



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

CARACTERIZAÇÃO DE MINÉRIO LATERÍTICO COM VISTAS À APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA

FRANCISCO LEONARDO MARTINS DE SOUSA

FORTALEZA – CE
DEZEMBRO, 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

**CARACTERIZAÇÃO DE MINÉRIO LATERÍTICO COM VISTAS À APLICAÇÃO
NA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA**

FRANCISCO LEONARDO MARTINS DE SOUSA

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug

Co-orientador: Eng. Msc. Miguel Angelo da Gama Bentes

Fortaleza, CE
Dezembro de 2014

Agradeço a Deus pela força e coragem para superar desafios durante essa jornada.

Agradecimentos

A Deus pelo dom da vida e por me ajudar a superar as dificuldades da vida.

Aos meus pais, Analice e Francisco, pela educação e incentivo em cada etapa, da minha criação.

Aos engenheiros, Miguel Bentes e Ricardo Parente, por todo apoio dado na conclusão deste trabalho e em etapas da minha graduação.

Ao Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug pela ajuda, paciência, orientação e confiança durante o trabalho.

Ao Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu, por ter acreditado no meu potencial no início do curso, me proporcionando o primeiro ano de iniciação científica.

Ao Prof. Dr. Marcelo Ferreira Mota, por seu suporte e apoio no PET-Engenharia Metalúrgica.

Ao Prof. Dr. Elineudo Pinho Moura, por sua amizade e apoio didático no decorrer do curso.

A todos os professores do DEMM, Lindberg Lima Gonçalves Hélio Cordeiro Miranda, Jesualdo Pereira Farias, Marcelo José Gomes da Silva, Francisco Marcondes, Ricardo Emílio, Walney Silva Araújo.

Aos meus amigos de estágio na CSN, Reinaldo Azevedo, Francisco Diego, Carlos Filipe, Tomaz Costa, Rafael Olegário, Delaney Gomes e Marcos Paulo, pela amizade que se fortaleceu e que perdurará por muito tempo.

Aos meus amigos de graduação da turma de 2009 e do Departamento, Emanuel Seixas, Úrsula Cid, Francisco Antônio

Do LACAM, Luís Paulo, Nathanael Wagner, Mirela Oliveira, Jardel Belo pela ajuda nos trabalhos.

Aos amigos Francisco José de Sousa Júnior e a Geórgia Camila Munis Fonseca pela ajuda e amizade durante o período de graduação.

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo realizar a caracterização mineralógica de uma amostra de minério laterítico, onde foram utilizadas as técnicas capazes de identificar os minerais presentes e quantificar seus elementos mais importantes, com vistas à aplicação na siderurgia. Foram empregadas as técnicas de espectrometria de fluorescência de raios X, difração de raios X, espectrometria Mössbauer e análise termogravimétrica, para elucidar sua composição mineralógica. Os minerais identificados por difração e raios X são coerentes com os resultados obtidos pela análise térmica, onde ficaram evidentes as fases hidratadas, assim como pelo resultado da espectroscopia de fluorescência de raios X, identificando e quantificando os elementos presentes no material. Assim a amostra foi dividida em duas, onde uma era *in natura* e a outra passou pelo processo de calcinação a 1000°C por uma hora, ocorrendo perda de 15,14% em massa. Onde causou mudança da estrutura física desse, gerando novas fases minerais. O resultado da difração de raios X, identificou na amostra *in natura*, quartzo, goethita, caulinita e óxido de manganês. Pelo processo também ocorre transformação da fase caulinita para metacaulinita, que é resultado da remoção da hidroxila presente na caulinita, assim como ocorreu a transformação da ramsdelita para hausmanita.

Abstract

This work was aimed to making the mineralogical characterization of a laterite ore sample, techniques able to identify the minerals present and quantify the important elements which were used, in order to apply in the steel industry. Techniques employed were fluorescence X-ray spectrometry, X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and thermogravimetric analysis to elucidate the mineralogical composition. The minerals identified by X-ray diffraction, are consistent with the results obtained by thermal analysis, in which the hydrated phases were evident, as the result of fluorescent X-ray spectroscopy, identifying and quantifying the elements present in the material. Thus, the sample was divided into two, where one was fresh and the other passed through calcination process at 1000 ° C for one hour, 15.14% loss by mass. In the process, the physical structure of this generating new mineral phases. Studies X-ray diffraction identified the sample in nature, quartz, goethite, kaolinite and manganese oxide. The process also occurs transformation of kaolinite to metakaolin phase, which is a result of the removal of the hydroxyl present in the kaolinite, as occurred the transformation of ramsdelita to hausmanita

Lista de Ilustrações

FIGURA 1 - ÍNDICE DE PRODUÇÃO MINERAL (IPM) DO 1º/2011 A 1º 2014.....	2
FIGURA 2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS PLANOS ATÔMICOS A-A E B-B. SENDO OS FEIXES INCIDENTE 1 E 2 E OS FEIXES DIFRATADOS 1' E 2'	8
FIGURA 3 - EXEMPLO DE UM ESPECTRO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X. AMOSTRA DE QUARTZO	9
FIGURA 4 - VISÃO GERAL DO MOSTRANDO OS PRINCIPAIS COMPONENTES DO ARRANJO EXPERIMENTAL: 1 – FONTE DE RAIOS GAMA ADEQUADAMENTE PREPARADA LIVRE DE RECUO, DADA UMA VELOCIDADE CONTROLADA POR PRECISÃO POR UM TRANSDUTOR. 2 – AMOSTRA ABSORVEDORA DE RADIAÇÃO GAMA EMITIDA PELA FONTE. 3 – DETECTOR DE RAIOS GAMA COM UM CONTADOR DE CINTILAÇÃO, COM UM PRÉ-AMPLIFICADOR ADEQUADO E UM ÚNICO ANALISADOR DE CANAL PARA SELECIONAR APENAS AS CONTAGENS GAMA. 4 – DISPOSITIVO DE ARMAZENAMENTO COM MONITOR PARA MOSTRAR O NÚMERO DE CONTAGENS EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE RELATIVA ENTRE A FONTE E A AMOSTRA ABSORVEDORA.	12
FIGURA 5 - ESPECTRO MÖSSBAUER DOS MAIS IMPORTANTES PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DO FE	13
FIGURA 6 - DIAGRAMA DE UM EQUIPAMENTO PARA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.	16
FIGURA 7 - LINHA A, CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DO OXALATO DE CÁLCIO MONOHIDRATADO. AMOSTRA 30MG, AQUECIMENTO DE 20°C MIN-1 E ATMOSFERA DE ARGÔNIO.	17
FIGURA 8 - CURVA DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE UMA AMOSTRA DE GOETHITA NATURAL. ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
FIGURA 9 - ESQUEMA GENÉRICO DE UM APARELHO DE ANÁLISE DE DSC	18
FIGURA 10 - PLOTAGEM DO DIAGRAMA POTÊNCIA X TEMPERATURA.....	19
FIGURA 11 - AMOSTRA DE MINÉRIO IN NATURA	20
FIGURA 12 - AMOSTRA IN NATURA.....	20
FIGURA 13 - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA CALCINADA E SUAS IDENTIFICAÇÕES DE PICOS.....	24
FIGURA 14 - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA IN NATURA E SUAS IDENTIFICAÇÕES DE PICOS.	25
FIGURA 15 - DIFRATOGRAMA COM IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS DA GOETHITA NA AMOSTRA IN NATURA	25
FIGURA 16 - DIFRATOGRAMA COM IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS DA CAULINITA NA AMOSTRA IN NATURA	26
FIGURA 17 - DIFRATOGRAMA COM IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS DE QUARTZO NA AMOSTRA IN NATURA	26
FIGURA 18 - DIFRATOGRAMA COM IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS DA RAMSDELITA NA AMOSTRA IN NATURA	26
FIGURA 19 - DIFRATOGRAMA COM IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS DA HEMATITA NA AMOSTRA CALCINADA.....	27

FIGURA 20 - DIFRATOGRAMA COM IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS DO QUARTZO NA AMOSTRA CALCINADA	27
FIGURA 21 - DIFRATOGRAMA COM A IDENTIFICAÇÃO OS PICOS DA HAUSMANITA NA AMOSTRA CALCINADA	27
FIGURA 22 - DIFRATOGRAMA COM A IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS DO ALUMÍNIO TITÂNIO NA AMOSTRA CALCINADA	28
FIGURA 23 - ESPECTRO MÖSSBAUER IDENTIFICANDO O ESTADO DE RESSONÂNCIA DO FE CARACTERÍSTICOS DE CADA FASE	29
FIGURA 24 - GRÁFICO TGA/DSC	31

Lista de tabelas

TABELA 1 - ENERGIA LIVRE PADRÃO DE FORMAÇÃO DE CARBONATOS, ONDE $\Delta G^\circ = A + BT$ em cal. (CARVALHO, ASSIS, CAMILO, FIGUEIRA, & CAMPOS, 1977)	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
TABELA 2 - VALORES DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	23
TABELA 3 - FASES MINERAIS IDENTIFICADAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X	24
TABELA 4 - PARÂMETROS HIPERFINOS DAS AMOSTRAS <i>IN NATURA</i> E CALCINADA	28

SUMÁRIO

Agradecimentos	iv
Resumo	vi
Abstract	vii
Lista de Ilustrações	viii
Lista de tabelas	x
Sumário	xi
Introdução	1
Objetivo	4
Revisão bibliográfica	5
Laterita	5
Difração de raio-X	6
Espectroscopia de fluorescência de raios-X	9
Fonte	10
Detectores	10
Espectroscopia Mössbauer	11
Princípio de Funcionamento	11
Calcinação	14
Análise térmica TGA	15
Metodologia	20
Amostras	20
Difração de raios-X	20
Espectrometria de fluorescência de raios-X	21
Espectroscopia Mössbauer	21
Calcinação	21
Análise térmica TGA	22
Resultados e discussão	23
Espectroscopia de fluorescência de raios X	23

Difração de raios-X	23
Espectroscopia Mössbauer	28
Calcinação	29
Análise térmica TGA	30
Conclusões	32
Sugestões de trabalhos futuros	34
Referências	35

Introdução

A caracterização dos minérios laterítico ganha nesse trabalho, a visão de uma possível utilização na indústria siderúrgica pelo seu teor de ferro, manganês e silício. Pois suas fases presentes na natureza, são de grande importância para o setor, sendo essas, a hematita, ramsdelita e quartzito, sendo destaque a porcentagem de quartzito e hematita no material.

