

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Dissertação de Mestrado

Judson Pereira Arantes

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DO ESTÉRIL E REJEITO DE MINÉRIOS SULFETADOS NA GERAÇÃO DE DAM APLICANDO A TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X ASSOCIADA AO MÉTODO RIETVELD**

Belo Horizonte

Julho 2014

Judson Pereira Arantes

**Avaliação do efeito da composição mineralógica do estéril e rejeito de minérios sulfetados na geração de DAM aplicando a técnica de difração de raios x associada ao método Rietveld**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Reciclagem, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Ciências e Desenvolvimento de Materiais

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ângela de Mello Ferreira

Coorientador: Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva

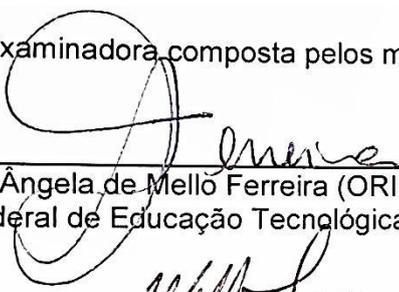
**Belo Horizonte**

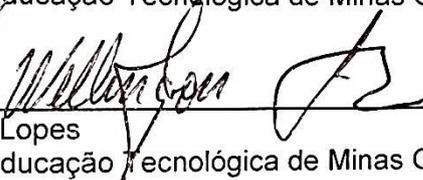
**Julho 2014**

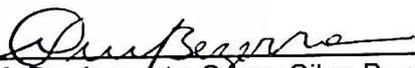
**Avaliação do efeito da composição mineralógica do estéril e rejeito de minérios sulfetados na geração de DAM aplicando a técnica de difração de raios x associada ao método Rietveld**

Dissertação apresentada em 18 de julho de 2014 por Judson Arantes, ao Curso de Mestrado em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Reciclagem, aprovada pela banca examinadora constituída dos professores:

A Banca Examinadora, composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

  
\_\_\_\_\_  
Prof.ª. Dr.ª. Ângela de Melló Ferreira (ORIENTADORA)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Wellington Lopes  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Augusto César Silva Bezerra  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Cláudia Lima Caldeira  
Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG

Belo Horizonte, 18 de julho de 2014.

## DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho primeiramente aos meus pais por terem se empenhado tanto para a minha formação, aos meus amigos por todo o companheirismo, à equipe do INCT/ACQUA pelas informações fornecidas, à minha orientadora Ângela Mello e Coorientador Paulo Paiva por toda ajuda prestada nesse trabalho e principalmente a minha namorada Joana pela paciência, carinho e apoio em toda essa trajetória.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer a Deus, por me dar coragem nos momentos mais difíceis desta jornada.

À Prof.<sup>a</sup>. Dra. Ângela F. Mello, pela orientação, dedicação, confiança, paciência e amizade, proporcionados durante estes dois anos de convívio.

Ao Coorientador Prof. Dr. Paulo Renato Paiva, pela paciência, apoio e orientação nas análises de caracterização das amostras.

Aos membros da banca da defesa da dissertação: Prof. Dr. Augusto Bezerra e Prof. Dr. Wellington Lopes, pelas sugestões fornecidas.

Ao Técnico e Professor do Laboratório de Química e Fluorescência de Raios X do UFMG-CDTN, que executaram as análises químicas com grande competência e eficiência.

Agradeço à Dra. Cláudia L. Caldeira e Profa. Maria Sylvia S. Dantas pelo conhecimento transmitido, excelente convivência, e por todo o apoio durante a pesquisa.

Agradeço aos meus pais José e Sérgia Arantes, pelo apoio e amor incondicionais e também a minha namorada "Joana" por toda dedicação, carinho, apoio, paciência, ajuda e compreensão em todos os momentos.

Agradeço também a todos os professores e amigos que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao INCT-ACQUA pela bolsa.

