

CETEM

**Centro de Tecnologia Mineral
Ministério da Ciência e Tecnologia**

Coordenação de Processos Mineraiis – COPM

Caracterização Tecnológica de Minérios

Parte II

Reiner Neumann
Claudio Luiz Schneider
Arnaldo Alcover Neto

**Rio de Janeiro
Agosto/2010**

CCL00250010

Comunicação Técnica elaborada para o Livro Tratamento de Minérios, 5ª Edição – Cap. 3(Parte II) – pág. 85–139. Editores: Adão B. da Luz, João Alves Sampaio e Silvia Cristina A. França.

CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINÉRIOS – PARTE II

INTRODUÇÃO

A caracterização de minérios é uma etapa fundamental para o aproveitamento de um recurso mineral de forma otimizada, pois fornece ao engenheiro os subsídios mineralógicos e texturais necessários ao correto dimensionamento da rota de processo, ou permite identificar, com precisão, ineficiências e perdas em processos existentes, possibilitando a otimização do rendimento global de uma planta. Neste caso, a caracterização mineralógica é melhor conhecida como mineralogia de processos.

A caracterização mineralógica de um minério determina e quantifica toda a assembléia mineralógica, define quais são os minerais de interesse e de ganga, bem como quantifica a distribuição dos elementos úteis entre os minerais de minério, se mais de um. Além disso, estuda as texturas da rocha, definindo o tamanho de partícula necessário para liberação do(s) minera(is) de interesse dos minerais de ganga, e ainda define diversas propriedades físicas e químicas destes minerais, gerando informações potencialmente úteis na definição das rotas de processamento.

Um bom laboratório de caracterização mineralógica necessita de pelo menos um mineralogista profissional, e de pessoal bem treinado na parte analítica e instrumental, uma vez que vários instrumentos, muitos deles sofisticados, são invariavelmente utilizados. O sucesso de estudos de caracterização é potencializado se houver, também, um bom conhecimento dos processos de concentração e/ou de extração, que podem ser aplicados ao minério em estudo, bem como noções sobre as especificações dos produtos desejados.

A maneira de se caracterizar uma amostra de minério, varia muito com a própria mineralogia e as propriedades inerentes ao minério, bem como com os objetivos e a abrangência da caracterização, com as possíveis rotas de processamento, e com a disponibilidade de tempo, capacidade analítica e recursos financeiros.

De maneira geral, a caracterização de uma amostra é executada em vários estágios, com forte interdependência entre si. Os estágios de caracterização, que são executados mais frequentemente, são descritos a seguir, de maneira resumida, em ordem crescente de dificuldade técnica e especialização. Cada um destes estágios será discutido em detalhe mais adiante.

O primeiro estágio é o fracionamento da amostra, que objetiva facilitar a identificação dos minerais pela sua relativa individualização, melhorar a quantificação das fases e estabelecer certas propriedades físicas dos minerais, já incorporando informações úteis para processamento. Este fracionamento é, em geral, feito por densidade e suscetibilidade magnética, além de classificação por tamanhos de partícula. A resposta dos minerais ao fracionamento já pode fornecer as suas propriedades físicas, inclusive simulando, com as devidas restrições, condições de operação industrial.

A identificação das fases, segundo estágio, é facilitada na medida que um ou mais minerais são concentrados no fracionamento, de maneira que seu sinal, por exemplo num difratograma de raios X, é mais claro e a interpretação mais fácil e segura. O mineralogista dispõe de um variada gama de técnicas analíticas para a identificação dos minerais, e as mais difundidas são as microscopias óptica e eletrônica de varredura e a difração de raios X. Esta etapa é imprescindível dentro da caracterização tecnológica.

O terceiro estágio da caracterização, a quantificação dos minerais, é mais fácil numa fração mais concentrada, e o recálculo considerando a massa da fração reduz sobremaneira o erro. Novamente, diversas técnicas podem ser utilizadas para quantificar os minerais, e em amostras de mineralogia mais complexa esta etapa pode ser muito complicada. Na dependência dos objetivos do trabalho, alguma simplificação é possível, agrupando-se minerais em função de sua resposta num eventual processo ou da especificação do produto (por exemplo, minerais de ferro, englobando hematita, magnetita, goethita e limonitas).

O quarto estágio numa caracterização tecnológica é verificar a liberação do mineral de interesse (ou dos minerais de interesse) em relação aos de ganga. A eficiência da separação das fases de interesse em relação às de ganga, calculada a partir dos dados das três etapas anteriores, e verificada em diversas faixas de tamanho de partículas, é um dos métodos clássicos de se obter o grau de liberação de um minério, assim como a estimativa de liberação por faixa de tamanho em microscópio óptico (“método de Gaudin”). Métodos mais modernos de cálculos do espectro de liberação, baseados em análise de imagens, fornecem resultados muito mais precisos e completos. A liberação é uma das informações mais importantes na caracterização.

Neste capítulo, serão abordados, de maneira prática, os principais métodos de fracionamento de amostras, de identificação de minerais e de quantificação das fases. A determinação do espectro de liberação será tratada em detalhe. A caracterização de minérios de ouro e alguns outros tópicos especiais serão tratados à parte, dados a sua especificidade.

Entre os diversos livros que são muito interessantes como referências gerais em mineralogia, podemos recomendar Betejtin (1977), o clássico Manual de Mineralogia de Dana (Klein & Hurlbut 1999), e em mineralogia aplicada, bem mais raros, os de Jones (1987) e Petruk (2000).

FRACIONAMENTO DA AMOSTRA

O fracionamento da amostra é de grande importância para a sua caracterização. Um fracionamento otimizado facilita a identificação dos minerais, reduz o erro de sua quantificação e ainda fornece informações a respeito de suas propriedades físicas com aplicação direta no desenvolvimento conceitual da rota de processamento. A grande questão é justamente otimizar este fracionamento, pois o excesso multiplica o número de frações a serem analisadas, implicando em aumento de análises subsequentes, tempo, custos e eventualmente em alíquotas com pouco material (ou quantidade excessiva de material de partida, dificultando a sua manipulação). Assim, é necessário um mínimo de conhecimento sobre a amostra e as potenciais possibilidades de seu processamento para estabelecer um fluxograma.

A consulta a dados existentes sobre o minério, como relatórios de prospecção mineral, geralmente indica os principais minerais de minério e de ganga, teores de elementos (e conseqüentemente a porcentagem esperada dos minerais) e talvez mais alguns dados a respeito da sua granulação. Os potenciais métodos de processamento podem advir de conhecimento prévio de minérios similares e de consultas com o engenheiro de processo que, aliás, devem ser frequentes durante todo o trabalho. A partir destes dados, que podem ser complementados com observações expeditas, por exemplo em microscópio óptico estereoscópico (ou lupa binocular) e difração de raios X da amostra de cabeça (head sample), é possível definir um fluxograma básico do fracionamento da amostra, inclusive com previsão de gerar as alíquotas para aplicação das diversas técnicas analíticas (para análise química, difração de raios X, preparação de lâminas delgadas e seções polidas, por exemplo).

Preparação da Amostra

De uma forma geral, a amostra é inicialmente britada e moída a um tamanho de partícula máximo (*top size*). Este procedimento é necessário para garantir a representatividade da amostra de cabeça e das suas diversas alíquotas, e frequentemente a amostra recebida já foi cominuída o suficiente. Quando informações e/ou observações preliminares indicam, pela granulação dos minerais, que a liberação só poderia ocorrer em tamanhos de partícula bem inferiores aos da amostra a ser caracterizada, o *top size* da amostra pode ser reduzido para diminuir o número de peneiras, e conseqüentemente, de alíquotas a serem analisadas. Quando se adota uma margem de segurança razoável na definição do *top size*, de maneira que a liberação ocorra dentro do conjunto das faixas de tamanho de partícula utilizadas, não há perda de informação, a representatividade da amostra é mantida, e a quantidade de trabalho despendida pode ser bem reduzida.

A cominuição da amostra deve evitar, ao máximo, a produção de finos; a maneira de se obter o melhor resultado depende das características do minério, e usualmente uma combinação de britador de mandíbulas, seguido de britador de rolos, com

progressivo fechamento das mandíbulas/rolos e retirada do material passante na peneira selecionada entre as operações unitárias, produz um bom resultado. Quando a quantidade de material retido não permitir mais o uso dos britadores, pode-se usar um grau, moinho de disco ou outro.

Após cominuição, a amostra deve ser homogeneizada e quarteada para obtenção das alíquotas para os diferentes ensaios. Uma alíquota pode ser separada para análise química da amostra de cabeça, outra para fracionamento, identificação da assembléia mineralógica e sua quantificação, uma terceira para cálculo do espectro de liberação por análise de imagens, e assim por diante (Figura 9). A quantidade de amostra em cada alíquota depende de sua destinação. Recomenda-se também separar pelo menos uma alíquota de arquivo, para repetição de testes, para ensaios adicionais cuja necessidade for averiguada durante a execução do trabalho, ou até mesmo para contraprova em caso de conflito com outra parte.

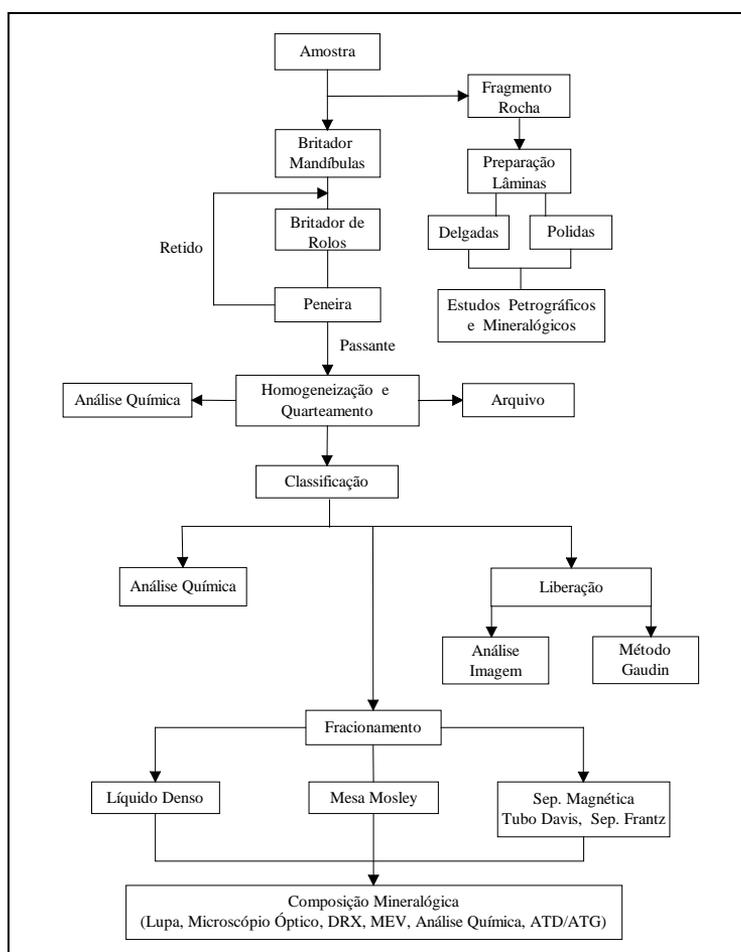


Figura 9 – Exemplo de fluxograma para caracterização tecnológica de minérios.

Toda a alíquota destinada a fracionamento, identificação da assembléia mineralógica e sua quantificação é então classificada em peneiras, quando possível a úmido, para maior eficiência. A quantidade de peneiras e a seleção das malhas é muito importante, e advém do equilíbrio entre a precisão da informação que será obtida, tempo e recursos gastos na execução da caracterização, pela multiplicação de sub-amostras a serem analisadas, posteriormente, em caso de maior número de peneiras. O número de peneiras está relacionado diretamente à variação de tamanho das partículas, e influencia a precisão do grau de liberação calculado (se não for determinada por análise de imagens) e a eficiência do fracionamento em líquidos densos e em separador magnético isodinâmico Frantz, bem mais eficientes para partículas de tamanho similar. As informações sobre os processos podem ser encontradas nos respectivos capítulos deste livro. Como a caracterização irá dar subsídios à definição do processo, e como os minérios têm propriedades bastante variáveis, é bom que se tenha consciência que o processo projetado poderá não ser o adequado, e que o conjunto de dados completo poderá ser necessário para explorar as alternativas.

A classificação obedece à série Tyler (ver capítulo de classificação neste volume), completa ou parcialmente, acrescida das peneiras de 325 e 635 malhas (44 e 20 μm), para dar maior resolução nas frações mais finas. O termo “finos” de uma caracterização se refere ao passante na peneira de malha mais fina escolhida, de forma geral abaixo de 44, 37 ou 20 μm (325, 400 ou 635 malhas).

Depois de peneiradas, as amostras são secas e pesadas. Todas as frações, à exceção dos finos, são fracionadas em função de alguma de suas propriedades físicas que se projeta ser mais eficiente, sendo as mais comuns densidade e susceptibilidade magnética; resistividade superficial é comum e funcional para separação de minerais de praia/aluvionares, e outros métodos podem ser utilizados, esporadicamente.

Separação em Líquidos Densos

O fracionamento por densidade mais eficiente para caracterização é obtido com líquidos densos, utilizando-se funis de separação de volume adequado ao tamanho de cada alíquota a ser separada. As Tabelas 7 e 8 fornecem uma relação atualizada dos líquidos densos mais comuns e algumas observações de ordem prática. Líquidos como a solução de Clérico ou de Thoulet, outrora familiares a laboratórios de mineralogia, foram excluídos da lista por serem muito tóxicos e caros.

Tabela 7 – Líquidos densos (base aquosa) utilizados para fracionamento em caracterização tecnológica de minérios (dados a 25°C, densidades em kg/L)*.

Densidade máxima	Nomes comerciais	Observações
1,8	Solução de cloreto de zinco	Dissolução do cloreto muito exotérmica. Usado basicamente para carvão.
2,2	Solução de cloreto de sódio	Usado basicamente para carvão.
2,9	Politungstato de sódio, metatungstato de sódio, SPT	Viscosidade de 7 cP a densidade 2,5, e de 28 cP para densidade de 2,8 Densidade regulável por adição de H ₂ O, ou sua eliminação por evaporação a baixa T.
3,0	Metatungstato de lítio, LMT	Poucas informações disponíveis, provavelmente similar ao LST.
3,0	Heteropolitungstato de lítio, LST	Viscosidade de 5 cP a densidade 2,5, 10 cP para densidade de 2,8, e de 12,5 cP para densidade 2,9. Densidade regulável por adição de H ₂ O, ou sua eliminação por ebulição.

*apenas alguns dados operacionais, implicações para a saúde incompletas!

Tabela 8 – Líquidos densos (base orgânica) utilizados para fracionamento em caracterização tecnológica de minérios (dados a 25°C, densidades em kg/L)*.

Densidade máxima	Nomes comerciais	Observações
2,89	Bromofórmio, tribromometano	Solvente mais comum etanol. Alta pressão de vapor, exige capela, muito tóxico para o fígado, degrada com luz.
2,96	Tetrabromoetano, TBE, tetrabrometo de acetileno	Solvente mais comum etanol. Alta pressão de vapor, exige capela, mutagênico e carcinogênico, degrada com calor, decompõe plásticos e borrachas.
3,32	Iodeto de metileno, di-iodometano	Solvente mais comum etanol ou acetona. Baixa pressão de vapor, porém capela é indicada. Toxicidade moderada. Viscosidade muito baixa, excelente molhabilidade de partículas, degrada com luz.

*apenas alguns dados operacionais, implicações para a saúde incompletas.

Estas duas Tabelas deixam claro o contraste entre os novos líquidos em base aquosa, que são muito pouco tóxicos (considerando-se manuseio responsável), mas com densidades relativamente mais baixas e com um problema operacional sério por causa de sua alta viscosidade, e líquidos orgânicos de operação bem mais simples e eficiente, mas que podem ser muito tóxicos, e exigem capela e equipamento de proteção individual bem dimensionados. Como espera-se que um laboratório de caracterização disponha de pessoal preparado e infra-estrutura de segurança de trabalho razoável, o iodeto de metileno ainda é a opção preferida na maioria dos casos, pois atinge a maior densidade, tem viscosidade baixa, excelente molhabilidade das partículas, e é relativamente menos tóxico do que o bromofórmio e o TBE. Em termos de preço, é mais caro do que ambos (custa aproximadamente o dobro), mas é bem mais barato que os líquidos novos em base aquosa. Como geralmente se separa quartzo (eventualmente feldspato), com densidade entre 2,5 e 2,7, o bromofórmio, de densidade 2,81 a 2,90 e custando a metade do iodeto, pode ser uma boa opção.

Os líquidos densos apresentam duas limitações, a operação em batelada (e pequena quantidade de amostra, a não ser que se disponha de um volume muito grande de líquidos) e a densidade, que não ultrapassa os 3,32 do iodeto de metileno (sem considerar a solução de Cléricsi, de densidade 4,3, extremamente cara e tóxica). Uma nova opção no mercado é a suspensão coloidal de carbeto de tungstênio (WC) micronizado em politungstato de sódio, que atinge densidade de até 4,6 kg/L. Na prática, no entanto, esta suspensão não apresenta o efeito propalado, pois a sua decantação forma um gradiente de densidades sobre o qual não se tem controle, e porque a suspensão torna-se turva e escura, dificultando a definição do ponto de corte no funil, problema potenciado pela alta viscosidade da suspensão e portanto lenta separação.

A separação no funil, principalmente utilizando-se os líquidos orgânicos, é eficiente para quase todas as amostras, dentro das limitações já comentadas. Se há um grande predomínio de partículas mais leves ou mais pesadas, uma pré-separação num becher ou outro frasco de boca larga, com recolhimento do flutuado com uma peneira com haste, pode melhorar o desempenho. Para utilização dos líquidos de viscosidade mais elevada, ou ainda para separar, de maneira mais eficiente, partículas finas, que tendem a aglomerar, pode ser utilizada uma centrífuga, que acelera bastante o processo e aumenta a sua eficiência. Uma maneira prática de operacionalizar a separação em centrífuga é adaptando-se tubos de ensaio (com tampa) num vidro, de maneira que eles fiquem com uma “cintura” aproximadamente na sua metade, permitindo que a porção superior com o material flutuado possa ser entornada e lavada mantendo-se a porção inferior isolada por meio de uma rolha (cônica, de madeira ou borracha) com haste. A limitação, neste caso, é com o volume de líquido e conseqüentemente de amostra passível de ser separada em cada tubo.

