INSTITUTO TECNOLÓGICO VALE

Mestrado Profissional
Uso Sustentável de Recursos Naturais em Regiões Tropicais

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO REJEITO MAGNÉTICO DE CAULIM DA PLANTA IMERYS, DA MINA IPIXUNA - PARÁ.

TATIANA ROCHA DE AZEVEDO

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Uso Sustentável de Recursos Naturais em Regiões Tropicais do Instituto Tecnológico Vale (ITV).

Orientador: Dr. Roberto Dall'Agnol.
Co-orientador: Dr. Rômulo Simões Angélica.

Belém
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca do ITV – Belém-PA

A994c Azevedo, Tatiana Rocha de
Caracterização mineralógica do rejeito magnético de caulim da planta imerys, da mina Ipixuna – Pará / Tatiana Rocha de Azevedo – Belém - PA, 2016.
67 f.: il.

Dissertação (mestrado) -- Instituto Tecnológico Vale, 2017.
Orientador: Dr. Roberto Dall'Agnol.
Co-orientador: Dr. Rômulo Simões Angélica.

1. Rejeito Magnético. 2. Caulim. 3. Caracterização mineralógica. I. Título

CDD 23 ed. 546.392

Fichas de Avaliação do Seminário

INSTITUTO TECNOLÓGICO VALE

VALE

Instituto Tecnológico Vale (ITV)
Mestrado Profissional "Uso Sustentável de Recursos Naturais em Regiões Tropicais"

SEMINÁRIO II - Ficha de Avaliação

TÍTULO: CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO REJEITO MAGNÉTICO DA CAULIM DA PLANTA IMERYS, MINA IPIRANGA - PARÁ

MESTRANDO(A): TATIANA ROCHA DE AZEVEDO

ORIENTADOR(A): ROBERTO DALL'AGNOL / RÔMULO SIMÕES ANGÉLICA

AVALIAÇÃO DO RESUMO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO (TEXTO)

Nota:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
O Resumo apresentado:										
1 – Encontra-se bem redigido?								X		
2 – Situa o problema investigado?								X		
3 – Sintetiza adequadamente a pesquisa desenvolvida?									X	
4 – Apresenta os principais resultados obtidos?									X	
5 – Possui outros pontos fortes ou debilidades?										
Faça uma avaliação integrada tomando como referência as questões assinaladas e atribua nota ao conjunto.									X	

AVALIAÇÃO DA APRESENTAÇÃO ORAL

Nota:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
EXPOSIÇÃO (clareza, material utilizado, tempo de apresentação)								X		
QUALIDADE e consistência do material apresentado em relação ao que se espera de uma Dissertação de Mestrado									X	
DOMÍNIO DO TEMA durante a apresentação e questões respondidas satisfatoriamente									X	

AVALIAÇÃO FINAL INTEGRADA

➢ O material apresentado e o desempenho do mestrando indicam que terá condições de encaminhar sua Dissertação para avaliação no prazo.	Aprovado*	☒
➢ O material apresentado e o desempenho do mestrando indicam que terá condições de concluir sua Dissertação, porém muito provavelmente extrapolará o prazo de conclusão previsto.	Aprovado com alerta**	☐
➢ O material apresentado e o desempenho do mestrando são considerados insuficientes e indicam que sua Dissertação não será concluída no prazo previsto, pois necessita melhorias substanciais e/ou revisões profundas.	Reprovado***	☐

* **O discente está apto a prosseguir para a etapa final de entrega da versão completa da Dissertação, num prazo de até 30 dias.**

** **O discente necessita de um prazo maior, entre 03 e 06 meses, para finalizar a Dissertação. Neste caso, deve encaminhar à Coordenação MProf a solicitação de prorrogação de prazo para entrega final da Dissertação.**

*** **O discente deverá reavaliar seu trabalho juntamente com o orientador, solicitar prorrogação de prazo para entrega da dissertação e marcação de nova avaliação dentro da disciplina de Seminário II.**

OBSERVAÇÕES E COMENTÁRIOS
(favor utilizar folha adicional, ou o verso, caso necessário)

AVALIADOR(A): HILTON TULIO COSTA

Data: 27 / 11 / 2015

INSTITUTO TECNOLÓGICO VALE

VALE

Instituto Tecnológico Vale (ITV)
Mestrado Profissional "Uso Sustentável de Recursos Naturais em Regiões Tropicais"

SEMINÁRIO II - Ficha de Avaliação

TÍTULO: _____

MESTRANDO(A): Tatiana Rocha de Azevedo

ORIENTADOR(A): Roberto Dall'Agnol

AVALIAÇÃO DO RESUMO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO (TEXTO)

Nota:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
O Resumo apresentado:										
1 – Encontra-se bem redigido?									✓	
2 – Situa o problema investigado?									✓	
3 – Sintetiza adequadamente a pesquisa desenvolvida?								✓	✓	
4 – Apresenta os principais resultados obtidos?									✓	
5 – Possui outros pontos fortes ou debilidades?									✓	
Faça uma avaliação integrada tomando como referência as questões assinaladas e atribua nota ao conjunto.										

AVALIAÇÃO DA APRESENTAÇÃO ORAL

Nota:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
EXPOSIÇÃO (clareza, material utilizado, tempo de apresentação)									✓	
QUALIDADE e consistência do material apresentado em relação ao que se espera de uma Dissertação de Mestrado									✓	
DOMÍNIO DO TEMA durante a apresentação e questões respondidas satisfatoriamente									✓	

AVALIAÇÃO FINAL INTEGRADA

➢ O material apresentado e o desempenho do mestrando indicam que terá condições de encaminhar sua Dissertação para avaliação no prazo.	Aprovado*	☑
➢ O material apresentado e o desempenho do mestrando indicam que terá condições de concluir sua Dissertação, porém muito provavelmente extrapolará o prazo de conclusão previsto.	Aprovado com alerta**	☐
➢ O material apresentado e o desempenho do mestrando são considerados insuficientes e indicam que sua Dissertação não será concluída no prazo previsto, pois necessita melhorias substanciais e/ou revisões profundas.	Reprovado***	☐

* **O discente está apto a prosseguir para a etapa final de entrega da versão completa da Dissertação, num prazo de até 30 dias.**

** **O discente necessita de um prazo maior, entre 03 e 06 meses, para finalizar a Dissertação. Neste caso, deve encaminhar à Coordenação MProf a solicitação de prorrogação de prazo para entrega final da Dissertação.**

*** **O discente deverá reavaliar seu trabalho juntamente com o orientador, solicitar prorrogação de prazo para entrega da dissertação e marcação de nova avaliação dentro da disciplina de Seminário II.**

OBSERVAÇÕES E COMENTÁRIOS

(favor utilizar folha adicional, ou o verso, caso necessário)

AVALIADOR(A): Prafulla Kumar Saha

Data: 27/11/15

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO REJEITO MAGNÉTICO DE CAULIM DA PLANTA IMERYS, DA MINA IPIXUNA - PARÁ.

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais e Desenvolvimento Sustentável do Programa de Mestrado Profissional em Uso Sustentável de Recursos Naturais em Regiões Tropicais do Instituto Tecnológico Vale (ITV).

Data da aprovação:

Dr. Roberto Dall'Agnol
Orientador – ITV

Dr. Rômulo Simões Angélica
Coorientador – Instituto de Geociências - UFPA

BANCA EXAMINADORA

Dr. Hilton Tulio Costi
Museu Paraense Emílio Goeldi (MPEG)

Dr. Roberto de Freitas Neves
Instituto Tecnológico - UFPA

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Manoel e Maria Elizabeth, minha filha Maria Catarina Azevedo e a todos que contribuíram nesta dissertação.

AGRADECIMENTOS

A Deus, com Maria, juntamente com os Santos e Anjos Amém!

Ao meu amado professor Dr. Roberto Dall'Agnol, pelo tempo despendido com a minha pessoa, os ensinamentos compartilhados, as orientações, os "puxões de orelha" (mais que merecidos), mas o mais importante nesses anos de convívio, acredito que foram os laços de amizade formados. Serei sempre grata.

Ao Dr. Rômulo Simões Angélica, pela coorientação, por acreditar na execução da pesquisa, por todo o apoio nas discussões e interpretação dos dados, por ceder o material para estudo e por permitir a utilização da infraestrutura do laboratório de Difração de Raios-X, pertencente ao Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.

Ao M. Sc. Clovis Wagner Maurity por sua orientação e apoio nos momentos finais da dissertação.

Aos doutores Hilton Tulio Costi, Roberto de Freitas Neves e Prafulla Sahoo por sua participação na avaliação da dissertação e por suas sugestões e críticas.

À técnica Ana Paula Corrêa pelo apoio na utilização do microscópio eletrônico de varredura do Laboratório de Microanálises do Instituto de Geociências da UFPA (Convênio Instituto Tecnológico Vale – IG/UFPA).

Aos que fazem parte do Instituto Tecnológico Vale Desenvolvimento Sustentável e, em particular, aos docentes e funcionários do seu curso de Mestrado por toda atenção e apoio dado ao longo do curso.

À Universidade Federal do Pará, em particular ao Instituto de Geociências, por permitir o uso de sua infraestrutura laboratorial.

Às amigas e amigos, Ingrid Roberta, Elaine Negrão, Josiane Miranda, Regina Meireles, Alberto Juliê e Sidclay Furtado, por me "aturarem" e motivarem ao longo do curso e por estarem presentes, nos momentos de altos e baixos. Como sempre digo "A caminhada seria menos colorida sem a presença de vocês".

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Localização da mina de Ipixuna e da planta da Imerys em Barcarena, Pará. Fonte: Rosa et al. (2013), modificado..... 16
Figura 2: Fluxograma do beneficiamento primário da Imerys Rio Capim Caulim S.A, (IRCC). Fonte: Ferreira (2012), modificado. 17
Figura 3: Estratigrafia das formações Ipixuna e Barreiras. Fonte: Simonetti (2006). 19
Figura 4: Fluxograma mostrando as diferentes etapas de trabalho. Na primeira fase, foi estudada a mineralogia presente no conjunto da amostra, ao passo que na segunda fase os estudos foram dirigidos para concentrados de fases minerais previamente individualizadas. 23
Figura 5: Fluxograma mostrando o procedimento de separação via peneiramento, seguido de separação magnética. 24
Figura 6: (A) peneiramento da amostra TRA; (B) separador magnético Iso Dynamic Frantz – Laboratório Pará-Iso – Instituto de Geociências -UFPA. 24
Figura 7: (A) amostra pulverizada em gral de agáta; (B) porta amostra para análise pelo método do pó; (C) porta amostra para análise de concentrados de minerais individualizados. 25
Figura 8: Fotomicrografias de seção polida em luz refletida (LR) da amostra TRA<60#M, na qual a mineralogia identificada foi: (A) hematita (Hm), goethita (Gt), pseudorutilo (PRt). (B) pseudorutilo (PRt) e turmalina (Tur). (C) pseudorutilo (PRt) e quartzo (Qtz). (D) goethita (Gt), hematita (Hm), pseudorutilo (PRt), caulinita (Kln) e turmalina (Tur). (E) quartzo (Qtz) e pseudorutilo (PRt) e (F) pseudorutilo (PRt), turmalina (Tur) e quartzo (Qtz). 28
Figura 9: (A) concentrado da amostra TRA<60#M utilizado para triagem de minerais em lupa binocular; B, C e D, fotomicrografias dos minerais identificadas na triagem manual sob lupa binocular. (B) pseudorutilo (PRt), zircão (Zr) e turmalina (Tur); (C) pseudorutilo (PRt), zircão (Zr), quartzo (Qtz) e turmalina (Tur); (D) pseudorutilo (PRt), quartzo (Qtz), turmalina (Tur), goethita (Gt) e zircão (Zr)..... 29
Figura 10: Fotomicrografias em luz refletida obtidas em microscópio ótico (A, C, E, G, I, K, M e O) e correspondentes imagens de elétrons retroespalhados obtidas em MEV (B, D, F, H, J, La, Lb, N e P), acompanhadas de seus respectivos espectros de EDS (B1-4; D1-4; F1-4; H1-4; J1-6; Lb1-7; N1-4; P1-5) representativos das principais fases minerais presentes na fração magnética da amostra TRA<60#M sem concentração prévia dos minerais. 32
Figura 11: Imagens de elétrons retroespalhados (A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R , S e T); espectros de EDS (A1-5, B1-5, C1-3, D1-3, E1-5, F1-3, G1-3, H1-5, I1-3, J1-3, K1-3, L1-3, M1-4, N1-3, O1-2, P1-3, Q1-4, R1-2, S1-4 e T1-2); ambos representativos dos principais minerais e obtidos em MEV a partir da fração magnética da amostra TRA<60#M após concentração prévia dos minerais. 52
Figura 12: Difratogramas pelo Método do Pó da fração magnética sem separação das diferentes fases da amostra TRA<60#M A e B. 57
Figura 13: Difratogramas de raios-X das diferentes fases identificadas e concentradas a partir da fração magnética da amostra TRA<60#M. 58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composições de pseudorutilo obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M sem concentração prévia dos minerais. 38
Tabela 2: Composições de goethita obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M sem concentração prévia dos minerais. 38
Tabela 3: Composições de hematita obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M sem concentração prévia dos minerais. 39
Tabela 4: Composições de quartzo obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M sem concentração prévia dos minerais. 39
Tabela 5: Composições de caulinita obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M sem concentração prévia dos minerais. 39
Tabela 6: Composições de turmalina obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M sem concentração prévia dos minerais. 40
Tabela 7: Composições semiquantitativas de pseudorutilo obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M após concentração prévia dos minerais. 53
Tabela 8: Composições semiquantitativas de ilmenita obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M após concentração prévia dos minerais. 54
Tabela 9: Composições semiquantitativas de ferri-ilmenita obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M após concentração prévia dos minerais. 54
Tabela 10: Composições semiquantitativas de turmalina obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M após concentração prévia dos minerais. 55
Tabela 11: Composições semiquantitativas de anatásio obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M após concentração prévia dos minerais. 55
Tabela 12: Composições semiquantitativas de quartzo obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M após concentração prévia dos minerais. 56
Tabela 13: Composições semiquantitativas de quartzo obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M após concentração prévia dos minerais. 56

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

DRX – Difração de Raios X

DS – Desenvolvimento Sustentável

EDS – Energy Dispersive Spectroscopy

IG – Instituto de Geociências

IRCC – Imerys Rio Capim Caulim S.A

ITV – Instituto Tecnológico Vale

– Mesh

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

µm – micrômetro

mm – milímetros

mA – miliampere

RCFM – Rejeito de Caulim da Fração Magnética

UFPA – Universidade Federal do Pará

kV – kilovolt

Θ – Teta

s – segundos

km – quilômetro

SA – Sociedade Anônima

W- watts

ICDD-PDF – International Center for Diffraction Data – Power Diffraction File

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS ..... **VI**
LISTA DE FIGURAS ..... **VII**
LISTA DE TABELAS ..... **VIII**
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS ..... **IX**
RESUMO ..... **XI**
ABSTRACT ..... **XII**
1.INTRODUÇÃO **14**
2. GEOLOGIA DA MINA DE IPIXUNA **18**
3. OBJETIVOS **20**
3.1 OBJETIVO GERAL 20
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 20
4. JUSTIFICATIVA **21**
5. ESTUDOS ANTERIORES **22**
6. MATERIAIS E MÉTODOS **23**
6.1 PENEIRAMENTO E SEPARAÇÃO MAGNÉTICA 24
6.2 DESCRIÇÕES PETROGRÁFICAS 24
6.3 ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X 25
6.4 ESTUDOS EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA – MEV 26
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES **27**
7.1 ESTUDOS EM MICROSCOPIA ÓTICA 27
7.1.1 Estudos da fração magnética sem concentração prévia dos minerais 27
7.1.2 Estudos da fração magnética após concentração prévia dos minerais 29
7.2 ESTUDOS EM MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV 30
7.2.1 Estudos da fração magnética sem concentração prévia dos minerais 30
7.2.2 Estudos da fração magnética após concentração prévia dos minerais 40
7.3 ESTUDOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X 56
7.3.1 – Estudos por difração de raios-X da fração magnética sem separação das diferentes fases 56
7.3.2 – Estudos por difração de raios-X da fração magnética com concentração das diferentes fases identificadas na petrografia ótica 57
8. DISCUSSÕES E CONCLUSÕES **60**
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **67**

RESUMO

O estudo detalhado de caracterização mineralógica de concentrados da fração magnética de rejeitos do minério de caulim na Planta Imerys, situada em Barcarena (PA), revelou que são

constituídos, em ordem decrescente de abundância, por minerais óxidos de Ti e Fe, goethita, hematita, quartzo, turmalina e zircão. Os minerais óxidos de Ti e Fe possuem composições variadas, mas predomina o pseudorutilo, com ilmenita e 'ferri-ilmenita' subordinados e leucoxênio, anatásio e rutilo em baixas proporções. Distintas fases de minerais de Ti podem ocorrer em um único grão, sendo bastante raros os grãos com composição homogênea. Há nítido predomínio entre os minerais de Ti de grãos com conteúdos relativamente elevados de TiO_2, acima daqueles geralmente admitidos para pseudorutilo. Houve alguma dificuldade na caracterização dos minerais de Ti por difração de raios-X, em função das fases provenientes da alteração da ilmenita apresentarem estrutura com baixa cristalinidade, tendo sido obtidos melhores resultados após separação e concentração das diferentes fases. Uma avaliação preliminar do aproveitamento econômico nos minerais de Ti do concentrado magnético da Planta Imerys aponta algumas dificuldades em função de os grãos terem composição heterogênea e poderem ser revestidos por fases mais ricas em Ti e de menor solubilidade. Seriam indispensáveis estudos complementares para avaliar a aplicabilidade dos métodos de tratamento disponíveis e sua economicidade.

Palavras-chave: Rejeito magnético. Caulim. Mina. Ipixuna. Planta Imerys. Caracterização mineralógica.

ABSTRACT

A detailed mineralogical characterization of the magnetic fraction concentrate of tailings from the kaolin ore treatment at Imerys plant at Barcarena, Pará State, demonstrated that it is composed of Ti-Fe oxide minerals, goethite, hematite, quartz, tourmaline, and zircon, in decreasing modal

abundance. The Ti minerals are diversified. Pseudorutile is the dominant phase, with associated ilmenite and 'ferri-ilmenite', and subordinated leucoxene, anathase and rutile. Distinct Ti minerals could occur in a same grain and compositionally homogenous grains are scarce. Most Ti minerals show TiO_2 contents higher than those admitted for pseudorutile. The characterization of Ti minerals by X-ray diffraction was relatively difficult due to the low crystallinity of many grains and better results were obtained after previous concentration of different mineral phases. A preliminary evaluation of possible uses for the Ti minerals of the magnetic concentrate of the Imerys plant indicates some technical problems related to the non-homogeneous composition of the grains of Ti minerals and the possibility of the occurrence in them of Ti-enriched external coats that should reduce their solubility. Complementary technological tests are necessary in order to evaluate the applicability and the economic feasibility of the available treatment processes.

Keywords: Magnetic residue. Kaolin. Ipixuna mine. Imerys plant. Mineralogical characterization.

1.INTRODUÇÃO

Segundo Grim (1958) o termo caulim pode ser utilizado tanto para a rocha que contém a caulinita, quanto para o seu principal constituinte e para o produto resultante do seu beneficiamento. O caulim é uma rocha de granulometria fina, constituída essencialmente de material argiloso, normalmente com baixo teor de ferro, de cor branca ou quase branca.

O caulim é um minério formado essencialmente por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita. Pode conter, sob forma de impurezas, minerais como quartzo, micas, feldspatos, óxidos de ferro e titânio, etc. O mineral caulinita ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$) é o principal constituinte do caulim e tem como elementos dominantes alumínio, silício, hidrogênio e oxigênio, porém acham-se geralmente presentes outros elementos cuja forma e disposição são, por vezes, ainda desconhecidas de acordo com Mártires (2009).

Segundo Luz et al. (2004), os principais usos industriais do caulim são na fabricação de papel, tintas, cerâmica, refratários, catalisadores, louças de mesa, peças sanitárias, cimento branco, borracha, plástico, adesivos, vidros, cosméticos e pesticidas.

Murray (1980), Prasad et al. (1991) e Lima e Luz (1991) discorrem sobre as propriedades mais importantes a serem avaliadas num caulim, quando este se destina ao uso como carga e cobertura para a fabricação de papel. Estas são: mineralogia, forma e tamanho das partículas, abrasão, alvura, pH, propriedades reológicas, floculação e dispersão. Os autores mencionados destacam os usos potenciais do caulim e ressaltam que a presença entre seus constituintes mineralógicos de minerais como quartzo, cristobalita, alunita, esmectita, ilita, moscovita, biotita, clorita, gibbsita, feldspato, anatásio, pirita e haloisita pode afetar o beneficiamento e limitar os possíveis usos do caulim. Por exemplo, esmectita, alunita e haloisita contribuem para aumentar a viscosidade; já o quartzo, quando em granulometria muito fina, é muito difícil de ser removido durante o beneficiamento e contribui para aumentar a abrasividade do caulim, diminuindo sua qualidade.

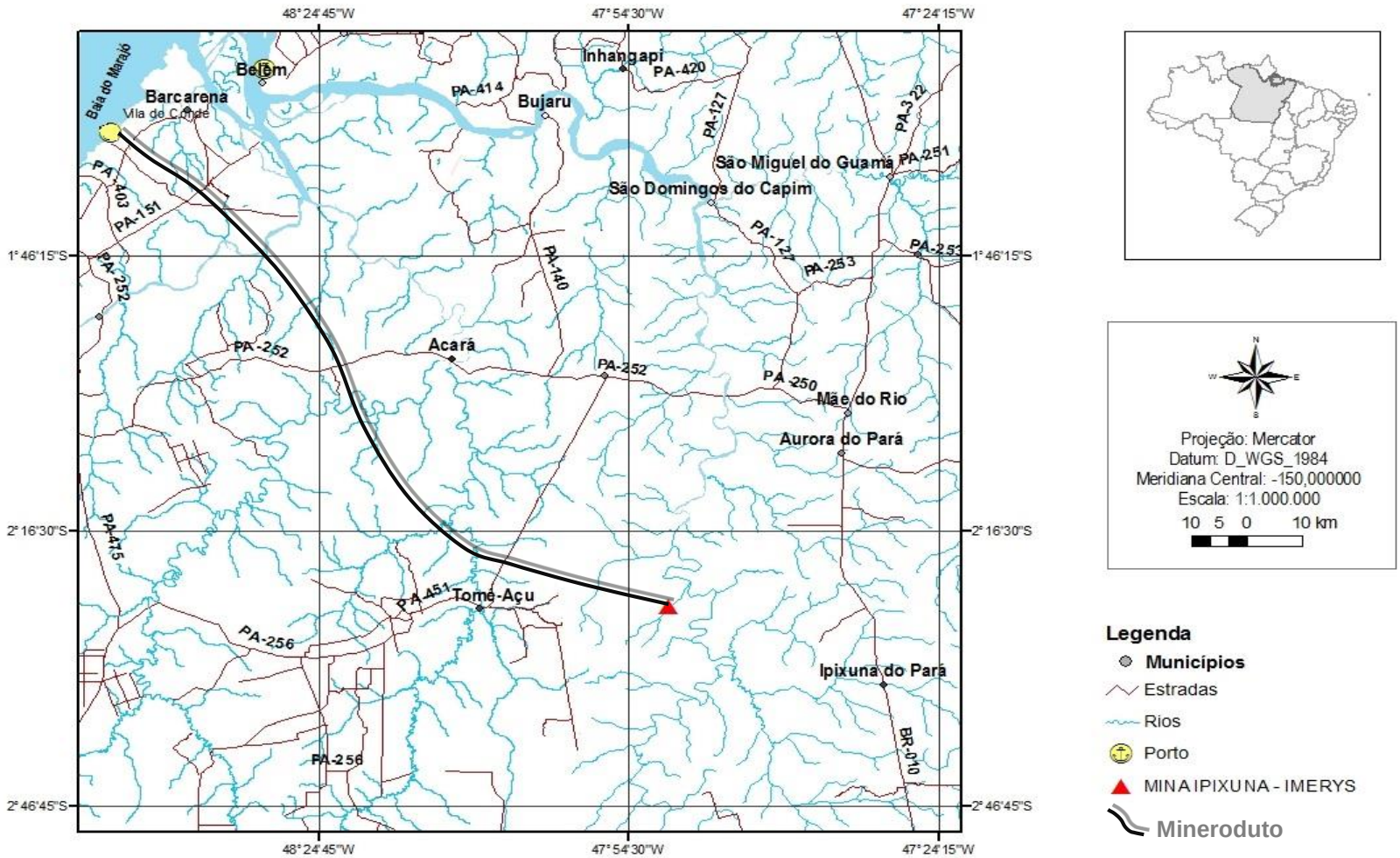
A presente dissertação visa a caracterização mineralógica da fração magnética do rejeito de caulim – RCM, da mina Ipixuna, após tratamento na planta da empresa Imerys em Barcarena – Pará. A localização da mina de caulim de Ipixuna, o mineroduto utilizado para transporte do minério e a localização da planta de tratamento da IMERYS em Barcarena, Pará, são mostrados na figura 1.