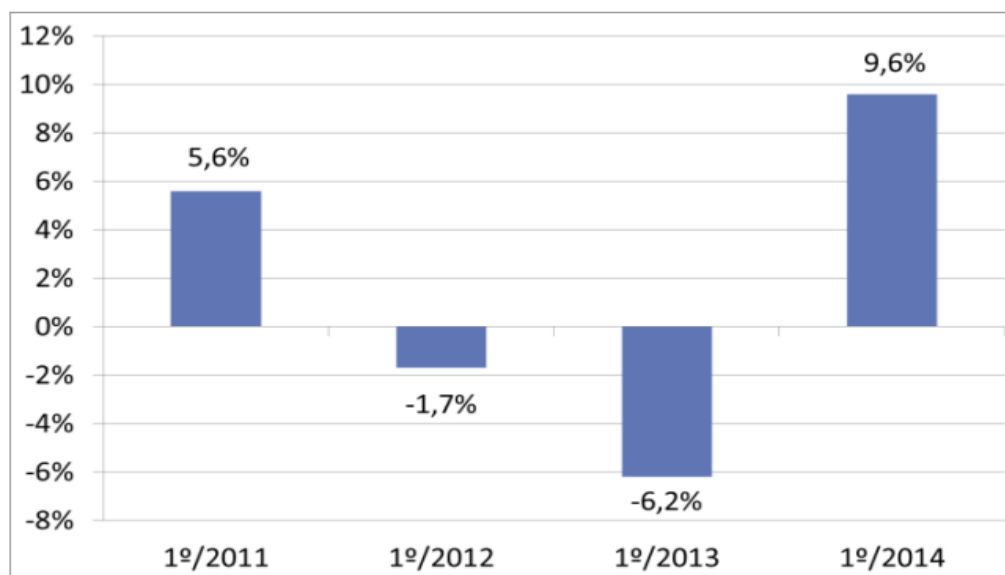
Devido ao aumento do consumo de recursos minerais industriais (RMI's), assim como o cuidado ambiental na exploração de novas minas, a necessidade de novas fontes minerais vem sendo estudadas para um melhor aproveitamento dos recursos já disponíveis da mesma forma dos rejeitos já existentes em outros beneficiamentos.

O consumo *per capita* de minerais e metais (m&m) é um indicador normalmente utilizado para avaliar o grau de desenvolvimento material de um país. Os países industrializados geralmente consomem algumas vezes mais que aqueles em desenvolvimento. Alguns destes, como a China, têm acelerado o consumo de minerais. O “efeito China” na evolução da cotação internacional das *commodities* é noticiado frequentemente. Esse país, com sete vezes a nossa população, e um PIB *per capita* ainda bem inferior, já nos ultrapassou no consumo *per capita* de aço, cimento, entre muitos outros minerais e materiais. (ANTONIO, 2005)

O consumo m&m acumulado de um cidadão nascido hoje, ao longo de uma vida de 70 anos, mantidos os padrões de consumo respectivos, seria: no Brasil, 260 t; na Alemanha, 1020 t; e nos EUA, 1690 t. (ANTONIO, 2005).

A produção nacional da indústria extrativista mineral registrou expansão de 9,57% no primeiro semestre de 2014, na comparação com o mesmo período do ano passado, conforme o Índice de Produção Mineral (IPM), na figura 1. Foi o melhor desempenho do setor desde 2011. (ANTONIO, 2005)

Figura 1 - Índice de Produção Mineral (IPM) do 1º/2011 a 1º 2014



Fonte: DNPM/DIPLAM

Como as matérias-primas minerais possíveis de serem utilizadas diretamente ou transformadas pela indústria encontram-se distribuídas de maneira escassa na crosta terrestre, cabe às empresas de mineração, com base nas informações geológicas básicas, realizar a pesquisa mineral em áreas previamente selecionadas, em busca de depósitos de potencial interesse econômico. Feitas a quantificação e a qualificação do corpo mineral, quando esse apresenta condições tecnológicas, econômicas e ambientais de ser aproveitado, tem-se finalmente a jazida mineral. Nesse contexto, o conhecimento técnico do mineral em questão é de vital importância econômica, tornando o estudo qualitativo e quantitativo de suma importância, evidenciando a necessidade da caracterização mineralógica (BENVINDO & ANTONIO, 2010).

A caracterização de minérios é uma etapa fundamental para o aproveitamento de um recurso mineral de forma otimizada, pois fornece os principais dados mineralógicos e texturais necessários para o correto dimensionamento do processo de beneficiamento, da rota de processo, assim como identificar com precisão, ineficiências e perdas em processo existentes, possibilitando a otimização do rendimento geral da planta de beneficiamento.

A maneira de se caracterizar uma amostra de minério, varia muito com a própria mineralogia e das propriedades inerentes ao minério, bem como o objetivo, abrangência da caracterização, disponibilidade de tempo, estrutura laboratorial, capacidade analítica e recursos financeiros.

De maneira geral, a caracterização de uma amostra é executada em vários estágios. Os estágios de caracterização, que são executados mais frequentemente, são (BENVINDO & ANTONIO, 2010):

- 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 presentes, geralmente feito por diferença de densidade e susceptibilidade magnética, além da classificação das partículas
- Identificação das fases presentes na amostra, esta etapa é imprescindível dentro da caracterização tecnológica
- Quantificação dos minerais, onde diversas técnicas podem ser utilizadas para quantificar os minerais, e em amostras de mineralogia mais complexa essa etapa pode ser possível, agrupando-se minerais em função de suas resposta em um eventual processo.
- Liberação do mineral de interesse em relação a 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 granulométrico é um dos métodos mais clássicos de se obter o grau de liberação de um minério. A liberação é uma das fases mais importantes na caracterização.

Assim este trabalho concentra-se na segunda etapa da caracterização, identificando as fases presentes de um minério laterítico encontrado em solo cearense.

Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo a caracterização química e mineralógica de maneiras quantitativa e qualitativa de um minério laterítico com vistas à sua utilização na indústria siderúrgica. Para tal, podem ser considerados os seguintes objetivos específicos.

- Quantificação dos elementos químicos que podem estar presentes
- Identificação das fases minerais que fazem parte de sua estrutura, em especial as fases que contém ferro.

Revisão bibliográfica

Laterita

A laterite ou laterita é um tipo de solo muito alterado, produto de intemperismo de rocha tropical duradoura que é intensificado pela alta pluviosidade em temperatura elevada, rico em ferro e alumínio, formados em áreas tropicais quentes e úmidas. Pelo fato da complexidade do assunto, ainda não há um conceito definido do que se trata. As discussões sobre a definição do termo são de interesse não somente dos pesquisadores que abordam as lateritas do ponto de vista do processo de transformação rocha-manto de intemperismo¹ e das modificações do manto decorrentes das interações com a biota², mas também daqueles que estudam as lateritas no contexto dos processos geomórficos e da evolução do relevo na sua relação com a vegetação, com fluxos de água e com o uso e ocupação do terreno, do que vêm nelas fonte de matéria-prima para usos diversificados. (SILVA, AUGUSTIN, & LOPES, 2013)

Para uma compreensão adequada da formação da laterita, devemos focar nas reações químicas entre as rochas expostas na superfície e a água infiltrada. Essas reações são sobretudo controladas pela composição mineral das rochas e suas propriedades físicas (clivagem e porosidade) que favorecem o acesso da água ao seu interior. O segundo fator relevante para a formação das lateritas são as propriedades que a água vai possuir para reagir (constituintes dissolvidos, temperatura e pH), que são eles controlados pelo clima, vegetação e morfologia da paisagem (SCHELLMAN, 2014).

Os resultados químicos e mineralógicos mostraram que os minerais primários³ não são totalmente dissolvidos mas parcialmente transformados em minerais secundários⁴ que são mais estáveis sob as intensas condições atmosféricas. Os elementos nos minerais da rocha primária são liberados e mostram diferentes reações em solução aquosa. Os elementos Na, K,

¹ Intemperismo – conjunto de fenômenos físicos e químicos que levam a degradação da rocha.

² Biota – conjunto de seres vivos de um sistema.

³ Minerais Primários – diretamente da rocha.

⁴ Minerais Secundários – formados no solo a partir de outros minerais.

Mg e Ca não reagem com outros elementos e são removidos na água de percolação⁵. A dissolução inicial é predominantemente promovida por uma maior acidez da água. A elevada porcentagem de Si dissolvido é igualmente removido, mas outra parte reage com o Al dissolvido e forma a caulinita (argila mineral). O hidróxido de alumínio (gibbsita) é formado se a concentração de Si dissolvida é extremamente baixa devido ao escoamento muito forte. O Fe dissolvido é muito reativo com os íons de hidroxila e forma após a oxidação a goethita e a hematita que causam a cor avermelhada-marrom das lateritas. Assim o seu processo dominante de formação é o enriquecimento relativo de ferro e de alumínio com a remoção de sílica, alcalinos e alcalinos terrosos. As alterações químicas tem correspondência mineralógica com a formação da goethita, hematita, caulinita e gibbsita. Esses minerais juntos com o quartzo parcialmente dissolvido formam a maioria das lateritas (SCHELLMAN, 2014).

Difração de raio-X

Sabe-se hoje que raios X são radiações eletromagnéticas exatamente da mesma natureza que a luz mas de alta energia e baixo comprimento de onda. A unidade de comprimento dos raios-X é o angstrom (Å), que é igual a 10^{-8} cm, outra unidade é utilizada para medição do comprimento de onda, chamada *X unit* (XU), e o kilo *X unit* (kX = 1000 XU). A relação que a unidade possui com o angstrom é $1kX = 1,00202\text{Å}$.

Raios X, no entanto ocupam uma região no espectro eletromagnético que fica entre os raios gama e os ultravioletas que estão aproximadamente no intervalo de 0,5Å e 2,5Å, onde os comprimentos de ondas da luz visível estão na ordem de 6000Å, na figura 2, fica demonstrado de maneira mais clara a posição que os raios X estão no espectro eletromagnético. (CULLITY, 1956, pp. 1-2)

Esses são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para se produzir é fazer com que elétrons de alta energia

⁵Percolação – acontece quando a água encontra pequenos canais no solo ou microvilosidades capazes de fazer a água “infiltrar” com mais rapidez

colidam com os elétrons do elemento em questão, produzindo um fóton de raio-X característico. Dessa forma são gerados por dois principais métodos.

O primeiro é um dispositivo chamado tubo de raio X onde ondas eletromagnéticas são geradas pelo impacto de elétrons de alta energia com o metal alvo. Estes são os comumente utilizados para gerarem os raios X disponíveis em laboratório de qualquer tamanho, dessa forma os tubos de raios X são os meios mais convencionais de emissão para um laboratório. No entanto, eles possuem baixa eficiência e seu brilho⁶ é o principal limite por conta das propriedades térmicas do material. (PECHARSKY & ZAVALIJ, 2009, pp. 110-112)

A difração de raio X (DRX) é uma poderosa técnica usada unicamente para identificação de fases cristalinas presentes nos materiais e para medir a propriedades estruturais (tensões residuais, tamanho de grão, epitaxia⁷, composição de fases, orientação preferencial e defeitos estruturais) destas fases. DRX também é usado para determinação de espessuras de filmes finos e de multicamadas, além de arranjos atômicos de materiais polimórficos e suas interfaces (BRUNDLE, EVANS, & WILSON, 1992, p. 199)