Para densidades mais elevadas, pode-se utilizar separadores de laboratório ou industriais, como mesas, elutriadores e outros descritos no capítulo sobre separação gravítica, neste livro. Neste caso, é necessário um acompanhamento da mineralogia de afundados e flutuados, mais rigoroso, uma vez que a eficiência pode ser pequena, principalmente se a amostra não estiver bem classificada; boa parte destes separadores tem desempenho condicionado por peso de partícula, que depende de densidade e tamanho, e pode ainda ocorrer influência da performance hidrodinâmica das partículas. Outra possibilidade, se não houver minerais ferromagnéticos na amostra, são separadores do tipo *Magstream*, que criam gradientes de densidade pela atuação de campo magnético sobre uma suspensão coloidal com partículas ferromagnéticas (“líquidos magnéticos”), associados ou não à centrifugação.

Entre os minerais de ganga mais comuns estão quartzo e feldspatos, que podem ser facilmente concentrados nos flutuados dos ensaios de separação em líquido denso, e que com frequência correspondem a uma parcela expressiva da massa total do minério. A não ser que o(s) mineral(is) de interesse seja(m) também concentrado(s) nos flutuados (como, por exemplo, zeólitas, algumas micas, além dos próprios feldspatos e quartzo), não se faz necessário maior separação nesta fração, e apenas os afundados precisam ser mais fracionados, normalmente em separadores magnéticos.

Separação Magnética

A variedade de separadores magnéticos úteis para fracionar as amostras para caracterização é bem maior do que de separadores densitários. O mais usado em caracterização, no entanto, é o separador magnético isodinâmico Frantz, possivelmente porque é o mais versátil, e porque existem muitos dados publicados sobre a sua aplicação. O separador é composto, de maneira simplificada, por uma calha vibratória com inclinações variáveis nos seus sentidos longitudinal e transversal, localizada entre, e muito próxima a dois eletroímãs de corrente regulável, que definem a densidade de fluxo do campo magnético. A separação dos minerais é função do campo e da inclinação lateral da calha, e a velocidade de escoamento das partículas, da sua inclinação longitudinal, da intensidade da vibração e da quantidade de material alimentado no funil. As inclinações longitudinal e lateral foram padronizadas em, respectivamente, 25° e 15°, para simplificar o tabelamento de propriedades de minerais, mas podem ser variadas num eventual refinamento da separação.

O separador Frantz pode gerar uma densidade de fluxo magnético de 0 até 20 kG, variável sem intervalos, e pode processar com eficiência partículas entre 0,833 mm a 74 µm (20 e 200 malhas). Para partículas maiores que 0,833 mm, há um limite físico para o seu escoamento (para chegar a este valor o furo de alimentação do funil já tem que ser aumentado), mas a eficiência pode ser boa em partículas menores, dependendo das características do minério. Uma classificação por tamanho de boa qualidade é pré-requisito para seu bom funcionamento, e para partículas mais finas é progressivamente

mais importante. O material também deve estar bem seco, para permitir bom escoamento. Uma regulação otimizada da vibração da calha e da taxa de alimentação pelo funil fazem uma diferença muito grande na eficiência da separação, de maneira que a experiência do operador é um fator decisivo.

Existem tabelas que correlacionam a susceptibilidade magnética dos minerais à corrente de alimentação do eletroímã (por exemplo Parfenoff *et al.* 1970). Por outro lado, a corrente de alimentação pode ser correlacionada à densidade de fluxo magnético. De maneira aproximada, 0,5 A gera uma densidade de fluxo de 5 kG, 1,0 A corresponde a 10 kG e assim por diante.

A despeito da eficiência e versatilidade do separador magnético isodinâmico Frantz, a separação é muito lenta, de maneira que normalmente se trabalha com pouco material. Se a fração a ser separada apresentar muito material, pode ser quarteada, sem prejuízo da aplicação dos resultados para balanços de massa, metalúrgico e mineralógico.

Antes de se iniciar os trabalhos no separador Frantz, é necessário retirar as partículas ferromagnéticas (magnetita, pirrotita, franklinita e fragmentos do britador e meio moedor) da amostra, pois elas são retidas no campo magnético, entopem a calha e podem, inclusive, provocar perda de amostra e sua conseqüente descaracterização pelo “transbordamento” da calha. Esta separação prévia é feita com imã de mão de ferrita, ou, para partículas mais finas, com o Frantz regulado na posição vertical, colando-se um cone de papel por sobre a calha, e operando-o a 0,1-0,5 A.

A primeira intensidade de corrente utilizada na operação regular do Frantz é 0,1 A, como segurança, para retenção das partículas ferromagnéticas que eventualmente não foram eliminadas na separação prévia. A seleção das demais intensidades de corrente depende das fases que já puderam ser identificadas no levantamento/estudo preliminar, ou então, num trabalho mais completo, são selecionadas diversas intensidades que se sabe reterem fases mais comuns de serem encontradas. Valores típicos, por exemplo, seriam 0,3, 0,5, 0,8, 1,0, 1,5 e 1,85 A. O valor máximo poderia ser um pouco superior, próximo a 2,0 A, mas com o aquecimento da bobina, a corrente acaba caindo um pouco, e em nome da reprodutibilidade dos resultados, opta-se por uma intensidade de corrente passível de ser mantida.

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS MINÉRIOS

A Comissão de Novos Minerais e Nomenclatura de Minerais da Associação Mineralógica Internacional (CNMMN/IMA, do inglês) descreve mineral como uma substância sólida, inorgânica e cristalina, com composição química e propriedades físicas bem definidas, resultado de um processo geológico terrestre ou extra-terrestre, sem intervenção humana. Substâncias biogênicas, como conchas de carbonato de cálcio e o orgânico carvão, e mal cristalizadas, como “limonitas” de óxidos/hidróxidos de Fe, “leucóxênios” de óxidos de Ti e “colofânio” de fosfatos de cálcio, podem ser chamados de mineralóides. Apesar de serem denominados pelo nome do mineral, muitas fases sintéticas deveriam, se aplicado rigor científico, ser chamadas de “análogos sintéticos a ...”, como rutilo, zeólitas, fases em cimento e escórias, ou mesmo ligas metálicas.

A caracterização mineralógica engloba a identificação dos minerais de minério e de ganga, numa amostra, e a sua quantificação. No caso de mais de uma fase carreadora de determinado elemento, pode ser necessário que se determine a partição do elemento entre as fases, e no caso da presença de elementos deletérios ao processo e/ou ao meio ambiente, também pode ser necessário que se faça isto com os minerais de ganga.

Identificação dos Minerais

A identificação dos minerais é baseada nas propriedades que o definem como o mineral, ou seja, composição química e estrutura, e propriedades físicas decorrentes. Se a amostra já foi previamente processada por densidade e susceptibilidade magnética, já há alguns dados sobre propriedades físicas disponíveis.

Para a caracterização, normalmente se trabalha em escala microscópica, apesar das observações em escala mesoscópica (amostras de mão) serem muito úteis, permitindo a identificação de boa parte dos minerais mais importantes. Os métodos mais empregados para identificação dos minerais nesta escala são as microscopias ópticas (lupa, microscópio estereoscópico, microscópio petrográfico de luz transmitida e de luz refletida) e eletrônica, e a difração de raios X.

Microscopia Óptica

O trabalho em lupa ou microscópio estereoscópico permite análise das amostras em grão, sem necessidade de se montar secções polidas ou delgadas. Os minerais são identificados por cor, brilho, hábito, clivagens, fratura, e é possível utilizar técnicas auxiliares diretas, como punção com alfinete para confirmar pintas de ouro ou delaminar micas e vermiculita, interação com imã, ou testes microquímicos. Para estes últimos, alguns grãos são colocados em placas de Petri ou placas de toque de porcelana, e os testes mais comuns são ataque com HCl diluído para verificar partículas de carbonatos que efervesce (calcita efusivamente, dolomita menos), redução superficial

a Sn de cassiterita (em HCl diluído e zinco metálico), e fósforo com molibdato de amônio (em HNO₃ diluído). O clássico livro de Parfenoff *et al.* (1970) é referência obrigatória para os minerais em grão.

A análise em lupa ou microscópio estereoscópico é praticamente padrão numa análise preliminar de uma amostra, para identificação de minerais mais comuns, avaliação do tamanho dos cristais e estimativa visual de tamanho de liberação. A caracterização de alguns minérios, como por exemplo de minerais pesados de areias de praia ou fluviais, pode ser feita exclusivamente por microscópio estereoscópico, uma vez que os cristais são grandes, limpos e bem liberados, e a identificação é segura; quando associada a fracionamentos magnético e eletrostático prévio, a quantificação estimada dos minerais por produto é bastante eficaz. O microscópio estereoscópico também é imprescindível na identificação, mesmo que qualitativa, de recobrimentos ferruginosos ou outras formas de alteração superficial dos grãos não visíveis por técnicas mais sofisticadas, como microscopia eletrônica de varredura. É também fundamental na identificação de fragmentos metálicos oriundos de desgaste de equipamento, como britadores e moinhos, principalmente em frações mais fortemente magnéticas.

A quantificação de fases em lupa e microscópio estereoscópico é possível, e se dá de duas formas: estimativa visual e catação das fases com posterior pesagem. A estimativa visual não apresenta, em geral, boa precisão, mas muitas vezes é suficiente, principalmente quando são necessárias poucas análises (e é necessária conversão de volume para massa, utilizando-se as densidades apropriadas). Apesar de cansativa, a catação manual das fases pode ser muito precisa, quando um montante estatisticamente significativo de partículas é separado manualmente. A catação de material previamente fracionado por densidade e/ou susceptibilidade magnética, funcionando como um controle da eficiência da separação e correção de eventuais problemas, é a maneira mais eficiente de se gerar quantidades razoáveis de material monominerálico. Além de instrumentos tradicionais, como pinças (de preferência não-magnetizáveis) e agulhas, a catação pode ser executada utilizando-se palitos de madeira (de dente ou varetas de bambú afiadas, por exemplo) molhados, ou fios de cabelo colados em alguma haste.

As microscopias ópticas de luz transmitida, para minerais transparentes, e de luz refletida, para minerais opacos, são provavelmente os métodos de identificação de minerais mais tradicionais. Baseiam-se ambos na interação da luz (geralmente luz branca do espectro visível) com os minerais, e são bastante precisos e flexíveis para análises qualitativas.

As análises exigem preparação especial das amostras, em secções delgadas (luz transmitida), polidas (luz refletida), ou delgadas polidas (ambas). É possível analisar fragmentos de rochas ou montagens de material particulado, embutido em resinas (geralmente epóxi, acrílica ou poliéster).

Não é objetivo deste trabalho entrar em detalhes de petrografia em lâminas delgadas ou metalografia em secções polidas, e existem diversos livros-texto clássicos sobre o assunto (Tröger, 1979; P.F. Kerr, 1977; Wahlstrom, 1969; Bloss, 1961; Winchell, 1951; Deer, *et al.*, 1975; Galopin & Henry, 1972; Uytendogaard & Burke, 1971; Criddle & Stanley, 1993; Craig & Vaughan, 1994).

A petrografia em secções delgadas é a melhor maneira de se identificar silicatos, como os dos grupos dos feldspatos, piroxênios, anfibólios e micas, que apresentam grande similaridade composicional ou estrutural, e portanto dificuldades para sua identificação por MEV/EDS ou DRX, mas que são perfeitamente identificáveis ao microscópio óptico. A quantificação das fases, por outro lado, é mais restrita; a clássica análise modal, contagem manual de pontos com identificação da fase que se apresenta no centro do campo de visão com incremento fixo da platina, é uma análise demorada, que exige operador especializado, e, sendo uma análise em dimensão 0 (ponto), não fornece mais informações do que a composição extrapolada para área, e mesmo isto apenas se houver coerência estatística. Uma vez que as propriedades ópticas diagnósticas da maioria dos minerais transparentes dependem da geometria da intersecção do cristal e do ângulo de incidência da luz, as cores variam com o movimento rotatório da platina, de maneira que o reconhecimento automático dos minerais, por análise de imagens, é impraticável até o momento, com raras exceções.

A metalografia em secções polidas, por outro lado, é excelente para identificar minerais opacos, mas os minerais transparentes em geral aparecem em cinza. Se na amostra a ser analisada coexistirem minerais transparentes e opacos, há necessidade de complementação da análise, e as secções delgadas e polidas de certa forma facilitam o processo, permitindo análise sequencial em luz transmitida e refletida.

Apesar de diversos minerais exibirem pleocroísmo, em geral este é fraco, e não se constitui num aspecto diagnóstico primordial. Desta forma, em luz refletida já é possível automatização, e pelo processamento digital de um número adequado de imagens é possível quantificação de fases e medidas de liberação, como será discutido adiante.

Difração de Raios X

A difração de raios X é outra das ferramentas básicas para caracterização mineralógica de minérios. O método baseia-se na interação de ondas na frequência de raios X (geralmente entre 0,70 e 2,30 Å) com os planos de repetição sistemática do retículo cristalino, como pode ser visualizado esquematicamente na Figura 10. Pela própria definição, portanto, aplica-se apenas a materiais cristalinos, e não a amorfos.

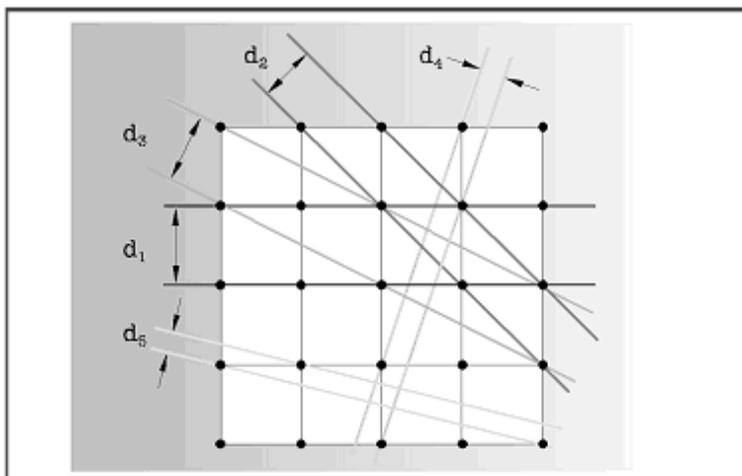


Figura 10 – Corte num retículo cúbico esquemático e representação de diversos planos de repetição sistemática com respectivas distâncias interplanares d_i , detectáveis por difração de raios X (cortesia de Bruker AXS, Inc.).

A Lei de Bragg fornece a base teórica do método: $\lambda = 2d \sin\theta$, onde λ é o comprimento de onda da fonte de raios X utilizado, d são as distâncias interplanares e θ é o ângulo da reflexão. Um conjunto das diversas distâncias interplanares d é típica para cada mineral, e estão tabuladas em diversas referências, sendo a mais difundida e utilizada a do ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Maiores detalhes podem ser obtidos em livros sobre o assunto (por exemplo, Klug & Alexander, 1974; Azároff & Buerger, 1958; Moore & Reynolds, 1989).

A configuração básica de uma difratômetro de raios X, para método do pó, está esquematizada na Figura 11. Existem atualmente diversas variações, que melhoram intensidade, reduzem ruído e exigências quanto à preparação das amostras, fornecem radiação mais limpa que permite dados mais precisos, mas que fogem ao escopo deste livro. Observa-se que a amostra (na horizontal na figura) localiza-se no centro, do qual a fonte de raios X e a fenda do detetor equidistantam (círculo de Bragg). Na configuração mais comum, chamada de $\theta/2\theta$, a amostra move-se numa velocidade angular θ , e o detetor no dobro desta, de maneira que sempre está detectando as contagens refletidas no plano da amostra. A leitura que se faz são contagens refletidas em determinado ângulo θ , convertido para distâncias interplanares d pela equação de Bragg, e qualquer má preparação de amostra, que perturbe esta geometria, resulta em erros de leitura do ângulo.

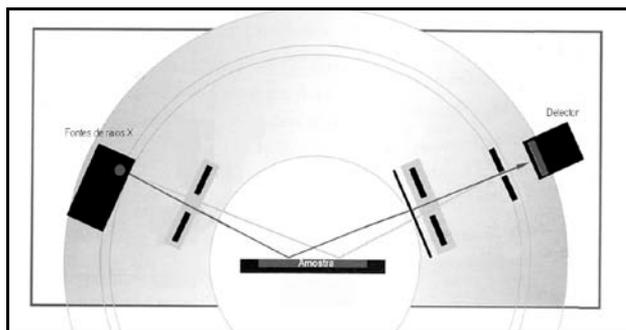


Figura 11 – Representação esquemática de um difratômetro de raios X básico para método do pó (cortesia de Bruker AXS, Inc.).

Um espectro de difração de raios X típico é exemplificado na Figura 12. Trata-se de um quartzo puro, e além do espectro de difração (contagens no eixo das ordenadas contra 2θ na abscissa) está também representado graficamente o seu padrão tabulado.

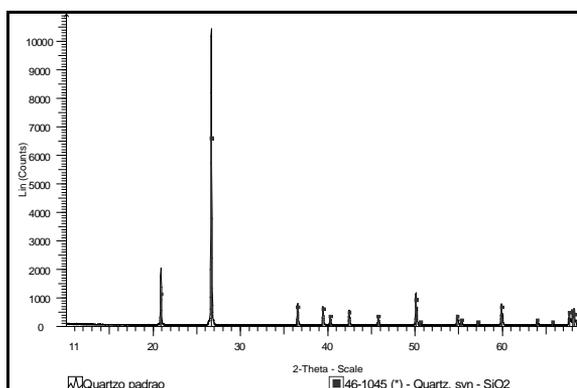


Figura 12 – Espectro de difração de raios X (linha cheia) de amostra de quartzo, e posição e contagem relativa do padrão tabulado do mineral.

A posição dos picos (ângulo θ , ou distância interplanar após cálculo pela Lei de Bragg) de determinado mineral não deveria mudar, mas na prática pode haver pequenos desvios, principalmente pela variação na sua composição. Trata-se, portanto, de uma ferramenta muito poderosa na identificação das fases cristalinas. As intensidades relativas dos picos, por outro lado, são muito afetadas por orientação preferencial na preparação das amostras, pela superposição de picos de diferentes fases, pela variação da composição dos minerais, e por outros fatores. Além disto, a intensidade (e a largura dos picos) depende muito da cristalinidade das fases. A simples comparação de altura ou a integral da área dos picos não representa quantificação, e nem permite comparação quantitativa das fases. A quantificação por difração de raios X é possível, mas é bem mais complicada.