## RESUMO

A drenagem ácida de mina (DAM) é o processo resultante da oxidação de sulfetos expostos à ação do oxigênio e da água, sendo considerada uma preocupação ambiental em determinadas áreas de mineração. A identificação do potencial de ocorrência de DAM e a avaliação do potencial de neutralização natural (tamponamento) são fundamentais para o monitoramento e verificação dos impactos ambientais associados ao processo de mineração. Esse trabalho teve como objetivo a caracterização química e mineralógica de rejeito e estéril contendo sulfetos e carbonatos, provenientes do processamento mineral oriundos do estado de Minas Gerais, bem como avaliar o potencial de formação de drenagem ácida e de tamponamento desse material. Para tal avaliação foram utilizados os ensaios estáticos *Acid Neutralizing Capacity* (ANC) e *Modified Acid-Base Accounting* (MABA). Os resultados dos ensaios estáticos foram correlacionados com os resultados de caracterização obtidos pelas técnicas de difração de raios X (DRX) combinada com o método Rietveld, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de dispersão em energia de raios X (EDS) e fluorescência de raios X (FRX). Por meio das técnicas de caracterização foi possível identificar as fases minerais quartzo, moscovita, pirita, albita, calcita, siderita, ankerita, clorita e caulinita na amostra de rejeito. Na amostra de estéril foram identificadas as fases minerais quartzo, moscovita, pirita, albita, calcita, ankerita, clorita e actinolita. As fases majoritárias identificadas para ambas as amostras foram o quartzo e os aluminossilicatos, com teores superiores a 70% em massa. Os resultados obtidos nos ensaios estáticos ANC e MABA, sugeriram que a amostra de rejeito é potencialmente acidificante e que a amostra de estéril é potencialmente neutralizante. A técnica de quantificação por DRX em conjunto com o método de Rietveld mostrou-se como uma metodologia promissora no sentido de proporcionar subsídios para avaliação dos potenciais de geração de acidez e de tamponamento das amostras, uma vez que possibilitou de modo simultâneo e com boa exatidão, a identificação e a quantificação das fases minerais.

**PALAVRAS-CHAVE:** Método Rietveld, DRX, DAM, Potencial de Acidificação

## **ABSTRACT**

Acid mine drainage (AMD) is the process resulting from the oxidation of sulfides exposed to the action of oxygen and water and it is considered an environmental concern in certain mining areas. The identification of the potential occurrence of AMD and the potential natural neutralizing (buffering) assessment are essential for monitoring and verification of environmental impacts associated with the mining process. This study aimed the chemical and mineralogical characterization of tailings and waste with sulfides and carbonates, coming from the mineral processing of the state of Minas Gerais, as well as evaluating the potential of formation of acid drainage and buffering of this material. For this assessment the Acid Neutralizing Capacity static tests (ANC) and Modified Acid Base Accounting (MABA) were used. The results of the static tests were correlated with the results obtained by the characterization techniques of X ray diffraction (XRD) combined with the Rietveld method, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectroscopy X ray (EDS) and X ray fluorescence (XRF). By the characterization techniques was possible to identify the minerals quartz, muscovite, pyrite, albite, calcite, siderite, ankerite, chlorite and kaolinite in the sample of waste. In the sample of tailings were identified mineral phases quartz, muscovite, pyrite, albite, calcite, ankerite, chlorite and actinolite. The majority phases identified for both samples were aluminosilicates and quartz, greater than 70% by weight content. The results obtained in the static test ANC and MABA, suggested that the sample of waste is potentially acidifying and that the sample of tailings is potentially neutralizing of acidity. The technique of measurement by XRD combined with the Rietveld method proved to be a promising method in order to provide inputs for evaluating the potential of generating and buffering the acidity of the samples, once enabled simultaneously and in good accuracy the identification and quantification of minerals.