A mina Ipixuna situa-se na região do médio Rio Capim, no município de Ipixuna do Pará, sendo o minério extraído o caulim. O processo de beneficiamento pode se dar por via seca que consiste nas seguintes etapas: britagem, secagem, pulverização e classificação pneumática. Estas etapas são utilizadas para caulins que já possuem alvura e distribuição granulométrica adequadas, com baixo teor de quartzo. Porém, a maioria dos caulins, no estado natural, não possui esses pré-requisitos e por isso predomina o beneficiamento a úmido (PRASADA et al. 1991; LUZ et al. 2000; LUZ; MIDDEA, 2004).

A primeira etapa de beneficiamento consiste no desareiamento, que ocorre na própria mina Ipixuna. A seguir, o minério é transportado por meio de um mineroduto com 158 km de extensão de Ipixuna para Barcarena (Figura 2), onde se situa a planta industrial na qual se dá o tratamento final do minério.

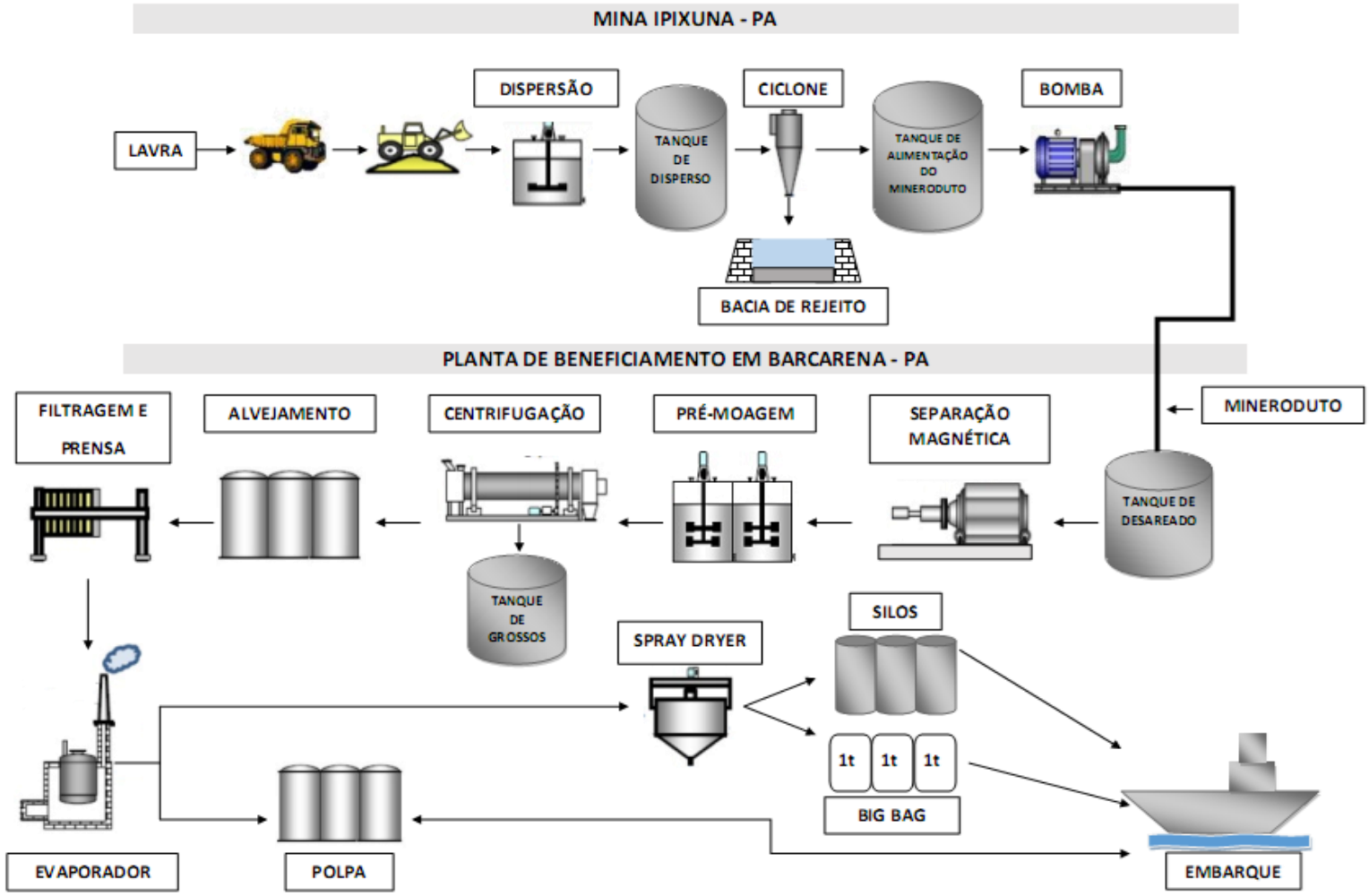
As demais etapas referentes ao processo de beneficiamento ocorrem na planta da Imerys no município de Barcarena, no estado do Pará, etapas que consistem em: dispersão, hidrociclonagem e centrifugação, separação magnética, branqueamento químico, filtragem, redispersão e secagem para a retirada das impurezas que estão associadas ao minério. Adotando essas etapas de beneficiamento, a empresa objetiva conseguir o aumento do grau de pureza e da alvura do minério de modo a atingir as normas de qualidade exigidas pelos fabricantes de papel, que são os principais consumidores do caulim.

Figura 1: Localização da mina de Ipixuna e da planta da Imerys em Barcarena, Pará.



Fonte: Rosa et al. (2013), modificado pelo autor.

Figura 2: Fluxograma do beneficiamento primário da Imerys Rio Capim Caulim S.A, (IRCC).



Fonte: Ferreira (2012), modificado pelo autor.

2. GEOLOGIA DA MINA DE IPIXUNA

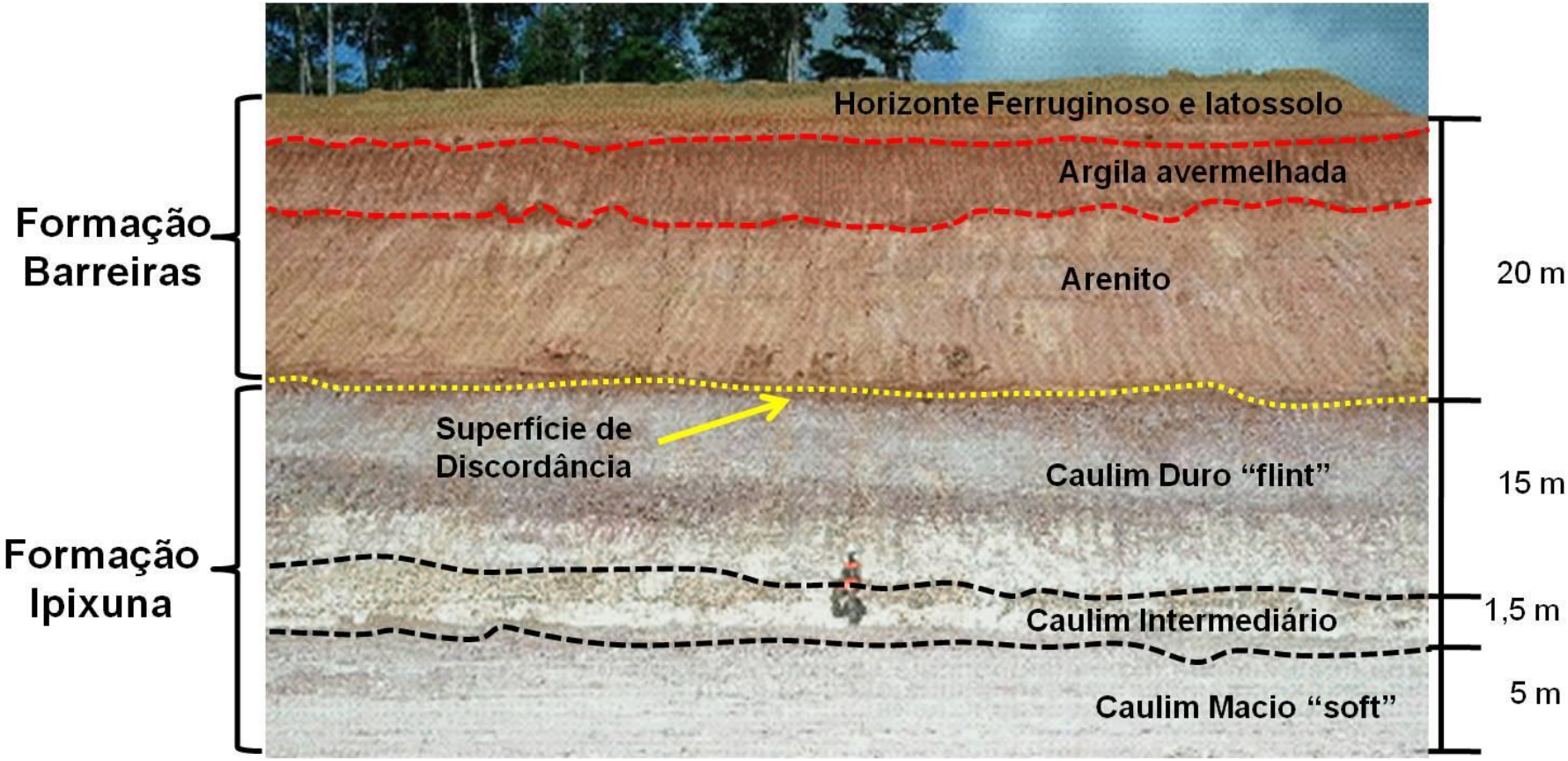
Francisco et al. (1971) propuseram a denominação Formação Ipixuna para designar um conjunto litológico essencialmente arenoso, rico em caulim, com argilito vermelho-subordinado, aflorante desde 60 km ao sul de São Miguel do Guamá (PA) até 31 km ao norte de Imperatriz (MA).

A porção superior dos sedimentos da Formação Ipixuna apresenta, com frequência, um enriquecimento em oxi-hidróxido de ferro que lhe confere aspecto característico e faz com que seja conhecida na literatura como caulim mosqueado (TRUCKENBRODT et al. 1991). Este é recoberto por fragmentos de crosta laterítica, compostos por caulinita pobremente cristalizada, goethita e hematita e, subordinadamente, por gibbsita e traços de anatásio. Esta camada marca localmente o topo desta unidade. Até cerca de 23 km a norte de Ipixuna, sobre o lateritito aluminoso degradado, repousa em alguns locais um latossolo amarelo, denominado Argila de Belterra.

Segundo Kotschoubey et al. (1996), a Formação Ipixuna é constituída por arenitos caulinizados, compostos mineralogicamente por quartzo, pseudomorfos de caulinita bem cristalizada formada a partir de feldspatos e, subordinadamente, por anatásio, micas e fosfatos de alumínio da série goyazita-crandallita. Existem também camadas de argilitos cauliníticos, os quais apresentam baixíssimas quantidades de quartzo.

A Formação Ipixuna, conforme Souza et al. (2006), depositou-se entre o Cretáceo Superior / Terciário, sendo composta por seis fácies litológicas, que, da base para o topo, consistem em: caulim arenoso, caulim macio, fácies de transição inferior, crosta ferruginosa, fácies de transição superior e caulim sílex (figura 3).

Figura 3: Estratigrafia das formações Ipixuna e Barreiras.



Fonte: Simonetti (2006).

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Efetuar a caracterização mineralógica da fração magnética do rejeito de caulim (RCFM), resíduo este oriundo do processo de separação magnética, da mina Ipixuna, após tratamento na planta Imerys Rio Caulim Capim SA. – IRCC, localizada no município de Barcarena, Pará.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

I. Definir a mineralogia e aspectos texturais do resíduo nas suas diferentes frações granulométricas.
II. Obter as composições químicas semiquantitativas das principais fases minerais identificadas no resíduo.
III. Avaliar possíveis aproveitamentos para o resíduo estudado.

4. JUSTIFICATIVA

O resíduo gerado na etapa de separação magnética do processo de tratamento do caulim se acumula em pilhas de rejeito as quais possuem grande volume e oneram a produção, além de causarem impacto no meio ambiente. Estudos de caracterização mineralógica deste resíduo são importantes porque, dependendo da natureza das fases minerais que o compõem e da composição química das mesmas, poderão ser buscadas alternativas para seu uso e aplicabilidade. Caso sejam encontradas possibilidades de utilização econômica para o resíduo, ele deixaria de ser um problema, para se tornar uma fonte de receita adicional no processo de aproveitamento do minério. A precisa caracterização mineralógica e química é fundamental para que se busquem possibilidades de aproveitamento do resíduo.

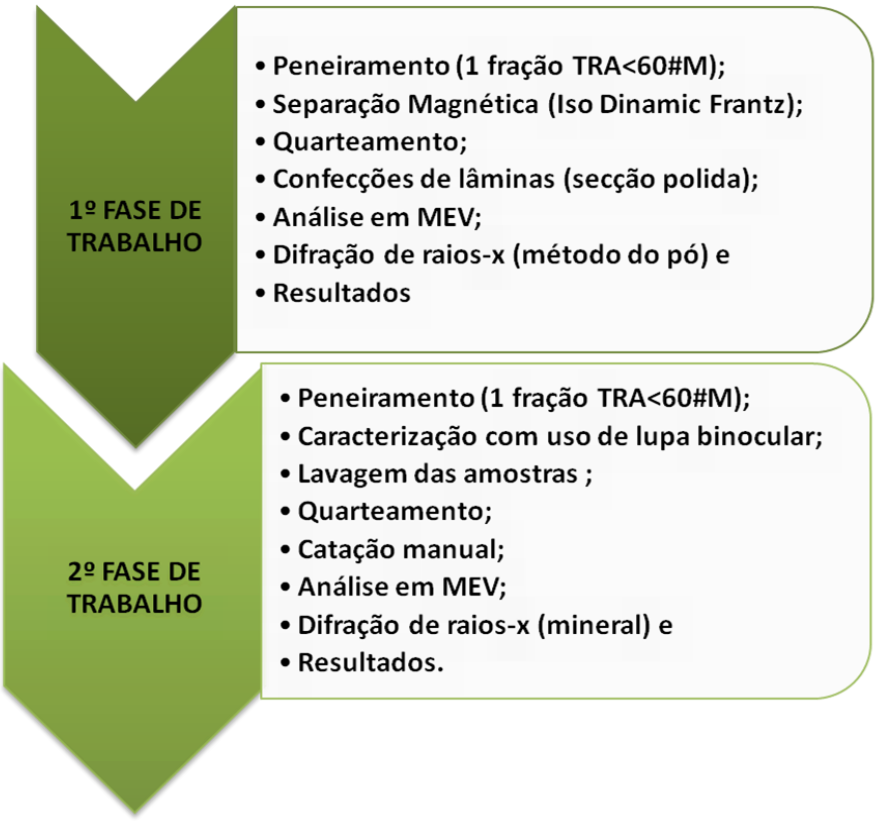
5. ESTUDOS ANTERIORES

Existe na literatura uma gama considerável de trabalhos relacionados à otimização do processo de beneficiamento do caulim da mina Ipixuna. Sousa et al. (2006) caracterizaram a principal assembleia de minerais contaminantes dos caulins duros e destacaram a presença de quartzo, hematita, goethita e anatásio. Criscuolo et al. (2008) propuseram produzir caulins de alta alvura a partir de minérios de baixa alvura, com a retirada dos contaminantes titaníferos de caulins duros da mina de Capim I. Recentemente, Sabedot et al. (2014) efetuaram estudo com o caulim duro amarelo da mina Ipixuna, que é um caulim de baixa alvura, com o objetivo de otimizar seu beneficiamento. Para tanto, realizaram a caracterização dos contaminantes do caulim amarelo, realizando análises de espectrofotometria e mineralógicas em amostras de minério. Concluíram que a caracterização mineralógica do contaminante é um indicador importante na tomada de decisão sobre o beneficiamento. Os minerais contaminantes caracterizados foram hematita, goethita, anatásio e quartzo.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra selecionada para este estudo recebeu a denominação de TRA que passou por várias etapas de preparação e tratamentos laboratoriais segundo o fluxograma mostrado na figura 4. A coleta da amostra foi realizada nas pilhas de rejeito resultante do processo de separação magnética do caulim pela empresa IRCC S.A (Mina Ipixuna – PA).

Figura 4: Fluxograma mostrando as diferentes etapas de trabalho. Na primeira fase, foi estudada a mineralogia presente no conjunto da amostra, ao passo que na segunda fase os estudos foram dirigidos para concentrados de fases minerais previamente individualizadas.

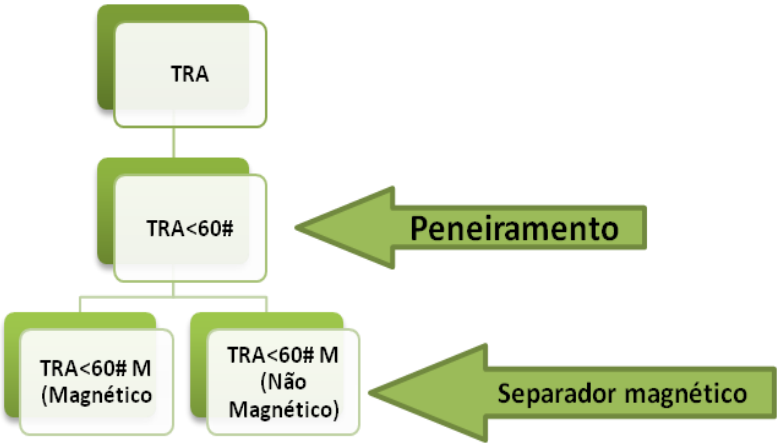


Fonte: Elaborada pelo autor.

6.1 PENEIRAMENTO E SEPARAÇÃO MAGNÉTICA

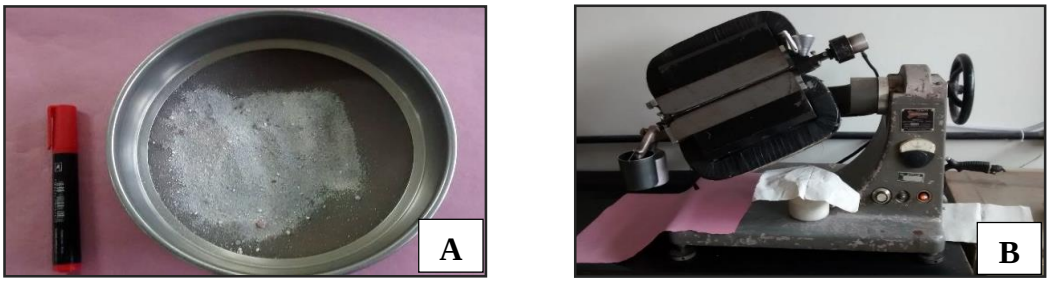
A separação granulométrica via peneiramento permitiu obter, a partir da amostra **TRA,** o concentrado de uma fração granulométrica **TRA<60#** (Figura 5), fração esta que foi submetida a peneiramento (Figura 6-A) e separação magnética pelo separador Iso Dynamic Frantz (Figura 6-B), da qual resultaram dois concentrados, um magnético e outro não magnético.

Figura 5: Fluxograma mostrando o procedimento de separação via peneiramento, seguido de separação magnética.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 6: (A) fração resultante após peneiramento da amostra TRA; (B) separador magnético Iso Dynamic Frantz – Laboratório Pará-Iso – Instituto de Geociências -UFPA.



Fonte: Elaborada pelo autor.

6.2 DESCRIÇÕES PETROGRÁFICAS

Posteriormente à etapa de separação magnética da amostra TRA<60#M, foi realizada a confecção de duas lâminas polidas do material granular obtido, tendo sido em

seguida executados exame minucioso destas lâminas em microscópio ótico petrográfico da marca Zeiss, em luz refletida, e sua descrição petrográfica.

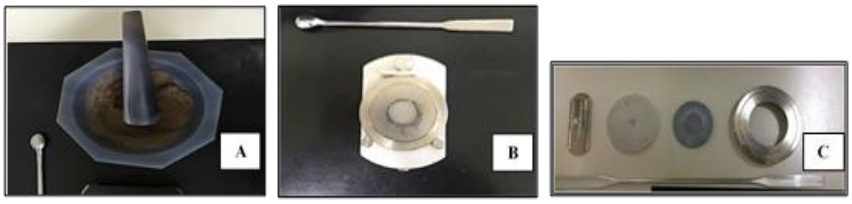
Em uma segunda etapa dos trabalhos petrográficos, realizou-se com a ajuda de lupa binocular (esteromicroscópio) um refinamento das observações feitas anteriormente. Trabalhou-se em concentrado da amostra TRA<60#M efetuando exame mineralógico minucioso para identificação preliminar das diferentes fases minerais, com base nas suas características como cor, forma, brilho, presença ou não de clivagem, etc. Seguiu-se a catação manual dos diferentes minerais identificados e a montagem de lâminas individuais para cada uma das fases distinguidas para estudos complementares no MEV e por difração de Raios-X.

6.3 ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As análises foram realizadas na Universidade federal do Pará – UFPA, nas dependências do Instituto de Geociências (IG), no Difratômetro de raios-x modelo X´PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (θ-θ) e com tubo de raios-x cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1$ = 1,5406 Å), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv. O detector utilizado é do tipo RTMS, X'Celerator. A aquisição de dados foi feita com o software *X'Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software X´Pert HighScore versão 3.0, também da PANalytical.

Primeiramente a amostra foi pulverizada em gral de ágata em granulometria muito fina (Figura 7A), compatível com o método empregado, e depositada em porta-amostra específico (Figura 7B) para a análise do pó em rocha total. A figura 7C mostra o porta-amostra no qual foram inseridas as amostras dos concentrados individuais de minerais obtidos na etapa do refinamento executada com auxílio da lupa binocular.

Figura 7: (A) amostra pulverizada em gral de agáta; (B) porta amostra para análise pelo método do pó; (C) porta-amostra para análise de concentrados de minerais individualizados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A identificação dos minerais foi feita através da comparação dos difratogramas obtidos com padrões (fichas) do banco de dados do ICDD-PDF (*International Center for Diffraction Data – Powder Diffraction File*).

6.4 ESTUDOS EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA – MEV

As observações e análises foram realizadas no Laboratório de Microanálises do Instituto de Geociências da UFPA. O equipamento utilizado foi um MEV modelo LEO-1430. As condições de operação para imageamento em elétrons retroespalhados foram: corrente do feixe de elétrons = 90 µA, voltagem de aceleração constante = 10 kv, distância de trabalho = 15 mm, com EDS Sirius-Gresham acoplado. As condições para as análises de **EDS** (energy dispersive spectroscopy) foram: corrente do feixe de elétrons = 90 µA, voltagem de aceleração constante = 20 kv, distância de trabalho = 15 mm. Tempo de contagem para análise dos elementos = 30 s.

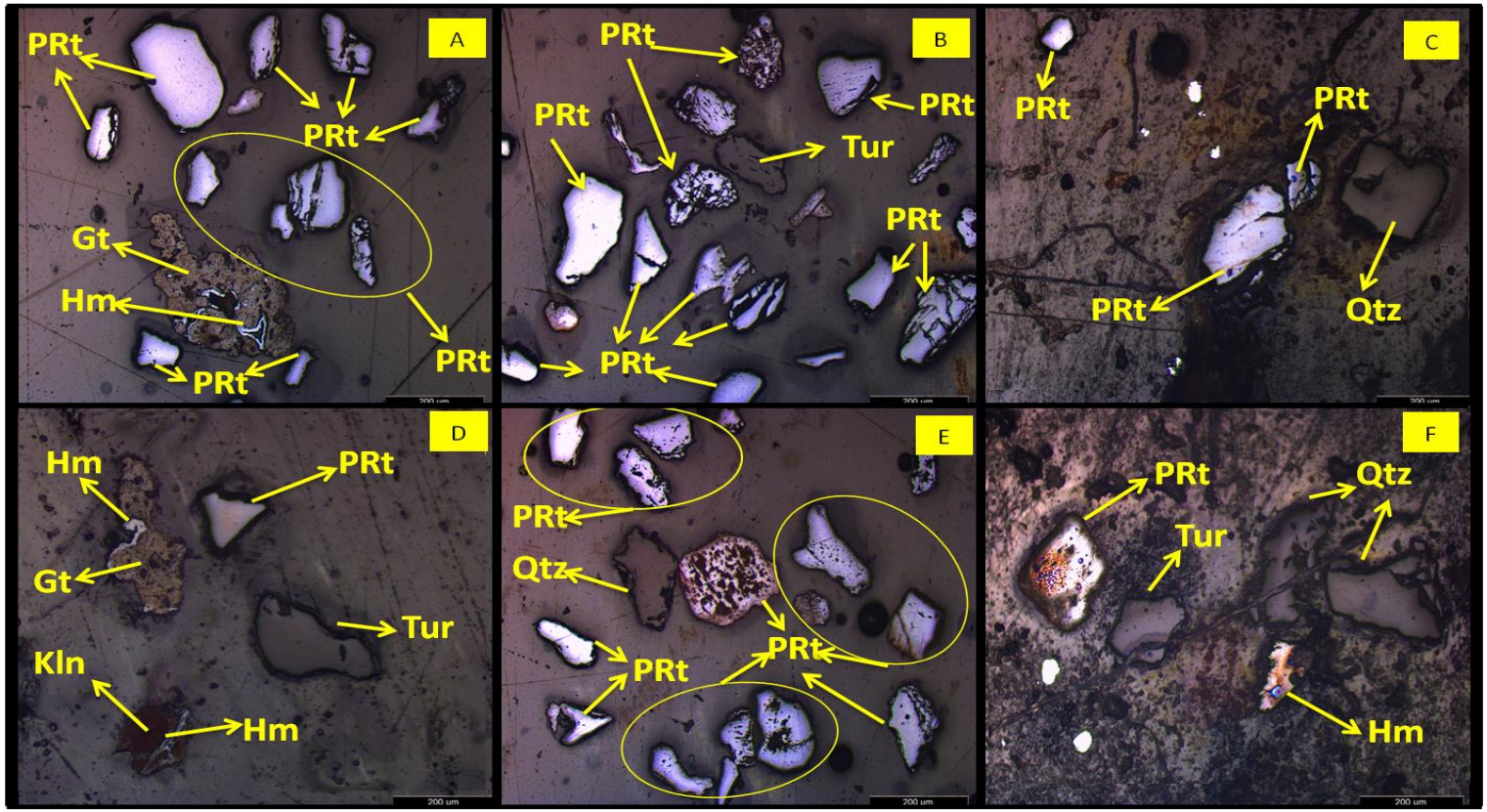
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 ESTUDOS EM MICROSCOPIA ÓTICA

7.1.1 Estudos da fração magnética sem concentração prévia dos minerais

As fases minerais identificadas nas lâminas estudadas foram: goethita (Gt) de cor cinza escuro e baixa refletividade, associada com hematita (Hm) de cor cinza com tom azulado, em manchas irregulares, muito finas no seu interior ou nas suas bordas (Figs. 8A e D); pseudorutilo (PRt) de cor cinza esbranquiçado a cinza médio com aspecto límpido, polimento regular e aspecto variável, indo desde grãos com faces bem definidas, a grãos angulosos ou subarredondados, xenomórficos (Figs. 8 A, B, C, D, E e F); caulinita (Kln) com coloração cinza escuro a cinza médio e bordas arredondadas (Fig. 8 D); quartzo (Qtz) em grãos angulosos ou arredondados (Fig. 8 C, E e F) e turmalina (Figs. 8 B, D e F) com grãos subarredondados a angulosos com relevo alto.