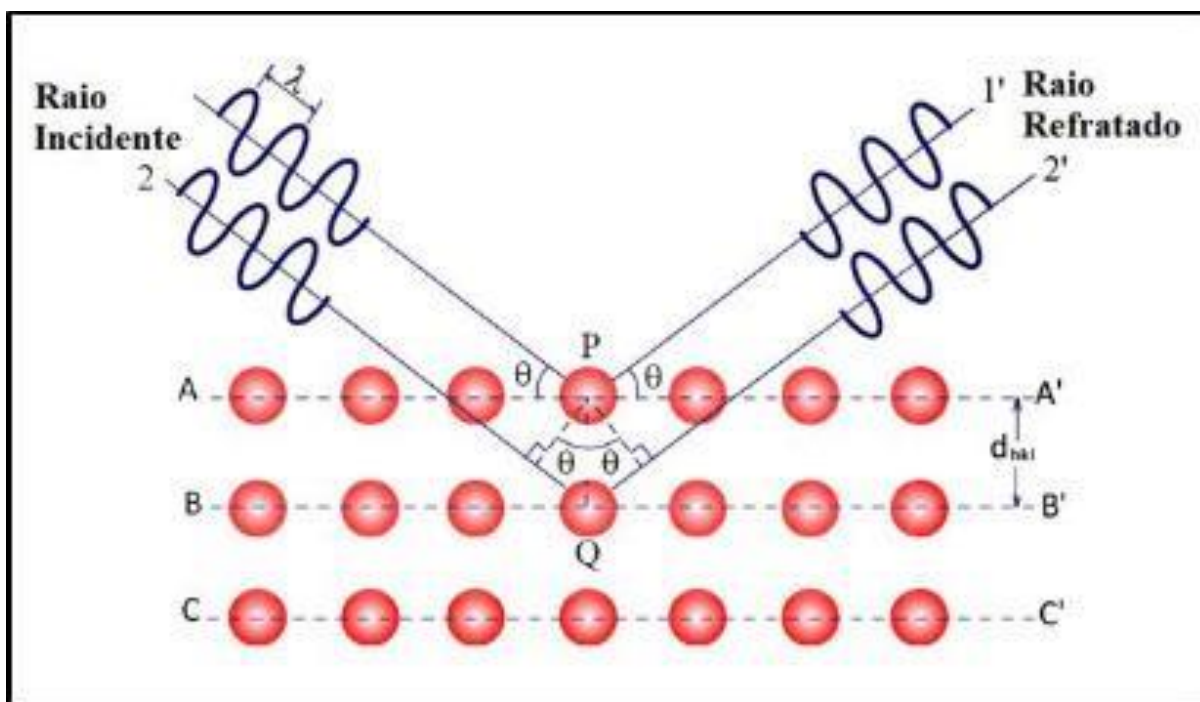
No espalhamento dos raios difratados, há de raios X por elétrons, podendo ser coerente e incoerente. No espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação a onda incidente, isso devido ao fato de ser uma colisão elástica. No espalhamento incoerente, a onda espalhada não tem direção definida. Ela não mantém a fase e nem a energia, sendo este efeito chamado de efeito Compton, a colisão é inelástica, e a energia referente à diferença entre a onda incidente e a onda espalhada traduz-se em ganho incidente e a onda espalhada traduz-se em ganho de temperatura (vibração do átomo). Quando há uma interferência construtiva das ondas espalhadas pelos planos atômicos no cristal, um pico de difração é observado. A condição para a interferência é dada pela lei de Bragg: (BRUNDLE, EVANS, & WILSON, 1992)

⁶ Brilho – fluxo de fótons, ou seja, número de fótons por unidade de tempo por unidade de área.

⁷ Epitaxia – refere-se ao método de deposição de uma película monocristalina sobre um substrato monocristalino. A película depositada é denominada como película epitaxial.

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$$

Figura 2 - Difração de raio X dos planos atômicos A-A e B-B. Sendo os feixes incidente 1 e 2 e os feixes difratados 1' e 2'

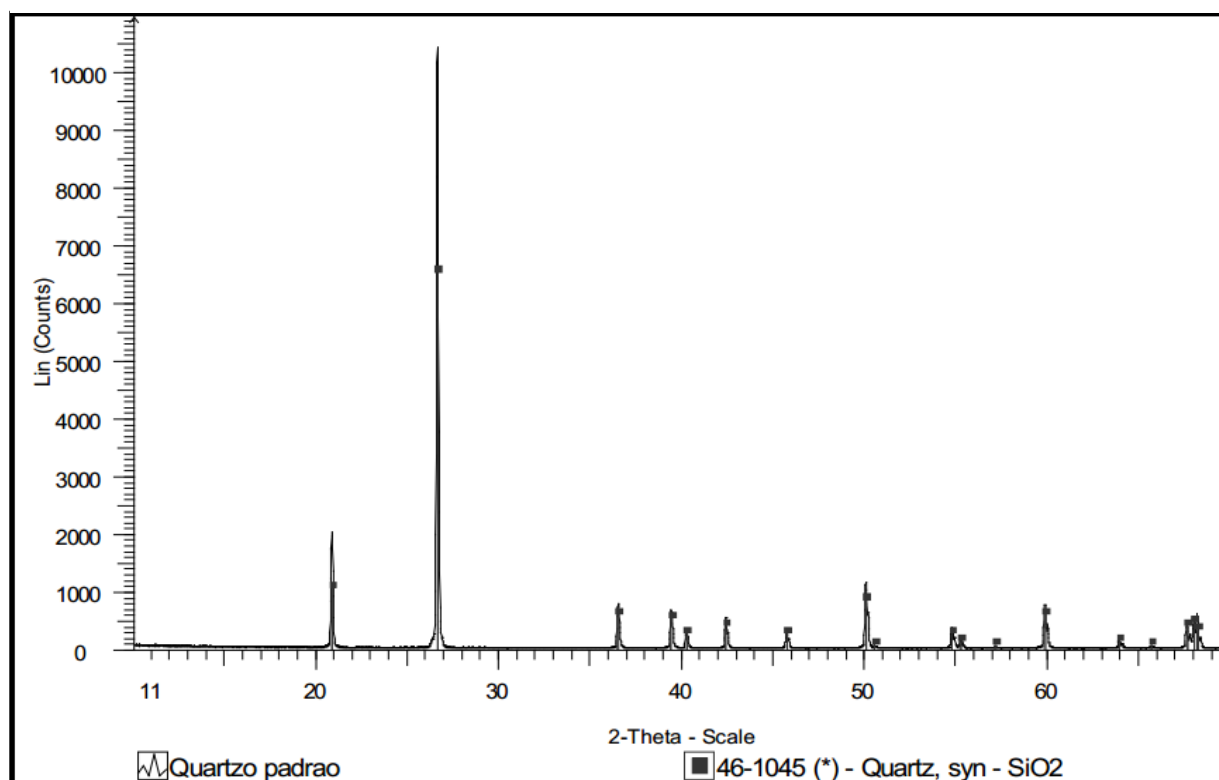


Fonte: (CALLISTER, 2007)

Um dos usos mais importantes de DRX é a identificação de fase. Esta identificação é feita comparando os espaçamentos “d” medidos no padrão de difração e, em menor medida, as suas intensidades integradas com padrões conhecidos no arquivo do Powder Diffraction JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). No entanto, materiais em análise, muitas vezes têm uma orientação preferencial, e isso pode fazer com que as intensidades medidas discorrem com o arquivo JCPDS, que são para orientações aleatórias. Para amostras contendo várias fases, a proporção de cada fase pode ser determinado a partir das intensidades integradas no padrão de difração. Se as fases da amostra têm orientação aleatória, esta determinação é simples 2d. No entanto, se houver alguma orientação preferencial, a determinação de proporções de fase pode requerer intensidades integradas em diversas orientações, que é demorado. Além disso, para materiais multifásicos, orientação preferencial pode fazer da identificação de fase difícil, uma vez que as intensidades integradas podem não ser úteis para sua identificação (Por exemplo, os picos que são fortes em padrões de pó pode ser fraco ou

completamente ausente numa orientação preferencial). Essa dificuldade pode ser particularmente grave se os dados estão disponíveis apenas para uma orientação da amostra ou se as fases produzirem muitos picos de difração. (BRUNDLE, EVANS, & WILSON, 1992)

Figura 3 - Exemplo de um espectro de difração de raios X. Amostra de quartzo



Fonte: (BENVINDO, ALVES, & CRISTINA, 2010)

Espectroscopia de fluorescência de raios-X

A Fluorescência de Raios-X (FRX) é um método não destrutivo usado para análise dos elementos nos materiais. Uma fonte de raios-X é usado para irradiar o material e causar uma emissão (ou fluorescência) dos raios X característicos de cada elemento. Conhecendo-se os ângulos de reflexão e as intensidades de radiação, é possível, não só identificar esses elementos, como também proceder à quantificação (DUTRA & GOMES, 1984). A fluorescência de raios X é uma das técnicas instrumentais mais versáteis, pois permite a análise de amostras sob a forma líquida ou sólida. Tem ampla capacidade de detecção, abrangendo elementos para

os quais a espectrografia óptica de emissão se mostra ineficiente, por exemplo: S, Cl, As, Se, Br, I, Ta e Th (BENVINDO, ALVES, & CRISTINA, 2010).

Desde a década de 50, a FRX é usada extensivamente para análise de sólidos, pós e líquidos. A técnica foi expandida para a análise de filmes finos de materiais na década de 70, podendo ser utilizada simultaneamente para a determinação de composição química e espessura desses filmes. A técnica é não-destrutiva, rápida, detalhada e potencialmente muito precisa. Os resultados são bons, combinados com outras análises químicas, incluindo, análise via úmida, técnicas de excitação por feixe de elétrons, etc. (C. HUANG, 1992, p. 339)

Fonte

Vários diferentes tipos de fontes tem sido empregadas para o estímulo da radiação X, incluindo aquelas baseados em elétrons, raios X, raios gama, prótons e radiação sincrotron. De longe a fonte mais comum utilizada é a de fóton de raio X gerados em tubos (JENKINS, 2001).

Nos processos onde se utilizam elétrons, prótons ou íons, e também máquinas geradoras de raios X, há a necessidade de aparelhagem capaz de produzir altas tensões que sejam extremamente estáveis no que resulta em fontes muito caras e complexas, ao se utilizar fontes radioativas alfa, gama, beta ou raios X, não há a necessidade desse tipo de equipamento muito caro, estas são baratas e compactas, mas em compensação requerem blindagem radiológica, além de intensidades relativamente inferiores às geradores de raios X (FILHO, 1999).

Detectores

Um detector de raios X é um transdutor que converte a energia dos fótons de raios X em pulsos elétricos. Detectores trabalham com um processo de fotoionização que é uma interação entre os raios x de entrada com o material do detector que produz uma número de elétrons. A corrente produzida por esses elétrons é convertido em pulsos de voltagem por capacitores e resistores, de tal modo que um pulso digital é produzido para cada entrada de um fóton de raio X. Adicionalmente para ter uma sensibilidade apropriada à energia do fóton, temos como uma extensão dos comprimentos de ondas ou energias outras duas importantes propriedades que um detector ideal deve possuir proporcionalidade e linearidade.

Cada fótons de raio X entra no detector produzindo um pulso e se o tamanho do pulso é proporcional a energia do fóton, o detector é dito proporcional. Proporcionalidade é necessária onde a técnica de seleção de alto pulso é uma medida para rejeição eletrônica de pulsos que correspondem a níveis característico de tensão a serem medidos. Quando raios X entram no detector em uma taxa e os sinais elétricos saem na mesma taxa, este é dito linear. Linearidade é importante onde várias taxas de contagem produzidas pelo detector são usadas como medidas de intensidade dos fótons para cada linha de medida (JENKINS, 2001).

Espectroscopia Mössbauer

O fato de a espectroscopia Mössbauer estar relacionada às medidas de ressonância em sólidos, faz desta técnica a ferramenta adequada para investigações dos materiais sólidos naturais inorgânicos como rochas, sedimentos e solos. A técnica é usada para estudo de estrutura de minerais e identificação de minerais em agregados polifásicos. É possível semi-quantificar o ferro em seus diferentes estados de oxidação, principalmente a razão entre ferro ferroso e ferro férrico (BENVINDO, ALVES, & CRISTINA, 2010, p. 79)

A química do ferro é rica e variada. Ela dá origem a numerosos fenômenos que podem ser investigados por espectroscopia Mössbauer O espectro de Mössbauer de um material contendo ferro normalmente identifica o estado de oxidação e de spin dos átomos de ferro que estão presentes. Para muitos materiais o estado de oxidação dos átomos de ferro pode ser facilmente deduzida a partir de outros dados. (MADDOCK, 1997).

