azul de metileno (MERCK e CO, 1952).

O cátion azul de metileno substitui os cátions  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  e  $H_3O^+$  adsorvidos nos argilominerais, ocorrendo um processo de adsorção irreversível, caracterizando-se como uma boa forma de medida de capacidade de troca catiônica .

O método de adsorção de azul de metileno também permite a determinação da superfície específica dos argilominerais. Esse corante orgânico é adsorvido pelo solo, quando em meio aquoso, formando uma camada monomolecular quase que completa sobre a superfície dos argilominerais, permitindo, dessa forma, uma vez conhecida as dimensões da sua molécula, conhecer a área total recoberta.

Existem duas etapas no mecanismo de interação do azul de metileno com o argilomineral: troca catiônica e adsorção.

**Troca de cátions:** A molécula de azul de metileno dissocia-se na água e forma o cátion de azul de metileno ( $C_{16}H_{18}N_3S^+$ ) que pode trocar com os cátions das argilas. Esta troca é uma relação preferencial que fixa o cátion de azul de metileno à superfície dos argilominerais; também após os cátions das argilas terem sido trocados pelo cátion de azul de metileno, as superfícies das argilas transformam-se num estado não-molhável ou hidrofóbico. A troca de cátion de azul de metileno é considerada uma reação irreversível.

**Adsorção:** Existem dois tipos de adsorção: adsorção física e adsorção química. A adsorção física é baseada na força de atração de *Van der Waals* caso a adsorção química seja baseada na ligação de pontes de hidrogênio. O nível de energia da adsorção química é maior que o da física. Vários autores estudaram esse fenômeno e apresentaram várias teorias baseadas no equilíbrio entre moléculas livres na solução.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ANGINO, E.E.; BILLINGS, G.K. Atomic absorption spectrometry in geology. In: *Methods in Geochemistry and Geophysics*. 2<sup>nd</sup> ed. Amsterdam: Elsevier, v. 7, 1972.

BESSLER, K.E. *Fundamentos de espectroscopia de infravermelho e suas aplicações na mineralogia*. Brasília: UNB/Departamento de Química, 1983, 35p.

BOWIE, S.H.U. Radiographic techniques. In: *Physical methods in determinative mineralogy*. 2<sup>nd</sup> ed. London: Academic Press, 1977, 555p.

CULLITY, B.D. *Elements of X-Ray Diffraction*. 2<sup>nd</sup> ed. London: Addison-Wesley, 1978.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. *An Introduction to the rock - forming minerals*. London: Longman, 1975, 528p.

DELBEM, I.D. *Processamento e análise digital de imagens aplicados aos estudos de liberação mineral*. Dissertação de Mestrado. 99f. UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2010.

DUTRA, C.V. Espectrografia óptica de emissão. In: *Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia*. São Paulo: Edgard Blücher, 1984, p. 121-158.

DUTRA, C.V. Geoquímica analítica dos elementos de terras raras: aplicação da espectrometria de plasma-ICP. In: *Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil*. Rio de Janeiro: CPRM/SBGq, 1989, p. 7-13.

DUTRA, C.V.; GOMES, C.B. A fluorescência de raios X na geologia. In: *Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia*. São Paulo: Edgard Blücher, 1984, p. 84-120.

EDWARDS, A.B. *Textures of the ore minerals and their significance*. 2<sup>nd</sup> ed. Australia: Brown Prior Anderson, 1974, 242p.

ESTEP-BARNERS, P.A. Infrared spectroscopy. In: *Physical Methods in determinative mineralogy*. 2<sup>nd</sup> ed. London: Academic Press, 1977, p. 529-603.

GAUDIN, A.M. *Principles of mineral dressing*. New Delhi: McGraw-Hill, 1975.

GAUDIN, A. M. *Principles of mineral dressing*. London: McGraw-Hill, 1939 apud WILLS, B. A. *Wills' Mineral Processing Technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*. 7th. ed. Oxford: Elsevier, 2006, 444p.

HENLEY, K.J. *Ore dressing mineralogy: a review of techniques, applications and recent developments*. (s.l.:s.n.). Geological Society of South Africa. Special Publication, 1983, p. 175-200.

HERZENBERG, C.L.; RILEY, D.L. Current applications of Mössbauer spectrometry in geochemistry. In: *Developments in applied spectroscopy*. New York: Plenum Press, v. 8, 1970, p. 277-291.