A interpretação de espectros de amostras de boa cristalinidade e monofásicas, ou de misturas simples, é muito fácil, e geralmente as próprias ferramentas de busca dos *softwares* de interpretação de espectros de difração mais modernos identificam corretamente as fases presentes. À medida que coexistam na amostra diversos minerais diferentes, a complexidade das estruturas aumenta, ou que seja necessário identificar minerais presentes em pequena quantidade, a intervenção do operador se torna mais importante. O espectro da Figura 13 apresenta uma mistura de diversos minerais, com forte sobreposição de alguns dos picos principais, e cuja interpretação, com segurança, prescinde de dados adicionais, por exemplo de microscopia óptica ou eletrônica de varredura. Este material já foi concentrado em separador magnético, e fases menos comuns aparecem.

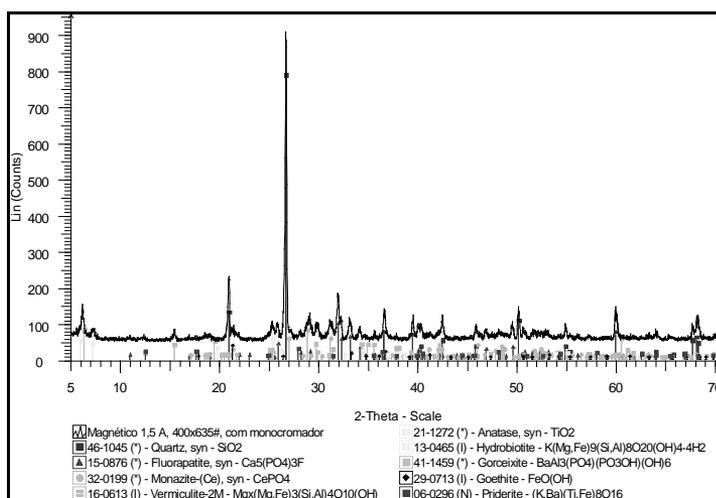


Figura 13 – Espectro de difração de raios X (linha cheia) de amostra de mineralogia complexa, com superposição de picos. Minerais identificados: quartzo, fluorapatita, monazita, vermiculita, anatásio, hidrobiotita, gorceixita, goethita, priderita.

Um fato muito deletério às análises de amostras de minérios intemperizados, típicos de climas mais tropicais, é a constante presença de fases com alto teor de Fe, inclusive amorfas ou mal cristalizadas (“limonitas”). Uma vez que grande parcela dos equipamentos de difração de raios X adquiridos no país utilizam tubos de cobre, e que o Fe apresenta forte fluorescência quando excitado pela radiação de Cu, é necessário utilizar monocromadores secundários para evitar uma relação sinal/ruído muito baixa, que mascara boa parte dos picos. Além de caros, os monocromadores também suprimem pelo menos 30% das contagens. Como, com frequência, os minerais intempéricos são também mal cristalizados, a identificação é ainda mais complicada. Recomenda-se, portanto, especificar outros tubos (por exemplo, de Co) na aquisição ou manutenção dos equipamentos.

Outro problema pode ocorrer quando a estrutura é afetada pelo seu bombardeamento por elementos radioativos (metamictização), muito comum, por exemplo, em zircão ou pirocloro. Neste caso, a estrutura eventualmente pode se recompôr, a ponto de permitir identificação correta, se o mineral for aquecido a altas temperaturas (da ordem de 2/3 de sua fusão, por volta de 850°C nos exemplos), por 24 horas.

Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Outro equipamento imprescindível à caracterização de minérios e materiais é o microscópio eletrônico de varredura (MEV), principalmente se estiver acoplado a um espectrômetro de dispersão de energia (EDS, ou EDX) para permitir determinação de elementos químicos em pontos de até 2 μm de diâmetro. O funcionamento do MEV é baseado na interação de um feixe de elétrons finamente colimado com a amostra. O MEV fornece, basicamente, imagens em níveis de cinza proporcionais a algum sinal gerado pela interação do feixe com a superfície da amostra (Goldstein *et al.* 1992, por exemplo, é uma referência). Para aplicações gerais, as imagens mais comuns são as de elétrons secundários, produzidos pela interação do feixe com os átomos presentes na amostra. Estas imagens são excelentes para topografia, e provavelmente a sua maior aplicação para tecnologia mineral é verificar a morfologia de minerais, podendo atingir magnificações muito elevadas (resolução da ordem de poucos nm). A imagem da Figura 14 é um exemplo prático, uma zeólita NaY trocada com Nd para catálise, onde a boa formação dos cristais fica comprovada.

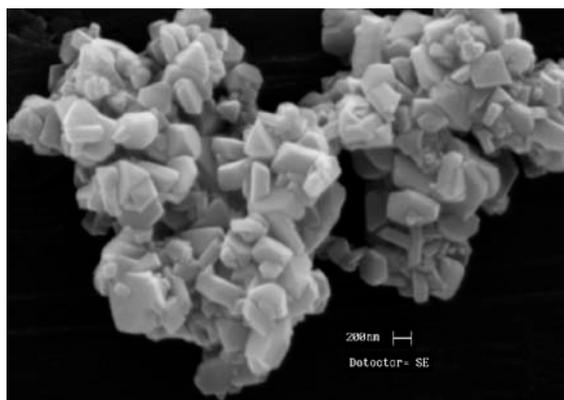


Figura 14 – Imagem de MEV, detetor de elétrons secundários (SE), de zeólita NaNdY. A escala gráfica mede 200 nm.

Em tecnologia mineral, as imagens mais importantes são as de elétrons retro-espalhados (no inglês *backscattered electrons - BSD*), que são os elétrons do feixe que se chocam com as eletrosferas dos átomos e são arremessadas de volta, e detectados num detetor que circunda a abertura inferior da coluna de elétrons. Nestas imagens, o nível de cinza é proporcional ao número de elétrons, e conseqüentemente ao peso atômico

médio em cada *pixel* da imagem, o que a torna, de maneira indireta, uma imagem composicional. A importância destas imagens para caracterização de minérios e materiais é exatamente esta, uma vez que é possível separar as fases pela resposta do detector, o seu nível de cinza. Se o MEV dispõe de EDS, a identificação dos minerais é imediata pela sua composição química, eventualmente complementada pelo conhecimento prévio da amostra (dados de microscopia óptica e/ou difração de raios X, por exemplo), facilitando muito o trabalho de identificar a mineralogia da amostra. A Figura 15 mostra uma imagem de elétrons retro-espalhados com os níveis de cinza relacionados a cada fase mineral. Apenas pelo nível de cinza, 6 fases diferentes são facilmente identificadas, e após checagem de que não ocorrem duas fases com mesmo nível de cinza (por exemplo, esfalerita e calcopirita), até a quantificação de cada uma é possível, com cuidados que serão abordados mais adiante.

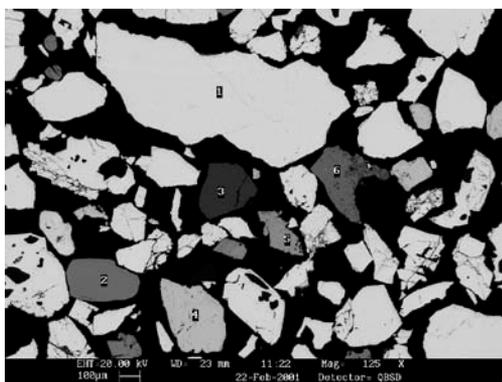


Figura 15 – Imagem de concentrado obtida com detector de elétrons retro-espalhados em MEV. 1- cassiterita, 2- zircão, 3- gibbsita, 4- barita, 5- mineral do grupo do pirocloro (betafita), 6- pirita (parcialmente alterada para óxidos/hidróxido de ferro).

A correspondência de peso atômico médio com o nível de cinza é muito útil em diversas situações comuns, para quem trabalha com caracterização tecnológica de minérios. Um exemplo é verificar associações de ouro nos minérios e concentrados. O ouro é muito mais claro, em imagens de elétrons retroespalhados, que a maioria dos minerais que o acompanham, então para procurar o metal basta aumentar contraste e reduzir fortemente o brilho, e investigar somente os grãos que permanecem visíveis na tela. Neste caso, é imprescindível um detector de EDS, uma vez que minerais de chumbo, bismuto, elementos do grupo da platina, cassiterita e tantalatos também são muito claros. Aliás, o mesmo método pode ser empregado para estes todos. Outro exemplo muito comum é verificar a presença de composição variável dentro do mesmo mineral, importante para se definir carreadores de algum elemento e a distribuição do elemento entre vários carreadores, se for o caso. A Figura 16 mostra um grão de pirocloro com considerável variação de composições.

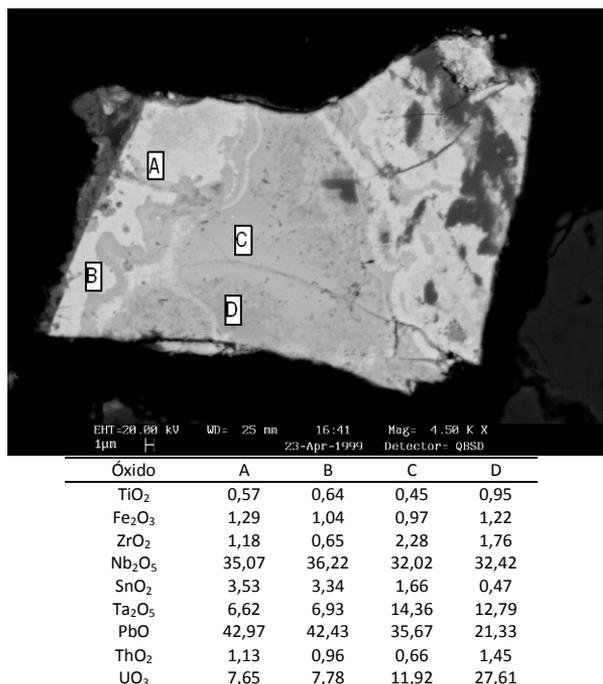


Figura 16 – Imagem de elétrons retro-espalhados de grão de urânio-chumbopirocloro, com níveis de cinza muito variados em função da composição, e análises semiquantitativas referentes aos pontos indicados na imagem.

Apesar de resultados muito melhores em secções devidamente embutidas em resina epóxi e polidas, as imagens do detetor de elétrons retro-espalhados também são úteis para análises diretamente nos grãos, geralmente colados em suportes de amostra com fita adesiva dupla face, uma vez que a relação dos níveis de cinza com o número atômico médio ainda é preponderante. Mas já há uma forte influência topográfica, de superfície, na composição do sinal. Outra diferença é quanto ao recobrimento condutor das amostras, uma vez que a configuração mais comum de MEV's para caracterização contempla a análise em alto vácuo, já que as amostras minerais em geral não degradam em vácuo, e a sensibilidade do detetor de EDS para elementos leves é muito melhor. MEV's de pressão variável ou "ambientais" são também mais caros, e a qualidade das imagens inferior. Trabalhando em alto vácuo, a superfície da amostra deve ser condutora, para "escoar" os elétrons que incidem do feixe na amostra, evitando assim cargas elétricas na superfície e aquecimento excessivo. Se a amostra não for naturalmente condutora (metais, grafita, alguns haletos), deve receber um recobrimento, inclusive se a resina for isolante. Os mais comuns são de carbono vaporizado de um filamento ou eletrodo, ou de ouro numa atmosfera turbulenta de argônio (*sputter*). Ambos tem importantes vantagens e desvantagens. O carbono apresenta um único pico no espectro de EDS, e portanto interfere muito pouco nas microanálises.

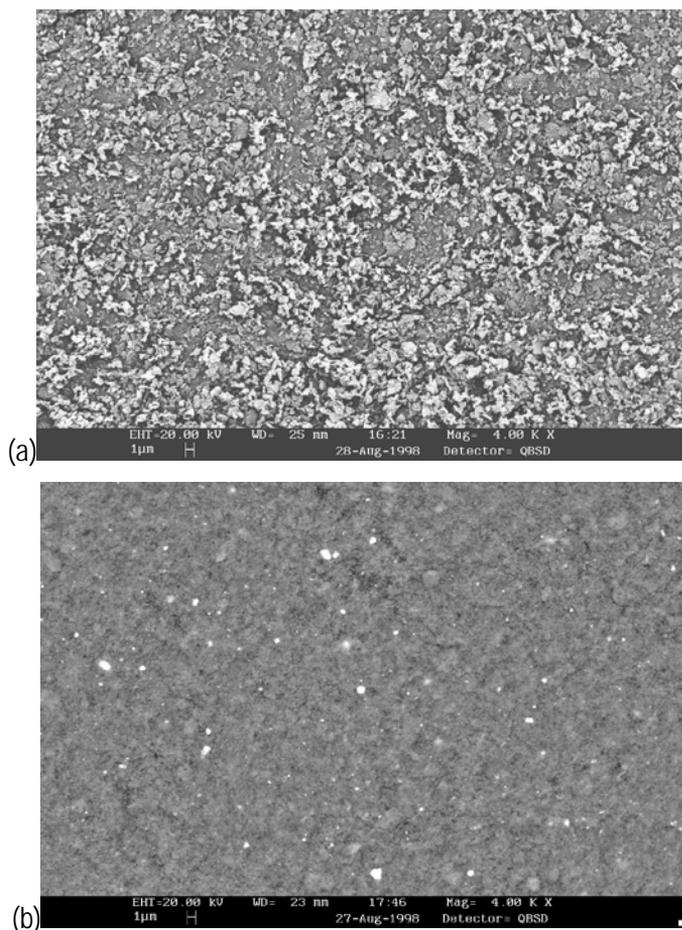


Figura 17 – Imagens de elétrons retro-espalhados de uma amostra de finos de caulim: (a) montagem com fita adesiva, recobrimento com ouro, (b) pastilha prensada, recobrimento com carbono. Somente na segunda imagem são visíveis as muitas impurezas (óxidos e hidróxidos de Fe e Ti, brancos).

O carbono puro é leve, e portanto não inibe a resposta do detetor de elétrons retro-espalhados. Como é aplicado pela vaporização em vácuo, no entanto, consegue-se uma boa camada apenas em superfícies lisas e planas. Em amostras com relevo, utiliza-se ouro aplicado em plasma de argônio (*sputter*) com atmosfera turbulenta, que permite a aplicação do metal em superfícies rugosas e cavidades. Como o ouro é melhor condutor dos elétrons, imagens de melhor resolução e mais magnificação são em geral obtidas com recobrimento com este elemento. Mas o ouro inibe parcialmente a resposta do detetor de elétrons retro-espalhados, e os seus muitos picos no espectro de EDS atrapalham as análises qualitativas, e praticamente inviabilizam as quantitativas.

Um exemplo importante da diferença é dado na Figura 17. O objetivo aqui é determinar contaminantes em caulim, na sua fração fina. É praticamente impossível embutir caulim em resina e polir adequadamente a superfície. A imagem de uma montagem em grãos, recoberta com ouro (Figura 17a), no entanto, não permite que se distingam, na imagem de elétrons retro-espalhados, as impurezas. Para casos deste tipo, é possível preparar pastilhas prensadas, usando um pastilhador com êmbolo de aço na prensa hidráulica, recobrir a superfície com carbono e fazer a análise como se fosse uma secção polida, pelo menos em termos qualitativos (Figura 17b). Não é possível a quantificação, uma vez que a pressão no êmbolo tritura as partículas e altera a área relativa dos minerais nas imagens.

Quantificação dos Minerais

A quantificação dos minerais é uma etapa muito importante na caracterização de uma amostra, geralmente bem mais complexa que a simples qualificação dos minerais, e fortemente dependente da mineralogia da amostra e dos recursos analíticos disponíveis. Nesta etapa, é fundamental que se tenha em mente as reais necessidades do projeto como um todo, uma vez que uma quantificação mais simplificada, com maior erro e/ou agrupando um conjunto dos minerais, pode ser satisfatória apesar de consumir uma fração do tempo e dos recursos analíticos de uma análise completa.

Os procedimentos de quantificação mais comumente aplicados são:

- (i) cálculos estequiométricos a partir de análise química e da composição mineralógica da amostra;
- (ii) método de refinamento de espectro de difração de raios X multifásico total, ou apenas método de Rietveld;
- (iii) análises termogravimétricas, quando uma ou mais fases perdem ou ganham massa com aumento da temperatura, e
- (iv) análise de imagens.

É normal a combinação de vários dos métodos acima. Já foi ressaltado anteriormente, que a quantificação dos minerais é mais fácil numa fração mais concentrada, e que o recálculo considerando as massas das frações reduz, sobremaneira, o erro na composição das amostras.

O cálculo estequiométrico é o método mais tradicional, e em diversas situações também o mais preciso para a quantificação das fases. Basicamente, de posse da análise química total ou parcial da amostra, da composição mineralógica e da composição dos minerais, são calculados quanto de cada mineral está presente na amostra. Depende, portanto, de diversos condicionantes que devem ser satisfeitos.

Em primeiro lugar, todas as fases importantes devem estar perfeitamente qualificadas, e a composição de cada uma delas tem que ser conhecida. Isto é trivial para minerais com composição bem definida, mas muitos permitem variações relativamente grandes, como as soluções sólidas. Exemplos são os silicatos, comuns em minerais de ganga, como feldspatos, micas, piroxênios e anfibólios, que dificilmente são determinados com maior precisão por difração de raios X ou análises qualitativas ao MEV/EDS. Em alguns destes casos, os dados de petrografia em luz transmitida eventualmente permitem melhor identificação, e o erro ao se assumir uma composição coerente pode ser suficientemente baixo para permitir boa quantificação. Em outros casos, como zeólitas ou alguns sulfossais, a identificação não consegue ser boa, o suficiente, para permitir a adoção de alguma estequiometria aceitável, e neste caso é necessário efetuar algumas análises quantitativas por MEV/EDS ou microsonda eletrônica, ou ainda análises químicas convencionais de uma amostra purificada por catação manual, para que a estequiometria possa ser adotada, a contento. Convém lembrar da real necessidade de se conhecer a composição com precisão: é comum que eventuais erros na quantificação alterem apenas a relação entre minerais (por exemplo, quartzo/feldspato), sem maiores consequências para o processo.

Outro fator muito importante a ser considerado é a cristalinidade das fases, particularmente de Fe e de Mn em minerais supérgenos. Mesmo que algumas fases, como goethita e hematita, sejam bem identificadas por difração de raios X, é sempre possível que uma parte, até considerável, seja amorfa ou mal cristalizada. Neste caso, a estequiometria superestima a fase cristalina, em detrimento da amorfa. Nem sempre isto é importante, mas é bom que se tenha clareza quanto ao fato.