Figura 8: Fotomicrografias de seção polida em luz refletida (LR) da amostra TRA<60#M, na qual a mineralogia identificada foi: (A) hematita (Hm), goethita (Gt), pseudorutilo (PRt). (B) pseudorutilo (PRt) e turmalina (Tur). (C) pseudorutilo (PRt) e quartzo (Qtz). (D) goethita (Gt), hematita (Hm), pseudorutilo (PRt), caulinita (Kln) e turmalina (Tur). (E) quartzo (Qtz) e pseudorutilo (PRt) e (F) pseudorutilo (PRt), turmalina (Tur) e quartzo (Qtz).

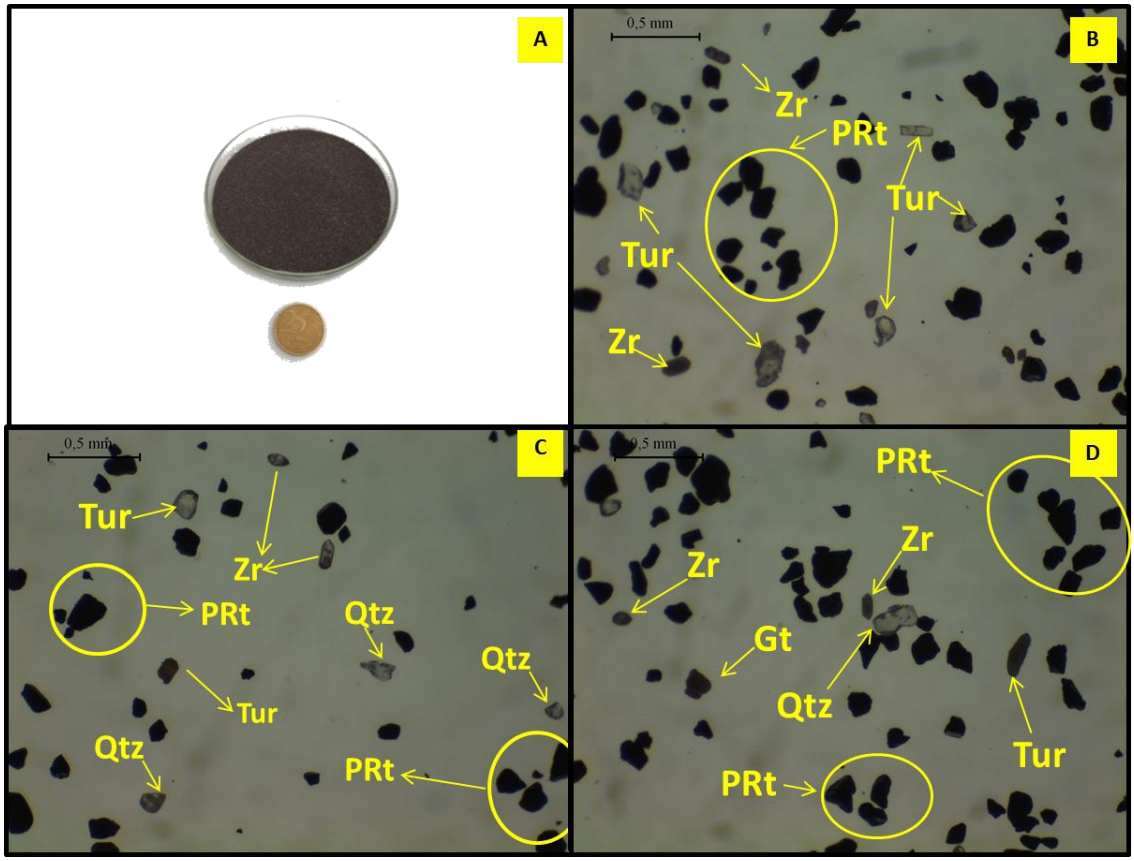


Fonte: Elaborado pelo autor.

7.1.2 Estudos da fração magnética após concentração prévia dos minerais

A fração magnética da amostra TRA<60#M (figura 9) foi estudada em lupa binocular tendo sido identificados e separados diversos minerais considerados como uma mesma fase (isto foi posteriormente confirmado nas observações e análises feitas no MEV). Os seguintes minerais foram distinguidos: pseudorutilo (PRt), hematita (Hm), goethita (Gt), zircão (Zr), quartzo (Qtz) e turmalina (Tur).

Figura 9: (A) concentrado da amostra TRA<60#M utilizado para triagem de minerais em lupa binocular; B, C e D, fotomicrografias dos minerais identificadas na triagem manual sob lupa binocular. (B) pseudorutilo (PRt), zircão (Zr) e turmalina (Tur); (C) pseudorutilo (PRt), zircão (Zr), quartzo (Qtz) e turmalina (Tur); (D) pseudorutilo (PRt), quartzo (Qtz), turmalina (Tur), goethita (Gt) e zircão (Zr).



Fonte: Elaborado pelo auto.

7.2 ESTUDOS EM MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

7.2.1 Estudos da fração magnética sem concentração prévia dos minerais

As diferentes fases minerais identificadas no estudo petrográfico (Figuras 10A, C, E, G, I, K, M e O) foram também estudadas por microscopia eletrônica de varredura (Figuras 10B, D, F, H, J, La, Lb, N e P). Isto permitiu visualizar alguns detalhes adicionais e, sobretudo, confirmar a natureza das fases presentes, através da realização de análises químicas por EDS acoplado ao MEV, cujos espectros estão mostrados na Figura e os resultados constando das tabelas 1 a 6.

A fase dominante na fração estudada é pseudorutilo (Tabela 1), acompanhado por goethita (Tabela 2), hematita (Tabela 3), quartzo (Tabela 4), caulinita (Tabela 5) e turmalina (Tabela 6), com rutilo e zircão muito subordinados.

O **pseudorutilo** apresenta aspecto variável em imagens por elétrons retroespalhados, predominando grãos com aspecto bastante uniforme e polimento regular (ver grãos: B1, B2, B5 e B6 na Figura 10B; F1 na Figura 10F; H2, H3 e H6 na Figura 10H; J2 na Figura 10J; N1 e N2 na Figura 10N e P1 na Figura 10L), porém ocorrendo igualmente muitos grãos que apresentam aspecto mais irregular com tons mais escuros indicando diminuição de densidade e sugerindo transformação mais intensa (ver grãos: F5 e F7 na Figura 10F e N7 na Figura 10N).

Os grãos de pseudorutilo do primeiro grupo apresentam conteúdos de FeO inferiores aos da ilmenita de composição estequiométrica, porém elevados comparativamente aos do segundo grupo. Isto pode ser observado claramente na Tabela 1, em que os grãos do primeiro grupo apresentam conteúdo de FeO em torno de 30%, enquanto que os do segundo grupo possuem teor de FeOt próximo a 25% ou mesmo bem inferior podendo decrescer até 12%. Quando os teores de FeO caem muito, constata-se conteúdos significativos de Al_2O_3 e SiO_2 (óxidos não incluídos na Tabela 1).

Estas variações composicionais se refletem nos espectros de EDS, havendo no segundo grupo diminuição da intensidade do pico do Fe, acompanhada em alguns casos pela presença de Al e Si (N4 na Figura 10N). A maioria dos grãos analisados apresenta teores significativos de MnO (B3 Figura 10B; F3 e F4 na Figura 10F; H2 e H3 Figura 10H), o que pode representar uma feição herdada das ilmenitas primitivas, pois este mineral costuma apresentar em sua composição este óxido (DALL'AGNOL et al.1997).

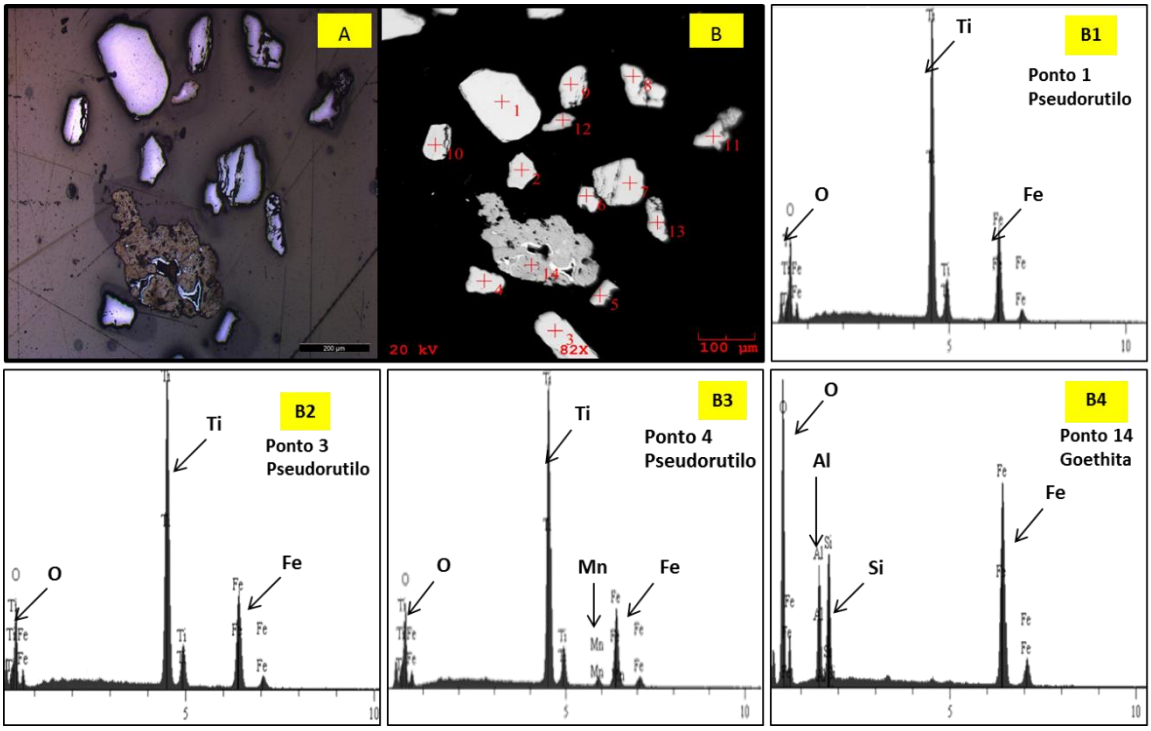
Os grãos de **goethita** são anédricos e de aspecto esponjoso devido à presença comum de cavidades e inclusões (Figuras 10 B, D, J, La e Lb. Apresentam no MEV, em imagens por elétrons retroespalhados, tonalidade cinza mais escura que à do pseudorutilo, sendo o contraste entre estas duas fases muito marcante. Em geral, os grãos de goethita apresentam filmes delgados de hematita em seu interior, desenvolvidos em torno de inclusões ou cavidades, ou em suas bordas. Estes, por vezes, tendem a se espessar e a expandir no interior do cristal de goethita, ao que tudo indica substituindo-o (Figuras 10B, D, J, La, b). A **hematita** se distingue facilmente da goethita, tanto por suas propriedades óticas (Figuras 10A, C, I, K), quanto por sua maior densidade que se reflete em tonalidade mais brilhante e clara no MEV. Localmente, foram observados grãos isolados de hematita, mas são muito raros.

Em termos de composição química, a **goethita** apresenta variações expressivas de composição (Tabela 2), porém mantendo sempre a nítida dominância de FeO sobre Al_2O_3 e SiO_2, que são os demais óxidos importantes em sua composição. Isto fica muito claro nos espectros de raios-x deste mineral (Figuras 10B4, D1, J4, L4-7). A **hematita** associada diretamente com a goethita também apresenta composição variável, com proporção de Fe_2O_3 entre 82 e 96% (Tabela 3). Composições ideais de hematita só foram observadas em cristais homogêneos que ocorrem isolados (Análise 1C5Img 1-5; Tabela 3).

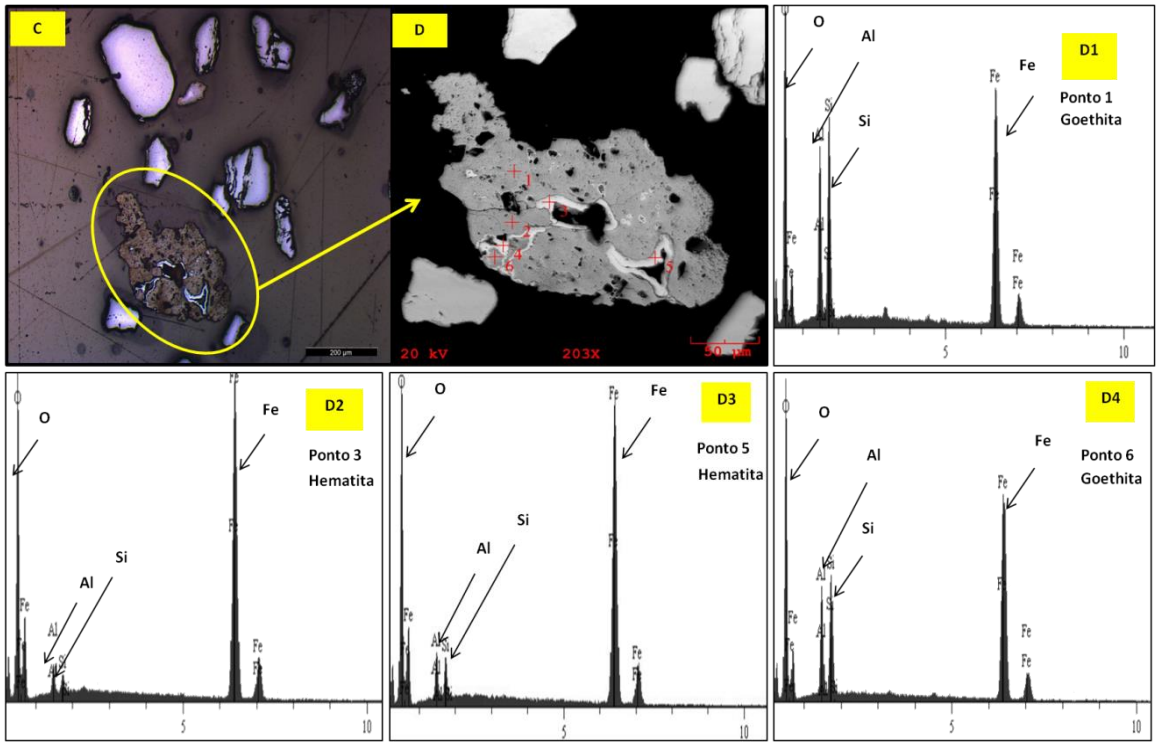
O **quartzo**, como seria de esperar, apresenta sua composição ideal (Tabela 4). As lamelas de **caulinita** são relativamente raras na amostra estudada, o que é coerente com o processo de tratamento utilizado. As raras lamelas identificadas apresentam dominância de Al_2O_3 e SiO_2, com conteúdo variável, mas nitidamente subordinado de FeO (Tabela 5; ver espectro representativo na Figura 10J5).

A **turmalina** ocorre em grãos anédricos ou subédricos, com aspecto homogêneo, e tonalidade cinza escuro no MEV. Sua composição mostra dominância de SiO_2 e Al_2O_3, conteúdos expressivos de FeO e MgO (o primeiro sempre em proporção maior que o segundo) e significativos de Na_2O (Tabela 6). Espectros representativos deste mineral são apresentados nas Figuras 10F2, 10J1 e 10P2.

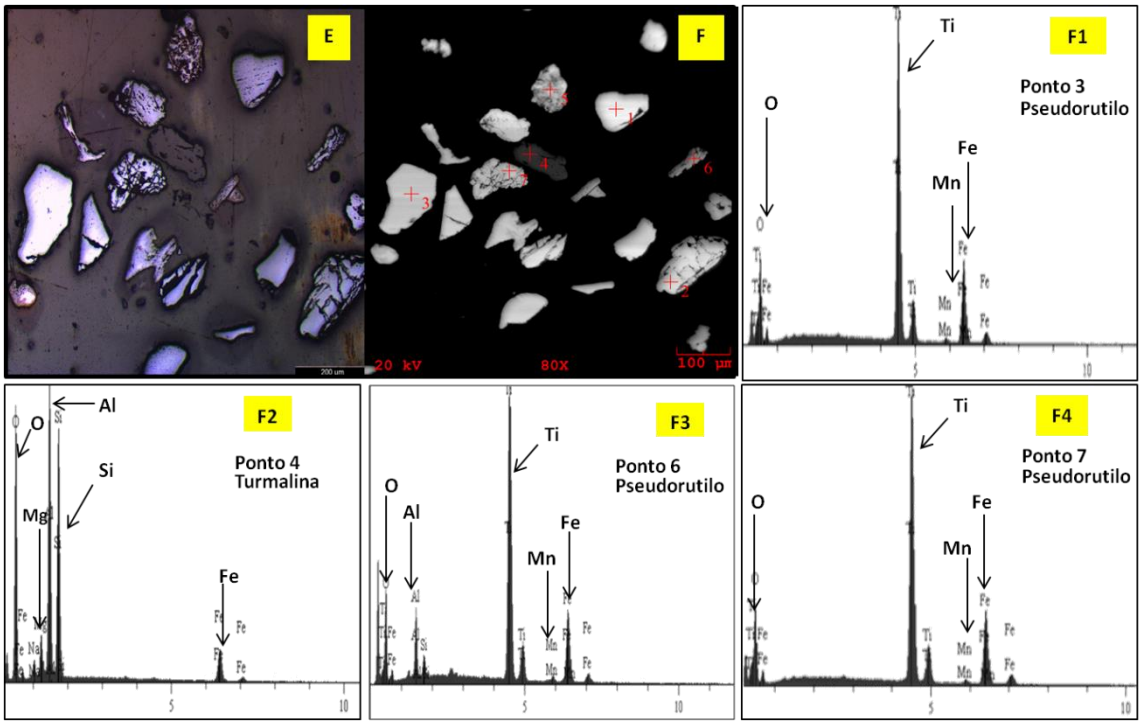
Figura 10: Fotomicrografias em luz refletida obtidas em microscópio ótico (A, C, E, G, I, K, M e O) e correspondentes imagens por elétrons retroespalhados obtidas em MEV (B, D, F, H, J, La, Lb, N e P), acompanhadas de seus respectivos espectros de EDS (B1-4; D1-4; F1-4; H1-4; J1-6; Lb1-7; N1-4; P1-5) representativos das principais fases minerais presentes na fração magnética da amostra TRA<60#M sem concentração prévia dos minerais.



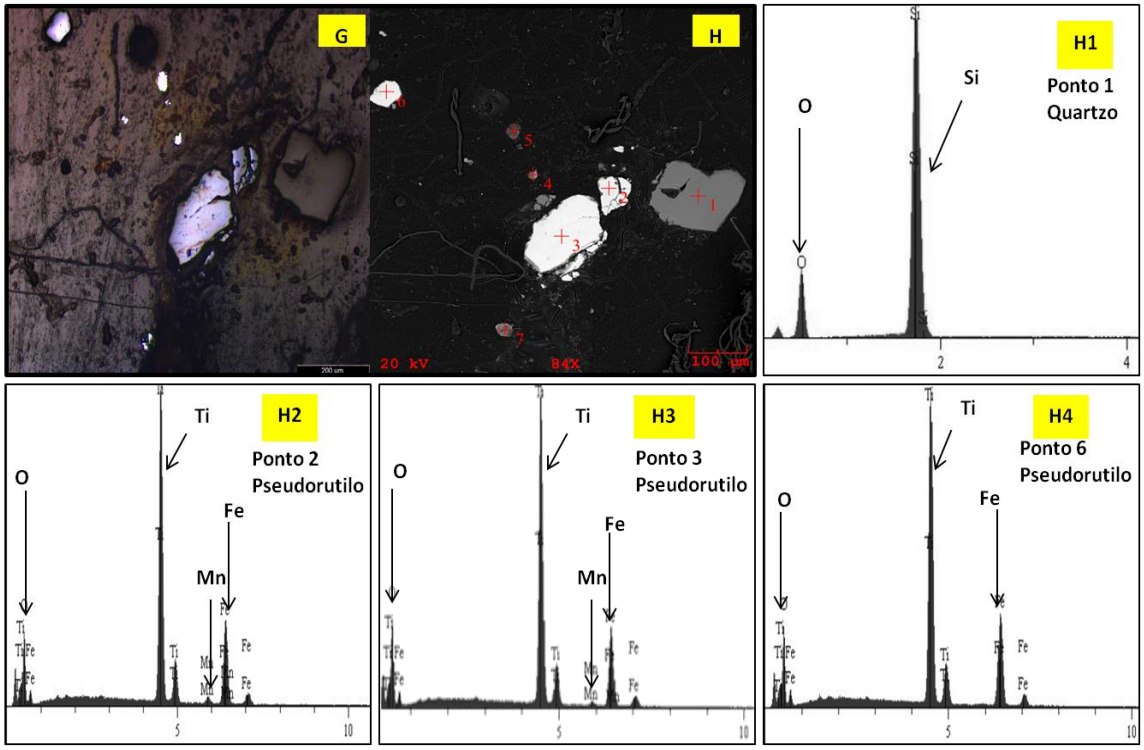
Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



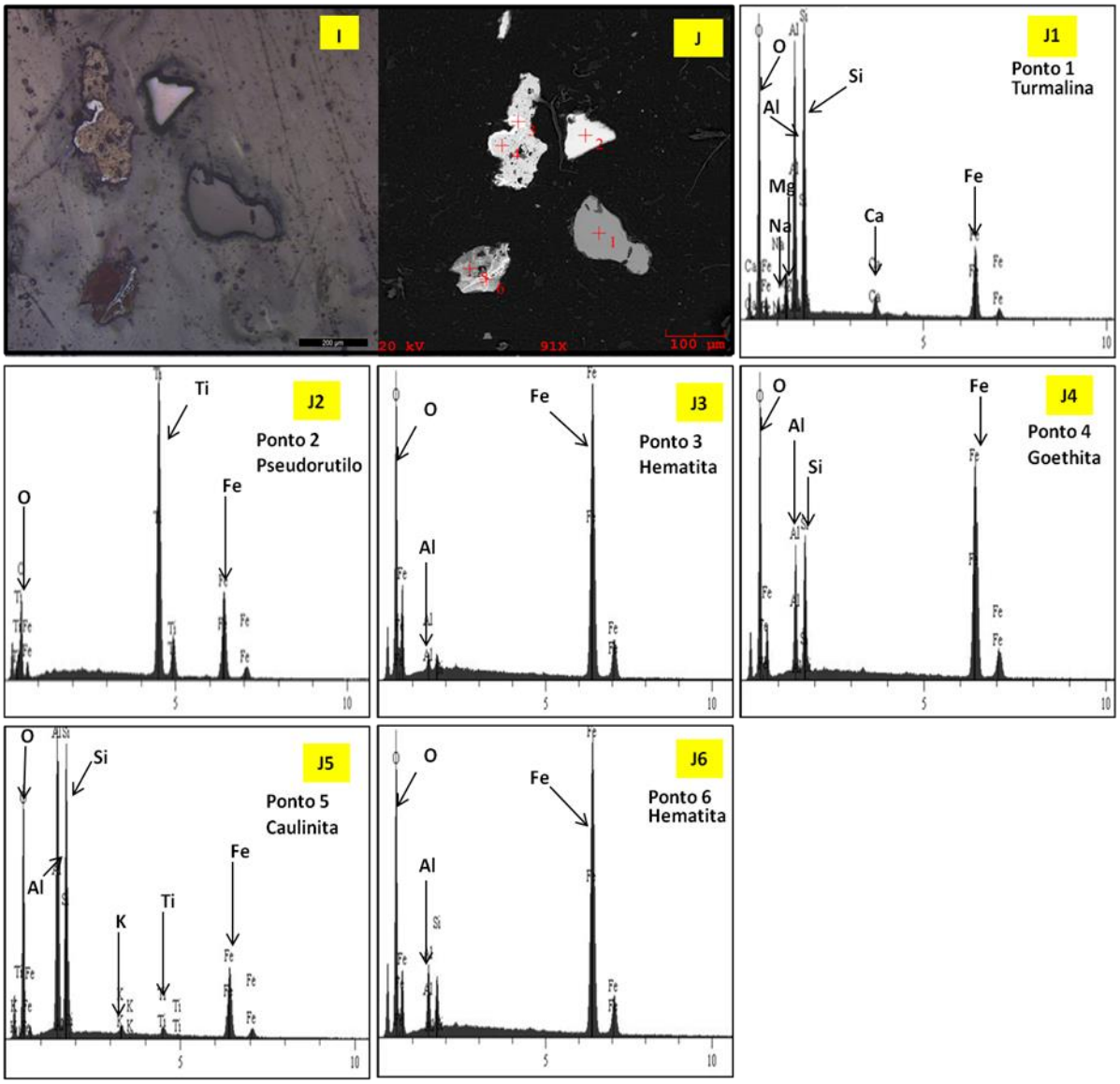
Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