- HUTCHISON, C.S. *Laboratory handbook of petrographic techniques*. New York: John Wiley, 1974.
- KERR, P.F. *Optical mineralogy*. 3<sup>rd</sup> ed. New York: McGraw-Hill, 1959, 442p.
- KING, R.P. The prediction of mineral liberation from mineralogical texture. In: *International Mineral Processing Congress, 14*, Toronto. 1982.
- KLEIN, C.; HURLBUT, C.S. *Manual of Mineralogy*. After J.D. Dana, 21<sup>st</sup> Edition. John Wiley & Sons, 1993, 681p.
- KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. X-ray diffraction procedures. 2<sup>nd</sup> ed. New York: John Wiley, 1974, 966p.
- LEICA. [www.leica-microsystems.com](http://www.leica-microsystems.com) – Acesso em 21 junho 2017.
- MACKENZIE, R.C. *Differential thermal analysis*. London: Academic Press, 1970, 775p.
- MACHADO, F.B. & NARDY, A.J. *Mineralogia Óptica*. 1<sup>st</sup> Edição. Oficina de Textos. 2017, 128p.
- MALVIK, T. An empirical model to establish the liberation properties for minerals. In: *International Mineral Processing Congress, 14*, Toronto, 1982.
- MANTILLA, E.R. Avaliação da liberação mineral por análise de imagens digitais obtidas em microscópio ótico de luz refletida. Dissertação de Mestrado. 115p. UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2013.
- McANDREW, J. Calibration of a Frantz isodynamic separator and its application to mineral separation. *Proc. Aust. Inst. Min. Metall*, v. 181, 1957, p. 59-73.
- MEIJITECHNO. [www.http://www.meijitechno.co.jp](http://www.meijitechno.co.jp) – Acesso em 21 junho 2017.
- MERCK e CO. The Merck Index of Chemical and Drugs. Rahway, Merck & CO., Inco., 1952.
- MULLER, L.D. Laboratory methods of mineral separation. In: *Physical methods in determinative mineralogy*. 2<sup>nd</sup> ed. London: Academic Press, 1971, p. 1-34.
- NEUMANN, B.S. Thermal techniques. In: *Physical methods in determinative mineralogy*. 2<sup>nd</sup> ed. London: Academic Press, 1977, p. 605-662.
- NEVES, L.E. Estudo prático de argilas por difratometria de raios X. Boletim técnico da Petrobras, v. 11, 1968, p. 123-135.
- NORMAN II, M.B. Improved techniques for selective staining of feldspar and other minerals using amaranth. *Journal Research. U.S. Geological Survey*, v. 2, n. 1, Jan-Fev, 1974, p. 73-74.
- PARFENOFF, A.; POMEROL, C.; TOURENQ, J. *Les Mineraux Grains*. Paris: Masson et Cie, 1970. 578p.

PETRUK, W. Determining mineralogical characteristics by image analysis. In: *Advanced microscopic studies of ore minerals*. Canada: Mineralogical Association, 1990, p. 409-425.

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

PORPHÍRIO, N.H.; BARBOSA, M.I.M.; BERTOLINO, L.C. Caracterização Mineralógica de Minérios Parte I. In: *Tratamento de Minérios*. 5ª Edição/Ed. Luz, A.D.; Sampaio, J.A. e França, S.C.A. CETEM/MCT - Rio de Janeiro, 2010, p. 57-84.

PICOT, P.; JOHAN, Z. Atlas des minerauxmetalliques. Paris: BRGM, 1977, 403p. (Memoire 90).

REID, W.P. Mineral staining tests. *Mineral Ind. Bull.*, v. 12, n. 3, 1969, p. 1-20.

SANDELL, E.B.; ONISHI, H. Photometric determination of trace metals: general aspects. 4<sup>th</sup> ed. New York: John Wiley, 1978, 1085p.

SANTOS, A.C. Petrografia e isótopos de chumbo e enxofre de depósitos auríferos da Província Alta Floresta (MT): Implicações Metalogenéticas/Anderson Costa dos Santos - UERJ, 2011, 171p.

SANTOS, E. dos; SCORZELLI, R.B.; BERTOLINO, L.C.; ALVES, O.C.; MUNAYCO, P. Characterization of kaolin from the Capim River region - Brazil. *Applied Clay Science*, v. 55, 2011, p. 164 - 167.

SANTOS, A.C. Petrologia do Arquipélago de Martin Vaz e dos Montes Submarinos da Cadeia Vitória-Trindade: Montague, Jaseur, Davis, Dogaresa e Columbia. Análise de elementos traços, datação 40Ar/39Ar e de Nd e Sr relacionada à evidência da Pluma de Trindade. 218 f. 2016. Tese (Doutorado em Geologia) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

SIMÕES, K.M. ARGUELLES. Caracterização tecnológica e beneficiamento da palygorskita do Piauí para aplicação como absorvedor de chumbo e cádmio em efluente. Dissertação (mestrado) – UFRJ-IQ, 2017, 102p.

UYTENBOGAARDT, W.; BURKE, E.A.J. *Tables for microscopic identification of ore minerals*. 2<sup>nd</sup> ed. New York: OuerPubl., 1985, 430p.

VEIGA, M.M.; PORPHÍRIO, N.H. Caracterização tecnológica de minérios. Rio de Janeiro, 1986. 21p. [mineralis.cetem.gov.br:8080/bitstream/cetem/726/1/CCL00240010.pdf](http://mineralis.cetem.gov.br:8080/bitstream/cetem/726/1/CCL00240010.pdf). Acesso em 06 julho 2017.

WELZ, B. *Atomic absorption spectrometry*. 2<sup>nd</sup> ed. Deerfield Beach: VCH Publishers, 1985, 506p.

ZUSSMAN, J. X-Ray diffraction. In: *Physical methods in determinative mineralogy*. 2<sup>nd</sup> ed. London: Academic Press, 1977, p. 391-473.