A análise pode também ser parcial, quando apenas alguns minerais de minério ou de ganga interessam, e geralmente é o que se faz em acompanhamento de processo.

Método de Rietveld

O método de refinamento de espectro multifásico total de difração de raios X (método de Rietveld), de maneira simplificada, consiste em se minimizar a diferença entre espectros medido e calculado, passo por passo, num difratograma digital (Rietveld, 1970). A grande vantagem do método para quantificação é justamente que se utilizam todos os pontos de um espectro, e superposição de picos, que usualmente inviabilizam outros métodos de quantificação por difração de raios X em amostras pulverizadas, que pouco afetam o método de Rietveld, apenas dificultam a identificação qualitativa.

A quantificação pelo método de Rietveld baseia-se em três considerações iniciais (Philippo *et al.*, 1997): i) cada estrutura cristalina tem seu próprio espectro de difração caracterizado pelas posições e intensidades de cada pico de difração; ii) a superposição dos espectros de difração faz-se por simples adição, sem interferência; e iii) a integral da superfície do espectro de cada fase é proporcional à porcentagem da fase na mistura.

Os dados quantitativos são deduzidos de fatores de escala, após a superposição e minimização de diferenças de espectros medido e calculado, este obtido a partir de modelamento de cada fase na mistura. Três grupos de parâmetros devem ser incluídos no modelamento: i) parâmetros instrumentais (correção do zero do equipamento); ii) parâmetros estruturais, como grupo espacial, parâmetros de cela unitária, posições dos átomos no retículo e sua ocupação, absorção e fatores térmicos; iii) parâmetros de cristalinidade, como assimetria dos picos, orientação preferencial, largura a meia-altura e forma dos picos.

Apesar das enormes vantagens que o método de Rietveld tem sobre os métodos tradicionais de quantificação por difração de raios X, são necessários alguns cuidados, inclusive de interpretação dos resultados. A influência de orientação preferencial, extinção primária e detecção não-linear podem ser reduzidas nesse método, uma vez que todo o espectro é utilizado, e não apenas as reflexões mais intensas (Bish & Post 1993). Mas montagens evitando orientação preferencial permitem ajuste melhor, menos dependente do modelamento. A maior dificuldade potencial, na parâgênese quantificada, é a presença de fases com microabsorção exageradamente diferente das outras fases, particularmente de goethita, hematita e magnetita (para a radiação $\text{CuK}\alpha$ utilizada). Este efeito pode ser eliminado por utilização de outra radiação mais apropriada, ou minimizado pela pulverização mais intensa da amostra. Estima-se que a microabsorção diferencial interfere menos, a partir de 5 μm de tamanho de partícula. Neste caso, é necessário tomar cuidado com sobremoagem, que pode afetar a cristalinidade dos minerais. Um caso típico é mistura de zeólita com quartzo, onde o quartzo, mais resistente, acaba intensificando a moagem da zeólita e ameaçando sua cristalinidade, fato substanciado pelo aumento da largura, à meia altura dos seus picos.

Um fator de grande importância para um bom refinamento pelo método de Rietveld é contagem elevada. Como em geral não é possível gerar um feixe de raios X mais intenso, o tempo de contagem em cada passo é que deve ser variado – trabalha-se, de modo geral, com pelo menos 3 s por passo, para simples quantificação de fases. Se o objetivo for cristalográfico, podem ser necessários mais de 10 s. O tamanho do passo, por outro lado, pode ser ampliado, o que se traduz em menor precisão dos d_{hkl} medidos, mas ajuda a reduzir o tempo de análise. Também é importante que sejam analisadas as reflexões em ângulos maiores, pelo menos até 100 ou 120° 2 θ , incluindo o maior número de picos para refinamento. Isto ajuda a compensar os efeitos de orientação preferencial, assimetria de picos e outros, mais intensos no início do espectro. Recomenda-se, aliás, verificar se a eliminação do início do espectro (por exemplo, iniciando-se o refinamento a 20° 2 θ) melhora os resultados.

Outra grande vantagem, exclusiva dos métodos de quantificação a partir de espectros de difração de raios X, e particularmente operacional com o método de Rietveld, é a determinação da quantidade de material amorfo. No caso de minérios lateríticos, derivados da intensa ação do intemperismo como é o caso da maior parte

dos minérios brasileiros, o conhecimento da porção amorfa é muito importante; como exemplo, já foram analisados mais de 60% de amorfos em finos (< 37 μm) de minérios fosfáticos. As implicações disto, para processo, podem ser muito grandes.

Para isto basta adicionar uma quantidade conhecida de um padrão interno, em geral 10 a 15% em massa. O padrão interno deve ser perfeitamente cristalino, não estar entre as fases identificadas na amostra original, e de preferência ser de fácil refinamento. Silício e tungstênio elementares e córindon estão entre os padrões mais comuns. Fluorita é também uma opção razoável, cúbica e com poucos picos, mas tem fortes clivagens que acabam lhe conferindo um pouco de orientação preferencial, que tem que ser considerada no refinamento.

A Figura 18 mostra o espectro de difração de raios X de uma bauxita brasileira, onde foram identificados gibbsita, caolinita, goethita e muscovita. Abaixo do espectro medido são apresentados os espectros calculado, após refinamento, e a diferença entre ambos. À amostra foram adicionados 15% (em massa) de fluorita, e os resultados do refinamento e da quantificação desconsiderando o padrão interno (total de fases cristalinas) e incluindo os amorfos (mas não o padrão interno) estão na Tabela 3.

Tabela 9 – Quantificação das fases da bauxita pelo método de Rietveld, com adição de 15% (massa) de fluorita.

Fase	Refinamento % (massa)	Quantificação % (massa)	Erro ($\pm\%$)
Gibbsita	71,7	76,2	0,5
Goethita	7,0	7,4	0,2
Muscovita	0,3	0,3	0,1
Caolinita	4,4	4,7	0,4
Fluorita	16,6	--	--
Amorfos	--	11,4	1,8

Análises Térmicas – ATD/ATG

As análises térmicas (termodiferenciais e termogravimétricas - ATD/ATG) podem ser úteis tanto para identificação de fases, quanto para a sua quantificação. Ambas são efetuadas com a amostra (entre poucos mg até poucos g de amostra, dependendo do equipamento) sendo aquecida num forno com controle preciso, e monitorando mudanças em função da programação (em geral da temperatura).

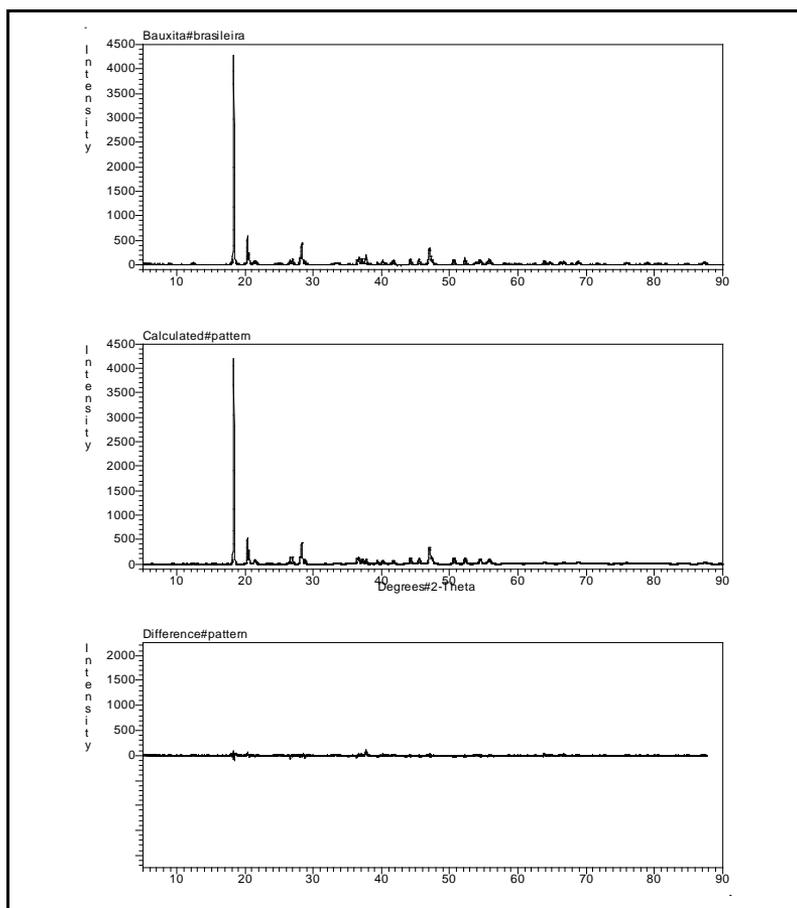


Figura 18 – Espectros de raios X medido e calculado pelo método de Rietveld, e a diferença entre os dois, de uma bauxita contendo gibbsita (com forte orientação preferencial no plano cristalográfico basal 002, a $18,282^\circ 2\theta$), goethita, caolinita, muscovita e amorfos (quantificação na Tabela 9).

No caso da análise termodiferencial (ATD), um microtermopar analisa a temperatura da amostra, e a compara com a temperatura de um padrão inerte (geralmente alumina) analisado simultaneamente por outro termopar, acusando portanto transformações endotérmicas (decomposição, fusão, redução, transformações estruturais e magnéticas) e exotérmicas (oxidação, incluindo combustão, transformações de estrutura e a sua reconstrução). É um excelente método qualitativo, quando se dispõe dos dados térmicos dos minerais tabulados. O livro de Smykatz-Kloss (1974) disponibiliza e discute muitos dados termodiferenciais, e os de Todor (1976) e Mackenzie (1957) são mais completos, contendo também os dados termogravimétricos. Ambos são de consulta obrigatória, e até hoje as principais referências compiladas para análises de minerais.

Na análise termogravimétrica (ATG), monitora-se a massa da amostra durante o seu aquecimento precisamente controlado, por intermédio de uma microbalança de precisão, que registra e quantifica qualquer perda ou ganho de massa. As configurações mais modernas de equipamentos de análise térmica geralmente contemplam ATD/ATG simultaneamente, bem como capacidade de registrar eventos endo- e exotérmicos, e as variações de massa associadas a estes eventos.

Uma vez que a mineralogia da amostra foi determinada por outros meios, é possível obter informações quantitativas pela análise termogravimétrica. É absolutamente necessário, no entanto, que se saiba qual dado obter, inclusive para configurar o equipamento. Uma das medidas mais úteis é a determinação da perda de água estrutural de caolinita, mica, goethita, gibbsita e de outros minerais hidratados, ou a descarbonatação de calcita, dolomita e outros carbonatos. Cada mineral destes tem a faixa de temperatura característica em que ocorrem as decomposições, que infelizmente podem estar, pelo menos parcialmente, superpostas. Estas análises são em geral conduzidas em ambiente inerte (sendo fluxo de nitrogênio o padrão), para evitar que oxidação de alguns elementos (Mn e Fe, por exemplo) possa alterar a variação de massa que será atribuída aos respectivos minerais. No caso de carvão ou grafita, por outro lado, pode ser usado ar sintético ou oxigênio, para se proceder à sua quantificação pela perda em massa correspondente à sua eliminação como CO_2 . A comparação dos dados térmicos obtidos em atmosfera inerte com os obtidos em atmosfera oxidante pode, eventualmente, dirimir dúvidas, como no caso da superposição de desidroxilação de caolinita e oxidação de carvão. Decomposição de sulfetos é mais complicada para fins qualitativos, pois a massa pode aumentar pela oxidação do sulfeto a sulfato, diminuir pela formação de SO_2 ou SO_3 (gases eliminados), ou uma combinação destes. Os sistemas de análise térmica podem estar conectados a cromatógrafos, espectrômetros de massa ou de infra-vermelho, para a análise de gases emanados que rastreiam com grande precisão o fenômeno, e que são mais comuns para análise de orgânicos.

O exemplo da Figura 19 mostra as curvas de análises termodiferencial e termogravimétrica obtidas simultaneamente, numa amostra contendo caolinita, calcita e quartzo. A análise foi efetuada em fluxo de nitrogênio, com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A curva termodiferencial (tracejada) indica um comportamento endotérmico (de absorção de calor) em toda a análise, com a diferença sempre negativa, e dois picos marcados, a $500,5$ e $712,2^\circ\text{C}$, correspondentes respectivamente à desidroxilação da caolinita e à descarbonatação da calcita. Um pico também endotérmico, muito pequeno, está realçado a $571,5^\circ\text{C}$, correspondendo à transformação polimórfica do quartzo, de α para β .

A curva termogravimétrica (linha cheia), por outro lado, indica uma pequena perda de massa até aproximadamente 220°C, referente à umidade da amostra. De 220 a 600°C ocorre a eliminação de água estrutural da caolinita, e os 7,04% em massa eliminados correspondem a 50,3% de caolinita na amostra (considerando 14,0% de H₂O na caolinita). A partir de 600°C, são eliminados mais 11,10% de sua massa, até aproximadamente 730°C, devidos à eliminação do CO₂ da calcita. Como o mineral contém 44,0% de CO₂, a quantificação é imediata, 25,2% de calcita. Desprezando a umidade, como a amostra foi previamente identificada como contendo caolinita, calcita e quartzo, este último representa por volta de 24% de sua massa. Neste exemplo, poderia estar ocorrendo uma pequena superposição entre a perda de água da caolinita e de CO₂ da calcita. Mas tanto o formato da curva termogravimétrica quanto a análise termodiferencial, com os dois picos bem definidos, indicam que os eventos estão separados (a derivada da ATG, não apresentada para não sobrecarregar o gráfico, separa perfeitamente os eventos).

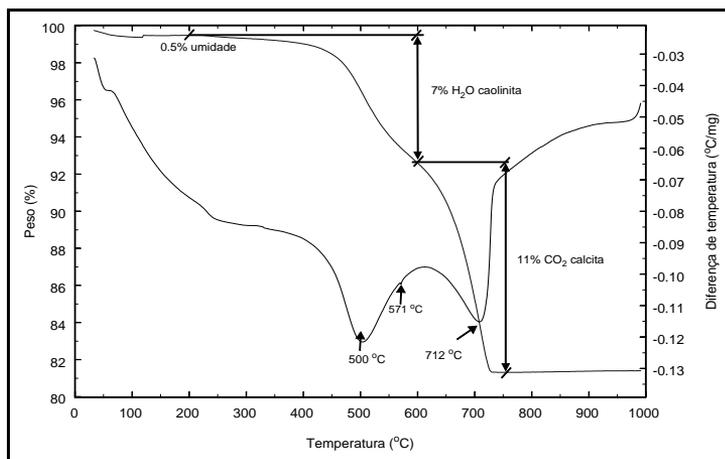


Figura 19 – Análise térmica (termodiferencial em linha tracejada, e termogravimétrica em linha cheia), com indicação dos picos endotérmicos e perdas de massa.

Análise de Imagens

A análise de imagens é um dos métodos mais antigos de quantificação de fases, uma vez que contagem de pontos em microscópios ópticos de luz transmitida ou refletida (análise modal) é utilizada há muitas décadas. A contagem de pontos consiste numa análise, com incremento fixo (que depende da magnificação – função basicamente do tamanho dos grãos) nos eixos X e Y da platina, onde se conta o número de interceptos de cada mineral que é identificado com o cruzamento dos fios, no centro do campo de observação. São necessários milhares de pontos para obter um valor minimamente significativo, implicando em muito tempo de operador especializado.

A evolução da contagem de pontos é a análise de imagens digital, onde são considerados todos os *pixels* de uma imagem. É uma análise muito mais precisa e rápida, desde que as imagens permitam separar as fases. As imagens mais utilizadas são as de microscopia eletrônica de varredura ou ópticas. No caso do MEV, que é o mais utilizado em tecnologia mineral, são utilizadas as imagens de elétrons retro-espalhados, onde o nível de cinza de cada *pixel* é proporcional ao peso atômico médio da fase naquele ponto. A análise de imagens ópticas é praticamente restrita às de luz refletida, e em geral é escolhido um dos canais de cor (vermelho, verde ou azul), no qual o contraste entre as fases seja maior, e passível de separação. Dependendo da configuração, o canal composto também pode ser utilizado.

Se as fases a serem medidas tiverem contraste suficiente para serem distinguidas num *software* de processamento de imagens (inclusive muitos, de edição de imagens para uso pessoal), basta fazer as contagens, em números de *pixels*, para a faixa de nível de cinza correspondente a cada mineral. Uma vez que a Primeira Lei da Estereologia estabelece que $T_p=T_L=T_A=T_V$, ou seja, que os teores de ponto (*pixel*), linha (intercepto linear, ou cordas) e área são iguais entre si, e todos eles iguais ao teor em volume, basta a conversão com as respectivas densidades, para obter o teor em massa na amostra. Há um condicionante, no entanto, para aplicação da Lei, que só pode ser aplicada quando as secções são transversais e randômicas. Um detalhamento muito maior dos procedimentos, inclusive preparação de amostra e processamento de imagens, pode ser encontrado no tópico seguinte, sobre liberação.

Em qualquer uso da imagem para quantificação, recomenda-se uma insistente e recorrente checagem da coerência dos resultados do processamento da imagem com a interpretação visual que se dá à separação. O olho humano utiliza muito mais recursos do que o nível de cinza ou de cor, e portanto consegue separar muito melhor as diferentes fases. Se o sistema de processamento não conseguir separar as fases o suficiente, é necessário mudar as condições de aquisição da imagem.

A aplicabilidade do método depende de diversos fatores, inclusive do instrumental utilizado. Análises para se verificar proporções entre minerais principais, quando há bom contraste entre eles, são simples e rápidas. Quando o contraste é reduzido, já se torna necessário maior cuidado na calibração dos equipamentos, mais resolução nas imagens (que se reflete em maior tempo de aquisição), e melhores câmeras de vídeo e placas de interface, no caso de imagens ópticas. Quando alguma das fases que deve ser quantificada ocorre em menor quantidade, é necessário um cuidado muito maior na preparação das amostras, número de imagens para assegurar representatividade (ver discussão sobre o assunto no tópico seguinte) e demais ressalvas derivadas dos preceitos da amostragem. Mais uma vez, se for possível agrupar fases sem comprometer a utilidade do dado para o processo (e aqui densidades similares são outro pré-requisito para correta conversão para massa), uma quantificação pode se tornar viável. Um exemplo são diferentes feldspatos, ou feldpatos e quartzo,

que são todos ganga em determinado processo, e como apresentam números atômicos médios (e densidades) próximos podem ser agrupados no mesmo intervalo de níveis de cinza, se sua separação não for boa numa imagem de elétrons retro-espalhados gerada em MEV.