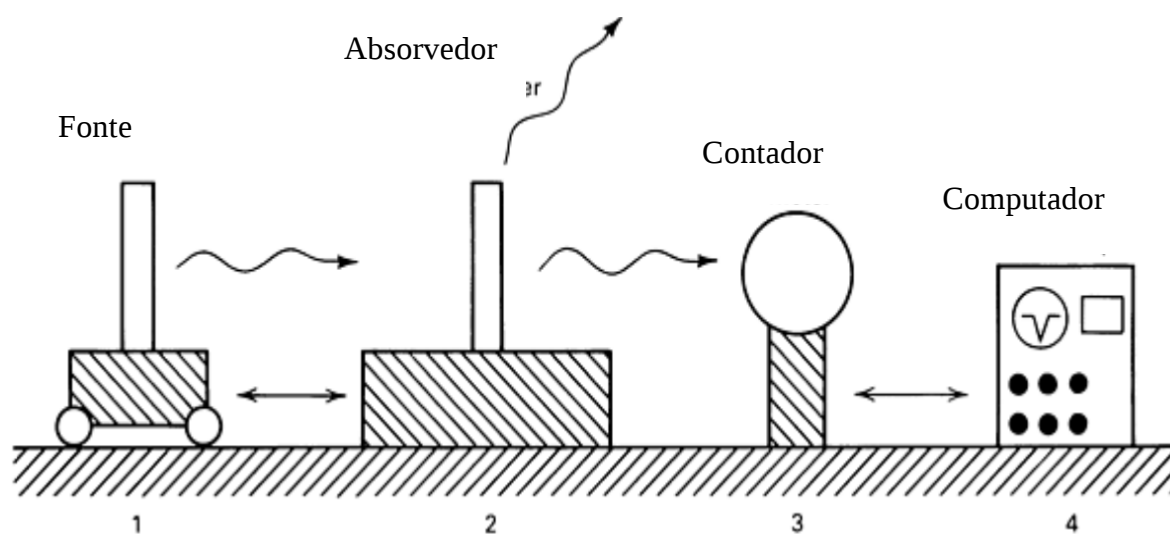
Princípio de Funcionamento

O procedimento mais comum é expor uma fina amostra sólida contendo núcleos bastante absorvedores em seu estado fundamental à radiação gama emitida por uma outra amostra de mesmo material contendo os mesmo núcleos inicialmente em seus estados excitados. Um detector de radiação gama é posicionado após a amostra absorvedora e observa-se a ressonância ou não. Dessa forma se traça a curva da radiação passante (transmitida) através dessa última amostra em função da velocidade relativa entre as duas amostras. A princípio, apenas para a velocidade relativa entre as amostras igual a zero é que haveria absorção ressonante.

Assim pode-se pensar, em geral, que a curva de radiação transmitida terá um mínimo bem definido quando a velocidade relativa for zero. Essa é a forma mais comum de se obter uma curva que passa pela condição de ressonância pela variação de um outro parâmetro, mas também pode-se obter curva semelhante, variando a temperatura de uma das amostras, como também pode-se variar tanto a temperatura como a velocidade relativa (MADDOCK, 1997).

A velocidade relativa suficiente para que o efeito Doppler adicional destrua a condição de ressonância, é da ordem de mm/s. Para variar a velocidade relativa pode-se fixar uma das amostras sobre o oscilador mecânico com aceleração constante, sobre uma centrífuga com velocidade de rotação controlável, etc. Mecanismos onde se mantém a velocidade constante são muitos usados quando se quer fazer medidas com variação de temperatura. Pode-se ainda usar um modulador de velocidade para fazer o uso de detecção modulada. Como detector, usa-se normalmente um cintilador multicanal otimizado para as energias envolvidas. A sofisticação do aparato depende, é claro, do interesse específico de cada amostragem. O importante é ter em mente que o procedimento padrão é ter uma das amostras muito bem conhecida, sendo que os parâmetros da segunda amostra serão o objeto de estudo. (SWARTZENDRUBER & BENNETT, 1998).

Figura 4 - Visão geral do mostrando os principais componentes do arranjo experimental: 1 – Fonte de raios gama adequadamente preparada livre de recuo, dada uma velocidade controlada por precisão por um transdutor. 2 – Amostra absorvedora de radiação gama emitida pela fonte. 3 – Detector de raios gama com um contador de cintilação, com um pré-amplificador adequado e um único analisador de cana para selecionar apenas as contagens gama. 4 – Dispositivo de armazenamento com monitor para mostrar o número de contagens em função da velocidade relativa entre a fonte e a amostra absorvedora.



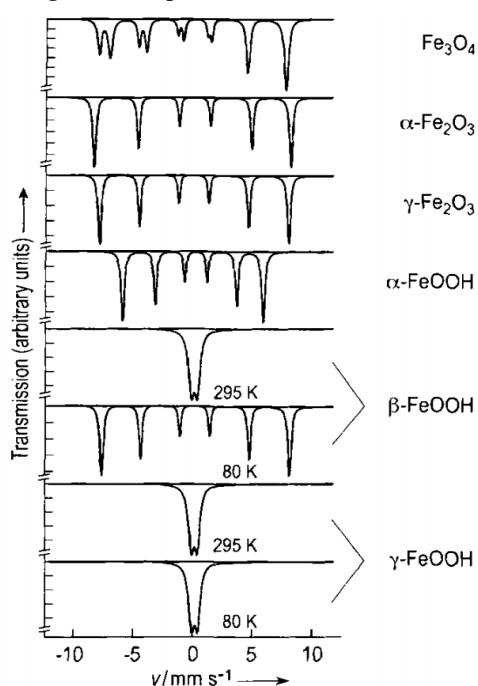
Fonte: (SWARTZENDRUBER & BENNETT, 1998)

Os principais elementos de um espectrômetro Mössbauer, são a fonte de raios gama que contém os núcleos ativos, o absorvente (ou dispersor), e um detector de radiação gama de baixa energia, além de produtos eletrônicos para gravação automática do espectro. A fonte e o absorvente são movidas uma em relação à outra (quer pelo movimento da fonte e mantendo o absorvente fixo ou vice-versa).

A relação de transmissão em função da velocidade do efeito Doppler, mostra ressonância máxima e, por conseguinte, em relação de transmissão mínima a velocidades relativas em que as linhas de emissão e de absorção sobrepõem-se idealmente. Em velocidades positivas ou negativas elevadas a superposição das linhas de emissão e de absorção são negligenciáveis, tornando o efeito de ressonância praticamente nulo, mostrado no esquema abaixo. (GÜTLICH & ENSLING, 2001)

A técnica provou ser uma poderosa ferramenta para analisar os óxidos de ferro. Dependendo da condição de oxidação, vários óxidos ou hidróxidos podem ser formados, identificando as fases como ponto de partida as suas composições magnéticas. Na figura 10 está ilustrado seis diferentes produtos de óxidos de ferro. Fe_3O_4 (Magnetita), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematita), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemita), $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethita), $\beta\text{-FeOOH}$ (Goethita) e $\gamma\text{-FeOOH}$ (Goethita). (GÜTLICH & ENSLING, 2001)

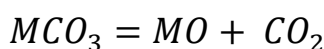
Figura 5 - Espectro Mössbauer dos mais importantes produtos de oxidação do Fe



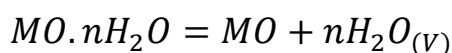
Fonte: (GÜTLICH & ENSLING, 2001)

Calcinação

O processo de calcinação deriva da reação de decomposição de carbonato de cálcio, mas com um conceito de maior abrangência, pois o termo é utilizado também para todos os carbonatos e para eliminação da água de hidratação, eliminar gases, diminuir o volume da carga ou para evitar o consumo de combustível caro, sendo então realizada à parte do processo principal. É um processo fortemente endotérmico, portanto necessita de um maior fornecimento de energia para as transformações de carbonatos e hidratos em óxidos correspondentes. Além disso, necessita de temperatura relativamente elevada, geralmente acima de 600°C até 1100°C. Por ser endotérmica, a frente de reação vai avançando da periferia da partícula para o seu interior à medida que as condições termodinâmicas e cinéticas sejam satisfeitas. Em materiais de tamanho relativo, o aporte térmico para a frente de reação precisa ser maior, devido à baixa condutividade térmica do óxido formado na superfície. É usada principalmente na produção de óxidos, segundo: (MOURÃO et al., 2007)



Equação 1 - Decomposição de carbonato



Equação 2 - Remoção de água de hidratação

A estrutura e a morfologia do material calcinado sofrem modificações com a exposição ao calor, tão mais profundas quanto maiores a temperatura e a duração da etapa e isso pode diminuir a reatividade de alguns produtos calcinados, pois algumas substâncias, ao perderem água de cristalização, sofrem hidrólise, impossibilitando a sua calcinação (HECK, 2014).

A calcinação é uma operação nitidamente endotérmica, isso pode ser visto analisando os dados de entalpia de algumas reações de formação de carbonatos a seguir.

Tabela 1 - Energia livre padrão de formação de carbonatos, onde $\Delta G^\circ = A + BT$ em cal.

REAÇÃO	A	B
$CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$	41796	-36,19
$FeCO_{3(s)} = FeO_{(s)} + CO_{2(g)}$	19052	-41,63
$MgCO_{3(s)} = MgO_{(s)} + CO_{2(g)}$	27273	-39,72
$MnCO_{3(s)} = MnO_{(s)} + CO_{2(g)}$	27522	-41,92

Fonte: (CARVALHO, ASSIS, CAMILO, FIGUEIRA, & CAMPOS, 1977)

Análise térmica TGA

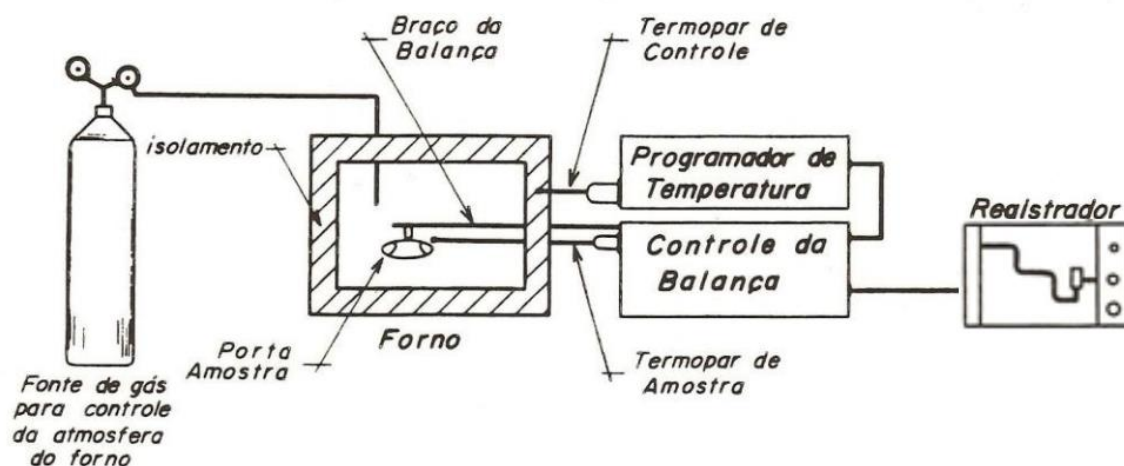
É importante entender e estudar as mudanças térmicas de determinados compostos, assim como limites de temperaturas aos quais podem ser submetidos sem que se comprometa as suas propriedades. O conhecimento dessas propriedades pode levar à melhora de processos de moldagem, transporte, conservação e até melhorar as aplicações de determinados compostos e materiais. No caso de decomposição é útil saber quais são os produtos voláteis e os resíduos gerados, em relação à sua reação físico-química.