**KEYWORDS:** Rietveld Method, XRD, DAM, Acidification Potential

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

ABA - Acid Base Accounting  
AM1R - Amostra do rejeito  
AM2E - Amostra do estéril  
ANC - Acid Neutralizing Capacity  
AP - Potencial de acidificação  
CCD - Charge coupled device  
CSD - Cambridge Structural Database  
DAM - Drenagem ácida de mina  
DAR - Drenagem ácida de rocha  
DRX - Difração de raios X  
EDS - Espectroscopia de energia dispersiva de raios X  
Eh - Potencial de oxirredução  
FRX - Fluorescência de raios X  
FWHM - Variável angular de Lorentzian – full width at half maximum  
GOF - Goodness of Fitting ( $X^2$ )  
GSAS - General Structure Analysis System  
ICDD - International Centre for Diffraction Data  
LPF - Linus Pauling File  
MABA - Modified Acid-Base Accounting  
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura  
MR - Metodologia Rietveld  
NAPP - Net Acid Production Potential  
NIST - National Institute of Standards and Technology  
NNP - Net Neutralization Potential  
NP - Potencial de Neutralização  
NPR - Razão do Potencial de Neutralização  
pH - Potencial Hidrogeniônico  
SAG - Semiautógeno  
ton - Toneladas  
GSAS - General Structure Analysis System

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Etapas dos processos de beneficiamento do minério de ouro .....	22
FIGURA 2 – Mecanismos de oxidação da pirita .....	28
FIGURA 3 – Curvas de tamponamento de uma amostra de minério de cobre ...	39
FIGURA 4 – Demonstração do laser disperso pela partícula .....	49
FIGURA 5 – Geometria Bragg-Brentano de um difratômetro de raios X .....	52
FIGURA 6 – Geometria parafocal Bragg-Brentano .....	54
FIGURA 7 – Gráfico característico de Rietveld .....	58
FIGURA 8 – Esquema da representação do espalhamento de luz .....	63
FIGURA 9 – FRX por dispersão de comprimento de onda e energia.....	65
FIGURA 10 – Layout da estrutura do microscópio eletrônico de varredura .....	67
FIGURA 11 – Pastilhas de ácido bórico com amostras prensadas pelo equipamento HTP40 da H.G Herzog .....	75
FIGURA 12 – Representação da distribuição granulométrica da amostra AM1R .....	79
FIGURA 13 – Representação da distribuição granulométrica da amostra AM2E	80
FIGURA 14 – Representação gráfica da análise por EDS para a amostra AM1R.....	80
FIGURA 15 – Representação gráfica da análise por EDS para a amostra AM2E.....	81
FIGURA 16 – Imagem da amostra AM1R no MEV com aumento de 200, 500, 1000 e 3000X.....	81
FIGURA 17 – Imagem da amostra AM2E no MEV com aumento de 200, 500, 1000 e 3000X .....	82
FIGURA 18 – Difratoograma de raios X e Refinamento Rietveld da AM1R - Inicial .....	90
FIGURA 19 – Difratoograma de raios X e Refinamento Rietveld da AM1R - ANC.....	91
FIGURA 20 – Difratoograma de raios X e Refinamento Rietveld da AM1R - MABA.....	92
FIGURA 21 – Difratoograma de raios X e Refinamento Rietveld da AM2E - Inicial.....	93

FIGURA 22 – Difratoograma de raios X e Refinamento Rietveld da AM2E - ANC	94
FIGURA 23 – Difratoograma de raios X e Refinamento Rietveld da AM2E - MABA .....	95
FIGURA 24 – Fotomicrográfica e espectro Raman de Quartzo da amostra AM1R .....	105
FIGURA 25 – Fotomicrográfica e espectro Raman de Moscovita da amostra AM1R .....	106
FIGURA 26 – Fotomicrográfica e espectro Raman de Albita da amostra AM1R.	106
FIGURA 27 – Fotomicrográfica e espectro Raman de Rutilo da amostra AM1R	107
FIGURA 28 – Fotomicrográfica e espectro Raman de Siderita da amostra AM1R .....	107
FIGURA 29 – Fotomicrográfica e espectro Raman de Pirita da amostra AM1R	108
FIGURA 30 – Fotomicrográfica e espectro Raman de Apatita da amostra AM1R .....	108
FIGURA 31 – Fotomicrográfica e espectro Raman de Ilmenita da amostra AM1R .....	109
FIGURA 32 – Fotomicrográfica e espectro Raman de Quartzo da amostra AM2E .....	109
FIGURA 33 – Fotomicrográfica e espectro Raman de Moscovita da amostra AM2E .....	110
FIGURA 34 – Fotomicrográfica e espectro Raman de Albita da amostra AM2E	110
FIGURA 35 – Fotomicrográfica e espectro Raman de Actinolita da amostra AM2E .....	111
FIGURA 36 – Fotomicrográfica e espectro Raman de Pirrotita da amostra AM2E .....	112
FIGURA 37 – Fotomicrográfica e espectro Raman de Ankerita da amostra AM2E.....	112
FIGURA 38 – Fotomicrográfica e espectro Raman de Calcita da amostra AM2E .....	113
FIGURA 39 – Fotomicrográfica e espectro Raman de Pirita da amostra AM2E .	113
FIGURA 40 – Fotomicrográfica e espectro Raman de Titanita da amostra AM2E.....	114
FIGURA 41 – Fotomicrográfica e espectro Raman de Rutilo da amostra AM2E	114