Um bom exemplo está na imagem da Figura 20, de um rejeito de processamento de ouro com mineralogia variada. Como pode ser observado no histograma, os sulfetos (pirita, arsenopirita e galena) são bem diferenciados, assim como ilmenita e apatita, mas os silicatos (quartzo, illita/muscovita) são considerados conjuntamente, sem que isto comprometa o resultado ou a sua utilidade. A quantificação resultante da análise desta imagem está na Tabela 10. É claro que apenas uma imagem nunca seria suficiente para uma estimativa minimamente aceitável da mineralogia da amostra.

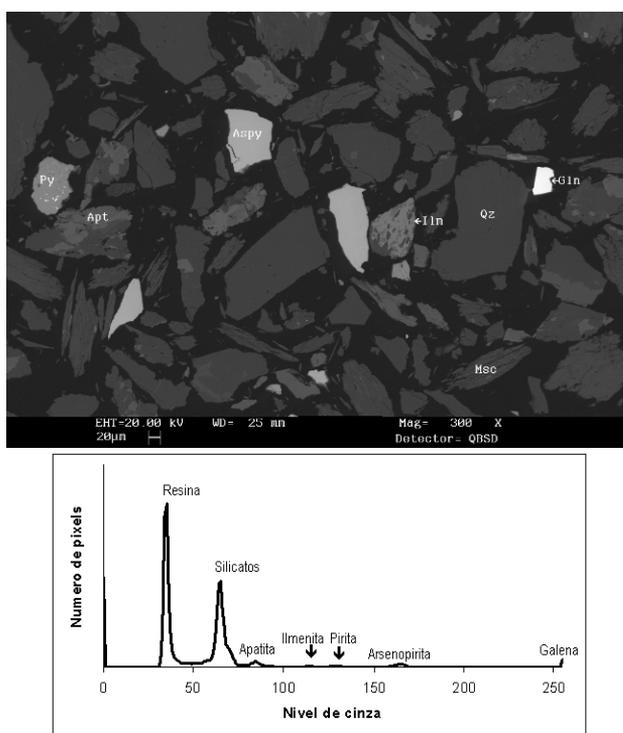


Figura 20 – Imagem de elétrons retro-espalhados de rejeito, contendo os silicatos quartzo (Qz) e illita/muscovita (Msc), apatita (Apt), ilmenita (Ilm), e os sulfetos pirita (Py), arsenopirita (Aspy) e galena (Gln), e o histograma da distribuição de níveis de cinza com a indicação das fases.

Tabela 10 – Quantificação das fases na imagem da Figura 20, a partir do número de pixels conforme os picos no histograma.

Fase	% (vol) medido	% (vol) dos minerais	Densidades (teóricas)	% (massa)
Resina	55,8	---	---	---
Silicatos	37,6	85,1	2,7	76,2
Apatita	2,7	6,1	3,2	6,5
Ilmenita	0,6	1,4	4,7	2,1
Pirita	0,7	1,6	5,0	2,6
Arsenopirita	2,0	4,5	6,1	9,2
Galena	0,6	1,4	7,5	3,4

A quantificação de fases, por análise de imagens, tem a sua limitação fundamental quando não há contraste entre as fases que possa ser detectado no processamento da imagem. No caso das imagens de elétrons retro-espalhados, existem dois exemplos clássicos, a separação de hematita e magnetita, e de calcopirita e esfalerita. Hematita e magnetita são basicamente idênticos quimicamente, e somente análises químicas pontuais quantitativas poderiam detectar a diferença pela sua estequiometria. Já o par calcopirita-esfalerita pode ser facilmente separado com informações de EDS qualitativas mínimas, como a presença de Zn ou Cu, por exemplo. Baseado nesta idéia, foram lançados por centros de pesquisa australianos, em associação com fabricantes de MEV's, dois sofisticados e dispendiosos sistemas de análise de imagens com dados químicos, QEM*SCAN (SCIRO e LEO) e MLA (JK Centre e FEI). O primeiro utiliza uma bateria de detectores de EDS para efetuar imagens onde a categorização dos seus *pixels* se baseia exclusivamente na composição química detectada. O MLA utiliza imagens de elétrons retro-espalhados para definir as partículas, e adicionalmente pode categorizá-las pela sua composição, medida por pelo menos um detector de EDS.

Um exemplo de produto gerado pelo sistema QEM*SCAN está na Figura 21 (as falsas cores foram convertidas para cinza para fins de publicação). É uma excelente ferramenta para se avaliar a quantidade de fases, e até para se verificar o grau de associação entre os minerais, de grande importância para processamento. O tempo de aquisição é elevado, assim como o investimento inicial, mas permite resolver com facilidade problemas que não podem ser devidamente abordados com as técnicas descritas até aqui.

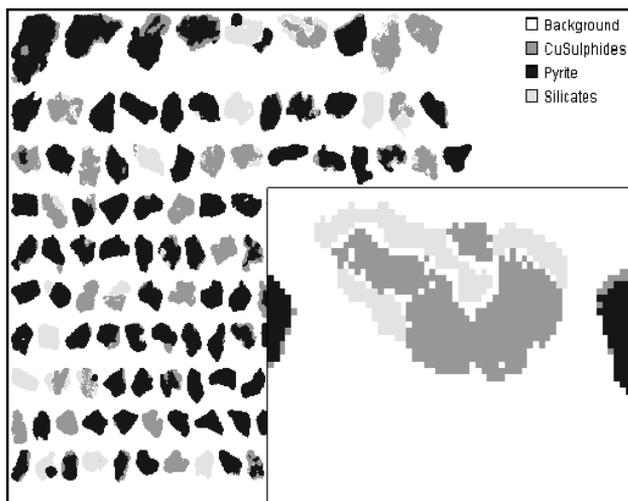


Figura 21 – Mapa de composição de partículas, produto da análise de um minério de Cu em QEM*SCAN, onde as fases são identificadas e facilmente quantificadas, permitindo também análise de associações de fases.

Pode também ser observado que a resolução da imagem composicional é baixa (detalhe da Figura 21), e que ocorrem muitas falhas na identificação do mineral, notadamente no contato entre minerais diferentes. Isto é consequência inevitável da baixa resolução espacial das análises por EDS, uma vez que o feixe excita uma área grande, e no contato entre os grãos, a mistura do sinal confunde o sistema de classificação dos dados químicos. Apesar de serem considerados pelo fabricante como sistemas de análise de imagem visando liberação (MLA significa *mineral liberation analysis*), as imagens não atendem minimamente aos pré-requisitos para tal, como será abordado nos tópicos a seguir.

LIBERAÇÃO

Introdução à Análise de Imagens Quantitativa

Pode parecer inadequado qualificar análise de imagens (AI) em geral com o termo quantitativa. Na verdade, existem inúmeros problemas associados a este tema em inúmeras áreas de aplicação. Em tratamento de minérios existem duas propriedades básicas das populações de partículas que definem o comportamento destas, na maioria dos processos: tamanho e composição. As distribuições de tamanho e composição associadas às populações são inerentemente volumétricas, e no contexto de AI pode-se dizer que as propriedades são distribuídas em 3 dimensões no espaço euclidiano. O problema fundamental é portanto obter informações volumétricas a partir de projeções destas distribuições em espaços bi- e uni-dimensionais, já que com a exceção de estereopares, imagens conterão somente uma projeção das partículas em duas

dimensões ou serão associadas a um plano de intersecção no caso de imagens em secções transversais de partículas. Este fato rende um carácter eminentemente estatístico ao tipo de informação que pode ser avaliada por análise de imagens. Por exemplo, é impossível medir o tamanho de uma partícula irregular qualquer, em uma imagem, mas é possível medir a distribuição de tamanhos de partículas a partir de amostras de projeções de várias partículas em uma população. Neste caso são necessárias várias partículas por imagem e possivelmente várias imagens contendo amostras em diferentes campos de visão. Durante os anos 90, investimentos importantes foram feitos em pesquisa e desenvolvimento, com o objetivo de equacionar e resolver o problema em questão: medir distribuições com carácter volumétrico a partir de imagens obtidas em projeções ou secções transversais de partículas. Dois problemas importantes na área de tratamento de minérios foram abordados objetivamente: medir distribuição de tamanhos de partículas e medir distribuição de composição de partículas usando-se AI. Embora diferentes nas técnicas utilizadas em sua solução, estes dois problemas são fundamentalmente iguais, uma vez que ambos são definidos por uma equação estereológica que relaciona as distribuições medidas na AI e as distribuições volumétricas correspondentes que as geram. A solução desta equação é corretamente chamada de transformação estereológica, porque permite o intercâmbio entre distribuições lineares, areais e volumétricas, embora tenha sido referida nos meios científicos como uma correção estereológica, uma vez que as distribuições correspondentes a cada dimensão sempre diferem em uma única direção, o que aparenta um *bias* de magnitude desconhecida. Do ponto de vista exclusivamente matemático, conversão estereológica é um problema de regularização, e este problema é felizmente bem entendido pois aparece em diversos campos da engenharia e da tecnologia. Soluções para conversão estereológica em mineralogia de processo começaram a surgir no início dos anos 90 (Schneider *et al.*, 1991), e têm evoluído e melhorado consistentemente com o desenvolvimento de técnicas computacionais mais robustas. Embora os avanços no campo científico sejam relevantes, do ponto de vista da aplicação prática no setor mineral só recentemente esta técnica começou a ser utilizada com algum sucesso, e a sua produtividade ainda requer desenvolvimento e, principalmente, a aceitação dos profissionais na área de tratamento de minérios.

Além dos problemas relacionados à conversão estereológica, as técnicas de AI em si são complexas, e requerem atenção especial. Em outras palavras, deve-se medir as distribuições lineares e areais corretamente, antes que as sofisticadas técnicas de conversão estereológica possam ser aplicadas com algum sucesso. Um dos problemas mais graves da AI é a facilidade da sua aplicação. Sem esforço, pode-se encontrar na literatura centenas de trabalhos descrevendo a aplicação de técnicas de AI, invariavelmente com sucesso, à despeito de erros crassos de processamento, completo descaso com o carácter estatístico das medidas, e um desconhecimento geral dos problemas relacionados à AI. Alguns destes problemas da AI como instrumento científico têm sido atribuídos à falta de padronização neste campo, e esta abordagem é

defendida em um artigo publicado por Pirard *et al.* (1999), com uma abordagem correta do problema de correção de *background* em imagens geradas opticamente. À despeito de contribuições significativas e meritórias de alguns pesquisadores, AI ainda é um tópico extremamente confuso onde contribuições negativas parecem superar qualquer esforço analítico. Alguns destes problemas serão abordados aqui, no enfoque do estado da arte, e nos tópicos de distribuição de tamanhos, que é um problema razoavelmente bem entendido, e da distribuição de composição de partículas ou espectro de liberação, que é um tema cercado de muita controvérsia devido à sua complexidade, importância e também devido à escassez de artigos voltados ao esclarecimento dos aspectos fundamentais relacionados ao tema liberação, em geral.

Liberação: medição, previsão e simulação

O tópico liberação, surpreendentemente, não é entendido pela maioria dos pesquisadores que atuam nesta área, e inclui três áreas de atuação: *medição, previsão e simulação*. Como deve ficar claro a seguir, estes três problemas são bastante distintos, mas estão simbioticamente relacionados, o que tem causado confusão no universo científico. Todos estes temas dependem, com maior ou menor importância, de técnicas de análise de imagens. Aqui, cada tópico é discutido separadamente, com ênfase na aplicação e estado da arte.

Medição do espectro de liberação

O espectro de liberação nada mais é do que a distribuição de composições de partículas em uma população. Na maioria dos minérios, várias fases estarão presentes, e pelo menos, uma fase terá valor econômico e, pelo menos, uma outra fase constituirá ganga. Partículas que contém apenas uma fase são chamadas partículas liberadas. Todas as outras partículas que contém mais do que uma fase são compostas. O problema mais simples e básico é o de um minério binário, onde apenas duas fases estão presentes, como por exemplo um itabirito fresco, contendo tão somente hematita e quartzo. Em muitas instâncias, minérios de múltiplas fases podem ser considerados como minérios binários, simplificando grandemente a sua caracterização. Por exemplo, no itabirito, goethita, hematita e magnetita podem ser considerados como uma fase ferruginosa, e o quartzo, bem como outros silicatos, minerais de argila e componentes menores, podem ser considerados como a fase ganga. Minérios porfiríticos também podem ser tratados da mesma forma, com todos os sulfetos representando a fase de interesse e todos os silicatos como a fase ganga. No caso do carvão, no entanto, existe uma necessidade de descrever as partículas com três fases, *orgânica* - que inclui todos os macerais, os constituintes da *cinza*, isto é calcita, quartzo, argilas e outros, e os *sulfetos*, principalmente pirita. Usando-se como exemplo o caso binário, por simplicidade, a questão fundamental no escopo do tratamento de minérios é o conhecimento da distribuição de composições, ou seja, quantas partículas em uma população são ganga liberada, quantas são fase de interesse liberada, quantas são

compostas e quais são as quantidades relativas de partículas no espectro de teor. Na prática, doze classes de teor foram convencionadas, todas com igual importância: 0%, 0-10%, 10-20%, 90-100% e 100%, quando análise de imagens é utilizada. A quantidade relativa de partículas em cada faixa de teor é fundamental para a eficiência de qualquer processo de separação. Considere-se, por exemplo, uma célula de flotação otimizada, com partículas perfeitamente condicionadas, e com uma alimentação contendo 20% de partículas de ganga liberadas, 10% de partículas de sulfetos liberados e os restantes 70% na classe 0-10% de sulfetos. O teor de sulfetos na alimentação é $0 \times 20 + 0,05 \times 70 + 1,0 \times 10 = 13,5\%$ sulfetos, usando-se o teor médio de cada classe para base de integração. Se a flotação, ou qualquer processo de separação, for ideal, ou seja 100% eficiente, o rejeito conterá 90% das partículas e o concentrado 10%, com um teor de concentrado de 100% e um teor de rejeito de $100 \times (0 \times 20 + 0,05 \times 70) / 90 = 3,89\%$. A recuperação de sulfetos no concentrado neste caso é $100 \times (10 \times 100) / (100 \times 13,5) = 74\%$, representando portanto uma perda de 26% dos sulfetos no rejeito. A baixa recuperação é obviamente devida à quantidade relativamente grande de partículas de baixo teor, 0-10%, presentes na alimentação. Embora tão somente a análise química da alimentação e produtos leve aos mesmos valores de recuperação e teor, nada poderia ser concluído sobre porquê a recuperação é baixa neste processo. Um engenheiro menos experiente, provavelmente, ordenaria testes com diferentes reagentes e concentrações, e com condições distintas na vã tentativa de aprimorar a recuperação de sulfetos. Perda de tempo! O problema só pode ser abordado do ponto de vista da liberação. Na verdade, qualquer cálculo metalúrgico envolvendo partículas distribuídas está relacionado ao problema de liberação, e processos só podem ser descritos acuradamente quando o espectro de liberação é conhecido. É bem verdade, também, que existem minérios que liberam facilmente, e quando as partículas se encontram em faixas de tamanho suficientemente finas, a fração de partículas compostas pode ser irrelevante para a eficiência dos processos. No entanto, possivelmente na maioria dos casos liberação é importante, senão fundamental, na eficiência dos processos de separação.

Medir o espectro de liberação não é tarefa fácil, senão esta medida seria praxe em qualquer planta de processamento de minérios. A técnica usada tradicionalmente é a do fracionamento em líquidos densos, e isto tem sido feito em tratamento de carvão, por décadas. Tratamento de carvão, na verdade, se tornou uma modalidade de tratamento de minérios à parte, com o seu próprio jargão, e literatura diferenciada, justamente pelo fato de que, no caso do carvão, os engenheiros tradicionalmente têm se baseado em algum conhecimento sobre o espectro de liberação, conhecido aqui como curva de lavabilidade. Infelizmente, líquidos densos não podem ser usados no fracionamento de sulfetos ou óxidos metálicos devido às altas densidades envolvidas. Outros tipos de minérios têm densidades de fases de interesse e de ganga muito similares, e líquidos densos também não são úteis, como por exemplo no caso de apatita e magnesita. Nestes casos Al é a única alternativa viável. As etapas envolvidas na

Al incluem a preparação de amostra, aquisição de imagem, processamento de imagem, medição do espectro linear e/ou areal, determinação da função de transformação, e conversão estereológica. Estas etapas são descritas e discutidas a seguir.

Montagem de amostra em epóxi - Uma amostra de planta, por exemplo concentrado da flotação rougher, contém partículas em várias faixas de tamanho. Partículas tão finas quanto $38 \times 20 \mu\text{m}$ têm sido montadas com sucesso em epóxi, mas abaixo de $20 \mu\text{m}$, o processo de montagem torna-se extremamente complicado. Isto não se constitui em problema, nos casos em que liberação pode ser considerada completa nos tamanhos abaixo de $20 \mu\text{m}$. As partículas devem ser peneiradas em faixas de tamanho estreitas, podendo-se usar séries de $\sqrt{2}$. Partículas em faixas de tamanho largas não devem ser montadas juntas, porque imagens não podem ser geradas em uma magnificação apropriada para todos os tamanhos, simultaneamente. Montagem em vácuo produz os melhores resultados. Cuidados devem ser tomados para evitar segregação, mas alguma agitação é sempre necessária para que dispersão ocorra. É fundamental que o epóxi líquido molhe completamente a superfície das partículas. Uma amostra suficientemente grande (~ 6 gramas para um molde de diâmetro de $31,75 \text{ mm}$) deve ser montada para permitir um desbaste adequado, e porque a imbricação dos grãos inibe segregação densitária. Técnicas de amostragem devem ser utilizadas para gerar uma amostra de tamanho correto e, obviamente, representativa da faixa de tamanho em questão. É praxe inserir rótulos preparados em impressora laser no epóxi para a correta identificação da amostra.