Quando uma substância sólida pura “A” é aquecida em uma atmosfera inerte, o aumento resultante pode levar a mudanças na estrutura do cristal, sinterizando, fundindo ou sublimando. Algumas substâncias podem se decompor formando novos fragmentos de moléculas, algumas ou todas as quais são voláteis na temperatura atingida. (BROWN, 2001). Em qualquer cristal real de “A”, haverá regiões imperfeitas dentro do qual os componentes serão mais reativos do que na maior parte do sólido. As superfícies dos cristais são regiões de imperfeições muito importantes em virtude da ligação menos simétrica nesta região. A uma temperatura adequada a decomposição pode-se iniciar por redistribuição das ligações dentro de sítios de imperfeição da matriz (BROWN, 2001).

A técnica que acompanha a variação da massa da amostra em relação a variação da temperatura e do tempo é chamada de TGA (*Thermogravimetric Analyzer*), é considerada como uma ferramenta essencial para caracterização de materiais. (PerkinElmer, 2014).

Pode-se dizer que o equipamento da análise termogravimétrica é composto basicamente por uma termobalança (o equipamento pode mudar de configuração de um fabricante para outro, mas os fundamentos de todos eles são os mesmos) que é o equipamento que permite a medição contínua da massa da amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada.

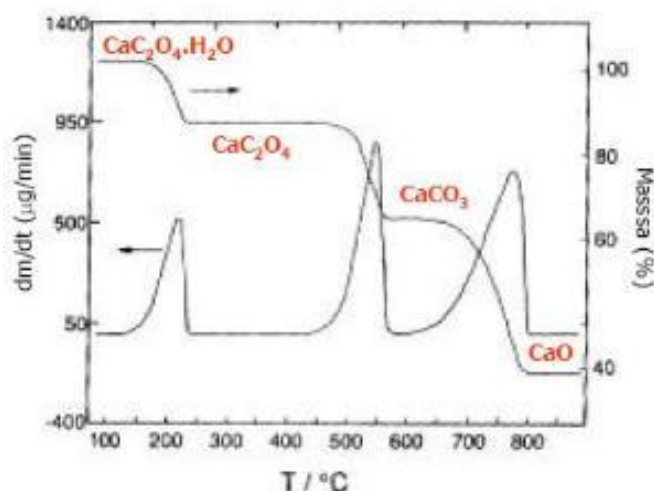
Figura 6 - Diagrama de um equipamento para análise termogravimétrica.



Fonte: (DENARI & CAVALHEIRO, 2012)

Um dos exemplos citados é o estudo gravimétrico do oxalato de cálcio, tal como ilustrado na Figura 7. Informações tais como extensão da hidratação, as condições de secagem apropriadas, intervalos de estabilidade para produtos intermediários e o mais importante, entender os mecanismos de reação que podem ser deduzidas a partir de curvas termogravimétricas.

Figura 7 - Curva termogravimétrica do oxalato de cálcio monohidratado



Fonte: (STEPHEN & GÜNTHER, 2001)

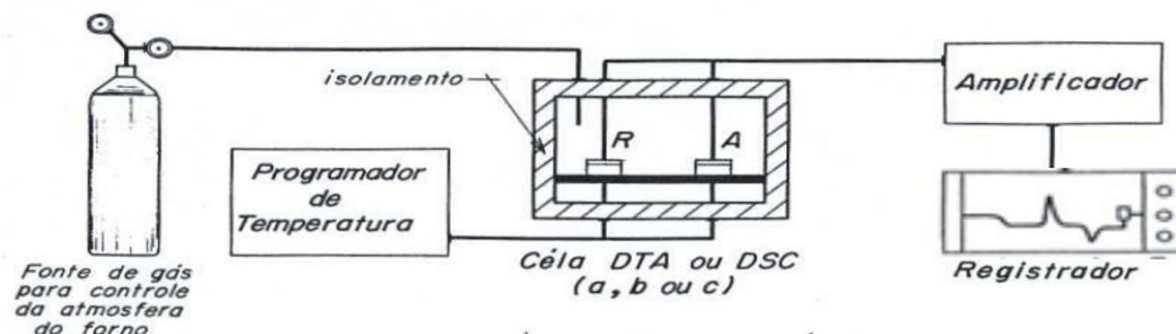
Uma vez que a mineralogia da amostra foi determinada por outros meios, é possível obter informações quantitativas pela análise termogravimétrica. Uma das informações mais úteis é a determinação da perda de água estrutural de caulinita, mica, goethita, gibbsita e de outros carbonatos. Cada mineral destes possuem faixas 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, para evitar que a oxidação de alguns elementos possam 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 proceder com a 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, gerar dúvidas, como no caso da superposição de desidroxilação de caulinita e oxidação de carvão. A 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 infravermelho, para a análise de gases emanados que rastreiam com grande precisão o fenômeno (BENVINDO, ALVES, & CRISTINA, 2010).

A técnica DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) é considerada uma técnica termoanalítica no qual as variações de entalpia da amostra são monitoradas em relação a um material

de referência termicamente inerte, enquanto ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura. A figura 13 mostra um esquema genérico da estrutura do aparelho de análise DSC

Figura 8 - Esquema genérico de um aparelho de análise de DSC

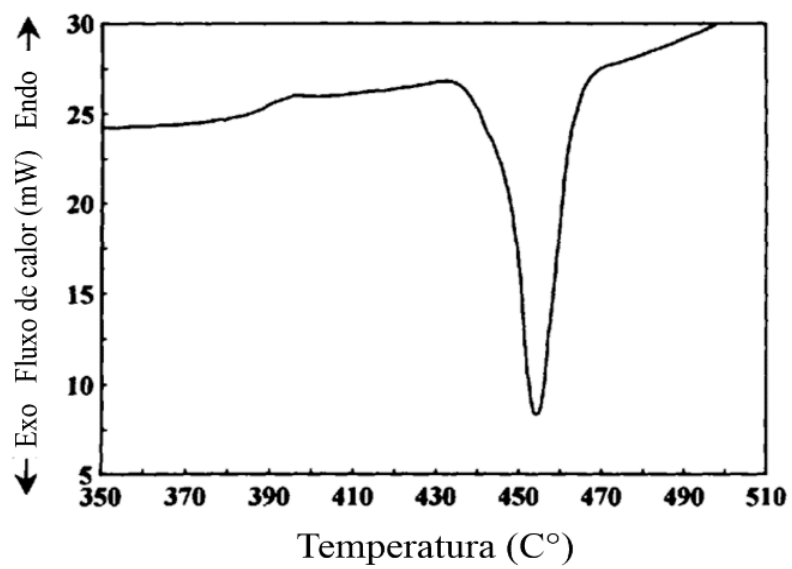


Fonte: (DENARI & CAVALHEIRO, 2012)

Os suportes de amostra e de referência estão equipadas individualmente com um sensor de resistência, na qual mede a temperatura da base do suporte, e um aquecedor por resistência. Se for detectada uma diferença de temperatura entre a amostra e a referência, haverá uma compensação térmica com o aquecimento da resistência para diminuir o ΔT entre a amostra e a referência. Uma consideração simplificada das propriedades térmicas dessa configuração mostra que a absorção de energia é proporcional à capacidade de calor da amostra (HATAKEYAMA & QUINN, 1999).

Os resultados são plotados de acordo com o potencial utilizado para a compensação térmica como na figura XX.

Figura 9 - Plotagem do diagrama potência x temperatura



Fonte: (SPEYER, 1993).

Metodologia

Amostras

As amostras são de minério laterítico extraídos do estado do Ceará, onde essas foram preparadas para a condição de pó para a execução do trabalho, em seguida divididas em duas frações. A primeira do minério *in natura*. A segunda passou pelo processo de calcinação.

Utilizando almofariz e pistilo ficaram no aspecto de pó. Suficiente para obter bons resultados dos métodos utilizados neste estudo.

Figura 10 - Amostra de minério in natura



Figura 11 - Amostra in natura



Difração de raios-X

Empregou-se para esta análise o difratômetro de raios X para amostras em pó, o modelo XPert Pro MPD da marca Panalytical com ânodo de cobre e $\lambda=1,56060\text{\AA}$, sistema XPERT PRO, gerador PW3064/60, goniômetro PW3050/60. Como parâmetros de medição, os ângulos utilizados estavam no intervalo entre 10 e 100° com passo de 0,0130° de modo contínuo. Do Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

Os dados gerados foram interpretados empregando-se o software X'Pert High Score. O emprego dessa técnica possibilitou a identificação das fases minerais presentes nas amostras em conjunto com os demais resultados obtidos.

Espectrometria de fluorescência de raios-X

Empregou-se para esta análise o espectrômetro de fluorescência de raios-X da marca Rigaku, modelo ZSXMini II, para quantificação de elementos do Flúor ao Urânio do Laboratório de Raios-X.

A análise forneceu a composição química do material, de maneira qualitativa e quantitativa, indicando todos os elementos e suas respectivas quantidades na amostra. Este resultado serviu para proceder a análise qualitativa das fases presentes.

Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos no modo de transmissão em temperatura ambiente. Uma fonte radioativa de ^{57}Co em matriz de ródio foi montada em um controlador de velocidades operando no modo sinusoidal com velocidades variando entre -12 mm/s e +12 mm/s com o intuito de excitar todas as possíveis transições hiperfinas do núcleo do ^{57}Fe . As amostras foram montadas em um suporte de acrílico com um orifício circular de 0,5cm de diâmetro. Uma máscara de chumbo foi colocada na frente do suporte para colimar o feixe de radiação. Os fótons transmitidos foram detectados por uma do tipo câmara de ionização (detector) operando no modo proporcional enquanto um analisador de multicanal foi usado para contar e definir o espectro. Os dados foram avaliados usando conjuntos de Lorentzianas através de um algoritmo de ajuste por mínimos quadrados, utilizando o programa Normos-90. Os deslocamentos isoméricos (δ) reportados são medidos com relação ao $\alpha\text{-Fe}$.

Calcinação

O procedimento de calcinação foi realizado no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal

do Ceará com o objetivo de avaliar a perda de massa e identificar as fases que surgiram após esse tratamento.

Foi feita a pesagem 10g como valor inicial de massa da amostra para calcinação, utilizando uma amostragem, devido ao pouco material disponível. Ao ser calcinado, utilizando um forno EDG 3000 com curva de aquecimento de $30^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, e estabilizando na temperatura de 1000°C pelo período de uma hora e deixando a amostra resfriando ao forno, essa foi removida e efetuada uma nova pesagem para saber sua perda em massa.

Análise térmica TGA

A análise termogravimétrica foi realizada no aparelho NETZSCH STA 449F3 do Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Ceará.

Cerca de 6,9 miligramas da amostra *in natura* foi colocada em cadinho de platina e então aquecida a uma taxa de $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até a temperatura de 1000°C , partindo da temperatura ambiente de aproximadamente 25° e em atmosfera de nitrogênio com fluxo de $70\text{ml}.\text{min}^{-1}$.

Resultados e discussão

Espectroscopia de fluorescência de raios X

A tabela abaixo mostra as composições químicas das amostras *in natura* e da amostra calcinada, indicando os elementos que partem do Flúor e vão até o Urânio.