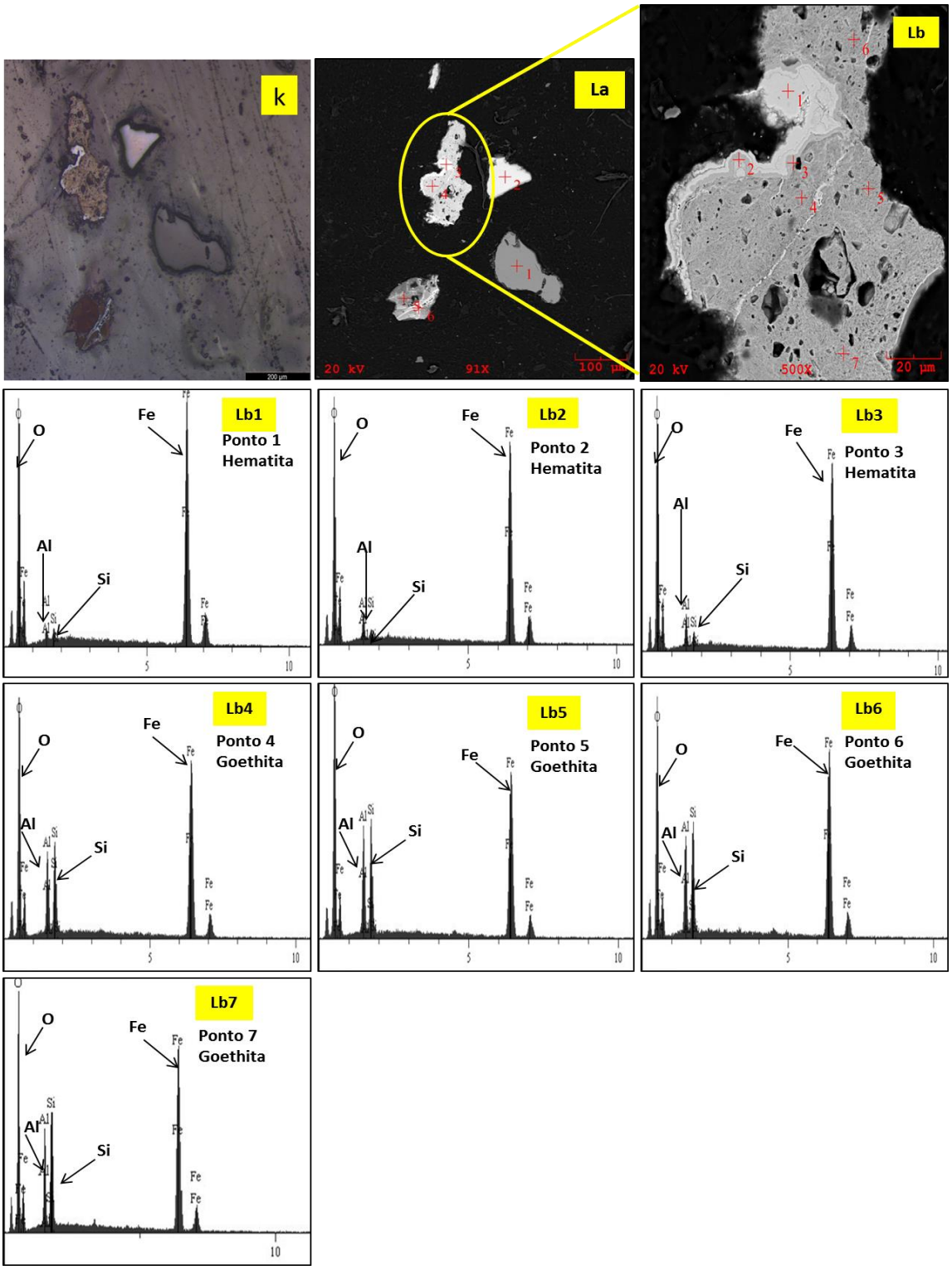
Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



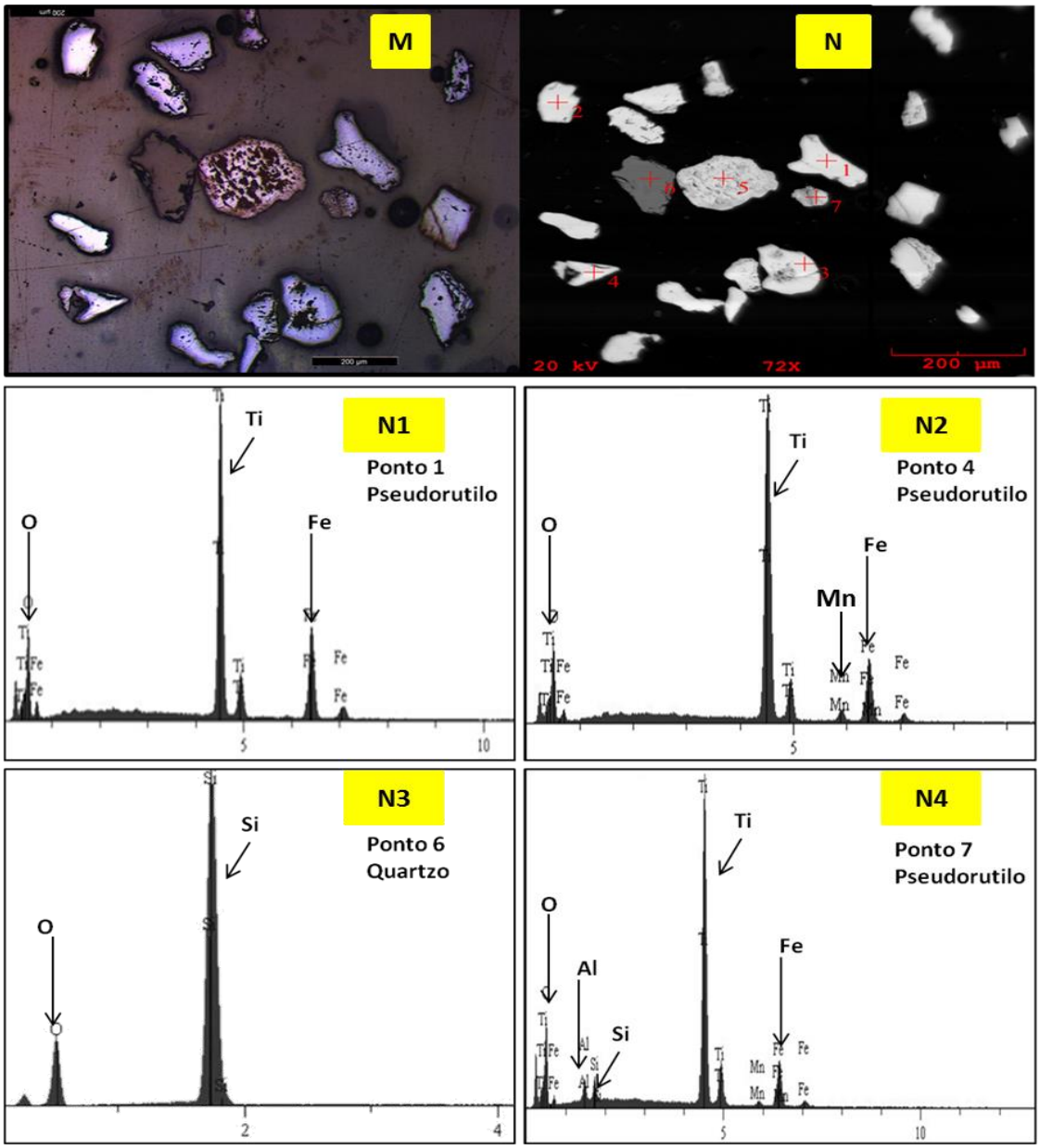
Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



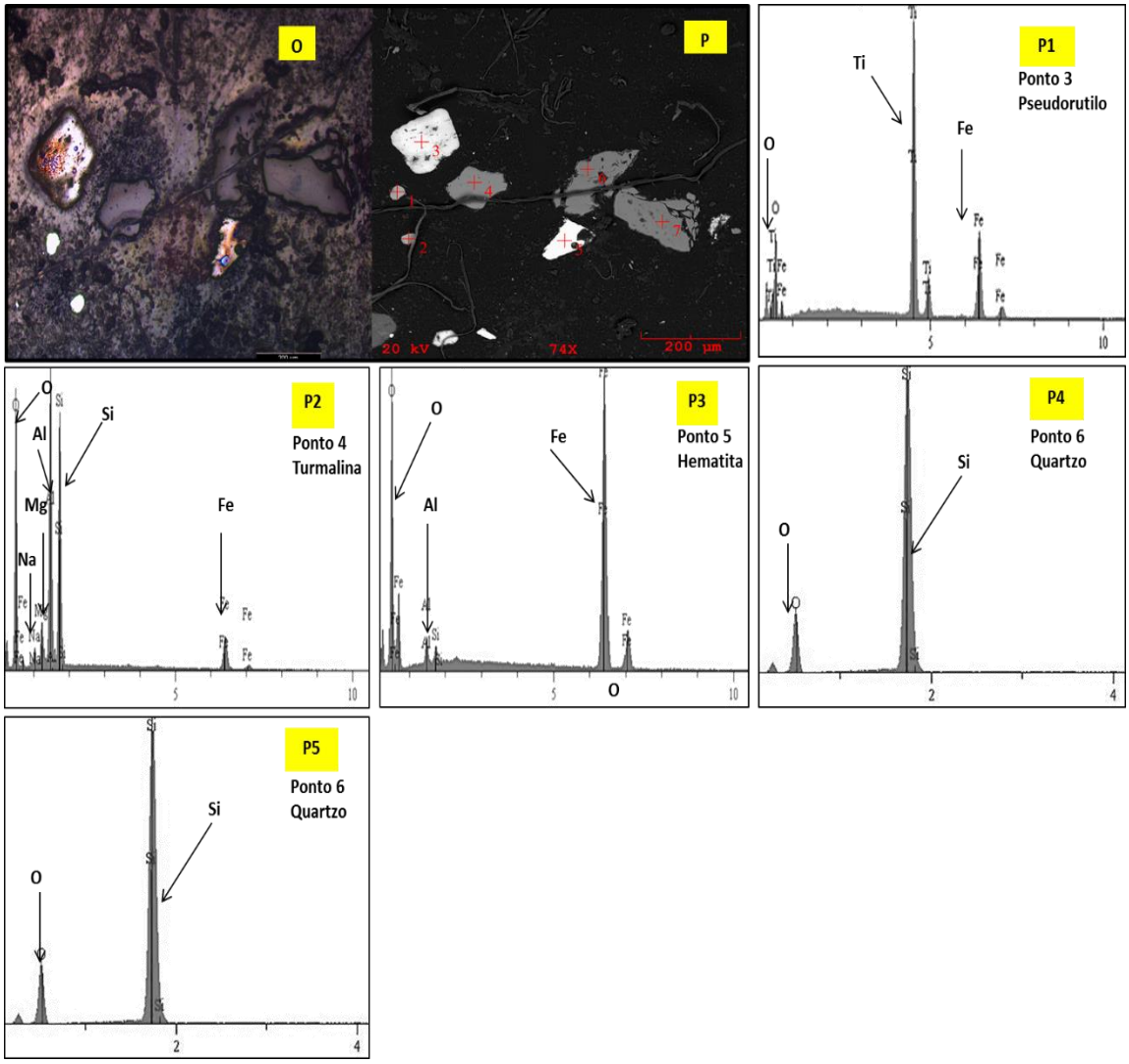
Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.

As composições químicas das principais fases minerais identificadas nas amostras sem concentração prévia, obtidas por meio de análises semiquantitativas por EDS em MEV, constam das tabelas 1 a 6.

Tabela 1: Composições de pseudorutilo obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M sem concentração prévia dos minerais.

	TRA<60#M 1º FASE - PSEUDORUTILO								
	C1Img1-1	**C1Img1-2**	**C1Img1-3**	**C1Img1-4**	**C1Img1-5**	**C1Img1-6**	**C1Img1-7**	**C1Img1-8**	**C1Img1-9**
TiO_2	67,48	71,77	66,96	68,82	71,97	70,23	69,81	66,66	67,51
FeO	32,51	25,87	33,04	28,18	28,03	27,17	28,01	29,78	30,60
MnO	0	2,36	0,00	3,00	0,00	2,60	2,18	3,56	1,88
	C1Img1-10	**C1Img1-11**	**C1Img1-12**	**C1Img1-13**	**C2Img1-1**	**C2Img1-2**	**C2Img1-3**	**C2Img1-6**	**C2Img1-8**
TiO_2	74,20	70,26	70,59	70,25	71,40	67,63	71,21	70,21	78,06
FeO	23,40	26,95	27,69	26,47	26,58	30,71	25,69	24,15	20,70
MnO	2,41	2,79	1,72	1,06	2,02	1,65	3,10	5,64	0,00
	C3Img1-1	**C3Img1-2**	**C3Img1-3**	**C3Img1-4**	**C3Img1-5**	**C3Img1-7**	**C4Img1-1**	**C4Img1-2**	**C4Img1-3**
TiO_2	66,76	69,44	70,14	73,20	74,72	76,30	67,54	69,75	70,75
FeO	31,04	30,56	26,92	22,84	25,28	16,90	29,14	28,27	27,87
MnO	2,20	0,00	2,94	3,96	0,00	1,65	3,33	1,98	1,38
	C4Img1-5	**C4Img1-6**	**C4Img1-7**	**1C1Img1-2**	**1C3Img1-1**	**1C3Img1-2**	**1C3Img1-3**	**1C3Img1-6**	**1C4Img1-2**
TiO_2	78,06	62,81	69,14	68,51	68,25	65,51	67,76	83,69	68,79
FeO	15,49	24,01	26,26	31,49	31,75	32,17	28,36	12,87	28,90
MnO	0,00	1,84	4,60	0,00	0,00	2,33	3,89	3,44	2,31
	1C4Img1-3	**1C4Img1-6**	**1C5Img1-3**						
TiO_2	67,19	68,14	72,19						
FeO	30,92	31,86	26,21						
MnO	1,88	0,00	1,61						

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 2: Composições de goethita obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M sem concentração prévia dos minerais.

	TRA<60#M 1º FASE - GOETHITA								
	C1Img1-14	**C1Img2-1**	**C1Img2-2**	**C1Img2-6**	**C1Img3-2**	**1C1Img1-4**	**1C1Img2-4**	**1C1Img2-5**	**1C1Img2-6**
SiO_2	21,36	25,82	23,61	19,76	20,33	21,87	19,52	22,70	20,74
Al_2O_3	16,61	19,12	18,25	16,16	16,00	16,80	15,42	18,05	15,89
Fe_2O_3	62,03	55,07	58,15	64,08	63,67	61,34	65,06	59,25	63,37
	1C1Img2-7	**1C2Img1-12**	**1C3Img1-10**						
SiO_2	21,77	30,58	32,42						
Al_2O_3	16,01	22,14	28,46						
Fe_2O_3	62,22	47,28	39,13						

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 3: Composições de hematita obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M sem concentração prévia dos minerais.

	TRA<60#M 1º FASE - HEMATITA								
	C1Img 2-3	C1Img 2-4	C1Img 2-5	C1Img 3-3	C1Img 3-4	C1Img 4-1	C1Img 4-2	1C1Img 1-3	1C1Img 1-6
SiO_2	2,85	2,81	6,39	7,37	7,56	7,65	7,70	2,85	8,11
Al_2O_3	4,49	2,99	6,98	6,72	6,63	6,27	5,93	2,82	9,58
Fe_2O_3	92,67	94,20	86,63	85,91	85,81	86,08	86,36	94,33	82,31
	1C1Img 2-1	1C1Img 2-2	1C1Img 2-3	1C2Img 1-10	1C5Img 1-5				
SiO_2	2,14	1,67	3,36	1,87	0,00				
Al_2O_3	2,36	6,36	7,77	2,00	0,00				
Fe_2O_3	95,50	91,97	88,87	96,13	100,00				

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4: Composições de quartzo obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M sem concentração prévia dos minerais.

	TRA<60#M 1º FASE - QUARTZO								
	C2Img 1-5	C3Img 1-6	1C2Img 1-1	1C2Img 1-2	1C2Img 1-6	1C2Img 1-7	1C3Img 1-4	1C3Img 1-7	1C3Img 1-8
SiO_2	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Al_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1C3Img 1-9	1C3Img 1-10	1C4Img 1-1	1C5Img 1-6	1C5Img 1-7				
SiO_2	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00				
Al_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5: Composições de caulinita obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M sem concentração prévia dos minerais.

	TRA<60#M 1º FASE - CAULINITA	
	C2Img1-7	C1Img1-5
SiO_2	46,30	43,54
Al_2O_3	37,09	33,86
FeO	16,61	20,27

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6: Composições de turmalina obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M sem concentração prévia dos minerais.

	TRA<60#M 1º FASE - TURMALINA				
	C2Img 1-4	C2Img1-11	1C1Img 1-1	1C5Img 1-4	C4Img 1-4
SiO2	43,98	46,05	42,63	44,02	43,98
Al2O3	37,77	36,66	29,52	38,39	38,02
FeO	10,60	8,42	19,74	9,63	11,02
MgO	5,54	6,85	4,06	5,93	4,87
Na2O	2,11	2,02	1,69	2,04	2,12

Fonte: Elaborado pelo autor.

7.2.2 Estudos da fração magnética após concentração prévia dos minerais

Foram adquiridas imagens por elétrons retroespalhados em microscópio eletrônico de varredura (MEV) dos concentrados dos diferentes minerais da amostra **TRA<60#M**, obtidos espectros de raios-x (Figura 11) e determinadas as composições químicas semiquantitativas das fases presentes por meio de EDS em MEV (Tabelas 7 a 13).

As proporções modais das fases minerais identificadas nesta etapa apresentam algumas diferenças em relação às observadas e descritas na etapa precedente. O pseudorutilo permanece como fase dominante, mas foi constatada a presença de proporção expressiva de grãos de um mineral com composição muito próxima à da ilmenita, assim como de grãos enriquecidos em ferro e empobrecidos em titânio tomando por base a composição estequiométrica daquele mineral. Como também foi registrada a presença de grãos de anatásio, pode-se concluir que há um amplo espectro de composição das fases contendo titânio e ferro ou apenas titânio como componentes essenciais. Para distinguir a fase enriquecida em Fe e empobrecida em Ti das demais, ela será designada de modo informal neste trabalho como ‘ferri-ilmenita’.

Os grãos de pseudorutilo do concentrado apresentam aspecto variável em imagens por elétrons retroespalhados, predominando grãos anédricos com forma irregular (Figs. 11A, B, C, D, E, F e G), os quais apresentam variações significativas em termos composicionais (ver Tabela 7 e Figs.11B, E, F e G). A ilmenita e a ‘ferri-ilmenita’ tem aspecto similar e costumam se apresentar associadas em um mesmo grão, havendo ora domínio de uma, ora de outra (Figs. 11H, I, J e K). Apresentam polimento deficiente e forma irregular. Há grãos com evidências de zoneamento, com as bordas dos grãos se destacando em relação às demais zonas, porém mostram composição variável entre

ilmenita e ‘ferri-ilmenita’ (Fig. 11J; Pontos J1, J2 e J3). O aspecto geral dos grãos de pseudorutilo, ilmenita e ‘ferri-ilmenita’ lembra o apresentado por Chernet (1999, sua fig. 2), Frost et al. (1983, sua Fig. 1), e Mücke e Chaudhuri (1991, suas Figs. 1 e 2), embora não tenhamos aprofundado o reconhecimento de fases associadas em um mesmo grão. O anatásio apresenta forma prismática e caráter subautomorfo, sendo nítida a presença de faces em alguns grãos (Figs.11L e M), o que pode sugerir que essa fase é autigênica. As composições semiquantitativas dos grãos analisados constam da Tabela 10.

O pseudorutilo apresenta composições variáveis (Tabela 7) com teores de TiO_2 na faixa de 62,91% a 75,90% e de FeO entre 23,23% e 34,23%. Além disso, constatou-se a presença em todas as análises de conteúdo significativo de MnO (0,84% a 2,96%). Estas composições contrastam com a composição ideal de ilmenita, que apresenta conteúdos de TiO_2 e de FeOt da ordem de 52% e 47%, respectivamente (FORCE, 1991; DALL’AGNOL et al. 1997; CHERNET, 1999; TOMAZZOLI et al. 2007).

Examinando em maior detalhe as composições dos grãos de pseudorutilo analisados, tanto na fração sem concentração prévia (Tabela 1), quanto após concentração dos grãos (Tabela 7), constata-se que apenas um número subordinado deles apresenta conteúdos de TiO_2 entre 60 e 66% em peso (7 amostras com teores de TiO_2 destacados em negrito na Tabela 7), compatíveis com os indicados para pseudorutilo por Force (1991) e Chernet (1999). A grande maioria das análises revela teores de TiO_2 iguais aos indicados por Chernet (1999) para pseudorutilo lixiviado (TiO2 entre 69 % e 72% em peso) ou, em alguns casos, mesmo superiores (três análises com teores de TiO_2 indicados em itálico na Tabela 7).

Estes dados revelam que os grãos do mineral classificado genericamente como pseudorutilo sofreram, ao que tudo índica, modificações importantes que levaram a enriquecimento ainda mais acentuado em TiO_2 do que o geralmente observado na transformação de ilmenita em pseudorutilo. Outro ponto a ser considerado é que nas análises das tabelas 1 e 7, todo o Fe foi expresso na forma de FeOt. Na realidade, durante o processo de transformação da ilmenita em pseudorutilo deve ocorrer, em paralelo à lixiviação do ferro e ao enriquecimento relativo em titânio, à oxidação do Fe ferroso para Fe férrico, de tal modo que no pseudorutilo se encontraria apenas o Fe férrico, expresso em termos analíticos como Fe_2O_3 (MÜCKE; CHAUDHURI, 1991; CHERNET, 1999).

Conforme já mencionado, há outros grãos (Figs. 11H, I, J, K), cujo aspecto diverge daquele do pseudorutilo, os quais acusaram composições próximas da

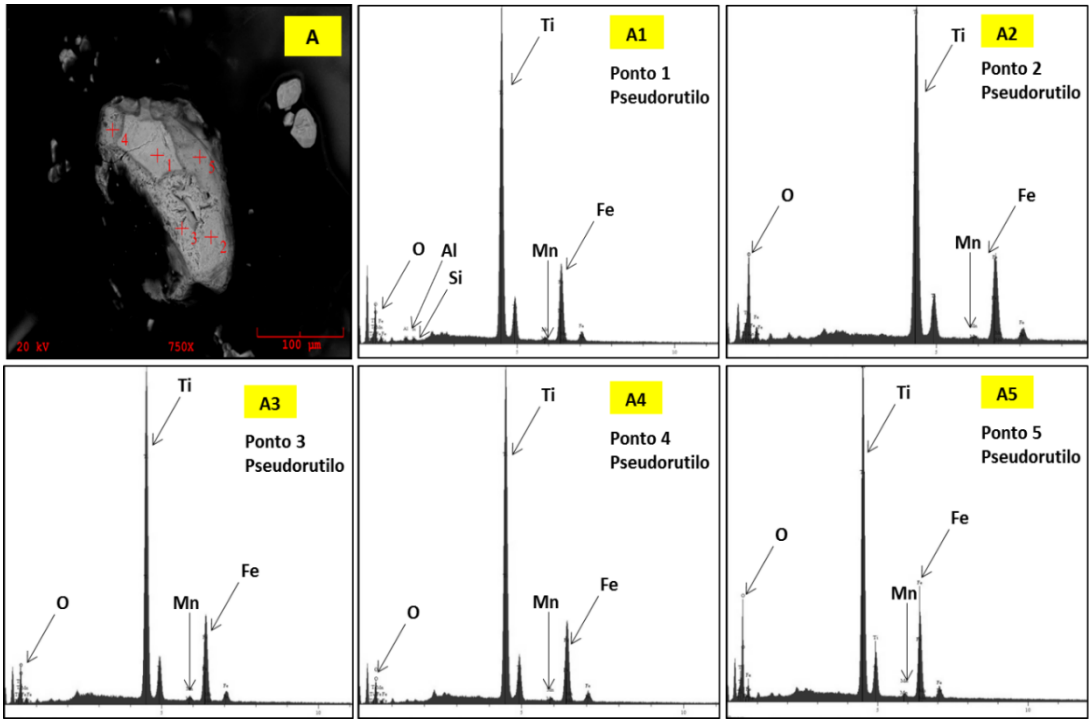
composição ideal de ilmenita, assim como composições com acentuado enriquecimento em ferro, as quais denominamos informalmente de ‘ferri-ilmenita’. A ilmenita apresenta conteúdos de TiO2 variáveis entre 40,70 e 52,58 % e os de FeO entre 47,45 e 58,58 % (Tabela 8). O MnO está presente na quase totalidade dos pontos analisados e revela teores compreendidos entre 0 e 1,35 %. Por sua vez, a ‘ferri-ilmenita’ apresenta conteúdos de TiO2 variáveis entre 19,92 e 38,86 % e os de FeO entre 60,49 e 80,08 % (Tabela 9).