Desbaste e polimento - Desbaste deve ser feito antes do polimento, de forma que as primeiras camadas de partículas sejam descartadas, evitando-se assim o problema de orientação preferencial. O objetivo é obter um plano de secção tal que qualquer partícula da população revele a sua estrutura interna em diferentes leitões, gerando-se, assim, um plano de seccionamento randômico. O desbaste é essencial devido à natureza estatística da análise (partículas montadas em lâminas de vidro, por exemplo, em uma única camada ou mesmo poucas camadas não podem ser usadas para fins estatísticos, uma vez que orientação e seccionamento não-randômico ocorrem neste caso). A quantidade de desbaste é diretamente proporcional ao tamanho das partículas na amostra, e pelo menos uma vez o diâmetro máximo das partículas deve ser eliminado. Polimento é uma arte, e a qualidade das imagens obtidas reflete a qualidade do polimento. Suspensões de diamante sobre panos duros e rebolos de diamante são normalmente usados, porque geram uma superfície uniforme, sem desgaste preferencial do epóxi (relevo), como ocorre com alumina e carbetto de silício. Além disso, eventual resíduo de diamante na secção confunde-se com a resina, nas imagens por elétrons retro-espalhados geradas em MEV. Se as partículas são macias, no entanto, diamante pode ser evitado, diminuindo o custo de preparação. Suspensões em óleo devem ser usadas quando há possibilidade de minerais expansivos na amostra (montmorillonita em carvão, por exemplo). O polimento deve ser feito em etapas

sucessivas, e etapas intermediárias devem ser adicionadas para melhorar a qualidade do polimento ou suprimidas para diminuir custo e tempo de preparação. Sistemas de polimento automático podem ser construídos facilmente em laboratório ou, alternativamente, podem ser comprados de fornecedores tradicionais. Ao final de cada etapa, recomenda-se lavagem em ultrassom, para eliminar resíduos.

Recobrimento condutor - As amostras polidas devem ser recobertas com carbono, para geração de imagens em MEV, como já foi abordado. O recobrimento deve ser tão uniforme quanto possível na superfície da amostra, de forma que imagens possam ser adquiridas sem ajustes de contraste e brilho intermediários.

Aquisição de imagens - Esta etapa requer cuidados especiais. A amostra deve ser colocada na platina do microscópio perfeitamente ortogonal em relação ao feixe/lente para evitar-se quaisquer distorções de background. O objetivo é gerar um número de imagens suficientemente grande, para render um carácter estatístico à análise. 2000 secções de partículas é um número empiricamente suficiente. O número de secções transversais por imagem é uma função da magnificação utilizada. Com o aumento da magnificação, o número de secções por imagem diminui. Uma magnificação apropriada inclui entre 40 e 50 secções transversais por imagem, e portanto 40 a 50 imagens devem ser geradas para as 2000 partículas amostradas. A magnificação apropriada é, portanto, uma função da faixa de tamanho das partículas na amostra, devendo ser aumentada proporcionalmente à medida que o tamanho de partículas diminui. Como a magnificação é uma função do equipamento, o outro fator fundamental que determina a magnificação, além do número de partículas seccionadas, é a resolução, ou *pixel size*. O *pixel* é a menor unidade dentro da imagem, e qualquer informação (como inclusão ou detalhe da superfície da partícula) que seja menor do que um *pixel* não aparece na imagem. Considerando que no processamento *pixels* isolados são eliminados como artefatos da imagem (ruídos eletrônicos e imperfeições), deve-se definir a magnificação também de modo a atribuir pelo menos 5 ou 6 *pixels* ao menor detalhe que se queira preservar no processamento. A Figura 22 mostra um exemplo de magnificação (em relação a um monitor de 17 polegadas e resolução de 1024x768 *pixels*) e resolução ideal, em função do tamanho médio das partículas, determinados para um MEV LEO S440.

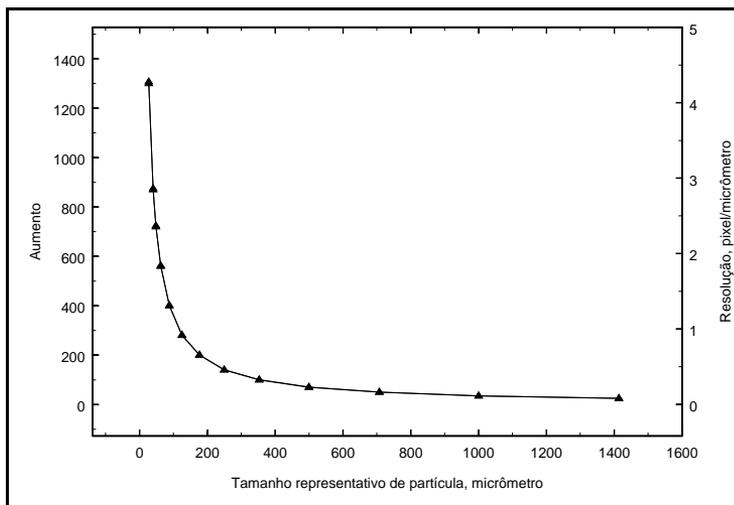


Figura 22 – Magnificação e resolução ideais calculados em função de tamanho médio de partícula (média geométrica de *top size* e *bottom size*), para um MEV LEO S440.

Como corolário desta discussão, alta resolução é importante e desejável para uma boa análise de imagens, e quando há um bom controle da resolução desejada é possível gerar imagens com muito mais do que as 40 ou 50 partículas, o que implica que menos imagens de maior resolução satisfazem as exigências estatísticas, e portanto com tempo de aquisição menor.

Supondo-se 40 imagens por amostra, estas devem ser adquiridas de forma distribuída em relação à própria amostra. Isto significa que as imagens não devem ser concentradas em uma área específica da amostra, e cada partícula na secção deve ter uma chance igual de ser incluída em uma imagem. Ao mesmo tempo, uma mesma partícula não deve aparecer mais do que uma vez no conjunto de imagens, ou seja, cada imagem deve ser de uma área diferente. Controladores de platina podem ser utilizados para programar a posição da platina do MEV ou do microscópio óptico, de acordo com a magnificação e o número de imagens requeridas, como mostrado na Figura 22. Na prática, todas as imagens são adquiridas no mesmo nível de contraste e brilho, arquivadas em disco, e o processamento ocorre posteriormente. As imagens podem ser salvas em qualquer formato, inclusive com compressão, desde que não haja perda de informação. O formato JPEG deve ser evitado, pois contém um sistema de compressão com aproximação e substituição de cores e/ou níveis de cinza, e isto não é recomendável em AI quantitativa. Finalmente, as imagens devem ser adquiridas com níveis adequados de contraste e brilho, ajustando-os previamente numa porção da amostra que contenha as principais fases que serão analisadas, e de maneira a aproveitar toda faixa de níveis de cinza (ou de cada uma das cores, em imagens coloridas). Em MEV, normalmente é utilizado detetor de elétrons retro-espalhados, e

contraste e brilho devem ser ajustados de forma que a fase de menor \bar{Z} (número atômico médio), normalmente o epóxi com $\bar{Z} = 5,11$, apareça no histograma de níveis de cinza nos valores mais baixos possíveis, mas com nenhum pixel detectado no nível 0, e a fase de maior \bar{Z} apareça no mesmo histograma nos maiores níveis de cinza possíveis, mas com nenhum pixel contado no nível 255. Um histograma refletindo este nível de contraste é mostrado na Figura 23, e refere-se a uma imagem de itabirito.

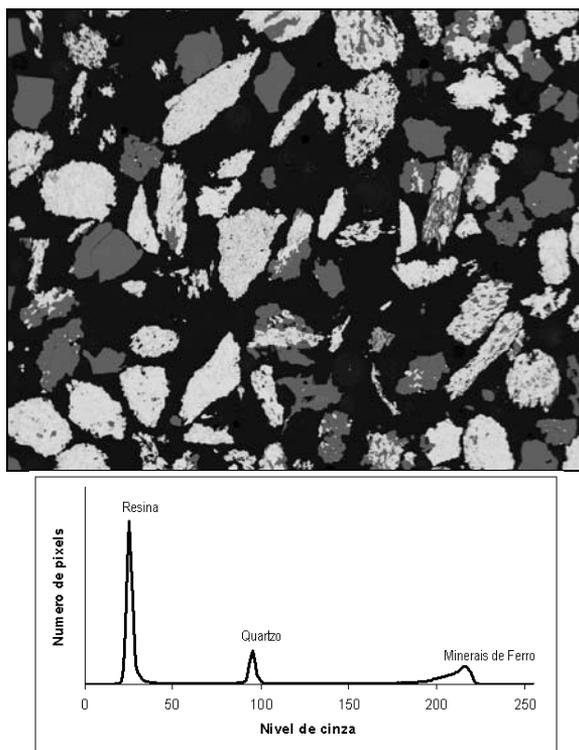


Figura 23 – Imagem de elétrons retro-espalhados de itabirito, e respectivo histograma de níveis de cinza.

O pico correspondente ao epóxi está localizado à esquerda no histograma. A forma de cada pico é proporcional às características da fase na imagem (ou à dispersão de seu \bar{Z}) e à qualidade do MEV e do detector. Somente imagens de alto contraste e elevada resolução permitem picos com boa geometria (ou baixa largura à meia altura), pré-requisito para qualquer análise de imagem visando liberação. Quanto maior o pico, maior é a contribuição da fase, na imagem. A resposta do detector é proporcional ao número atômico médio da fase, em questão, e cada pico no histograma corresponde à uma gaussiana, sendo que a média é posicionada no número atômico médio correspondente. No caso da imagem na Figura 23, a média de cada gaussiana, ou nível de cinza médio de cada pico, é correlacionado com \bar{Z} do epóxi, quartzo, e goethita

e hematita presentes. Neste exemplo, os picos referentes aos minerais de Fe anidros (hematita) e hidratados (basicamente goethita) não estão suficientemente separados, pela configuração geral de brilho e contraste. A separação é possível, no entanto, uma vez que os \bar{Z} 's são, respectivamente, 20,59 e 19,23, mas assim o pico de quartzo ficaria muito próximo do da resina, os erros gerais seriam maiores, e para o processo a que se destina a análise não é importante fazer esta distinção. A distinção de hematita da magnetita (\bar{Z} médio de 21,02), no entanto, é impraticável por imagens de elétrons retroespalhados, e mesmo sistemas automatizados que utilizam conjuntamente dados químicos de EDS são impotentes neste caso.

Em sistemas ópticos, a refletividade da magnetita é bastante reduzida em comparação à hematita, e as imagens ópticas podem ser utilizadas com duas desvantagens principais: baixa profundidade de campo, o que requer um polimento praticamente perfeito para a acuracidade requerida da análise, e o fato inexorável de que epóxi e quartzo, e silicatos em geral, apresentam refletividades praticamente iguais, razão pela qual imagens geradas em sistemas ópticos têm sido e são historicamente preteridas em favor de imagens eletrônicas.

Processamento de imagens - O requerimento mínimo para o processamento de imagens de alto contraste é a disponibilidade das seguintes rotinas:

Correção de *background*. Mesmo que todas as precauções sejam tomadas para evitar um *background* distorcido, alguns sistemas apresentam esta necessidade. Em microscopia óptica, esta correção sempre é necessária, e existem vários métodos para correção, sendo o método mais popular a subtração de imagens de *background*, usando-se aritmética de imagens. Em imagens de MEV, usa-se a subtração de um plano interpolado no *background*, já que a distorção é invariavelmente plana. Aritmética de imagens está sempre disponível nos *softwares* de processamento de imagens comerciais.

Filtro de Delineação. Este filtro é mais especializado e requer um detetor de bordas para operação. Embora detetores de bordas sejam comuns, filtros de delineação só são encontrados em sistemas especializados. QEM*SEM, MMIA™, sistemas de AI baseados no sistema Kontron como IBAS™, Vidas™, Zeiss KS, e similares. Este filtro é necessário para a eliminação de halos formados na interface entre fases contrastantes, inevitáveis em imagens de MEV, mas também presentes em imagens ópticas. Liberação não pode ser medida acuradamente sem delineação. Os detalhes das imagens da Figura 24, principalmente os detalhes, permitem a visualização do efeito do filtro de delineação, e o mesmo tempo mostrando que formato e contorno dos grãos não são modificados.

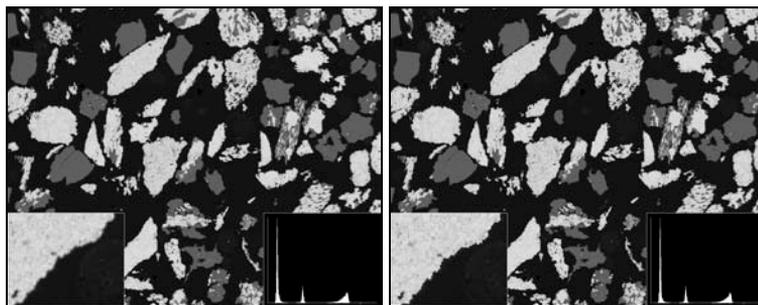


Figura 24 – Imagem de elétrons retro-espalhados de itabirito, antes e depois de aplicado filtro de delineação.

Rotinas de segmentação. Também chamadas *thresholding*. Estas rotinas permitem a definição das fases a serem medidas, baseando-se na possibilidade de separá-las no histograma correspondente. A imagem na Figura 25 contém uma segmentação da imagem da Figura 21. As fases goethita e hematita/magnetita são identificadas em branco, enquanto quartzo é identificado em um nível intermediário de cinzas. O epóxi por sua vez é identificado em preto. A imagem da Figura 25 foi corrigida e delimitada antes da segmentação. Este tipo de rotina está disponível na maioria dos *softwares* de processamento de imagens.

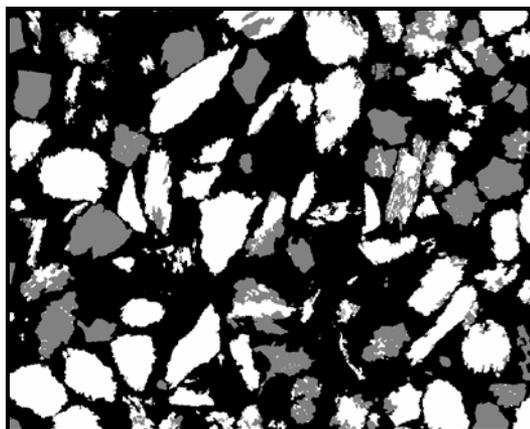


Figura 25 – Imagem ternária epóxi-quartzo-minerais de Fe gerada a partir do processamento da imagem de elétrons retro-espalhados de itabirito.

Além do mínimo acima especificado, rotinas para eliminação de artefatos, preenchimento de fase, lógica de imagens, e outras, são desejáveis, uma vez que estas rotinas podem melhorar a qualidade da imagem segmentada antes da etapa de medição. No entanto, uma série de cuidados são necessários para assegurar-se que a forma das secções ou sua textura não sejam alteradas durante o processamento. Dilatação e erosão, por exemplo, são rotinas completamente inaceitáveis, e devem ser evitadas a qualquer custo em AI quantitativa.

É fundamental que se compare as imagens geradas após cada uma das etapas de processamento com a imagem original, certificando-se que as partículas não foram modificadas, e que não foram perdidos detalhes importantes, como as inclusões minerais.

Medição de espectros de liberação - A Figura 26 representa a superposição de segmentos lineares na imagem segmentada. O espectro de liberação linear é derivado desta superposição. O comprimento de cada segmento é acumulado em um vetor com doze posições que representam as 12 classes de teor específico. Os interceptos lineares que tocam a borda da imagem não são medidos. Da mesma forma, a área de cada secção pode ser acumulada em um vetor, podendo-se derivar a liberação areal a partir desta medida. Igualmente, secções que tocam a borda não são medidas. Os resultados do processamento de cada imagem são acumulados sequencialmente.

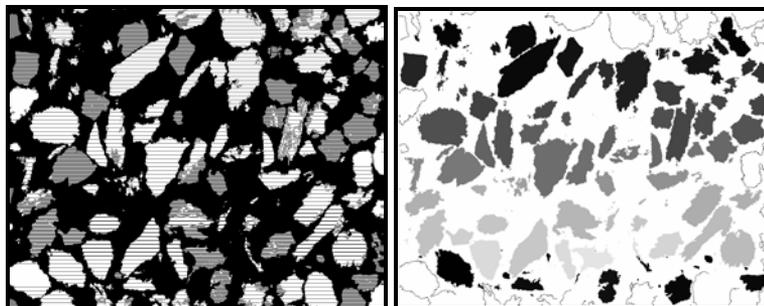


Figura 26 – Imagens com a representação dos segmentos lineares superpostos, para as medidas de liberação linear (esquerda), e a individualização das partículas para medição da liberação areal (direita). Os interceptos lineares a as secções que tocam a borda não são consideradas.

As distribuições lineares e areais medidas devem ser corrigidas para a probabilidade de que um intercepto mais longo ou secção de área maior tocar a borda da imagem, em comparação com os comprimentos e áreas menores. Esta correção é chamada de correção de borda ou *frame correction*. Dependendo do número de partículas por imagem, e da magnificação utilizada, esta correção pode se tornar importante para a acuracidade dos resultados. Detalhes podem ser encontrados em King & Schneider (1993). Mais uma vez, somente *softwares* especializados têm este tipo de medida embutida. Sistemas como os KS e o Vidas (sem prejuízo de outros) podem ser programados para medir distribuição de teores lineares e areais. Processamento e medição automáticos são extremamente desejáveis, aumentando enormemente a capacidade e produtividade de um laboratório de AI.

Avaliação de textura - Antes que a conversão estereológica possa ser levada à cabo, alguma informação sobre a textura do minério é necessária. Na verdade, uma metodologia foi desenvolvida para medir-se texturas, e isto é utilizado para a

determinação de funções de transformação correspondentes (Schneider, 1995). Cada textura possui uma função de transformação própria. Infelizmente, é difícil gerar funções de transformação, e a quantidade de trabalho e esforço necessário não é justificada na maioria dos casos. Alternativamente, pode-se utilizar uma função de transformação, entre as já conhecidas, para calcular o espectro de liberação volumétrico associado a um espectro linear e/ou areal. O problema então é escolher a função de transformação mais apropriada para a amostra analisada. A solução deste problema é relativamente complexa e envolve uma série de conversões estereológicas em condições distintas, o que permite a avaliação dos resultados de forma sucinta. Comparando-se duas funções de transformação, escolhe-se aquela que gera o menor erro de regularização, e, simultaneamente, apresenta a maior entropia quando nenhuma regularização é imposta. Os erros de regularização e entropia são plotados para cada função de transformação, gerando curvas em forma de L. Estas curvas são comparadas, e a função de transformação mais adequada é escolhida com base nos critérios acima. Na Figura 27, as curvas-L de várias funções de transformação para uma amostra são plotadas. A textura mais apropriada é indicada na figura. Também importante é o fato de que textura não é uma propriedade fractal de um minério, e a textura em si é transformada com redução de tamanho (caso contrário, nunca haveria liberação). Em todos os casos estudados, populações de partículas têm apresentado texturas mais finas nas partículas grandes e grossas nas partículas menores, até atingir a liberação.