Tabela 2 - Valores da fluorescência de raios X

Elementos	Porcentagem em massa	
	In natura	Calcinada
Fe	36,380	52,080
Si	24,448	24,191
Al	20,868	17,868
Mn	13,042	2,7014
Ba	1,9786	-
Ti	1,9765	1,8310
K	0,5952	0,6715
Ca	0,4893	0,4236
Zr	0,2229	0,0628

Difração de raios-X

A interpretação procurou identificar as fases minerais presentes, de forma clara a se obter resultados confiáveis e sem ambiguidade. No quadro são apresentadas as fases identificadas após a interpretação dos difratogramas:

Tabela 3 - Fases minerais identificadas por difração de raios X

Amostra	Fase mineral ou composto químico	Fórmula química	Ficha ICDD
<i>In natura</i>	Quartzo	SiO ₂	01-082-0511
	Caulinita	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	01-080-0886
	Goethita	FeO(OH)	01-081-0462
	Ramsdelita	MnO ₂	03-065-1298
Calcinado	Hematita	Fe ₂ O ₃	01-084-0311
	Quartzo	SiO ₂	01-082-0511
	Hausmanita	Mn ₃ O ₄	03-075-0765
	Alumínio Titânio	AlTi ₃	03-065-7534

Nas figuras 13 e 14, são apresentados os diagramas da amostras calcinada e *in natura*, com a identificação dos picos gerados nos seus respectivos ângulos.

Figura 12 - Difratoograma da amostra calcinada e suas identificações de picos

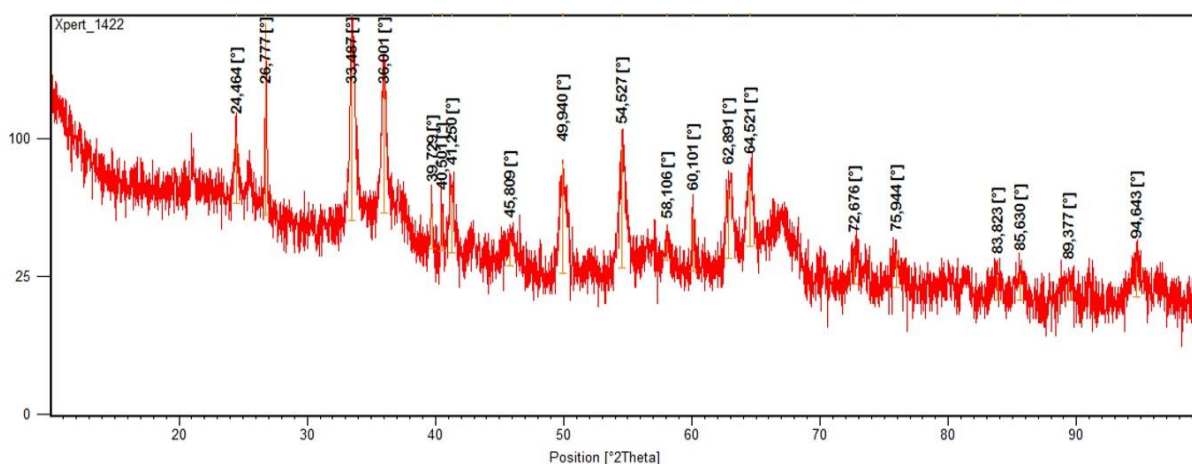
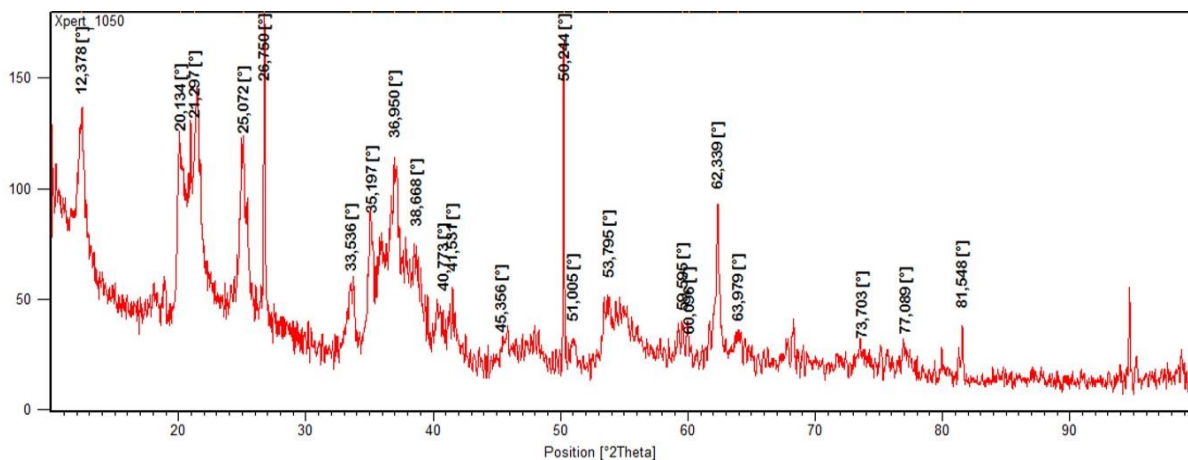


Figura 13 - Difratoograma da amostra in natura e suas identificações de picos.



A seguir, nas figuras 15 a 18 são mostradas as interpretações feitas para cada difratogramas para cada fase da amostra *in natura*, empregando-se o software X'Pert High Score Plus. Esta interpretação procurou encontrar o melhor perfil de difração dos minerais que melhor se encaixavam no difratogramas obtido para amostra.

Uma análise criteriosa dos padrões de difração, em relação à intensidade dos picos principais da cada mineral (os de maiores intensidades), combinado com a análise química e demais testes efetuados permitindo apresentar os resultados a seguir.

Figura 14 - Difratoograma com identificação dos picos da goethita na amostra in natura

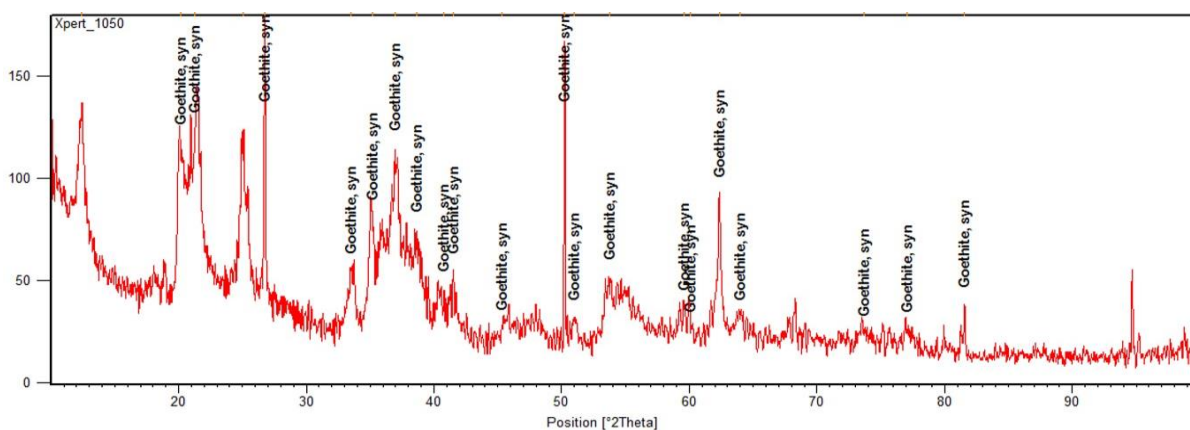


Figura 15 - Difratoograma com identificação dos picos da caulinita na amostra in natura

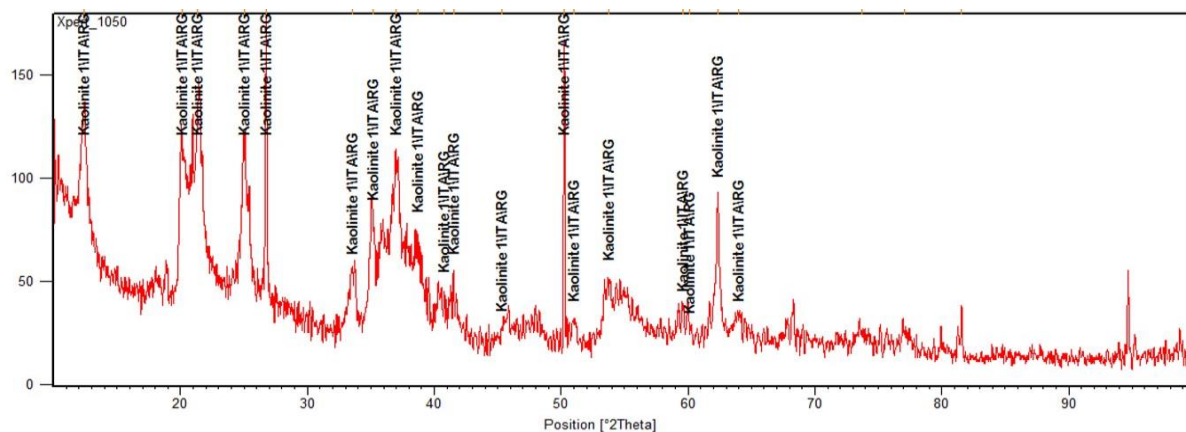


Figura 16 - Difratoograma com identificação dos picos de quartzo na amostra in natura

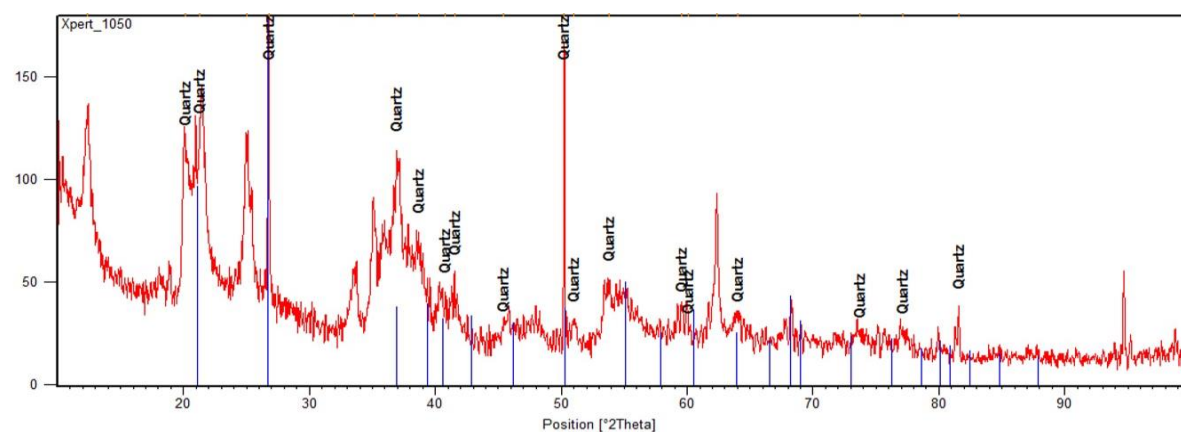
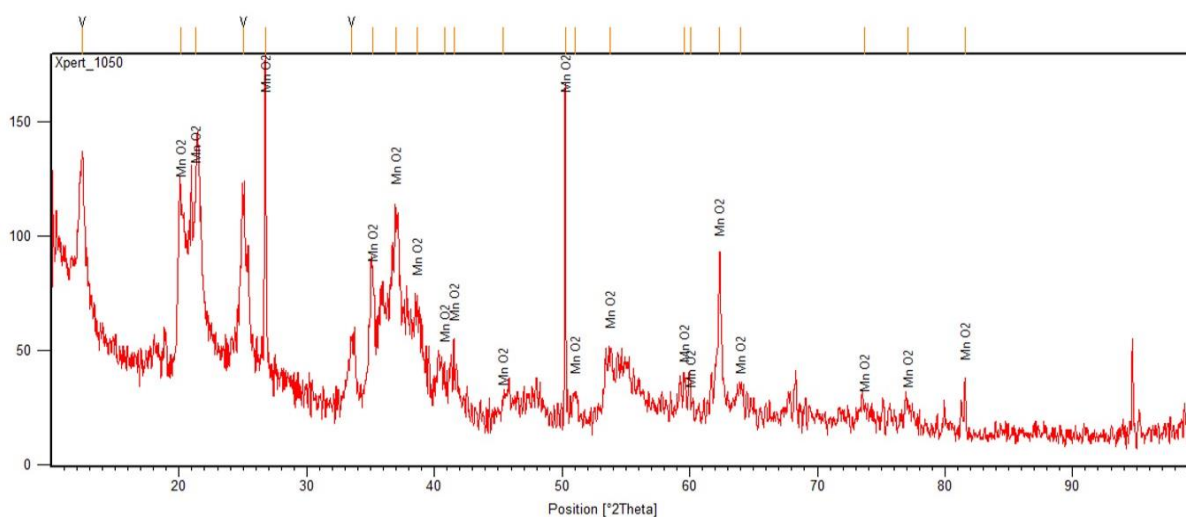