A turmalina se apresenta em grãos subautomorfos ou, mais raramente, xenomorfos, em geral com hábito prismático (Figs. 11L, M, N e O). Os conteúdos de SiO_2 variam entre 46 e 40 % em peso, e os de Al_2O_3, deixando de lado um valor anômalo de 32,83 %, entre 35,16 e 40,28 % (Tabela 10). Os teores de FeO e MgO são variáveis, mas, em geral, similares em uma mesma amostra, havendo dominância ora de um ora de outro destes óxidos. Os conteúdos de Na_2O variam, em geral, entre 2 e 5 % em peso.

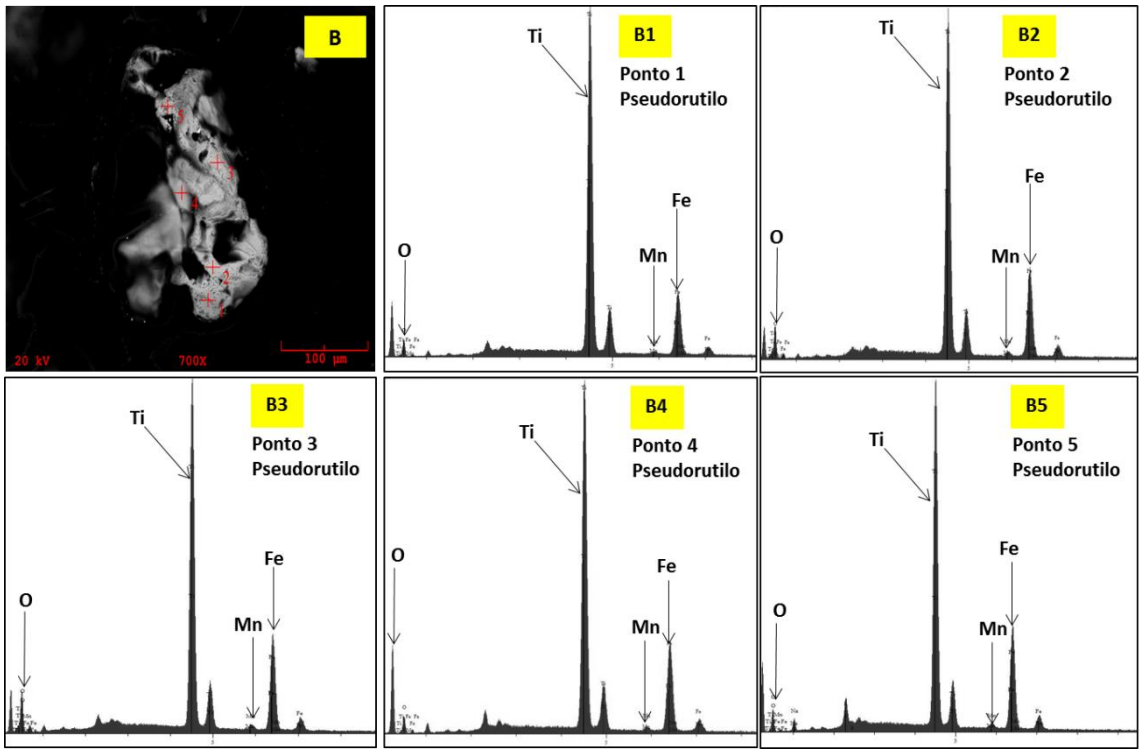
O anatásio (Figs. 11P, Q e R) mostra-se em grãos xenomórficos a subautomórficos, compostos quase essencialmente por óxido de titânio com TiO_2 variando de 98,99 a 100% e Al_2O_3 entre 0 e 1,01% (Tabela 11).

O quartzo se apresenta em grãos xenomórficos (Fig. 11S) e mostra sua composição exclusivamente à base de SiO_2 (Tabela 12). O zircão se apresenta em grãos subautomórficos a automórficos, por vezes, zonados (Fig. 11T), compostos essencialmente por Zr e Si (Tabela 13).

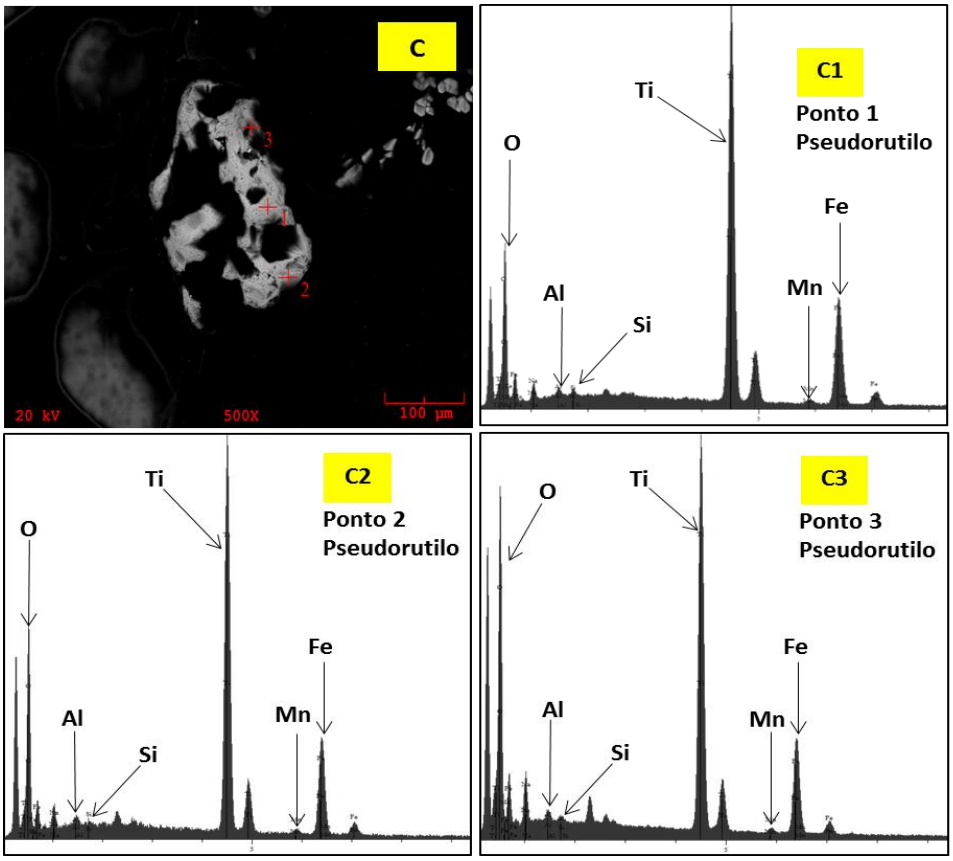
Figura 11: Imagens de elétrons retroespalhados (A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S e T); espectros de EDS (A1-5, B1-5, C1-3, D1-3, E1-5, F1-3, G1-3, H1-5, I1-3, J1-3, K1-3, L1-3, M1-4, N1-3, O1-2, P1-3, Q1-4, R1-2, S1-4 e T1-2); ambos representativos dos principais minerais e obtidos em MEV a partir da fração magnética da amostra TRA<60#M após concentração prévia dos minerais.



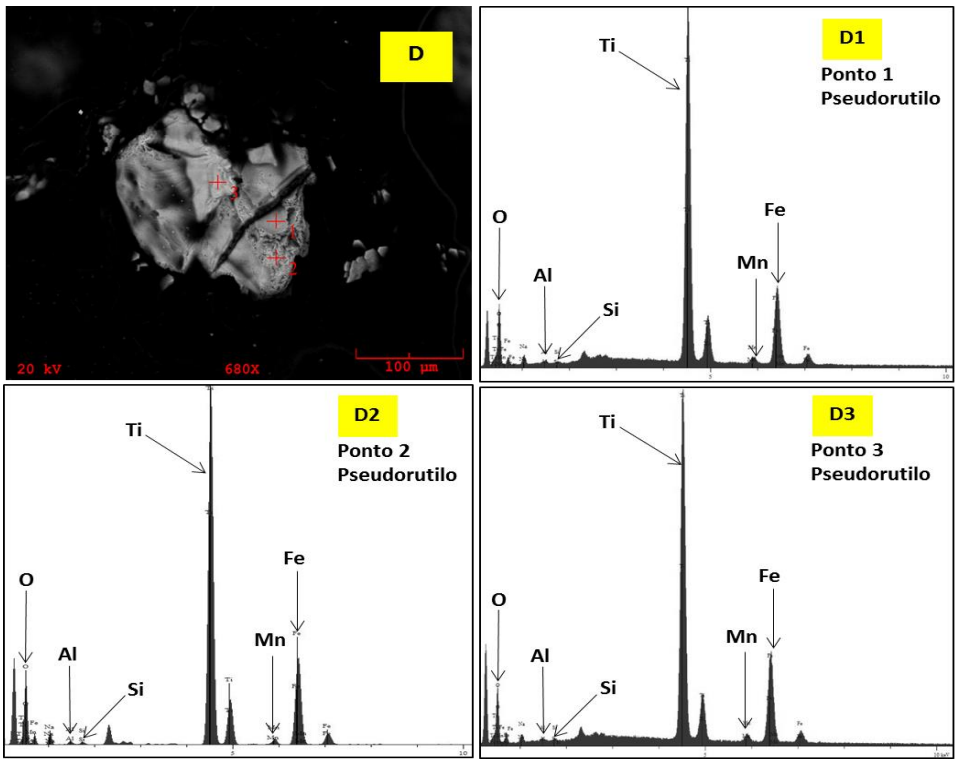
Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



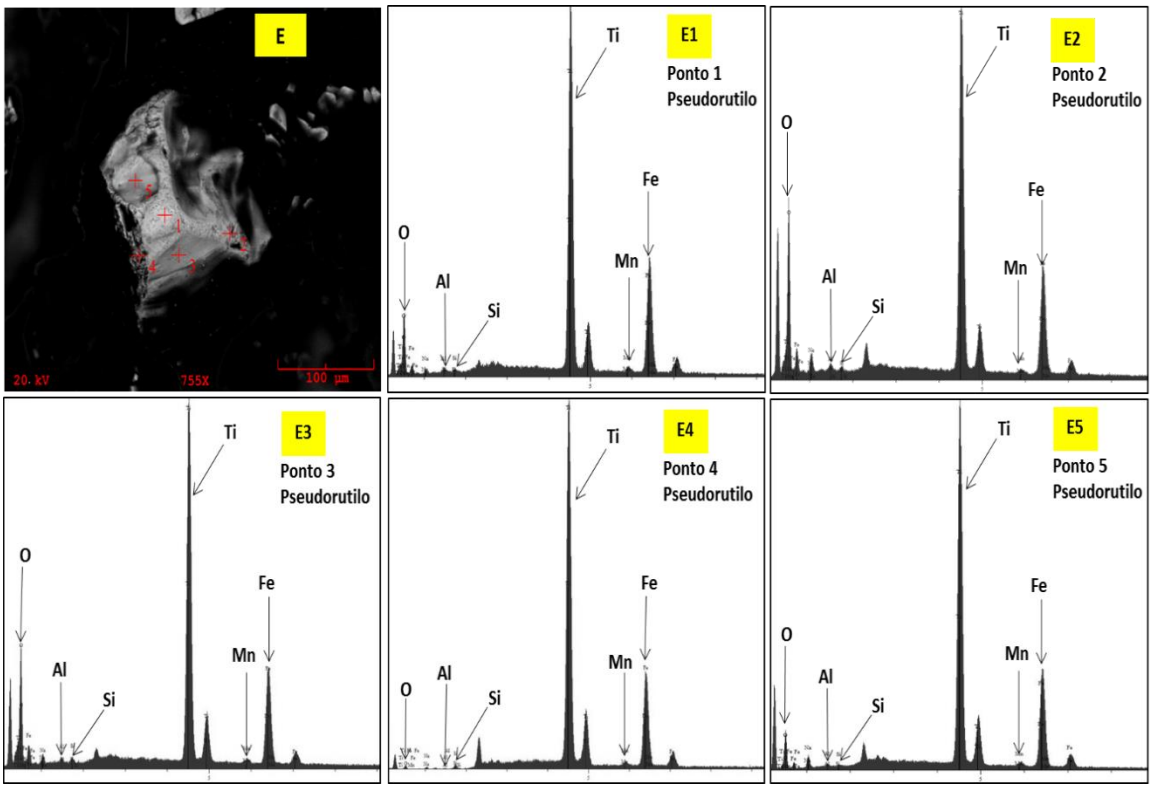
Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



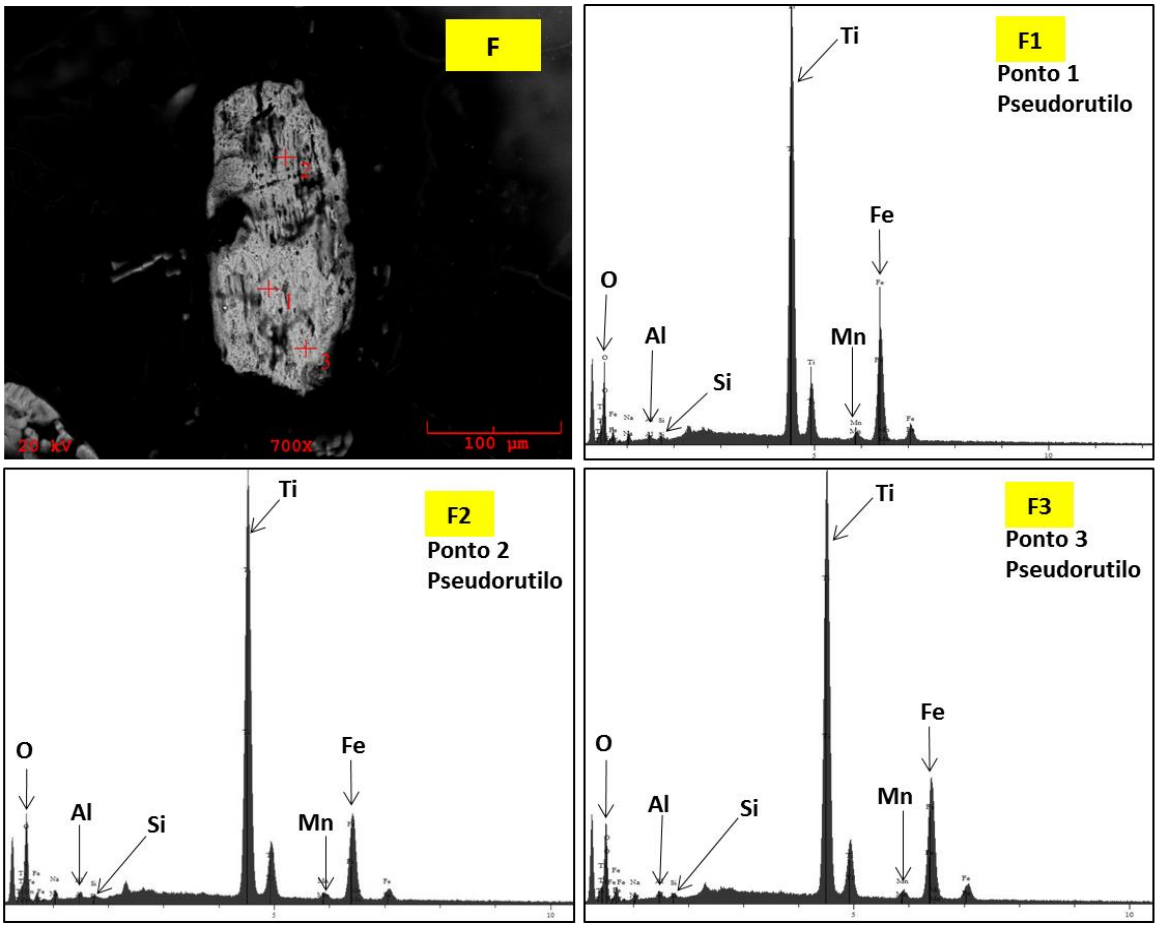
Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



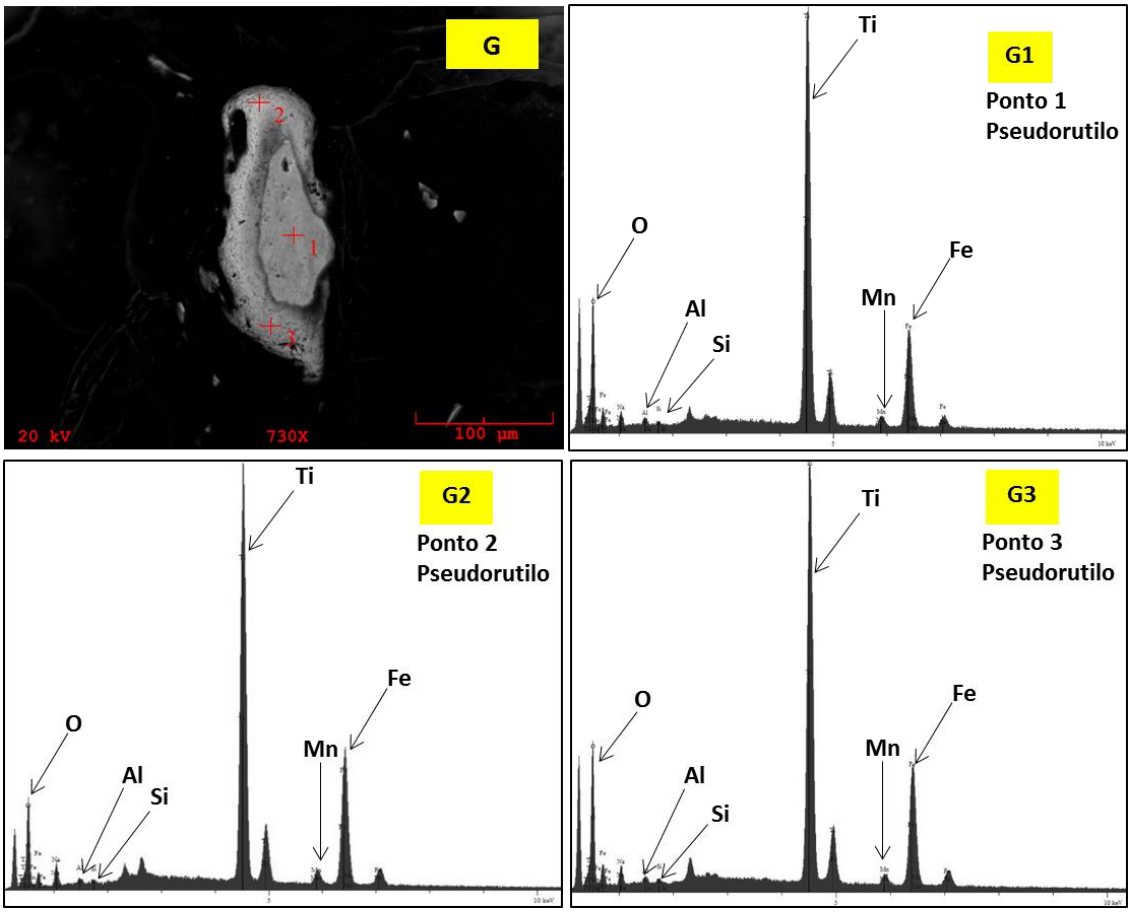
Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



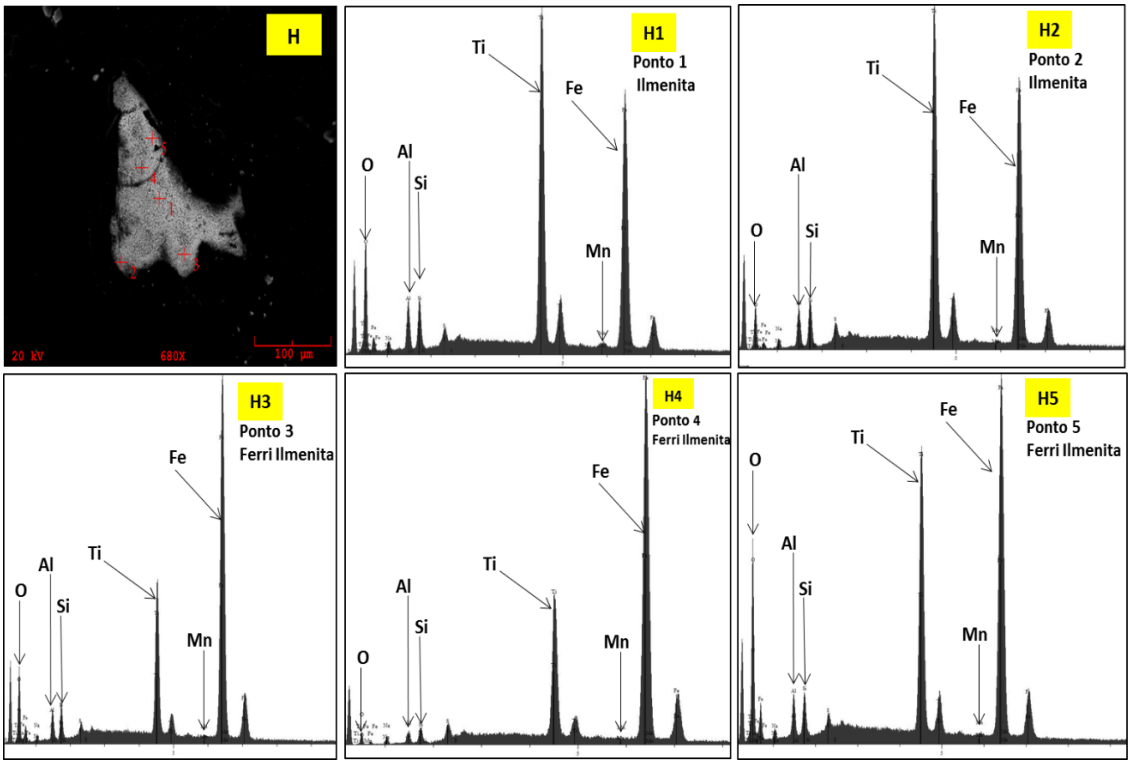
Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



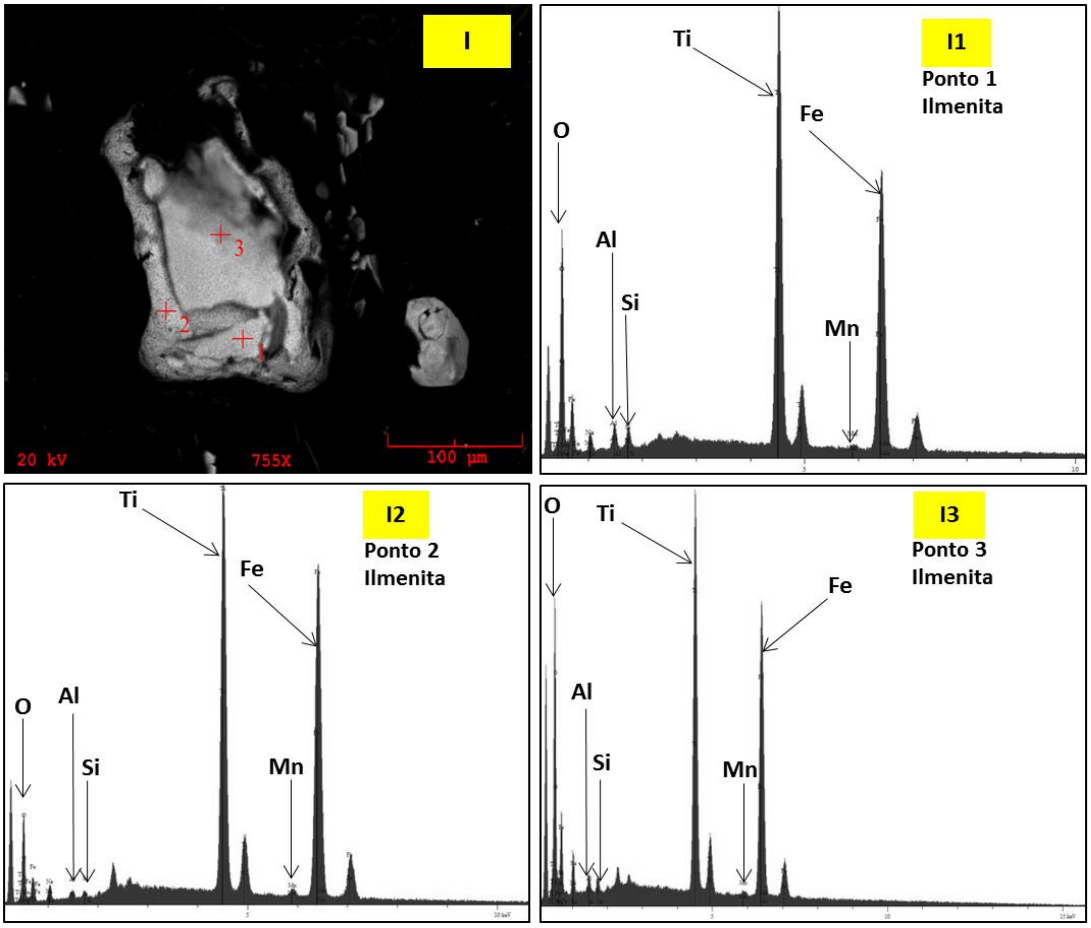
Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