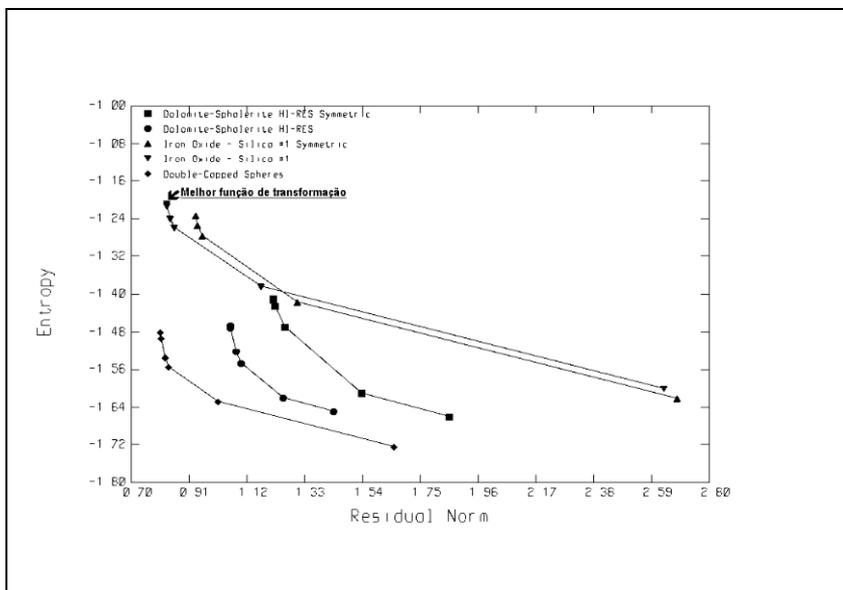


Figura 27 – Curva-L dos erros de regularização e entropia obtidos com diversas funções de transformação para uma amostra. A melhor função esta indicada, apresentando ao mesmo tempo menor módulo da entropia e menor norma residual.

Conversão estereológica - Conversão estereológica é um tema bastante complexo e a sua descrição foge do escopo deste trabalho. Existem apenas dois métodos propostos na literatura, um desenvolvido por Gay (1994), e outro, conhecido como o método da inversão da função de transformação (Schneider, 1995). O método proposto por Gay é atrativo porque não necessita de um conhecimento prévio da textura do minério. Por este mesmo motivo, o método é desacreditado, pois é impossível imaginar que não haja interdependência entre textura e os vários espectros de liberação em uma, duas e três dimensões. O método baseado na inversão da função de transformação pode ser usado facilmente uma vez que a função de transformação apropriada esteja determinada. Felizmente, *software* para avaliação de textura e conversão estereológica já está disponível comercialmente, e tem sido usado em conjunto com MMIA™ e QEM*SEM para conversão estereológica (StereoSoft™).

As etapas descritas acima basicamente permitem a implementação de um laboratório para avaliação de liberação com um investimento relativamente baixo, e algum treinamento. A realidade para o século XXI é tal que liberação provavelmente se tornará uma caracterização de praxe na avaliação de minérios e no seu processamento, com inúmeras aplicações na área de simulação de operações unitárias como flotação, ciclonação, estratificação por métodos gravíticos, separação magnética, enfim, separação física em sistemas particulados.

Previsão de liberação

Previsão de liberação é o cálculo do espectro de liberação que seria obtido mediante a cominuição de um minério maciço. A utilidade de uma rotina de previsão de liberação está na possibilidade do geólogo e/ou engenheiro prever como um minério irá se comportar com respeito à liberação, antes mesmo que ensaios de moagem e concentração possam ser levados à cabo, a partir, por exemplo, de amostras de testemunhos de sondagem. É claro que isto tem grande valor na avaliação de jazidas, e permite uma avaliação muito mais acurada da potencialidade econômica do minério. Previsão de liberação é também uma poderosa ferramenta geometalúrgica, quando o desempenho final do concentrado pode ser planejado ainda na fase de definição de blocos a serem lavrados.

A previsão da liberação, como na medição e na simulação, está intimamente ligada à textura do minério. Dados de textura corretamente avaliados podem ser usados inclusive na etapa de krigagem, e com a ajuda de simuladores, recuperações realistas podem ser calculadas em função do teor de corte para cubagens alternativas, e em função da origem espacial da amostra na jazida.

Três métodos para previsão de liberação foram propostos durante as últimas décadas, todos distintos em princípio, por Meloy, Barbery e King. O método proposto por Meloy é basicamente geométrico e do ponto de vista puramente matemático é sólido. Várias referências estão disponíveis e o leitor é remetido a Meloy (1990), como

ponto de partida. Dois parâmetros são medidos no minério, teor e área interfacial. Uma textura sintética, e comparativamente simples, é então construída, satisfazendo estes dois critérios. A textura sintética é então quebrada, e liberação volumétrica medida no produto. No entanto, somente texturas artificiais geometricamente simples podem ser utilizadas, e em alguns casos, texturas artificiais podem até ser realistas. Na maioria dos casos, texturas de minérios são muito complexas, e não se aproximam de qualquer forma daquelas texturas sintéticas propostas por Meloy. Para piorar ainda mais esta situação, não existe no método de Meloy uma interface que permita a inversa da transformação de textura, tornando a aplicação prática do método limitada à um caráter exclusivamente especulativo.

O método de Barbery (1991) é infinitamente mais realista e contém uma metodologia para correlacionar uma textura sintética com a textura verdadeira do minério. Neste método, a textura original, caracterizada pela função de correlação espacial de dois pontos, é modelada por um modelo booleano tri-dimensional, o qual é baseado na teoria de conjuntos randômicos. A função de correlação espacial é uma medida especializada em análise de imagem, e a sua implementação raramente é encontrada embutida em *softwares* comerciais, porém a sua implementação, não é difícil e isto pode ser feito facilmente em aplicativos programáveis como o KS300 ou MMIA™. Assume-se que a cominuição do modelo booleano produz partículas convexas de vários tamanhos para as quais a distribuição de interceptos lineares é conhecida e consistente com o modo de fratura do minério. O dois primeiros momentos do espectro de liberação, média e variância, podem então ser estimados. Estimativas das frações de partículas liberadas também podem ser feitas, mas estas estimativas são difíceis de se obter com qualquer grau de acuracidade. O espectro final é interpolado com uma função Beta incompleta. Aqui também não existe a inversa da transformação de textura, e o espectro calculado é tomado como final. O método é relativamente bem explicado por Barbery (1991), em seu livro incabado, que também contém contribuições inestimáveis nas outras áreas de liberação além da sua previsão. Aplicativos como o Booking foram desenvolvidos por Barbery e podem ser utilizados no âmbito comercial. Do ponto de vista científico, o método é altamente associado à geometria integral, e portanto extremamente especializado. Barbery tem sido criticado na literatura, e injustamente, por autores que primeiro não entendem o método, e segundo, não entendem o tópico liberação em si. Isto se deve à alta complexidade matemática associada à geometria integral. Um exemplo típico de desinformação encontrado na literatura é o artigo publicado por Leigh et al. (1996). Neste artigo, autores de renome confundem previsão de liberação com medição de liberação, e apresentam literalmente uma salada matemática, misturando os dois tópicos sem a mínima compreensão do trabalho de Barbery. Na conclusão deste artigo, os autores afirmam que o método de Barbery não funciona, o que não surpreende pois a implementação apresentada simplesmente não faz sentido nem do ponto de vista da medição nem do ponto de vista da previsão. É portanto importante frisar novamente que o tema liberação inclui três

tópicos distintos, medição, previsão e simulação, e leitores interessados devem antes de mais nada distinguir estes temas na literatura científica.

O método desenvolvido por King (1982) é mais acessível, ou pelo menos se tornou mais acessível com o advento de técnicas de conversão estereológica. Do ponto de vista da sua implementação, integrações sucessivas e convoluções são requeridas em profusão, bem como um domínio na área de probabilidade e estatística, tornando o método extremamente especializado. Felizmente, aplicativos na forma de *software* estarão disponíveis comercialmente, em um futuro próximo, facilitando a sua disseminação e aplicação. O princípio utilizado por King é comparativamente simples, e isto pode ser explicado da seguinte forma: imagina-se uma sonda de diâmetro pequeno, quase infinitesimal. Esta sonda é inserida no corpo de minério e um tarugo de sonda de diâmetro igualmente pequeno, recuperado. No caso de duas fases, pode-se somar o comprimento de todos os segmentos que interceptaram o minério. Esta soma dividida pelo comprimento total do tarugo é igual ao teor de minério na amostra. Em seguida, coloca-se o tarugo em um moinho e o produto da moagem será pequenos segmentos de reta. Examina-se então cada segmento individualmente, e estes são classificados nas doze classes de teor tradicionais, 0%, 0-10%, ..., 90-100% e 100%. O comprimento total em cada classe é o espectro de liberação linear. É claro que moagens mais finas gerarão espectros de liberação lineares mais liberados e vice-versa. Se as fraturas do tarugo forem randômicas ao longo do seu comprimento, o método pode ser classificado como um modelo de fratura randômica para liberação, daí o acrônimo RFM ou *Random Fracture Model*. A convolução da distribuição de comprimentos gerada na moagem do tarugo com a distribuição de segmentos ganga/minério gera portanto o espectro de liberação linear. Durante os anos 80, este método foi justificadamente criticado por Barbery, pois espectros de liberação lineares não tinham utilidade prática para cálculos metalúrgicos em tratamento de minérios. Com o advento de uma técnica de conversão estereológica, esta limitação foi abolida, e o método pode ser aplicado sem restrições teóricas. Na prática, pode-se polir secções de amostras de minério desde que o tamanho da amostra seja suficientemente grande em relação à textura. Esta amostra é chamada de amostra de minério não-quebrado. Dependendo da textura, amostras de 10 mm ou menos podem ser adequadas. Testemunhos de sondagem, seccionados na direção de seu eixo, são normalmente empregados na prática. A limitação de tamanho depende tão somente da instrumentação. Imagens podem ser geradas em sistemas ópticos ou MEV, uma vez que o minério não-quebrado produz imagens sem a necessidade de epóxi ou outros meios de montagem e preparação. Contraste entre as fases de interesse é a preocupação fundamental na geração de imagens. O método é essencialmente estatístico, e a amostragem é o principal problema. Distribuições de interceptos lineares são medidos nas imagens, emulando-se assim a sonda de diâmetro infinitesimal. Muitas vezes é necessário emendar-se imagens consecutivas para que esta medição inclua áreas ou bolsões de minério e ganga de tamanho grande em relação à textura. A distribuição dos comprimentos, em cada fase medida, pode ser descrita em termos de

uma soma de exponenciais. Estas somas de exponenciais definem a textura do minério. Os parâmetros obtidos são usados para integração e convolução no cálculo do espectro de liberação linear condicional ao tamanho de partícula. O cálculo é repetido para vários tamanhos de partícula arbitrariamente selecionados. Finalmente, estes espectros são convertidos estereologicamente para distribuições em volume. Se as densidades de cada fase forem conhecidas, e normalmente as são para minérios não supergênicos e sem porosidade, as distribuições em massa correspondentes podem ser calculadas facilmente. Uma boa referência para aplicação desta técnica pode ser encontrada em Neumann (1999), envolvendo a caracterização de uma ocorrência de monazita.

Uma variação da técnica de previsão de liberação, mais simples e funcional, foi lançada por Schneider et al. (2000) e Neumann & Schneider (2001). Ainda são necessárias várias imagens adjacentes para composição de uma mega-imagem, e devem ser medidos todos os interceptos, de 1 *pixel* até a largura da imagem. Os interceptos maiores devem ser longos o suficiente para retratar, com fidelidade, a distribuição dos interceptos tanto da fase de interesse quanto da ganga, permitindo uma análise textural representativa.

A partir da distribuição de interceptos, são calculados os espectros de liberação em tamanhos selecionados. Segundo King (1994), a distribuição de teores lineares, condicional por tamanho de intercepto $p(g_\ell | \ell)$, é função somente da textura do minério. Uma simplificação importante a partir do modelo de King (1994) é que $p(g_\ell | \ell)$ pode ser medida diretamente numa amostra não-quebrada de minério, avaliando-se a totalidade de interceptos de comprimento ℓ que podem ser encaixados na textura da amostra. $p(g_\ell | \ell)$ é numericamente igual a $f(g_\ell | \ell)$, e depois de medida permite o cálculo do espectro de liberação linear segundo:

$$f(g_\ell | D) = \int_0^{\infty} f(g_\ell | \ell) f(\ell | D) d\ell$$

onde $f(g_\ell | D)$ é a distribuição de teores lineares condicional por tamanho, e $f(\ell | D)$ é a distribuição de comprimentos de interceptos condicional por tamanho, uma função do formato das partículas (King & Schneider, 1994). A liberação em volume (e em massa, após aplicação das densidades) pode ser calculada para qualquer tamanho de partícula D , depois de transformação estereológica (King & Schneider, 1998).

Simulação de Liberação

Simulação de liberação é baseada em um modelo que descreve o processo de liberação, ou seja, o processo pelo qual partículas de qualquer composição geram um produto mais liberado mediante cominuição. O modelo é baseado em técnicas de balanço populacional, e invariavelmente implementado juntamente com modelos de moagem e britagem. Embora este cálculo também possa ser feito usando-se técnicas de previsão de liberação, como descrito acima, o processo de liberação em circuitos de moagem fechados, com carga circulante e possivelmente concentração em circuito fechado acarreta em uma transformação de textura, e as partículas recirculadas para o moínho ou britador não possuem mais as características originais do minério não quebrado. Por exemplo, o *underflow* de um hidrociclone concentra partículas pesadas, e fases densas, além das partículas maiores, que são preferencialmente recirculadas. O modelo de balanço populacional permite que este cálculo seja feito independentemente das características do minério não quebrado, e o processo de liberação é caracterizado em termos das características do processo de moagem em si. Dois modelos foram propostos, por King (1990) e Schneider (1995), e estão plenamente implementados em MODSIM™.

Do ponto de vista experimental, o modelo é parametrizado com técnicas de AI e um ensaio de moagem em batelada. O espectro de liberação na alimentação da moagem em batelada é medido usando-se o método de medição descrito anteriormente. A amostra é moída durante um tempo arbitrário, e o produto de moagem peneirado. Cada faixa de tamanho no produto é submetida à AI, e os espectros de liberação medidos. O resultado desta análise é chamado de diagrama de Andrews-Mika, como o apresentado na Figura 28 para uma taconita (minério de Fe composto por magnetita e quartzo). Parâmetros para o diagrama de A-M, bem como para as funções de seleção e quebra podem ser obtidos simultaneamente no ensaio de moagem em batelada. Vale a pena estudar cuidadosamente o diagrama na Figura 28, uma vez que nele estão revelados todos os processos inerentes à liberação de um minério, e como estes processos influem na operação de uma planta de tratamento de minérios.

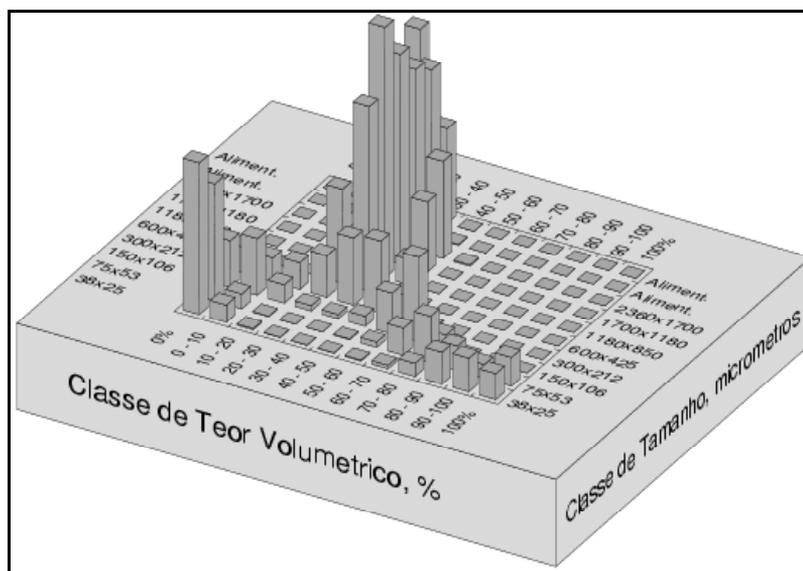


Figura 28 – Diagrama de Andrews-Mika de uma amostra de taconita. A amostra da alimentação analisada consistiu de duas frações estreitas de peneira, 2360x1700 e 1700x1180 µm. O produto da moagem em batelada foi analisado para liberação em 8 classes de tamanho, gerando o diagrama de A-M. Algumas partículas permaneceram nas faixas de tamanho da alimentação neste tempo de moagem. A liberação da magnetita começa em 75 µm. O processo de liberação inicia-se em torno de 600 µm. Para tamanhos maiores, a textura é fractal, e nenhuma mudança significativa é observada.

CARACTERIZAÇÃO DE MINÉRIOS AURÍFEROS

A caracterização de minérios contendo fases raras, particularmente ouro ou elementos do grupo da platina (PGE, do inglês), difere das caracterizações convencionais pelo baixo teor (0,1 a dezenas de ppm), o que significa grande dificuldade de se encontrar a fase para análises qualitativas, e praticamente impossibilita análises quantitativas satisfazendo critérios estatísticos de representatividade, uma vez que sua distribuição pelo minério é heterogênea (efeito pepita). Desta forma, as separações preliminares visando concentração de minerais em determinadas frações e produtos tornam-se muito mais importantes para concentrar a fase de interesse, uma vez que a própria qualificação do mineral vai depender dele ser encontrado. Outra potencial complicação é o grande contraste de densidades entre o ouro e os minerais de ganga, facilitando a segregação e conseqüentemente a descaracterização da amostra.

Mineralógicamente, o ouro ocorre mais comumente em seu estágio elementar, e como ligas, particularmente com prata formando electrum, mas também com cobre, bismuto, PGE, mercúrio e outros. Forma ainda uma série de minerais com S, Sb e Se, em geral raros e de pouca importância econômica. A segunda forma de ocorrência importante é como uma substituição no retículo cristalino de sulfetos, principalmente em pirita, arsenopirita e calcopirita, chamado de ouro invisível ou oculto. A forma mineralógica de ocorrência de ouro é fator decisivo no seu processamento, e a sua determinação não é trivial. Por fim, o tamanho das partículas também varia muito, desde pepitas de mm até partículas submicrométricas.