Figura 17 - Difratoograma com identificação dos picos da ramsdelita na amostra in natura



Logo abaixo, nas figuras 19 a 22, as interpretações de cada fase dos difratogramas da amostra calcinada.

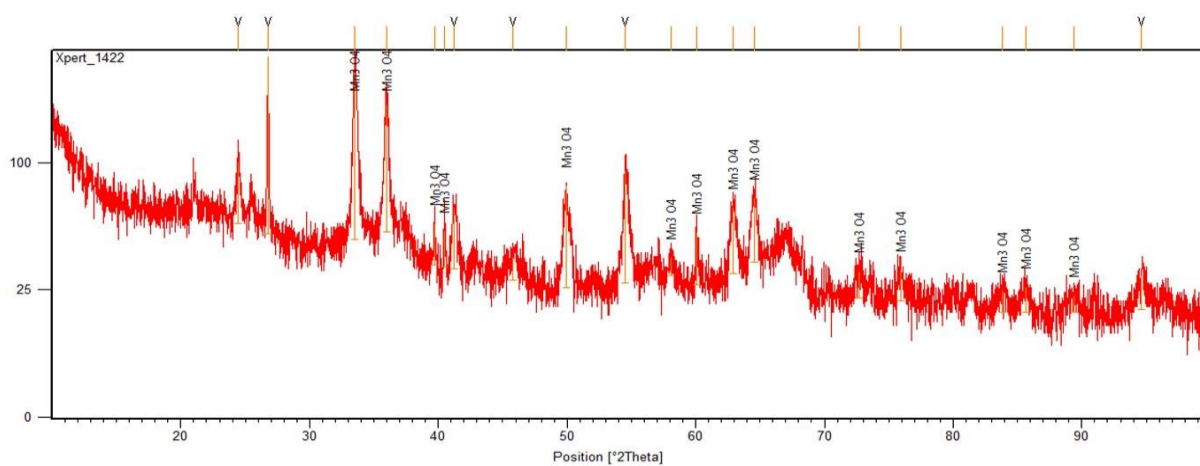
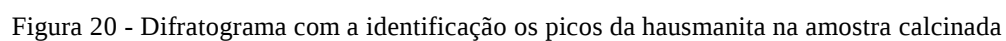
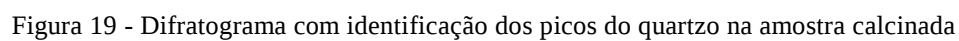
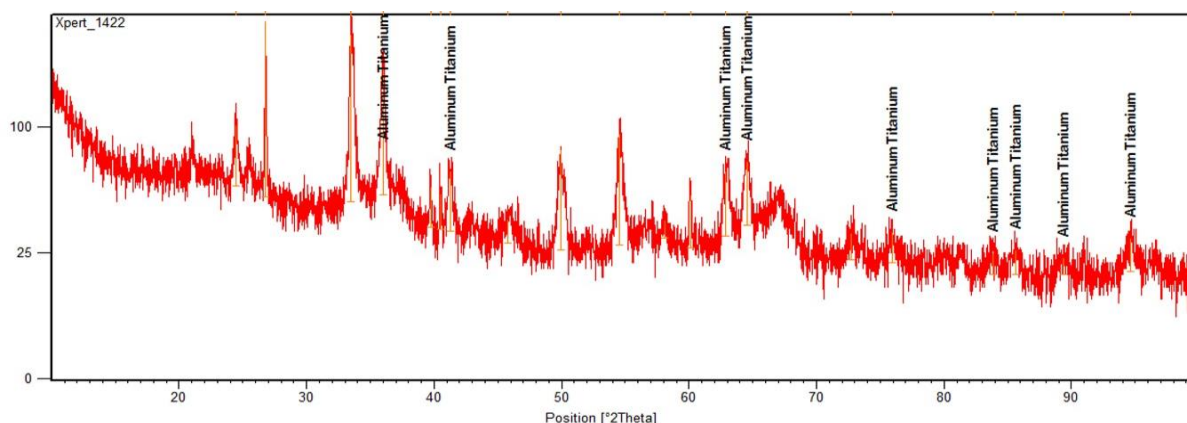


Figura 21 - Difratoograma com a identificação dos picos do alumínio titânio na amostra calcinada



Os resultados propostos nesta etapa não excluem a presença de outros minerais que possam ocorrer associados aos encontrados, uma vez que se percebe pela característica dos difratogramas que as amostras estudadas contêm minerais mal formados e/ou baixa cristalinidade e em pequenas quantidades, pois a detecção só ocorre para os principais minerais.

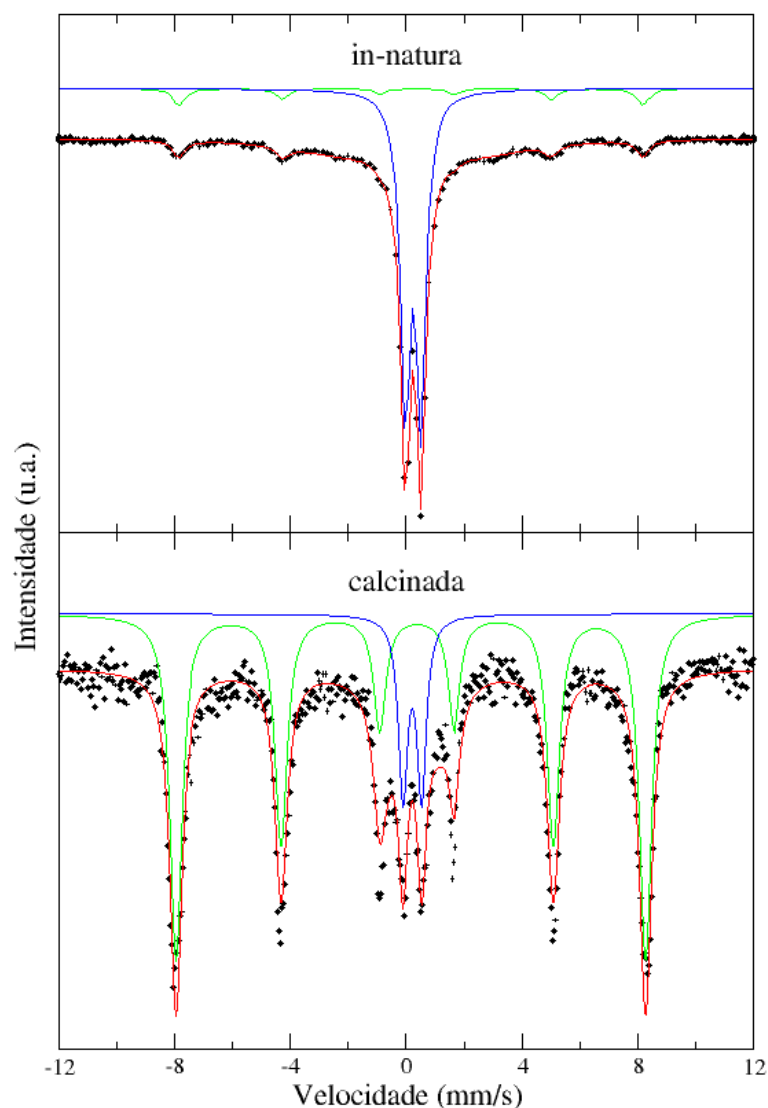
Espectroscopia Mössbauer

Serão apresentados a seguir os espectros Mössbauer das amostras *in natura* e calcinada.

Tabela 4 - Parâmetros hiperfinos das amostras *in natura* e calcinada

Amostra	Sítio	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	B_{HF} (T)	Área %
<i>in natura</i>	dubleto	0,36	0,56	0,40	-	92
	sexteto	0,38	-0,21	0,51	50	8
calcinada	dubleto	0,32	0,63	0,31	-	25
	sexteto	0,37	-0,22	0,51	50	75

Figura 22 - Espectro Mössbauer identificando o estado de ressonância do Fe característicos de cada fase



Sendo confirmada a identificação da goethita na amostra *in natura* e da hematita na amostra calcinada (MURAD & CASHION, 2004).

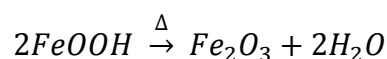
Calcinação

A perda de massa no ensaio de calcinação foi considerável, haja visto que a massa inicial no cadinho era de 10,00 gramas, após o processo de calcinação a massa final da amostra era de 8,48 gramas. Ocorreu, portanto, uma perda de 15,14% em massa.

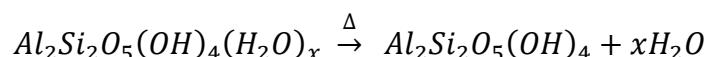
Análise térmica TGA

Na figura abaixo está plotada a análise TGA e DSC, mostrando a perda de massa e variação de entalpia em função da temperatura.

São verificados quatro eventos nas curvas TGA e DSC para a amostra *in natura*. O primeiro evento, corresponde a perda de umidade da amostra, até aproximadamente 90°C. O segundo evento ocorre a partir de 250°C, que corresponde a remoção da água da estrutura da caulinita (equação 3) e da transformação da goethita para hematita que ocorre na mesma faixa de temperatura, como mostrados nas equações abaixo (ALMEIDA, 2010) (LIU, CHEN, ZOU, QING, & FROST, 2013).

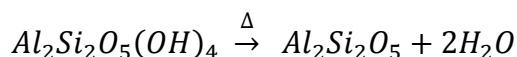


Equação 3 - Transformação da goethita para hematita



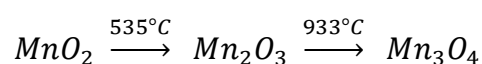
Equação 4 - Perda de água fortemente ligada a estrutura

O terceiro evento ocorre em torno de 500°C. Dois eventos ocorrem simultaneamente, isso explica a intensidade da absorção de calor. Ocorre a quebra da hidroxila da estrutura da caulinita, transformando-a em metacaulinita como demonstrado na equação 5.