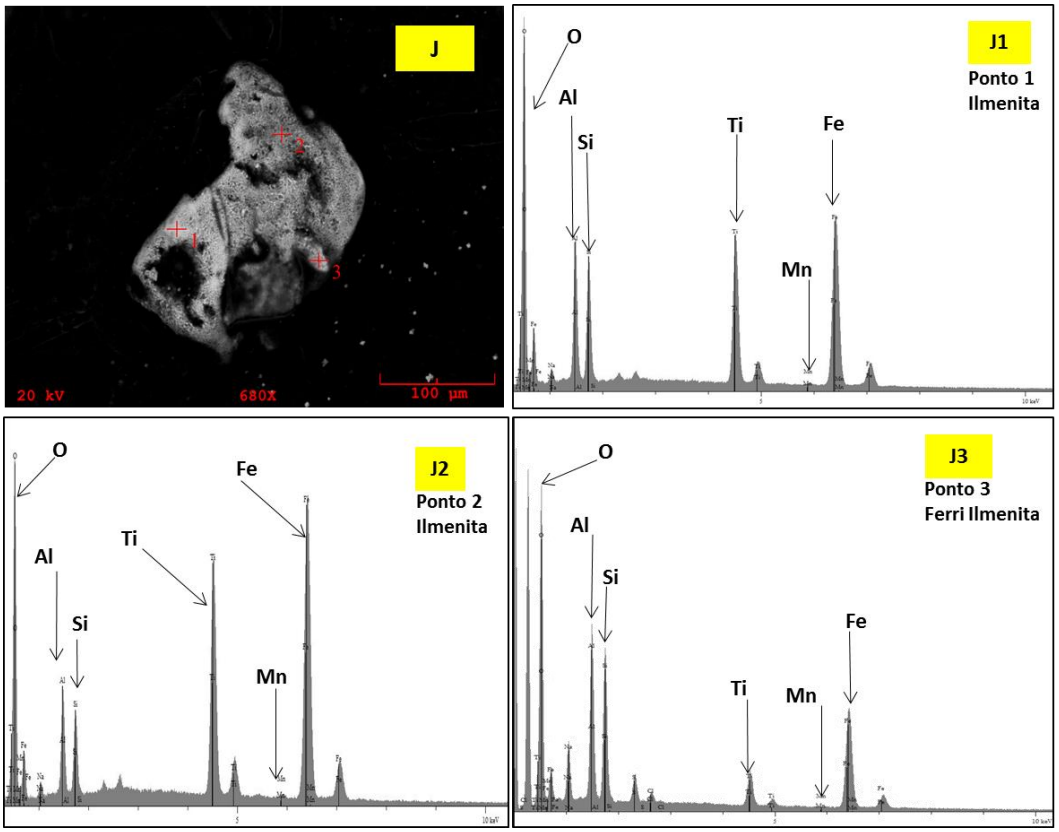
Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



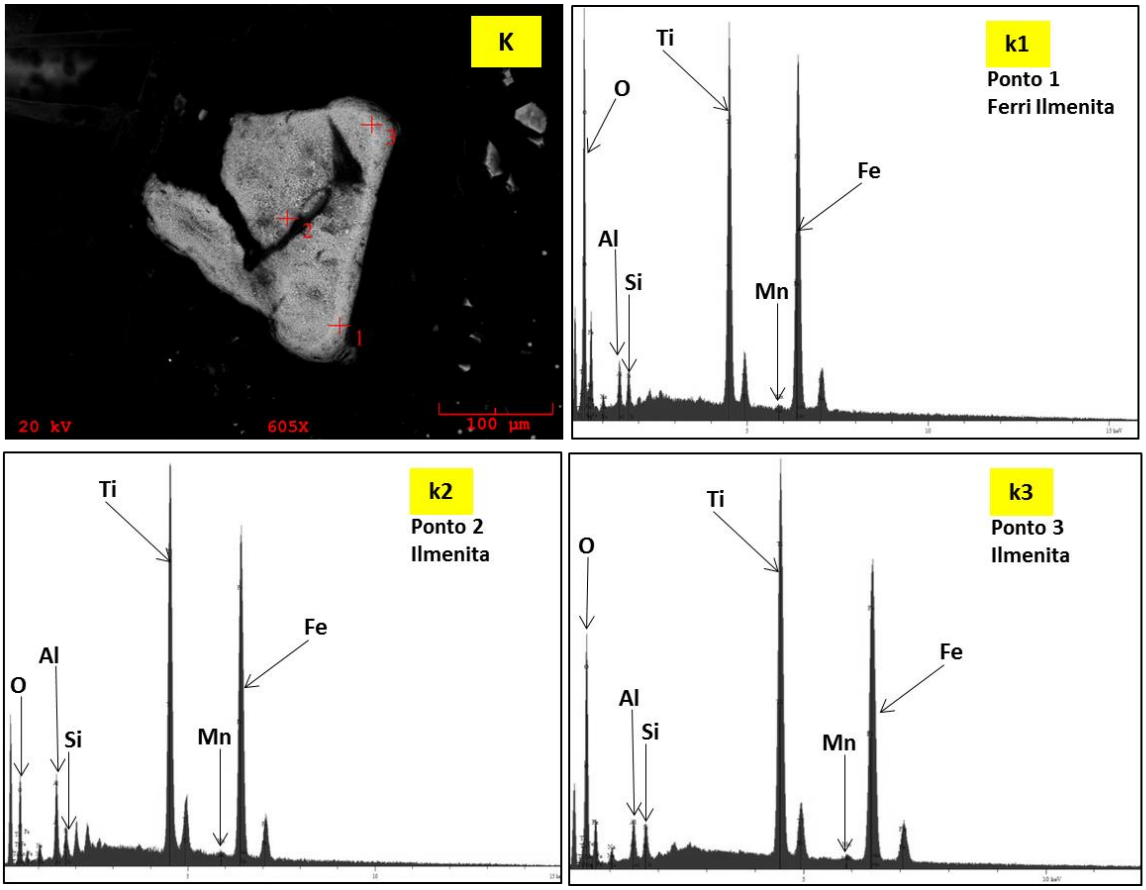
Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



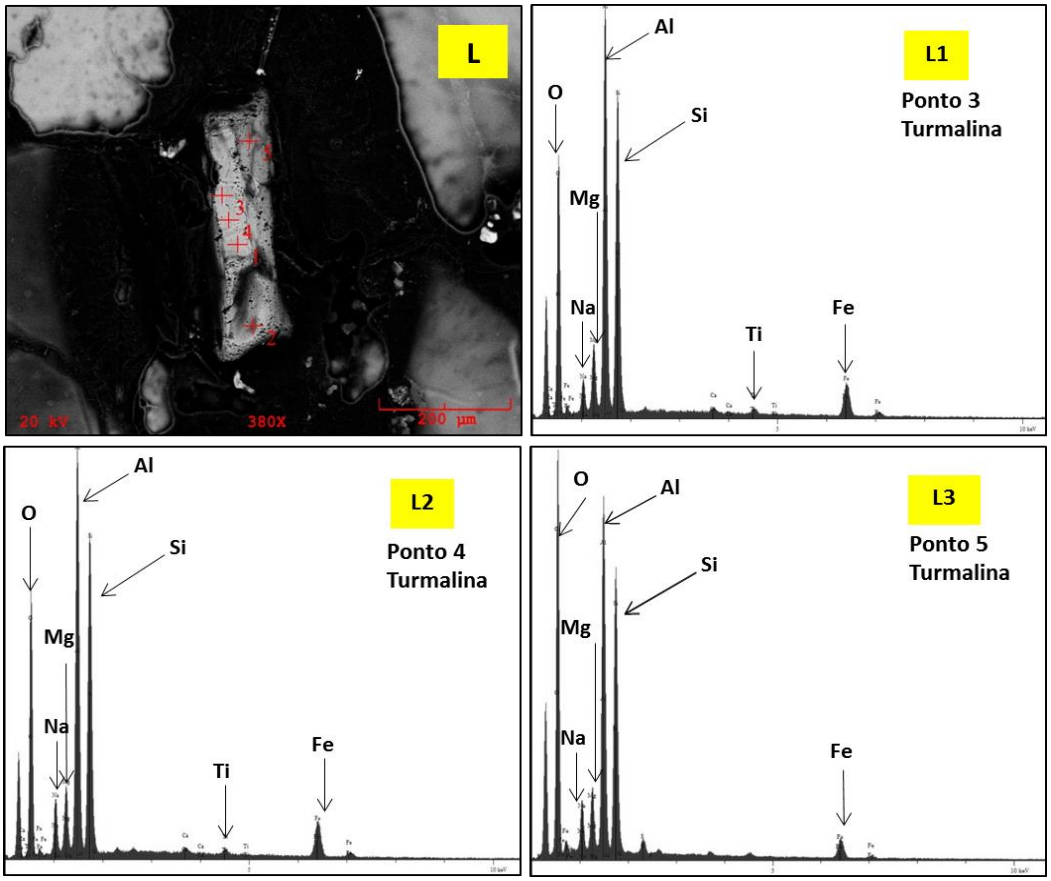
Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



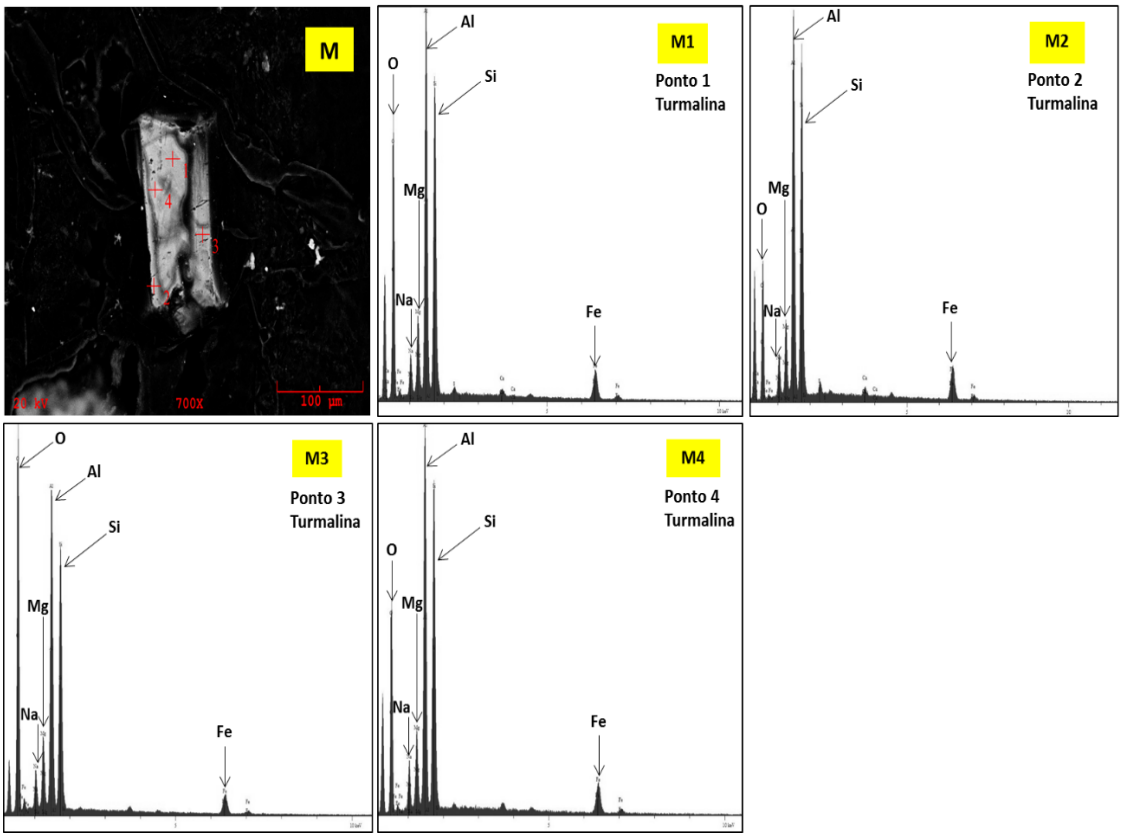
Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



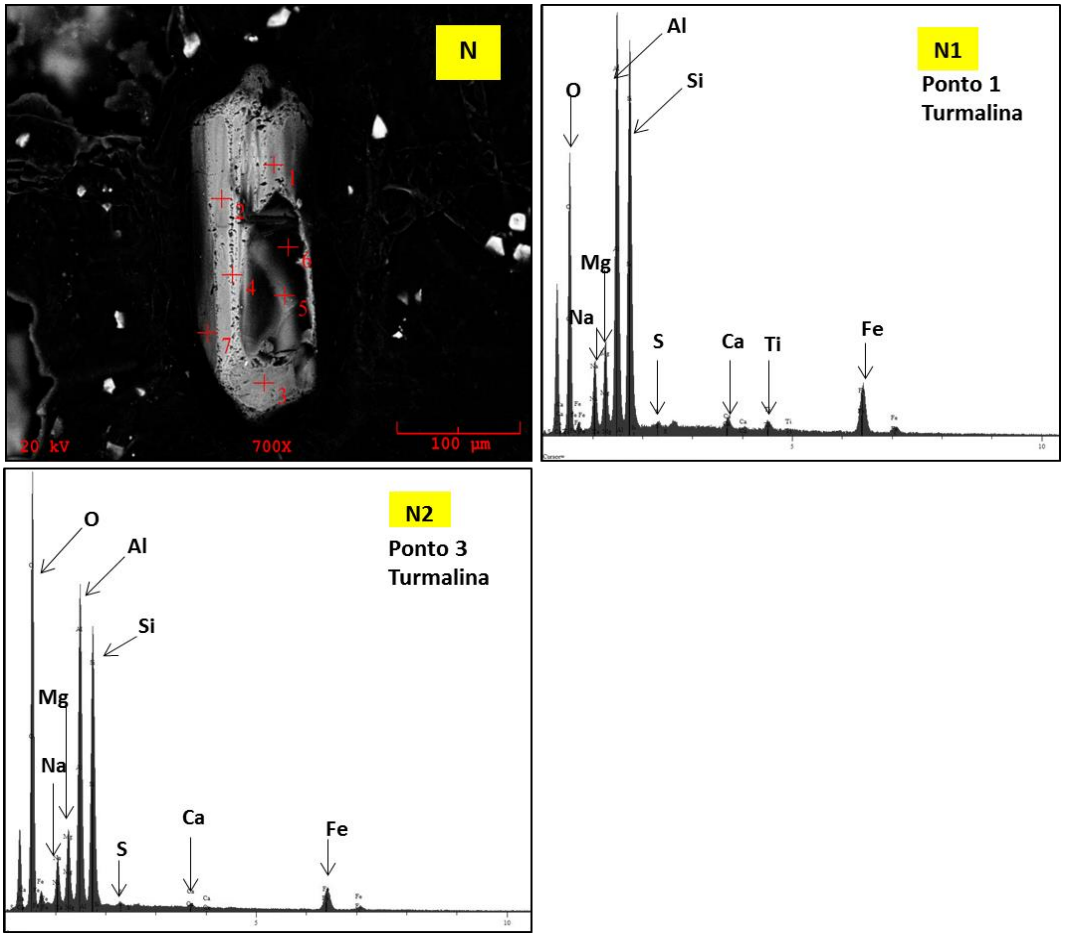
Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



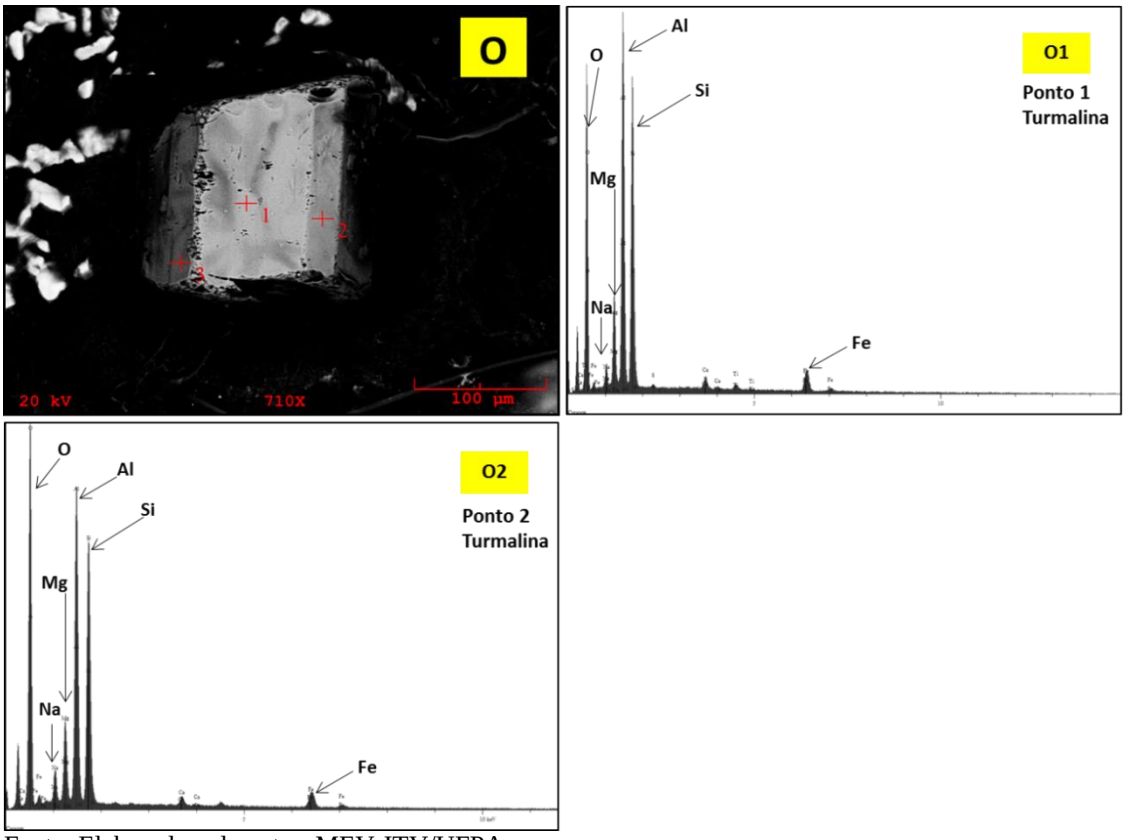
Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



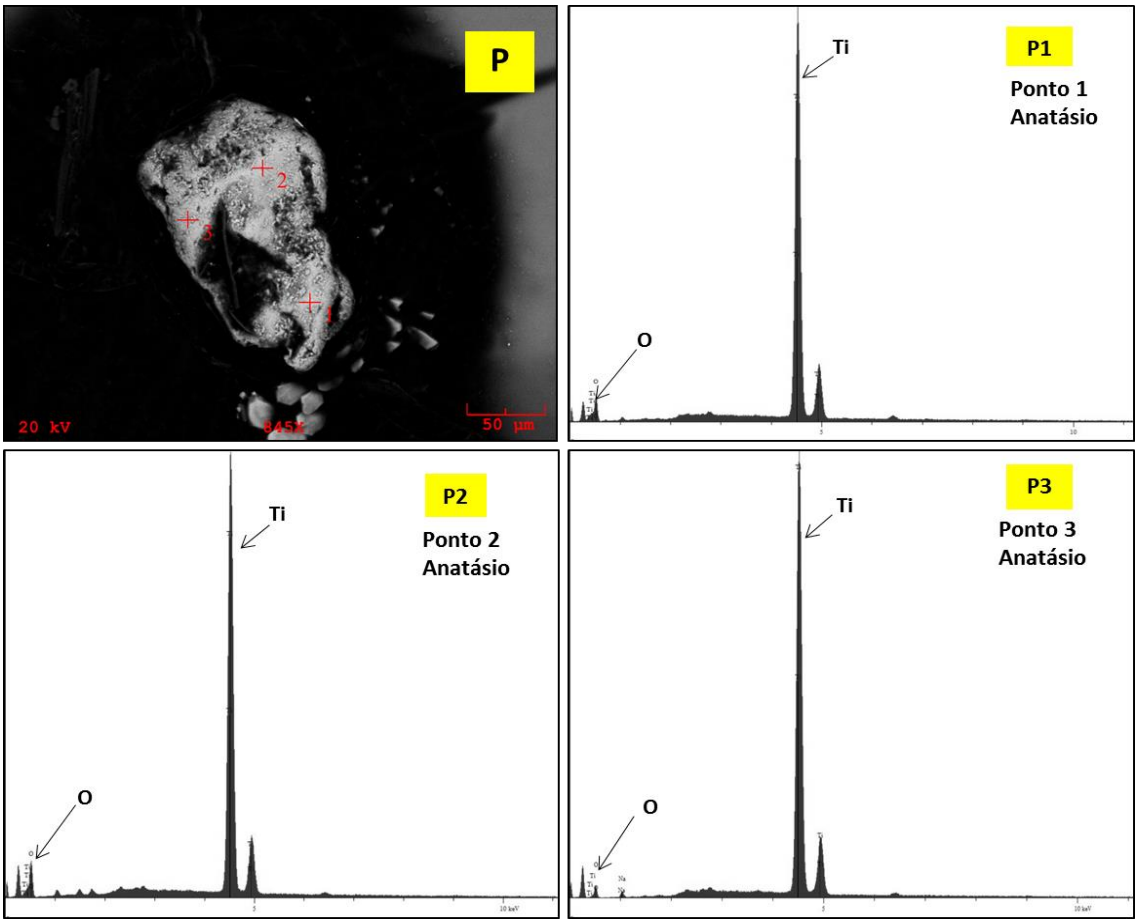
Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



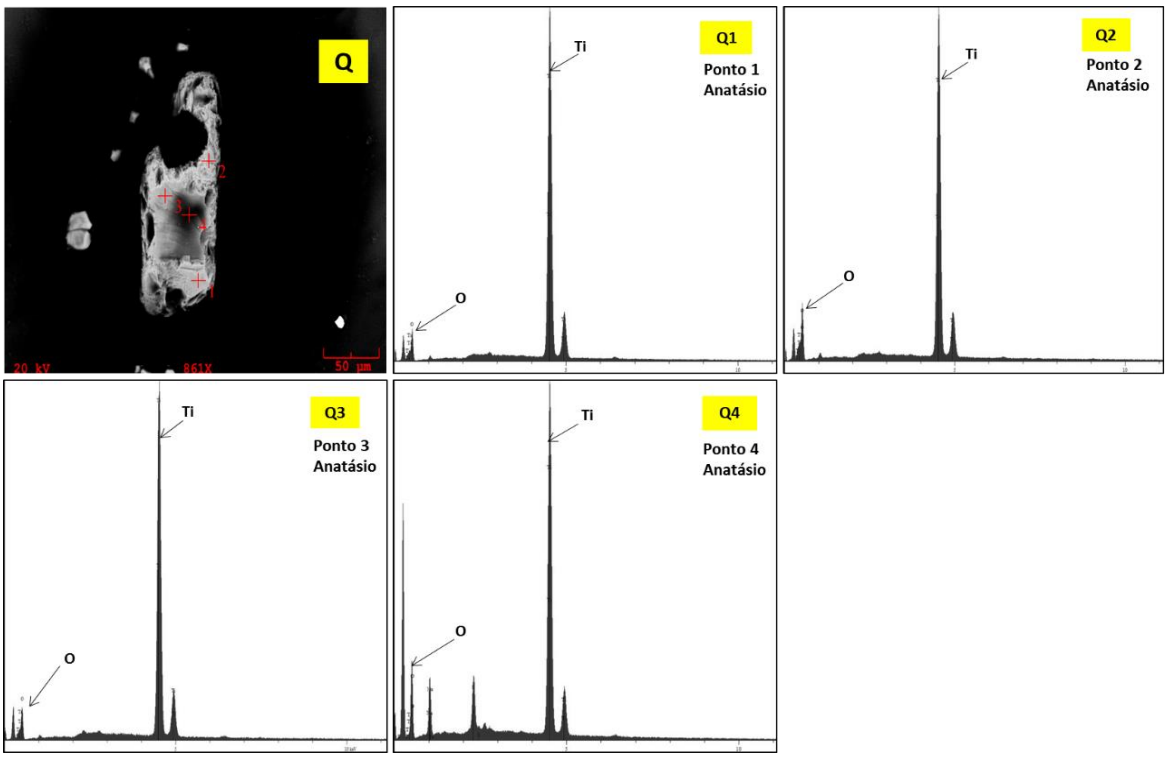
Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