A comparação da caracterização convencional, como foi discutida nos tópicos anteriores, e de minérios de ouro, releva muitas diferenças que justificam a sua discussão em separado.

Análise mineralógica qualitativa

Enquanto na caracterização convencional são identificados os minerais principais no minério, em minérios de ouro também devem ser identificados:

- (i) possíveis carreadores de ouro: onde está o ouro, qualitativamente? Todos os possíveis carreadores do elemento devem ser rastreados. Esta etapa geralmente só é possível com uma boa concentração das fases pesadas e, eventualmente, não-magnéticas quando a separação magnética permitir bom descarte de massa sem perda de ouro. É importante realizar balanços de massa e metalúrgicos na concentração preliminar, para verificar se todos os produtos contendo ouro estão sendo investigados. Uma análise ao MEV é fundamental para a visualização do ouro e suas associações. Para teores muito baixos, uma rotina automática do MEV com EDS, que verifica todos os grãos com elevado peso atômico médio e armazena as coordenadas daqueles que contém ouro, pode ser o único modo de se encontrar o elemento. Neste caso, como as partículas de ouro podem ser muito finas, a magnificação elevada é requerida, elevando sobremaneira o número de imagens necessário para a análise.
- (ii) fases que podem afetar o processamento do ouro, particularmente a sua extração química. Um bom exemplo são os minerais cianídicos, como a calcopirita, que consomem reagentes, e portanto a sua presença pode afetar a viabilidade técnico-econômica do projeto.
- (iii) fases de importância do ponto de vista ambiental, que potencialmente podem liberar elementos tóxicos ou bioacumulativos para o ambiente, ou ainda gerar drenagem ácida. Geralmente são sulfetos ou sulfossais.

Quantificação dos minerais

Além da quantificação da ganga, que equivale à assembléia mineralógica principal nas caracterizações convencionais, nos minérios de ouro devem ser quantificadas as fases contendo ouro (metal, liga, sulfetos com ouro no retículo) ou os minerais onde o ouro se encontra como inclusões finas. Também é importante, em alguns casos, a quantificação dos minerais potencialmente prejudiciais ao processamento e ao meio ambiente.

Liberação

Os conceitos de liberação e o seu estado da arte foram bem discutidos anteriormente. Os minérios de ouro apresentam alguma especificidade, pois, além da liberação física do ouro de sua ganga visando concentração, uma parcela considerável dos processos baseia-se na sua dissolução química, bastando que o ouro esteja exposto ao reagente.

Não é prático medir o espectro de liberação de ouro por análise de imagens, em função dos baixos teores dos minérios. Outra opção são ensaios de separação em líquidos densos, seguidos por análise química de ouro nos fluídos, em faixas de tamanho definidas. Este método funciona bem para verificar se não há absolutamente liberação alguma, mas em função da densidade muito elevada do ouro, este método não discrimina a progressão da liberação: uma partícula de quartzo, com mais de 1,4% (vol) de ouro, afunda em bromofórmio, e a partir de 4,5% (vol) afunda também em iodeto de metileno (densidades, respectivamente, de 2,89 e 3,32).

Em função destas particularidades, sugere-se, na Figura 29 um fluxograma de caracterização tecnológica complementar para minérios de ouro. Este procedimento, em combinação com a caracterização convencional, é muito importante para permitir uma interpretação mais segura dos resultados e a correlação entre mineralogia e propriedades tecnológicas.

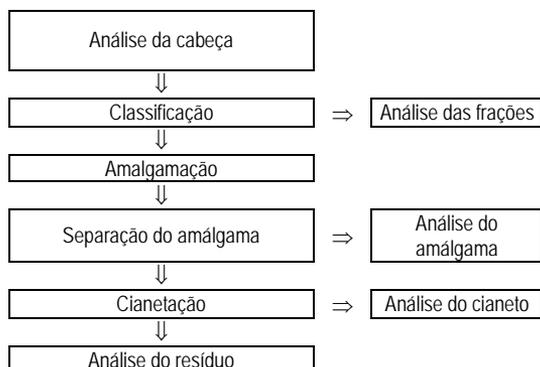


Figura 29 – Fluxograma da caracterização tecnológica de minérios de ouro. “Análise” refere-se à determinação química de ouro.

Após separação de uma alíquota da amostra de cabeça, para análise de ouro total, procede-se à classificação da amostra. O número de peneiras, e sua abertura, dependem das características do minério, das exigências quanto à precisão das análises, e do tempo e recursos disponíveis. De uma forma generalizada, a amostra de cabeça já estaria mais fina do que 2,0 mm ou menos, e são usadas, por exemplo, peneiras de 210, 74 e 37 μm (65, 200 e 400 malhas), gerando quatro frações. De uma forma grosseiramente aproximada, estas faixas de tamanho poderiam ser relacionadas a limites nos processos gravíticos e na flotação. É conveniente que se processe pelo menos 300 g de cada uma das frações, para manter representatividade das amostras. De cada uma das frações retira-se uma alíquota para análise de ouro total, e procede-se à sua amalgamação com mercúrio, em condições padronizadas. Após amalgamação, o mercúrio amalgamado é separado do minério com uso de batéia, elutriador, mesa ou outro método disponível. Mede-se o teor de ouro assim recuperado, por análise química após abertura do amálgama, ou pela dissolução seletiva e pesagem direta do ouro insolúvel. Este ouro, chamado de amalgamável, corresponde ao ouro livre (portanto na forma metálica ou como ligas) e liberado. O restante da amostra de cada fração, após separação do amálgama, é submetido a uma lixiviação rigorosa com cianeto, em condição padrão. Após lixiviação, o ouro cianetável medido na solução de cianeto, e quantificado por análise química, corresponde a ouro livre, mas não liberado, embora exposto ao reagente. Por fim, o resíduo da cianetação é também analisado para ouro total, determinando-se assim o ouro refratário, ouro ocluso no retículo cristalino de sulfetos, ou ouro fino e não liberado nem exposto.

Em termos tecnológicos, o ouro amalgamável pode ser recuperado por processos gravíticos, e provavelmente também por flotação, se não houver problemas com a sua superfície (*coatings* ferruginosos, por exemplo). A cianetação deve recuperar a soma de ouro amalgamável e cianetável. Quanto ao ouro refratário, pode ser possível recuperá-lo com uma moagem mais fina, permitindo melhor liberação ou exposição do metal ao reagente. No entanto, se a caracterização mineralógica indicar minerais que admitem ouro no retículo cristalino, a opção tecnológica pode ser mais complexa. Uma boa noção advém do comportamento do ouro com o decréscimo da faixa de tamanho, e se os percentuais de ouro amalgamável e/ou ouro cianetável aumentam à custas do ouro refratário com a diminuição do tamanho, há um boa chance de se tratar prioritariamente de um problema de liberação física.

Um exemplo de ensaio deste tipo está na Tabela 11. Trata-se de amostras de um minério de alto teor, com composições mineralógicas similares, onde a amostra 1 está totalmente oxidada, e traços de sulfetos e sulfossais podem ser detectados na amostra 2.

Tabela 11 – Exemplo de resultados de caracterização tecnológica de minério de ouro de alto teor.

Amostra	Fração (malhas)	Ouro Amalgamável		Ouro Cianetável		Ouro Refratário	
		g/t	% da fração	g/t	% da fração	g/t	% da fração
1	+65	0,75	2,7	19,62	70,4	7,5	26,9
	-65+200	10,26	29,3	20,26	57,9	4,5	12,8
	-200+400	26,21	43,2	33,86	55,8	0,6	1,0
	-400	---	0,0	10,71	86,3	1,7	13,7
2	+65	1,14	2,7	17,63	42,5	22,7	54,7
	-65+200	2,50	5,0	29,65	59,1	18,0	35,9
	-200+400	16,28	25,8	33,96	53,8	12,9	20,4
	-400	---	0,0	3,83	62,5	2,3	37,5

Na amostra 1, é possível acompanhar a liberação do ouro pelos teores de ouro amalgamável, e sua exposição pelo ouro cianetável. Boa parte do ouro na fração mais grossa não está liberada, porém exposta. A liberação aumenta bastante até 400 malhas, atingindo 43,2%, mas não ocorre ouro amalgamável nos finos. Nestes, a amalgamação consegue recuperar bem mais de 80%. Até 400 malhas, praticamente não ocorre ouro refratário, mas nos finos este teor é alto. Neste caso, a caracterização mineralógica é fundamental, uma vez que há um teor alto de filossilicatos (mica, illita, caolinita, clorita) e de óxidos/hidróxidos de Fe nesta amostra, que podem estar sequestrando o complexo auricianato. Também foram identificadas partículas muito finas de ouro disseminado nos óxidos/hidróxidos de ferro, como pode ser observado na imagem da Figura 22. Já na amostra 2, pode-se observar que o ouro refratário decresce com a diminuição de tamanho de partícula, mas ainda restam por volta de 20% na fração. Nesta amostra, seria possível ocorrer ouro em pirita e arsenopirita, mas esta hipótese não foi testada.

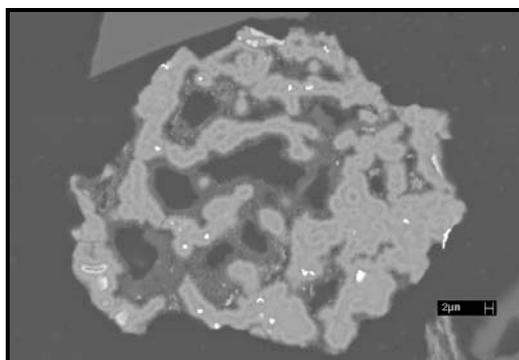


Figura 30 – Partícula de óxido/hidróxido de ferro (cinza médio) e illita (mais escura), com finas inclusões de ouro.

Em termos gerais, separação gravítica isolada não seria indicada em nenhuma das amostras, pois recuperaria sempre menos de 45% do ouro, mesmo com cominuição mais intensa. A opção por cianetação, ou mista com separação gravítica seguida de cianetação, poderia recuperar a quase totalidade do ouro da amostra 1, e por volta de 80% na amostra 2.

Observa-se que, por esta metodologia complementar, podem ser obtidos, de forma indireta, noções quanto à liberação do ouro e da distribuição da mineralogia dos carreadores de ouro, além dos dados tecnológicos diretos. Apesar de serem apenas dados indiretos de liberação e carreadores, são justamente os dados que interessam ao processo. E como é possível trabalhar com massas relativamente grandes (pelo menos 300 g por fração, com baixos teores pode-se usar 1 kg ou mais), a representatividade da amostra permanece assegurada, e a quantificação do ouro é mais precisa, particularmente na etapa de amalgamação.

Pela discussão dos resultados do exemplo acima, também fica clara a importância da caracterização convencional da amostra, uma vez que os resultados da caracterização tecnológica do ouro devem ser interpretados sempre à luz da mineralogia.

Pelas consequências para processo, talvez seja necessário maior detalhamento do ouro refratário. Se o problema for apenas físico, de não-liberação, uma moagem mais intensa seguida de nova cianetação pode detectá-lo. Neste caso, é conveniente que se tenha controle sobre a distribuição de tamanho de partícula *versus* a extração do ouro refratário. Como a solução de cianeto pode atacar e dissolver sulfetos finamente moídos, no entanto, a interpretação dos resultados de cianetação nestas amostras pode estar errada, e é importante o acompanhamento por um químico ou metalurgista com experiência em lixiviação, para manter concentrações dos reagentes e demais parâmetros coerentes com o resultado que se espera.

A medida direta de ouro no retículo cristalino de pirita, arsenopirita e outros sulfetos/sulfossais é possível, mas, pelo baixo teor, é necessário um instrumental diferenciado e restrito. O livro de Petruk (2000) contém boa discussão sobre o assunto. Outra opção, mais acessível, é gerar concentrados monominerálicos dos minerais que potencialmente podem carrear o metal, e quantificá-lo por análise química direta, ou por cianetação após destruição de sua estrutura (por ataque ácido ou ustulação, por exemplo). No caso de pirrotita, por exemplo, isto é mais simples por ser magnética, mas frequentemente será necessário recorrer à catação manual para concentração ou limpeza de um concentrado prévio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AZÁROFF, L. U. & Buerger, M.J. The powder method. MacGraw-Hill Book Company. 342p. 1958.
- BARBERY, G. Mineral Liberation Measurement, Simulation and Practical Use in Mineral Processing. Editions GB, 1991.
- BETEJTIN, A. Curso de mineralogia. 3ª. edição. Editorial Mir. 739p. 1977.
- BISH, D. L. & Post, J.E. Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method. *American Mineralogist* 78: 932-940. 1993.
- BLOSS, F. D. An introduction to the methods of optical crystallography. Holt, Rinehart and Winston. 294p. 1961.
- CRAIG, J. R. & Vaughan, D.J. Ore microscopy and ore petrography. 2ª. edição. John Wiley & Sons, Inc. 434p. 1994.
- CRIDDLE, A. J. & Stanley, C.J. Quantitative data file for ore minerals. Chapman & Hall. 635p. 1993.
- DEER, W. A., Howie R.A. & Zussman, J. Rock-forming minerals. Volumes 1 a 5. Longman. 1975.
- GALOPIN, R. & Henry, N. F. Microscopic study of opaque minerals. W. Heffer and Sons Ltd. 322p. 1972.
- GAUDIN, A. M. Principles of Mineral Dressing. MacGraw-Hill Publishing Company, 1971.
- GAY, S. L. Liberation Modelling Using Particle Sections, Tese de Doutorado, Universidade de Queensland, 1994.
- GOLDSTEIN, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Romig, A. D., Jr., Lyman, C. E., Fiori, C., Lifshin, E. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. A text for biologist, materials scientists, and geologists. 2ª. edição. Plenum Press. 820p. 1992.
- JONES, M. P. Applied mineralogy. A quantitative approach. Graham & Trotman. 259p. 1987.
- KERR, P. F. Optical mineralogy. 4ª. edição. McGraw-Hill Book Company. 429p. 1977.
- KING, R. P. The prediction of mineral liberation from mineralogical texture. Int. Mineral. Cong., 14, Toronto, Canadá. Proceedings. Toronto. 1982.
- KING, R. P. Calculation of the Liberation Spectrum in Products Produced in Continuous Milling Circuits, Proc. 7th European Symposium on Comminution, Ljubljana, 1990, 2, p. 429.

- KING, R. P. Linear Stochastic Models for Mineral Liberation. *Powder Technology* 81, 217-234. 1994.
- KING, R. P. & C. L. Schneider. An effective SEM-based image analysis system for quantitative mineralogy. *Kona* 11: 166-177. 1993.
- KING, R. P. and Schneider, C. L., A Transformation Function for the Measurement of Particle Size Distribution by Image Analysis. *Proceedings First International Particle Technology Forum, Amer. Inst. Chem. Engs.* pp. 71-76. 1994.
- KING, R. P. and Schneider, C. L. Stereological Correction of Linear Grade Distributions for Mineral Liberation. *Powder Technology* 98(1): 21-37. 1998.
- KLEIN, C. & Hurlbut, C. S., Jr. *Dana's manual of mineralogy*. 21^a. edição. John Wiley & Sons, Inc. 683p. 1999.
- KLUG, H. P. & Alexander, L. E. *X-ray diffraction procedures. For polycrystalline and amorphous materials*. 2^a. edição. John Wiley & Sons, Inc. 966p. 1974.
- LEIGH, G. M., Lyman, G. J. and Gottlieb, P., Stereological Estimates of Liberation from Mineral Section Measurements: a Rederivation of Barbery's Formulae with Extensions. *Powder Technology* 87(2): 141-152, 1996.
- MACKENZIE, R. C. *The differential thermal investigation of clays*. Mineralogical Society. 456p. 1957.
- MELOY T. G. Textural Transforms, Definition and Use, *Particle Technology, 2nd World Congress, Kyoto, 1990*. *Soc. Powder Tech. Japan* 1: 248-256. 1990.
- MOORE, D. M. & Reynolds, R. C. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press. 332 p. 1989.
- NEUMANN, R. *Caracterização tecnológica dos potenciais minérios de terras-raras de Catalão I, GO. Tese de doutoramento, Igc/USP*. 204p. 1999.
- NEUMANN, R.; Schneider, C. L. Prediction of monazite liberation from the siliceous rare earth ore of Catalão I. *Minerals Engineering* 14(12): 1601-1607. 2001.
- PARFENOFF, A., Pomerol, C., Tourenq, J. *Les Minéraux en Grains. Méthodes d'étude et détermination*. Masson et Cie, Éditeurs, 1970.
- PETRUK, W. *Applied mineralogy in the mining industry*. Elsevier. 268p. 2000.
- PHILIPPO, S., Naud, J. and Verkaeren, J. Geochemical evaluation of the Lueshe niobium deposit (Zaire) by Rietveld quantitative X-ray diffraction. *Applied Geochemistry* 12(2): 175-180. 1997.
- PIRARD, E., Lebrun, V. & Nivart, J.-F. Optimal acquisition of video images in reflected light microscopy. *Microscopy and Analysis* 37: 19-22. 1999.

- SCHNEIDER, C. L. Measurement and calculation of liberation in continuous milling circuits. Tese de Doutorado (PhD), Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade de Utah. 356p. 1995.
- SCHNEIDER, C. L.; Lin, C. L.; King, R. P.; Miller, J.D. Improved transformation technique for the prediction of liberation by random fracture model. *Powder Technology* 67: 103-111. 1991.
- SCHNEIDER, C. L.; King, R. P.; Neumann, R. Assessment of liberation with optical microscopy: a fast, low cost procedure In. VI Southern Hemisphere Meeting On Mineral Technology, Rio de Janeiro Anais 1: pp. 36-39. 2001.
- SMYKATZ-KLOSS, W. Differential thermal analysis. Application and results in mineralogy. Springer-Verlag. 185 p. 1974.
- RIETVELD, B. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* 2:65-71. 1969.
- TODOR, D.N. Thermal analysis of minerals. Abacus Press. 256p. 1976.
- TRÖGER, W. E. Optical determination of rock-forming minerals. Part 1: Determinative Tables. Ed. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart. 190 p. 1979.
- UYTENBOGAARD, W. & Burke, E.A.J. Tables for microscopic identification of ore minerals. Elsevier. 430p. 1971.
- WAHLSTROM, E. E. Cristalografia óptica. Ao Livro Técnico SA e Editora da Universidade de São Paulo. 368p. 1969.
- WINCHELL, A. N. Elements of optical mineralogy. An introduction to microscopic petrography. Parts 1- 4. John Wiley & Sons, Inc. 1951.