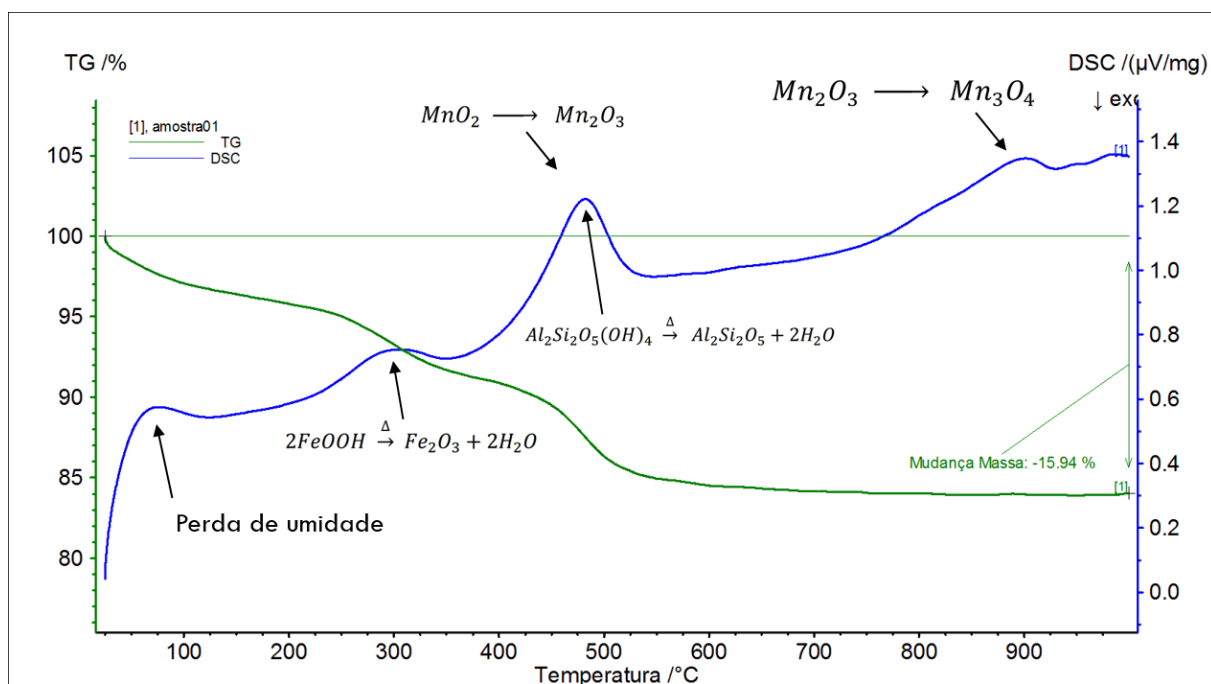
Equação 5 - Quebra da hidroxila presente na caulinita, transformando em metacaulinita

A outra ocorrência nessa faixa de temperatura, assim como na faixa de 900°C, o quarto evento, deve-se pela transformação do MnO_2 em Mn_3O_4 como na equação 6 (ALMEIDA, 2010):



Equação 6 - Mudança de fase dos óxidos de manganês em razão da temperatura

Figura 23 - Gráfico TGA/DSC



Conclusões

Baseado nos resultados das análises, conclui-se que o material é minério laterítico com teor significativo de ferro, manganês e silício.

Conclui-se que ocorreram mudanças de fases significativas no processo de calcinação, essas que eram fases envolvendo o ferro, silício e manganês que são elementos interessantes no processo siderúrgico. As mudanças de fases, além da perda de hidroxila das estruturas, são confirmadas na análise termogravimétrica.

O material, para ser utilizado em baixa quantidade não necessita de um processo prévio de calcinação, assim gerando economia de energia para seu preparo. Entretanto, como a calcinação pode trazer uma fragilização, estudos complementares de degradação a quente devem ser realizados pois aspectos de geração de finos durante calcinação podem ser determinantes na definição de um pré-tratamento ao material antes de seu enformamento.

O minério encontrado na Serra do Apodi possui Fe_2O_3 e SiO_2 após calcinação. A implicação disto para sua utilização em um alto-forno, é o fato de que normalmente se usa quartzito (SiO_2 quase 100%). O material não é um quartzito puro para aplicação siderúrgica, mas supõe-se que pelo seu teor de quartzo e pela sua composição química envolvendo outros elementos já mencionados, que pode ser utilizado na cadeia de produção do aço.

As transformações de fase ocorridas no quartzo, acontecem na faixa próxima da remoção das hidroxilas da caulinita e na faixa de transformação do óxido de manganês, assim, dificultando a sua exata posição da curva DSC.

A formação de alumina era prevista, de acordo com a literatura, mas não foram detectados seus picos na difração de raios X. Foi detectada a fase alumínio-titânio, mas sua formação não pode ser explicada neste trabalho, devido a uma maior exigência experimental e teórica.

A diferença da variação de massa entre a amostra calcinada e a variação dada no TGA, é justificada pelo fato da amostra calcinada ganhar umidade do ambiente após o ensaio de calcinação, pois a mesma resfriou no forno de onde foi retirada no dia posterior.

Sugestões de trabalhos futuros

- Analisar o material utilizando TGA e DSC em temperaturas mais altas, para identificar possíveis mudanças de fases que podem surgir após a temperatura de 1000°C.
- Recalcular a composição do mineral para a composição de óxidos.

Referências

- ALMEIDA, A. (2010). Caracterização químico-mineralógica de minérios de manganês. Belo Horizonte, MG.
- ANTONIO, F. F. (2005). Panorama da Produção e Consumo de Rochas e Minerais Industriais no Brasil. Em A. D. BENVINDO, & F. F. ANTONIO, *Rochas e Minerais Industriais - Usos e Especificações* (pp. 11-30). Rio de Janeiro: CETEM/MCT.
- BENVINDO, A. D., & ANTONIO, F. F. (2010). Introdução ao Tratamento de Minérios. Em A. D. BENVINDO, J. S. ALVES, & S. A. CRISTINA, *Tratamento de Minérios 5ª edição* (pp. 3-18). Rio de Janeiro: CETEM/MCT.
- Benvindo, A. d., Alves, J. S., & Cristina, S. A. (2010). Caracterização Tecnológica de Minérios. Em A. d. Benvindo, J. S. Alves, & S. A. Cristina, *Tratamento de Minérios - 5ª edição* (pp. 85-86). Rio de Janeiro: CETEM/MCT.
- BENVINDO, A., ALVES, J., & CRISTINA, S. (2010). *Caracterização Tecnológica de Minérios*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT.
- BROWN, M. (2001). Thermal Events. Em M. E. BROWN, *Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications* (pp. 13-17). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- BRUNDLE, C., EVANS, C., & WILSON, S. (1992). *ENCYCLOPEDIA OF MATERIALS CHARACTERIZATION Surfaces, Interfaces, Thin Films*. Stoneham: Butterworth-Heinemann.
- C. HUANG, T. (1992). X- Ray Emission Techniques. Em C. RICHARD, S. WILSON, & C. EVANS, *Encyclopedia of Materials Characterization* (pp. 338-341). Stoneham: Butterworth-Heinemann.
- CALLISTER, W. (2007). *Materials Science and Engineering: an introduction 7th ed.* York: John Wiley & Sons, Inc.
- CARVALHO, J., ASSIS, P., CAMILO, R., FIGUEIRA, R., & CAMPOS, V. (1977). *Dados termodinâmicos para metalurgistas*. Belo Horizonte: DEMM / UFMG.
- CULLITY, B. (1956). *Elements of X-Ray Diffraction*. Massachusetts: ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, Inc.
- DENARI, G., & CAVALHEIRO, T. (2012). *Princípios e aplicações de análise térmica*. São Carlos, São Paulo, Brasil.
- DUTRA, C., & GOMES, C. (1984). A fluorescência de raios X na geologia. Em *Técnicas analíticas aplicadas à geologia* (pp. 84-120). São Paulo: Edgard Blücher.
- FILHO, V. (Julho de 1999). *Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF)*. Brasil.
- GÜTLICH, P., & ENSLING, J. (2001). Mössbauer Spectroscopy. Em H. GÜNZLER, & A. WILLIAMS, *Handbook of Analytical Techniques* (pp. 561-577). Verlag: WILEY-VCH.
- HATAKEYAMA, T., & QUINN, F. (1999). Differential Thermal Analysis and Differential Scanning Calorimetry. Em T. HATAKEYAMA, & F. X. QUINN, *Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science 2ªEd.* (pp. 5-24). West Sussex: John & Sons Ltd.

- HECK, N. (2014). Calcinação. *Metalurgia Extrativa do Metais Não-Ferrosos*. DEMET / UFRGS.
- JENKINS, R. (2001). X-Ray Fluorescence Spectrometry. Em H. GÜNZLER, & A. WILLIAMS, *Handbook of Analytical Techniques* (pp. 757-760). Mörlenbach: WILEY-VCH.
- KRANE, K. (1988). *Introductory Nuclear Physics*. John Wiley & Sons.
- Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. (28 de outubro de 2014). Fonte: LNLS: <http://lnls.cnpem.br/>
- LIU, H., CHEN, T., ZOU, X., QING, C., & FROST, R. (2013). Thermal treatment of natural goethite: Thermal transformation and physical properties. Elsevier B.V.
- MADDOCK, A. (1997). Practical aspects of Mössbauer Spectroscopy. Em A. MADDOCK, *MÖSSBAUER SPECTROSCOPY Principles and Applications of the Techniques* (pp. 20-42). Chichester: Horwood Publishing Limited.
- MOURÃO et al. (2007). Processos de Preparação de Matérias-Primas Siderúrgicas. Em M. e. al., *Introdução à Siderurgia* (pp. 21-54). São Paulo: ABM.
- MURAD, E., & CASHION, J. (2004). *Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and their Industrial Utilization*. Massachusetts: Kluwer Academic Publishers.
- PECHARSKY, V., & ZAVALIJ, P. (2009). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials 2ªed*. New York: Springer.
- PerkinElmer. (08 de Novembro de 2014). *Thermogravimetric Analysis (TGA)*. Fonte: PerkinElmer For the Better: http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74556GDE_TGABeginnersGuide.pdf
- SCHELLMAN, W. (12 de 11 de 2014). Fonte: The Laterite Story: <http://www.laterite.de>
- SILVA, S., AUGUSTIN, C., & LOPES, M. (2013). Lateritas: Um conceito ainda em construção. *Revista Brasileira de Geomorfologia* v.14 n.3, 241-257.
- SPEYER, R. F. (1993). Differential Thermal Analysis. Em R. SPEYER, *Thermal Analysis of Materials* (pp. 35-90). New York: Marcel Dekker, Inc.
- STEPHEN, B., & GÜNTHER, W. (2001). Thermal Analysis and Calorimetry. Em H. GÜNZLER, & A. WILLIAMS, *Handbook of Analytical Techniques* (pp. 827-849). Verlag: WILEY-VCH.
- SWARTZENDRUBER, L., & BENNETT, L. (1998). Mössbauer Spectroscopy. Em ASM Handbook Committee, *ASM HANDBOOK Volume 10 - Materials Characterization* (pp. 597-621). ASM Internacional.
- TAKASHI, I. (15 de 11 de 2014). *Advanced Ceramics Research Center Nagoya Institute of Technology*. Fonte: <http://www.crl.nitech.ac.jp/~ida/research/introduction/instr/>