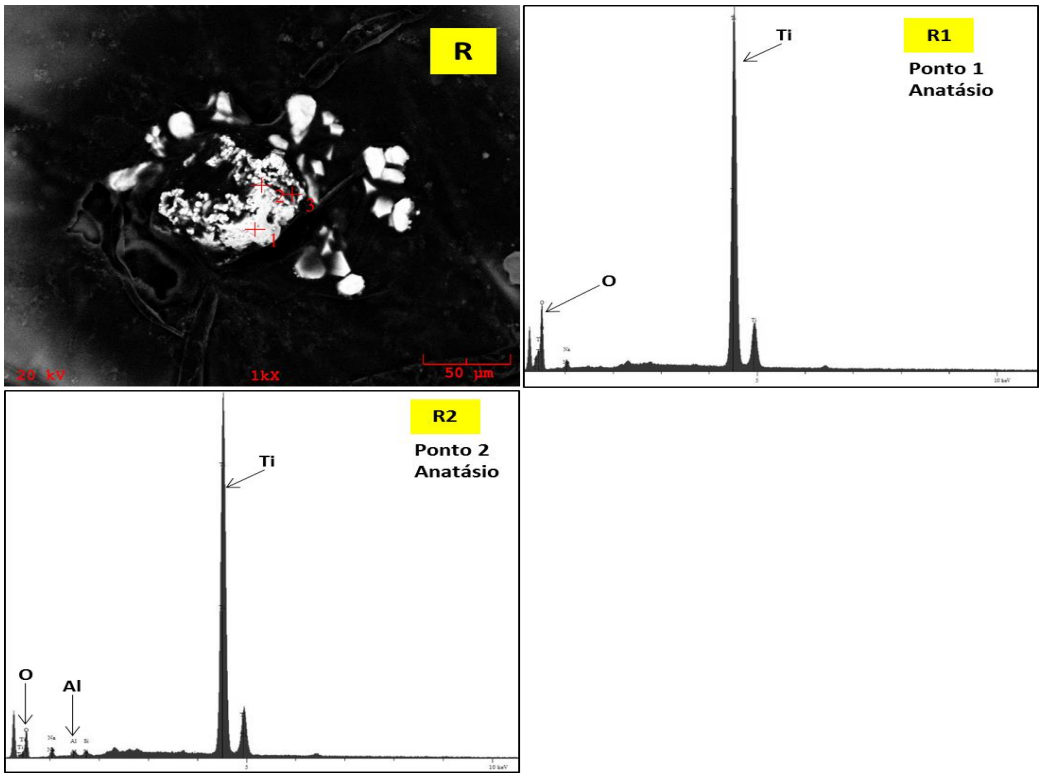
Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



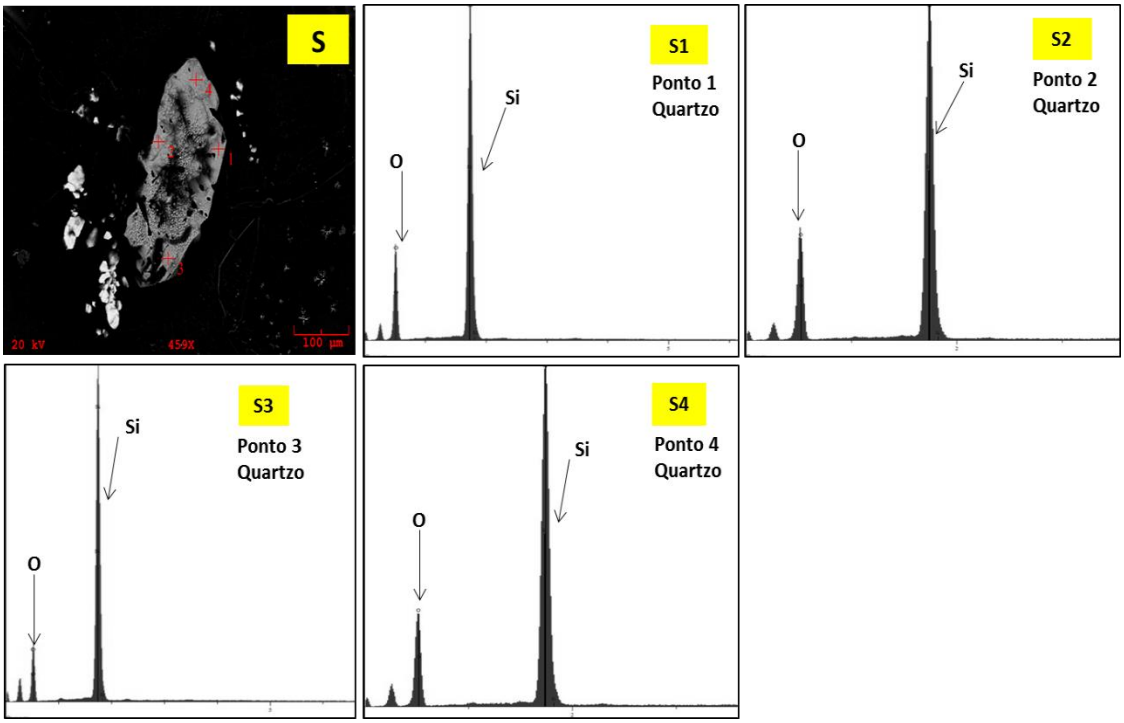
Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



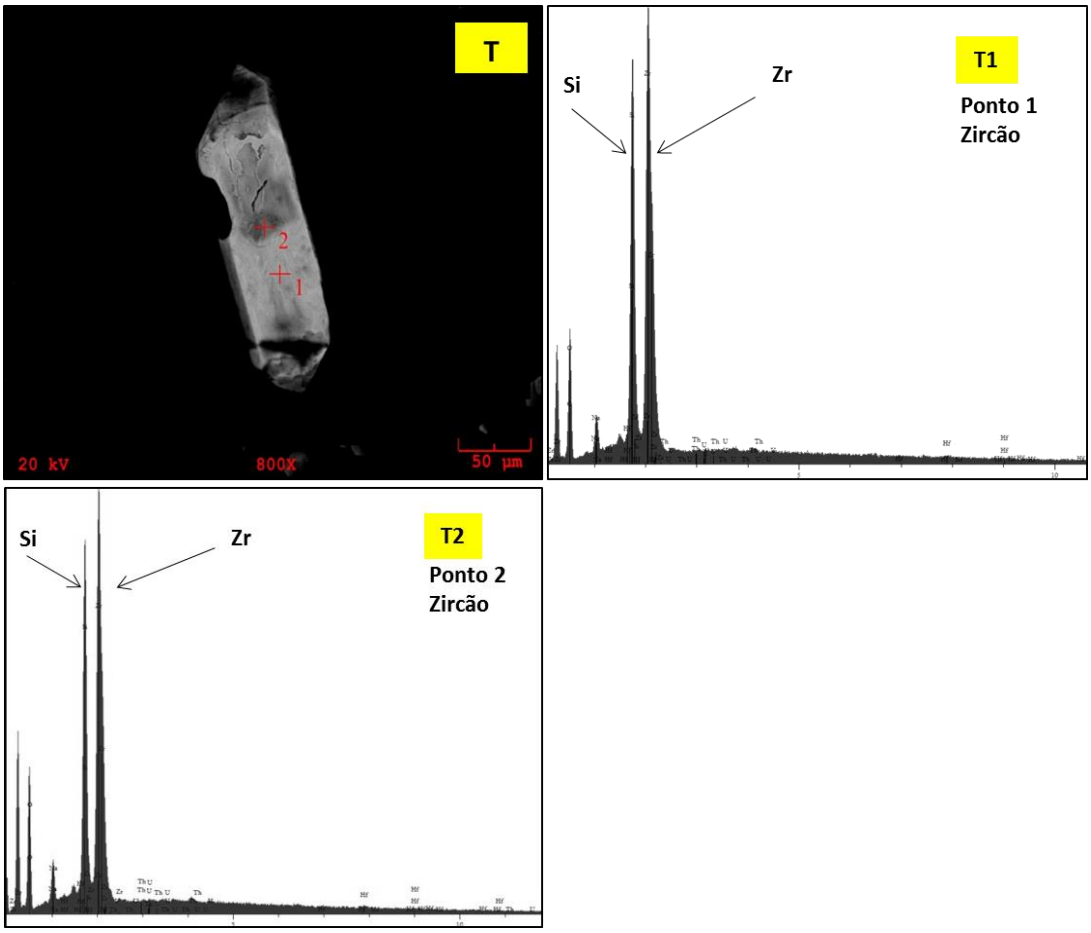
Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.



Fonte: Elaborado pelo autor. MEV-ITV/UFPA.

As composições dos principais minerais identificados foram obtidas por meio de análises semiquantitativas efetuadas em MEV por EDS e constam das tabelas 7, 8, 9, 10, 11, 12 e 13.

Tabela 7: Composições semiquantitativas de pseudorutilo obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M após concentração prévia dos minerais.

	TRA<60#M 2ºFASE - PSEUDORUTILO							
	A Img 1-1	**A Img 1-2**	**A 2-1 F11C1***	**A 2-2 F11C2**	**A 2-3 F11C3**	**A Img 4-1**	**A Img 4-2**	**A Img 4-3**
TiO_2	71,24	71,13	68,89	70,43	71,02	67,85	*74,09*	72,26
FeO	27,53	27,79	30,14	28,46	27,83	32,15	24,19	25,83
MnO	1,23	1,08	0,97	1,11	1,16	2,18	1,72	1,90
	A Img 5-1	**A Img 5-2**	**A Img 5-3**	**A Img 8-1**	**A Img 9-1**	**A Img 9-2**	**A Img 9-3**	**B 1-1 F11A1**
TiO_2	**65,96**	68,61	69,87	68,55	**62,91**	68,69	71,32	71,33
FeO	32,97	30,34	28,99	29,77	34,23	28,96	26,40	27,72
MnO	1,07	1,06	1,14	1,68	2,86	2,34	2,28	0,95
	B 1-2 F11A2	**B 1-3 F11A3**	**B 1-4 F11A4**	**B 1-5 F11A5**	**B 2-1 F11B1**	**B 2-2 F11B2**	**B 2-3 F11B3**	**B 2-4 F11B4**
TiO_2	69,84	69,18	70,37	69,95	*75,90*	69,04	68,10	69,11
FeO	29,32	29,55	28,75	28,97	23,23	29,80	30,58	29,84
MnO	0,84	1,27	0,88	1,07	0,87	1,16	1,33	1,05
	B 2-5 F11B5	**B 4-1 F11D1**	**B 4-2 F11D2**	**B 4-3 F11D3**	**B 5-1 F11E1**	**B 5-2 F11E2**	**B 5-3 F11E3**	**B 5-4 F11E4**
TiO_2	**66,53**	72,33	70,15	68,90	**64,63**	**66,56**	68,43	69,73
FeO	32,21	25,73	28,37	28,98	33,28	32,34	30,40	29,29
MnO	1,26	1,94	1,48	2,12	2,09	1,10	1,16	0,98
	B 5-5 F11E5	**B 8-1 F11F1**	**B 8-2 F11F2**	**B 8-3 F11F3**	**B 9-1 F11G1**	**B 9-2 F11G2**	**B 9-3 F11G3**	
TiO_2	68,06	67,80	*73,36*	66,79	70,70	**63,33**	**66,30**	
FeO	30,81	30,27	24,56	31,47	26,77	33,71	31,32	
MnO	1,14	1,93	2,08	1,75	2,52	2,96	2,38	

Fonte: Elaborado pelo autor.

*F11C1 significa: Figura 11C Ponto 1. Esta convenção é válida para todos os pontos analisados de pseudorutilo que constam na Figura 11.

Tabela 8: Composições semiquantitativas de ilmenita obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M após concentração prévia dos minerais.

	TRA<60#M 2ºFASE - ILMENITA						
	A 6-1 F11I1*	**A 6-2 F11I2**	**A 6-3 F11I3**	**A Img 10-2**	**A Img 10-3**	**B 3-1 F11H1**	**B 3-2 F11H2**
TiO_2	50,22	45,94	47,31	49,64	43,82	44,83	43,20
FeO	48,78	53,26	51,99	50,36	56,18	54,25	56,45
MnO	1,00	0,8	0,69	0,00	0,00	0,92	0,36
	B Img 6-1	**B Img 6-2**	**B Img 6-3**	**B 7-1 F11J1**	**B 7-2 F11J2**	**B 10-2 F11K2**	**B 10-3 F11K3**
TiO_2	49,12	42,47	45,20	51,58	40,70	42,66	44,14
FeO	50,22	56,49	53,45	47,45	58,58	56,76	55,1
MnO	0,65	1,04	1,35	0,97	0,73	0,59	0,75

Fonte: Elaborado pelo autor.
*F11I1 significa: Figura 11I Ponto 1. Esta convenção é válida para todos os pontos analisados de ilmenita que constam na figura 11.

Tabela 9: Composições semiquantitativas de ferri-ilmenita obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M após concentração prévia dos minerais.

	TRA<60#M 2ºFASE - ILMENITA					
	A Img 3-1	**A Img 3-2**	**A Img 3-3**	**A Img 7-1**	**A Img 7-2**	**A Img 10-1**
TiO_2	30,69	29,21	28,74	35,21	32,95	28,39
FeO	69,05	70,4	70,94	64,27	66,43	71,61
MnO	0,26	0,39	0,32	0,52	0,62	0,00
	B 3-3 F11H3*	**B 3-4 F11H4**	**B 3-5 F11H5**	**B 7-3 F11J3**	**B 10-1 F11K1**	
TiO_2	21,08	19,92	33,16	30,48	38,86	
FeO	78,64	80,08	66,43	68,89	60,49	
MnO	0,28	0,00	0,41	0,63	0,65	

Fonte: Elaborado pelo autor.
*F11H3 significa: Figura 11H Ponto 3. Esta convenção é válida para todos os pontos analisados de ferri-ilmenita que constam na figura 11.

Tabela 10: Composições semiquantitativas de turmalina obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M após concentração prévia dos minerais.

	TRA<60#M 2º FASE - TURMALINA						
	DImg 1-3	**DImg 1-4**	**DImg 1-5**	**DImg 2-1**	**DImg 2-2**	**DImg 3-1**	**DImg 3-2**
SiO_2	43,4	42,24	42,75	44	44,29	43,77	45,99
Al_2O_3	38,75	37,81	39,56	36,31	36,5	37,64	35,49
FeO	9	9,15	6,01	9,27	8,51	8,07	9,18
MgO	6	6,08	6,56	7,25	7,23	7	6,03
Na_2O	2,85	4,72	5,11	3,17	3,48	3,53	3,31
	DImg 3-3	**DImg 3-4**	**DImg 4-2**	**DImg 4-3**	**DImg 4-6**	**DImg 4-7**	**DImg 4-8**
SiO_2	42,96	44,25	42,67	43,22	43,15	44,64	44,09
Al_2O_3	38,53	36,31	39,74	39,7	39,2	36,42	37,06
FeO	6,62	8,29	6,6	7,02	6,63	12,16	9,36
MgO	7,8	7,18	7,84	7,13	7,74	5,25	5,99
Na_2O	4,09	3,96	3,15	2,93	3,29	1,52	3,49
	DImg 5-1	**DImg 5-3**	**DImg 5-4**	**DImg 6-2**	**DImg 6-3**	**DImg 7-1**	**DImg 8-1**
SiO_2	42,75	42,54	40,04	43,21	41,66	41,71	42,41
Al_2O_3	36,68	37,36	35,16	37,1	35,53	37,43	40,28
FeO	6,78	6,62	12,12	11,3	15,02	7,92	7,33
MgO	8,21	8,31	7,82	5,68	4,96	8,96	6,96
Na_2O	5,58	5,17	4,87	2,7	2,84	3,97	3,02
	DImg 8-2	**DImg 9-2**	**DImg 10-1**	**DImg 10-2**			
SiO_2	43,26	41,94	44,02	43,4			
Al_2O_3	36,83	32,83	38,48	38,34			
FeO	10,46	15,31	6,63	5,56			
MgO	6,33	6,69	8,79	9,13			
Na_2O	3,11	3,24	2,09	3,57			

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 11: Composições semiquantitativas de anatásio obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M após concentração prévia dos minerais.

	TRA<60#M 2ºFASE - ANATÁSIO							
	EImg 1-1	**EImg 1-2**	**EImg 1-3**	**EImg3-1**	**EImg3-2**	**EImg4-1**	**EImg4-2**	**EImg4-3**
TiO_2	100,00	100,00	100,00	100,00	98,99	100,00	100,00	100,00
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	1,01	0,00	0,00	0,00

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 12: Composições semiquantitativas de quartzo obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M após concentração prévia dos minerais.

	TRA<60#M 2º FASE - QUARTZO			
	FImg 1-1	FImg 1-2	FImg 1-3	FImg 1-4
SiO_2	100,00	100,00	100,00	100,00
Al_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 13: Composições semiquantitativas de zircão obtidas por EDS em MEV da fração magnética da amostra TRA<60#M após concentração prévia dos minerais.

TRA<60#M 2º Fase - ZIRCÃO		
	G Img 1-1	G Img 1-2
ZrO_2	70,90	67,36
SiO_2	29,10	32,64

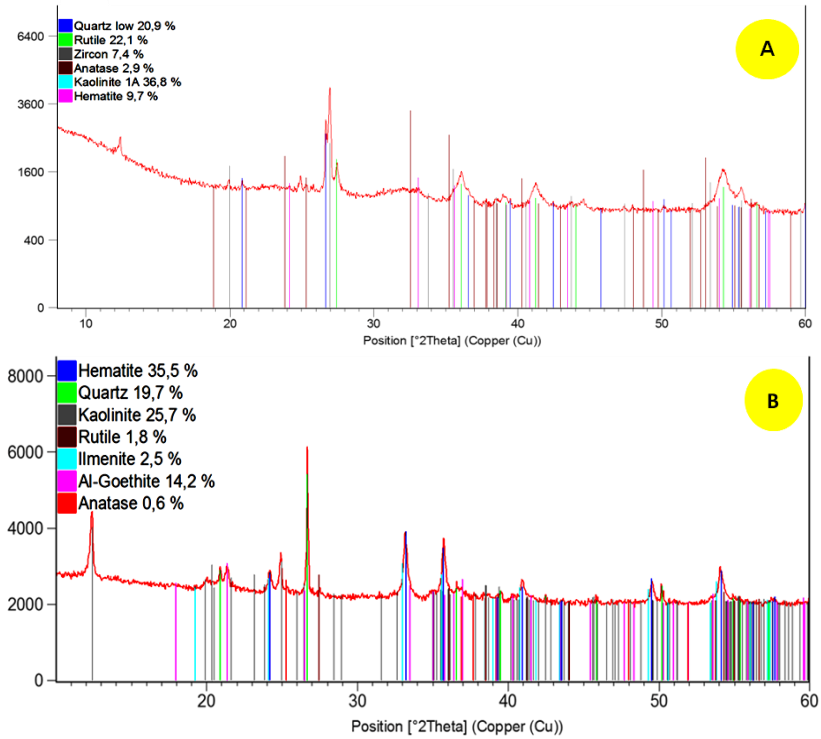
Fonte: Elaborado pelo autor.

7.3 ESTUDOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

7.3.1 – Estudos por difração de raios-X da fração magnética sem separação das diferentes fases

Os dados impetrados à amostra **TRA<60#M A** nos difratogramas (figura 12), indicaram que a amostra **TRA<60#M** seria composta por caulinita (Kln) 36%, rutilo (Rt) 22,1%, quartzo (Qtz) 20,9%, hematita (Hm) 9,7%, zircão 7,4% (Zr) e anatásio 2,9% (Ant), e a amostra **TRA>60#M B** seria constituída por hematita 35,5% (Hm), caulinita 25,7% (Kln), quartzo 19,7% (Qtz), Al-goethita (aluminogoethita) 14,2% (Gt), ilmenita 2,5% (Ilm), rutilo 1,8% (Rt) e anatásio 0,6% (Ant).

Figura 12: Difratogramas pelo Método do Pó da fração magnética sem separação das diferentes fases da amostra TRA<60#M A e B.

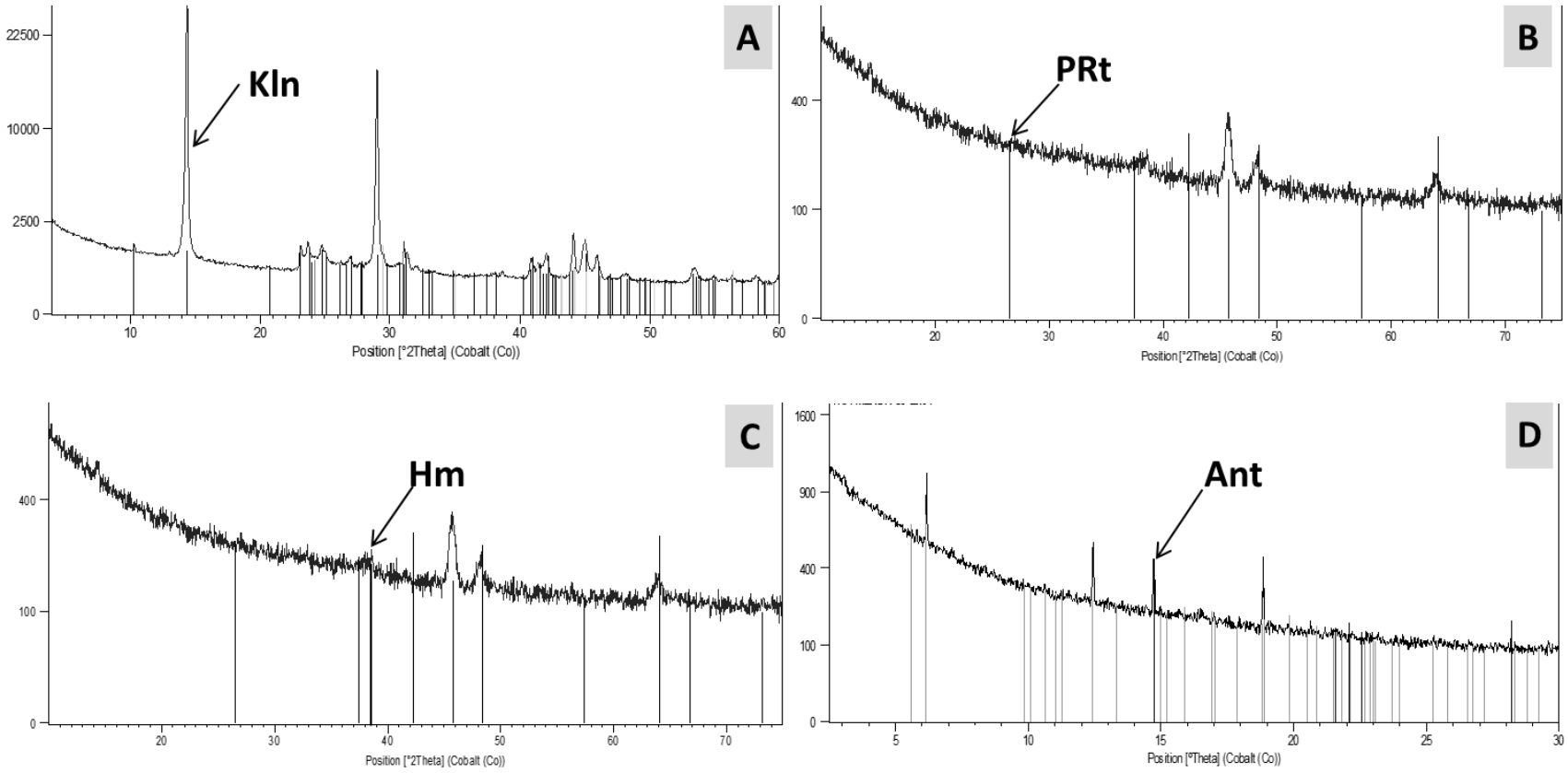


Fonte: Elaborado pelo autor.

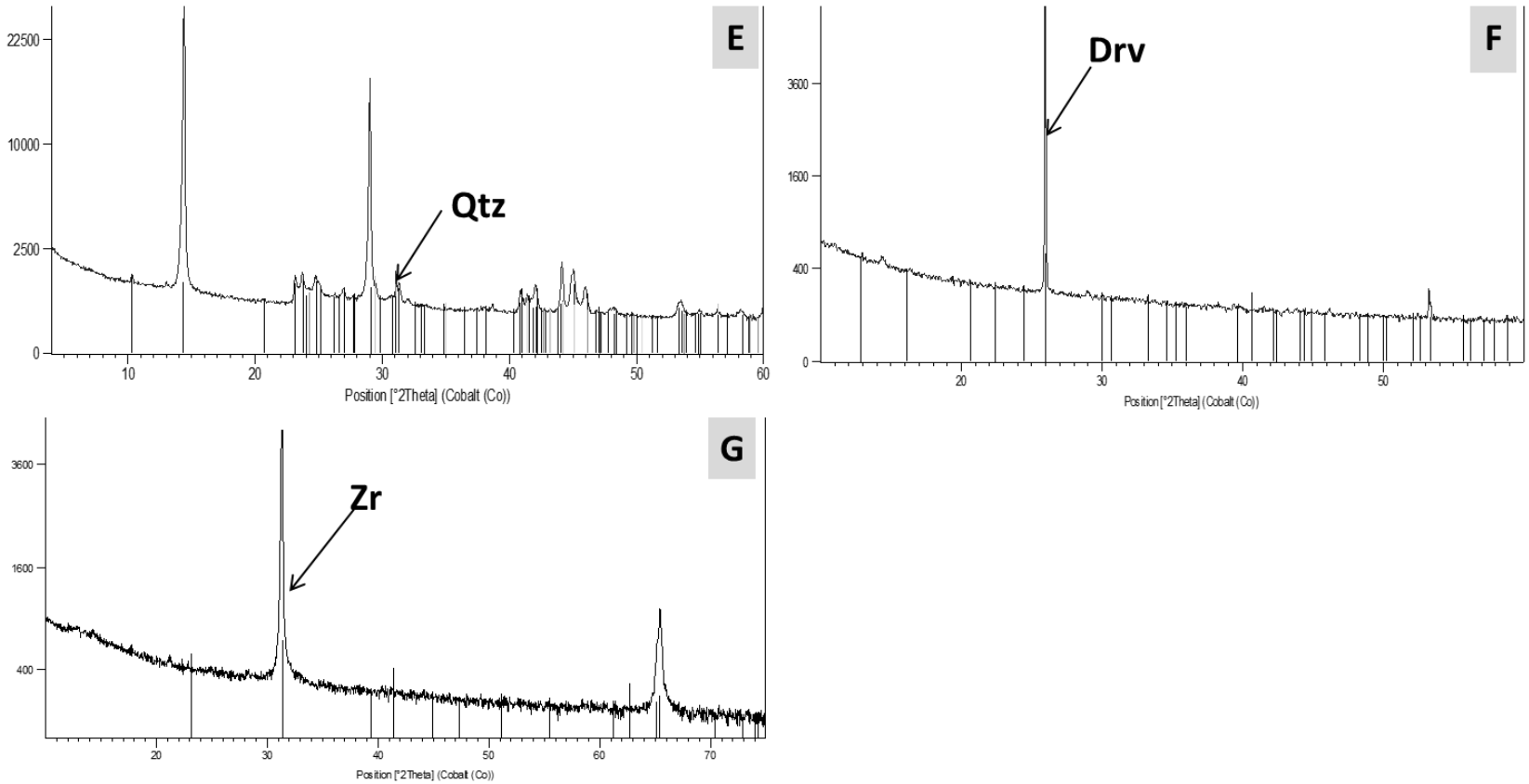
7.3.2 – Estudos por difração de raios-X da fração magnética com concentração das diferentes fases identificadas na petrografia ótica

Os dados obtidos na segunda fase de trabalho, a partir da catação manual do concentrado da amostra TRA < 60#M, como mostram os difratogramas da figura 13, indicaram a seguinte mineralogia: (A) caulinita-Kln, (B) pseudorutilo-PRt, (C) hematita-Hm, (D) anatásio-Ant, (E) quartzo-Qtz, (F) dravita-Drv e (G) zircão-Zr.

Figura 13: Difratogramas de raios-X das diferentes fases identificadas no concentrado obtido a partir da fração magnética da amostra TRA<60#M.



Fonte: Elaborado pelo autor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

8. DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

8.1. Mineralogia dos concentrados da fração magnética do tratamento do minério de caulim da Planta Imerys

O estudo detalhado efetuado com microscopia ótica em luz transmitida seguido de emprego de imagens de elétrons retroespalhados e análises semiquantitativas por EDS em MEV permitiu uma visualização clara dos principais minerais presentes na fração estudada. Foram identificados em provável ordem decrescente de abundância: minerais óxidos de Ti e Fe, goethita, hematita, quartzo, turmalina e zircão (associações similares foram descritas em ambientes análogos por MÜCKE; CHAUDHURI, 1991, e CHERNET, 1999). A caulinita também apareceu em alguns concentrados, mas deveria ter sido removida durante a preparação de amostras e é certamente fase presente no minério de caulim tratado na planta, não sendo alvo da presente discussão. Os minerais óxidos de Ti e Fe possuem composições variadas, mas predomina o pseudorutilo, com ilmenita e 'ferri-ilmenita' subordinados e leucoxênio (> 70 % de TiO_2; FORCE, 1991; o termo é usado aqui em seu sentido amplo e inclui pseudorutilo lixiviado de CHERNET, 1999), anatásio e rutilo aparentemente em baixas proporções. Para simplificar, iremos designar estas fases como minerais de titânio. Estes são coincidentes com os identificados em amostra de caulim de jazida do Rio Capim no Pará (AZEVEDO; ARAÚJO, 1992). Por outro lado, os autores citados identificaram micas e crandalita como fases acessórias e, com exceção do quartzo, não registraram a presença das demais fases identificadas no presente trabalho, o que pode ter sido devido à sua baixa concentração e a dificuldades na interpretação dos difratogramas de raios-X. Turmalina e zircão foram descritas como fases acessórias nos caulins do tipo Ipixuma/Capim por Kotschoubey, Truckenbrodt e Hieronymus (1996), sendo que eles identificaram ainda, estaurolita, topázio, cianita e fosfatos de alumínio, fases não observadas no presente trabalho.

As variedades de minerais de titânio observadas correspondem perfeitamente ao que se pode esperar em depósitos sedimentares mantidos em ambiente supergênico e contendo ilmenita como fase significativa. Sabe-se que, nestas condições, a ilmenita original presente no sedimento é submetida a processos de alteração que tendem a promover o enriquecimento em TiO_2 em detrimento do FeO e, em paralelo, a oxidação do FeO para Fe_2O_3 (TEUFER; TEMPLE, 1976; MÜCKE; CHAUDHURI, 1991; CHERNET, 1999). Nos estágios iniciais da transformação de ilmenita em pseudorutilo, a oxidação do Fe mantém o equilíbrio iônico da estrutura, mas a partir de determinado ponto, ela não é mais suficiente e o processo de oxidação é substituído pelo de

hidrolização, com substituição parcial de O^{-2} por OH^{-1}. Esta tendência irá se manter até que se atinja o ponto de desequilíbrio da estrutura do pseudorutilo e comece o processo de evolução de leucoxênio para rutilo (MÜCKE; CHAUDHURI, 1991). Neste contexto, o pseudorutilo lixiviado e o rutilo lixiviado, conforme definidos por Chernet (1999; ver também MÜCKE; CHAUDHURI, 1991), são fases metaestáveis no processo de transformação de ilmenita em rutilo ou anatásio e, por vezes, podem não gerar picos característicos de raios-x e sim manter os picos representativos das fases que lhes deram origem. Isto pode dificultar ou mesmo impedir a distinção rigorosa destas fases com uso apenas de difratogramas de raios-X. A difração de raios-X em concentrados de ilmenita da Austrália revelou a seguinte composição modal: 54% de ilmenita; 37% de pseudorutilo e 9% de rutilo (CHERNET, 1999). Anatásio possui aparentemente pouca relevância no processo de alteração e recristalização (MÜCKE; CHAUDHURI, 1991).

Conforme observado em diferentes depósitos de minerais de Ti estudados por Mücke e Chaudhuri (1991), as distintas fases de minerais de Ti estão presentes em cada um deles e muitas destas fases podem ocorrer em um único grão, sendo bastante raros os grãos com composição homogênea. Isto também é válido para o concentrado estudado no presente trabalho. Pode-se deduzir que isto é uma feição herdada do material fonte primário e reflete os processos de alteração supergênica a que foram submetidos os sedimentos fonte dos depósitos de caulim ora explorados. Entretanto, é difícil separar os processos de alteração de minerais de Ti que ocorrem durante o intemperismo e transporte das litologias fonte dos sedimentos, daqueles que se desenvolvem após a deposição, associados com a diagênese e outros processos pós-deposicionais (FORCE, 1991). Além disso, é preciso considerar que há variações expressivas nas associações de minerais de Ti num único perfil de alteração saprolítica, havendo clara tendência de maior grau de alteração e maior grau de enriquecimento em TiO_2 nas porções superiores do perfil saprolítico ou mesmo de um perfil de solo (FORCE, 1991). Observa-se, de modo análogo, enriquecimento mais pronunciado em TiO_2 em ambientes situados em baixas latitudes (FORCE, 1991), condição esta válida para o depósito de caulim cujo minério é tratado na Planta da Imerys.

Os pontos discutidos no parágrafo anterior explicam porque não se deve esperar uma composição mineralógica muito uniforme do concentrado magnético do minério de caulim, nem tampouco a presença no mesmo de uma única ou de poucas fases de minerais de Ti. O lógico é esperar que em cada depósito se tenha grãos de natureza e composição variada que refletem a diversidade dos processos de alteração a que foram submetidos,

bem como a intensidade variável destes mesmos processos, dependendo dos fatores já mencionados.

Outro ponto relevante para discussão no caso estudado, é o nítido predomínio entre os minerais de Ti de grãos com conteúdos relativamente elevados de TiO_2, acima daqueles geralmente admitidos para pseudorutilo (Tabelas 1 e 7). Admitindo que esta característica seja herdada da fonte sedimentar do minério, ela indicaria que esta possui grande maturidade, podendo ter sido afetada por mais de um ciclo de intemperismo, transporte e deposição (FORCE, 1991).

Foram constatadas algumas divergências na primeira etapa de trabalho entre os resultados deduzidos com as informações do MEV e aqueles obtidos por difração de raios-X (método do pó). Procurou-se verificar se a ocorrência mais expressiva de ilmenita no MEV (fase rica em TiO_2 e FeO com pequena proporção de MnO) seria confirmada pela difratometria de raios-X, mas não se observou nenhuma fase com estrutura equivalente à do pseudorutilo. Como o que se denomina de pseudorutilo, na verdade, é uma "estrutura de baixa cristalinidade", e a identificação de fases é baseada na comparação de fichas de padrões difratométricos de fases de boa cristalinidade, a dificuldade na caracterização dessas fases é inevitável.

Gruner (1959) avaliou a decomposição das fases da ilmenita e ressaltou que o intemperismo não é o único processo para se obter óxido de titânio (TiO_2) a partir de ilmenita acompanhado dos óxidos e hidróxidos de ferro. O outro modo seria o ataque em um sistema fechado com ácido sulfúrico (H_2S) em altas temperaturas (210ºC a 220ºC), ainda aplicado nos dias atuais.

Azevedo et al. (1992) constataram em suas pesquisas por difratometria de raios-X a mesma dificuldade enfrentada nesta dissertação em termos da identificação e individualização de ilmenita, pseudorutilo e rutilo. 95% dos grãos destes minerais se concentram na fração granulométrica entre 250µm e 90µm (CHERNET, 1999), coincidente com o intervalo estudado nesta dissertação, essa granulação muito fina dificulta a detecção e individualização das fases minerais por difratometria de raios-X (método do pó) em virtude da proximidade entre os picos característicos destas fases minerais. Apenas três padrões distintos podem ser detectados por difração de raios-X das diferentes fases de transformação da ilmenita, os quais correspondem à ilmenita, pseudorutilo e rutilo. As demais fases, geralmente designadas como ilmenita e pseudorutilo lixiviados, são fases metaestáveis de transição que revelam a mesma

estrutura dos respectivos minerais parentais, ilmenita e pseudorutilo, até que a estrutura original seja completamente modificada (CONTRERAS et al., 2017).

Entretanto, na segunda etapa de trabalho, com a concentração prévia das diferentes fases minerais, foi possível um refinamento dos dados obtidos no MEV e, com isso, se obteve melhor compreensão quanto aos minerais de Ti presentes no concentrado. Da mesma forma, nas análises por difratometria de raios-X em grão, foi confirmada a presença de mineral com estrutura de pseudorutilo que não havia sido identificado na etapa precedente. Além disso, também foi detectada a presença de anatásio.

8.2 Aspectos econômicos e tecnológicos do aproveitamento de minerais óxidos de titânio

Entre os principais usos industriais de titânio, dois se destacam (FORCE, 1991; DNPM, 2012): 1) O mais importante uso é o emprego de TiO_2 microcristalino em pigmentos brancos. Ele é um dos principais componentes, não somente de tintas, mas também de papéis e plásticos, sendo usado para gerar a cor branca e uma gama variada de outras cores. 2) O segundo produto em importância é o titânio metálico, que possui elevada razão resistência/peso, resistência à deformação mecânica e à corrosão e alta temperatura de fusão, propriedade esta presente também em suas ligas. É tão resistente quanto o ferro, porém 45% mais leve. Tais propriedades fazem com que seja utilizado de modo crescente na indústria aeronáutica.

O aproveitamento econômico de minerais de titânio só é viável no caso de minerais de óxidos de titânio e não de silicatos, mesmo se alguns silicatos, como é o caso de titanita, possuam conteúdo elevado de TiO_2. Os minerais de interesse econômico são rutilo, anatásio, leucoxênio e ilmenita. A ilmenita é a principal fonte de titânio e sabe-se que em ambientes supergênicos, incluindo sedimentos e rochas sedimentares, ela é alterada e tende a se enriquecer em titânio (FORCE, 1991; BAIOUMY, 2014; CHERNET, 1999). Na indústria mineral do titânio, o termo ilmenita se aplica para a ilmenita propriamente dita e para todos seus produtos de alteração, comparativamente enriquecidos em TiO_2, entre os quais o pseudorutilo. Os termos com mais de 70% de TiO_2 são designados geralmente como leucoxênio (FORCE, 1991; CHERNET, 1999).

Os processos de tratamento com cloreto e sulfato são os mais empregados no tratamento dos minérios de titânio (GRUNER, 1959; FORCE, 1991; BALTAR et al, 2005; DNPM, 2012). O processo do cloreto transforma os minerais de titânio em tetracloreto de titânio e daí em TiO_2 e titânio metálico. Ele necessita de minério com alto

teor de TiO_2, de forma que, de modo geral, somente rutilo e leucoxênio podem ser utilizados com eficiência econômica. Plantas que utilizam este processo são alimentadas normalmente com minério proveniente de depósitos de placers costeiros. No processo sulfato, utiliza-se ácido sulfúrico para atacar o minério e obter TiO_2. Neste processo podem ser utilizados minérios com teores comparativamente mais baixos de TiO_2, tais como a ilmenita propriamente dita e pseudorutilo (45 a 60% de TiO_2). A maioria dos minérios tratados por este método provém de fontes magmáticas, mas depósitos de linhas de praias pouco alterados também podem ser utilizados. O tratamento gera como subproduto sulfato ferroso que é de fácil comercialização, devido ao seu amplo uso.

Uma das principais minas brasileiras de titânio é a mina de Guaju no município de Mataraca, no litoral da Paraíba. A jazida é constituída por depósitos sedimentares secundários, formados em dunas de deposição recente que recobrem a Formação Barreiras (DNPM, 2012). O minério passa por processo de tratamento e o concentrado é transportado para planta industrial próximo a Arembepe na Bahia. A fábrica adota o processo sulfato que utiliza ácido sulfúrico para extrair titânio do minério (DNPM, 2012). Outra mina brasileira de ambiente de placer costeiro é a mina de São Francisco de Itabapoama no Rio de Janeiro que adota processo de tratamento análogo ao da mina de Guaju (BALTAR et al, 2005).

Com a crescente preocupação ambiental, esses tipos de depósitos minerais, associados a ambientes costeiros e, principalmente regiões de dunas, normalmente relacionadas a área turísticas ou de proteção ambiental, estão cada vez mais recebendo pressão para redução ou mesmo paralização de suas atividades.

8.3. Perspectivas de aproveitamento econômico dos minerais de Ti do concentrado magnético da Planta Imerys

A ilmenita inalterada é solúvel em HCl e H_2SO_4, ao passo que as variedades alteradas de ilmenita são praticamente insolúveis em ácido (BALTAR et al, 2005). Quanto maior o grau de alteração da ilmenita, evidenciado pelo decréscimo da suscetibilidade magnética, menor sua capacidade de dissolução em ácido sulfúrico (CHERNET, 1999). Infere-se uma crescente diminuição de reatividade em direção ao leucoxênio. Por outro lado, o aumento da área superficial devido à presença de poros e fraturas no minério pode facilitar o processo de dissolução. Outro aspecto a ser considerado é que, como foi claramente mostrado no presente estudo, muitos grãos

mostram variações composicionais e, se as fases externas formarem coroas e forem enriquecidas em TiO_2 em relação à ilmenita e pseudorutilo, elas deverão reduzir a eficiência do processo de solubilização.

Num eventual projeto de aproveitamento econômico dos minerais de Ti é preciso considerar, ainda, a granulometria dominante no concentrado, pois a eficiência do processo de dissolução também depende da área superficial do grão exposta ao ataque químico. Portanto, frações mais finas favorecem o ataque químico, porém há limites para isso porque grãos excessivamente finos podem causar problemas na concentração mecânica. Foram observados muitos grãos menores que 45 µm de ilmenita revestidos por leucoxênio na fração de resíduo sólido após tratamento químico (CHERNET, 1999).

Admitindo-se a existência de paralelismo entre o aumento de TiO_2 e o decréscimo de suscetibilidade magnética nos minerais de Ti (MÜCKE; CHAUDHURI, 1991; CHERNET, 1999), haveria, em tese, a possibilidade de concentrar as fases menos ricas em Ti e mais suscetíveis à dissolução por sulfato, utilizando separadores magnéticos de grande sensibilidade. Esta possibilidade poderia ser testada, caso haja interesse em aprofundar os estudos sobre o aproveitamento do rejeito magnético da Planta Imerys.

Como existe grande variação de composição nos minerais de Ti do concentrado magnético da Planta Imerys, torna-se difícil de definir se o método de ataque químico mais adequado seria por cloreto ou sulfato. Para os grãos com menos de 65% de TiO_2, classificados como ilmenita, 'ferri-ilmenita' e pseudorutilo, o método do sulfato seria provavelmente o mais indicado. Porém para os grãos com conteúdo mais elevados de TiO_2, a escolha não fica clara, embora os teores de TiO_2 pareçam ainda baixos para o emprego do método cloreto. Além disso, a heterogeneidade composicional dos grãos analisados e a possibilidade de muitos deles apresentarem revestimento por leucoxênio pode tornar o processo de tratamento pouco eficiente, o que levaria a custos muito elevados. Fica evidente que está é uma avaliação preliminar e que seriam indispensáveis estudos complementares (ensaios laboratoriais e plantas-piloto), para avaliar a aplicabilidade dos métodos disponíveis e sua economicidade.

8.4. Conclusões

- Os concentrados da fração magnética do tratamento do minério de caulim da Planta Imerys são constituídos, em provável ordem decrescente de abundância, por minerais óxidos de Ti e Fe, goethita, hematita, quartzo, turmalina e zircão. Os minerais óxidos de

Ti e Fe possuem composições variadas, mas predomina o pseudorutilo, com ilmenita e ‘ferri-ilmenita’ subordinados e leucoxênio, anatásio e rutilo em baixas proporções.

- Distintas fases de minerais de Ti podem ocorrer em um único grão, sendo bastante raros os grãos com composição homogênea. Esta é uma feição herdada do material primário e reflete os processos de alteração supergênica a que foram submetidos os sedimentos fonte dos depósitos de caulim ora explorados.

- Constatou-se nítido predomínio entre os minerais de Ti de grãos com conteúdo relativamente elevados de TiO_2, acima daqueles geralmente admitidos para pseudorutilo, indicando fonte sedimentar do minério com grande maturidade.

- Houve alguma dificuldade na caracterização dos minerais de Ti por difração de raios-X, tendo sido obtidos melhores resultados após separação e concentração das diferentes fases. Isto foi explicado pelo fato de o pseudorutilo e outras fases provenientes da alteração da ilmenita apresentarem estrutura com baixa cristalinidade, o que dificulta sua identificação por comparação de fichas de padrões difratométricos.
- Em termos do eventual aproveitamento econômico nos minerais de Ti do concentrado magnético da Planta Imerys, foi observado numa avaliação preliminar que, como existe grande variação de composição nos minerais de Ti, torna-se difícil de definir se o método de ataque químico mais adequado seria por cloreto ou sulfato. Para os grãos com menos de 65% de TiO_2, classificados como ilmenita, ‘ferri-ilmenita’ e pseudorutilo, o método do sulfato seria provavelmente o mais indicado. Porém para os grãos com conteúdo mais elevados de TiO_2, a escolha não fica clara, embora os teores de TiO_2 pareçam ainda baixos para o emprego do método cloreto. Por outro lado, a heterogeneidade composicional dos grãos analisados de minerais de Ti e a possibilidade de muitos deles apresentarem revestimento por leucoxênio pode tornar o processo de tratamento pouco eficiente, o que acarretaria custos muito elevados. É, portanto, indispensável a realização de estudos complementares (ensaios laboratoriais e plantas-piloto), para avaliar a aplicabilidade dos métodos disponíveis e sua economicidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZEVEDO, M. A. D.; ARAUJO, A. C. Caracterização de caulim sedimentar. **Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, 1992. 100-119.

BAIOUMY, H. M.; AHMED, A. H.; KHEDR, M. Z. A mixed hydrogenous and hydrothermal origin of the Bahariya iron ores, Egypt: Evidences from the trace and rare earth element geochemistry. **Journal of Geochemical Exploration**, 2014. 146: 149-162.

BALTAR, C. A. M.; SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C. Titânio: minerais de titânio. In: LUZ, A. B. D.; LINS, F. A. F. **Rochas & Minerais Industriais:** usos e especificações. 1. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. Cap. 31, p. 655-676.

CETEM. Caracterização Tecnológica de Caulim para a Indústria de Papel.. In: LIMA, R. M. F.; LUZ, A. B. D. **Série Tecnologia Mineral**. Rio de Janeiro: [s.n.], v. 48, 1991. p. 21.

CHERNET, T. Applied mineralogical studies on Australian sand ilmenite concentrate with special reference to its behaviour in the sulphate process. **International Journal of Minerals Engineer**, 1991a. 12(5): 485-495.

CONTRERAS, M. et al. **Separation and characterization of the mineral phases in ilmenite ore:** optimization of the TIO2 pigment process and recovery of economical minerals. In 5th International Conference on Sustainable Solid Waste Management. Athenas: [s.n.]. 2017. p. Poster Sessions #107.

CRISCUOLO, P. S. R. **Beneficiamento do caulim duro das bacias dos rios Capim e Jari através do processo de agregação seletiva.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG. Belo Horizonte. 2008.

DALL'AGNOL, R.; PICHAVANT, M.; CHAMPENOIS, M. Iron-Titanium Oxide Minerals of the Jamon Granite, Eastern Amazonian Region, Brazil: Implications for the Oxigen Fugacity in Proterozoic, A-type Granites. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 69, n. 3, p. 325-349, 1997.

DNPM/MME. **Sumário Mineral**. Brasília: DNPM/DIPLAM, v. 32, 2012. 136 p.

FERREIRA, B. **Análise da Baixa Produtividade do setor de Filtragem Prensa Pequeno da Imerys – Rio Capim Caulim através da Metodologia de Análise e Solução de Problema (MASP).** Trabalho de Conclusão de Curso (para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Produção). Centro Universitário do Estado do Pará-CESUPA. Belém, p. 62. 2012.

FORCE, E. R. Geology of titanium-mineral deposits. **The Geological Society of America Special Paper**, 1991. 259: 1-112.

FRANCISCO, B. H. R. et al. Contribuição à geologia da Folha São Luis (SA-23), no Estado do Pará. In: _____ **Boletim Museu Paraense Emílio Goeldi – Nova Série Geologia**. Belém: [s.n.], v. 17, 1971. p. 1-40.

FROST, M. T. et al. The dependence of alumina and silica contents on the extent of alteration of weathered ilmenites from western Australia. **Mineralogical Magazine**, v. 47, p. 201-208, 1983.

GREY, I. E.; REID, A. F. The structure of pseudorutile and its role in the natural alteration of ilmenite. **American Mineralogist**, 1975. 60: 898-906.

GRIM, R. E. Clay Mineralogy. In: _____ **Geological Science Series**. New York: McGraw-Hill, 1958. p. 29.

GRUNER, J. W. The decomposition of ilmenite. **Economic Geology**, v. 54, p. 1315-1323, 1959.

KOTSCHOUBEY, B.; TRUCKENBRODT, W.; HIERONYMUS, B. Depósitos de caulim e argila "semi-flint" no noroeste do Pará. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 26, p. 71-80, 1996.

LUZ, A. B.; MIDDEA, A. **Purificação de caulim por floculação seletiva.** In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Florianópolis-SC, 15-18 de junho de 2004.: [s.n.]. 2004.

MÜCKE, A.; CHAUDHURI, J. N. B. The continuous alteration of ilmenite through pseudorutile to leucoxene. **Ore Geology Reviews**, v. 6, p. 25-44, 1991.

MURRAY, H. H. Diagnostic tests for evaluation of kaolin physycal properties. **Acta Mineralogica Petrographica**, XXIV: 67-76, 1980.

PRASAD, M. S.; REID, K. J.; MURRAY, H. H. Kaolin: processing, properties and application. **Applied Clay Science**, 6: 87-119, 1991.

ROSA, L. M.; SILVA, N. M. D. **Melhoria contínua de processo e qualidade nas operações:** utilização do ciclo de PDCA em uma empresa de mineração. Trabalho de Conclusão de Curso (obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Produção). Universidade da Amazônia-UNAMA. Belém, p. 75. 2013.

SABEDOT, S. et al. Minerais contaminantes do Caulim da Mina Ipixuna, no Estado do Pará: Características e interferências no beneficiamento mineral. **Halos**, 2014. 3: 349-357.

SIMONETTI, G. **Pará Pigmentos Capim I – Geologia e Mineração**. Pará Pigmentos Sociedade Anônima - PPSA. [S.l.]. 2006.

SOUZA, D. J. L.; VARAJÃO, A. F. D. C.; YVON, J. Geochemical evolution of the Capim River kaolin, Northern Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, 2006. 88: 329-331.

TEUFER, G.; TEMPLE, A. K. Pseudorutile - A new mineral intermediate between ilmenite and rutile in the natural alteration of ilmenite. **Nature**, 1966. 211: 179-181.

TOMAZZOLI, E. R.; OLIVEIRA, U. R. D.; FILHO, N. O. Proveniência dos minerais de óxido de Fe-Ti nas areias da praia do Pântano do sul, ilha de Santa Catarina (SC), sul do Brasil. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 25, p. 49-64, 2007.

TRUCKENBRODT, W.; KOTSCHOUBEY, B.; SCHELLMANN, W. Composition and origin of the clay cover on North Brazilian laterites. **Geologische Rundschau**, 1991. 80(3): 591-610.