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Principais sulfetos envolvidos na produção de ácido sulfúrico .....	26
TABELA 2 - Apresentação das principais técnicas de análise granulométrica.	48
TABELA 3 - Resultados da determinação das fases majoritárias .....	62
TABELA 4 - Volume de HCl 1,0N adicionado ao ensaio ANC em função do Fizz test .....	71
TABELA 5 - Volume e Normalidade de HCl usado para cada classificação Fizz .....	72
TABELA 6 - Resultados da análise granulométrica obtida no CILAS .....	78
TABELA 7 - Resultados dos volumes de HCl e NaOH utilizados no ensaio MABA .....	83
TABELA 8 - Apresentação dos resultados do ensaio MABA .....	84
TABELA 9 - Resultados dos volumes de HCl e NaOH utilizados no ensaio ANC .....	85
TABELA 10 - Apresentação dos resultados do ensaio ANC .....	85
TABELA 11 - Concentração de óxidos determinados pela FRX na amostra AM1R.....	87
TABELA 12 - Concentração de óxidos determinados pela FRX na amostra AM2E.....	87
TABELA 13 - Apresentação das quantificações do MR da amostra AM1R .....	97
TABELA 14 - Apresentação dos índices de qualidade do refinamento Rietveld da AM1R .....	98
TABELA 15 - Apresentação das quantificações do MR da amostra AM2E .....	98
TABELA 16 - Apresentação dos índices de qualidade do refinamento Rietveld da AM1R .....	99
TABELA 17 - Apresentação dos resultados da divisão dos teores dos minerais da AM1R .....	101
TABELA 18 - Apresentação dos resultados da divisão dos teores dos minerais da AM2E .....	101
TABELA 19 - Apresentação das principais técnicas de análise granulométrica .....	103

## SUMÁRIO

<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2 - OBJETIVOS</b> .....	17
2.1 - OBJETIVO GERAL .....	17
2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>3 - RELEVÂNCIA DO PROJETO</b> .....	18
<b>4 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	20
4.1 - MINERAÇÃO DO OURO .....	20
<b>4.1.1 - Processamento do minério de ouro</b> .....	22
4.2 - DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM) .....	23
<b>4.2.1 - Principais minerais envolvidos na produção de DAM</b> .....	26
<b>4.2.2 - Mecanismos de produção de DAM</b> .....	27
<i>4.2.2.1 - Mecanismo de formação e oxidação da pirita</i> .....	28
<i>4.2.2.2 - Mecanismo de oxidação da arsenopirita</i> .....	30
<b>4.2.3 - Métodos de tratamento da DAM</b> .....	32
4.3 - APLICAÇÃO DE CARBONATOS NA NEUTRALIZAÇÃO DA ACIDEZ .....	35
4.4 - IMPACTOS AMBIENTAIS GERADOS PELA DRENAGEM ÁCIDA .....	39
4.5 - ENSAIOS ESTÁTICOS PARA PREVISÃO DA GERAÇÃO DE DAM .....	41
<b>4.5.1 - Ensaio estático ANC</b> .....	43
<b>4.5.2 - Ensaio estático MABA</b> .....	44
4.6 - CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA .....	45
<b>4.6.1 - Técnicas de Caracterização</b> .....	47
<i>4.6.1.1 - Análise granulométrica</i> .....	47
<i>4.6.1.2 - Difração de raios X (DRX)</i> .....	51

4.6.1.3 - Método Rietveld .....	55
4.6.1.4 - Espectroscopia Raman .....	63
4.6.1.5 - Fluorescência de raios X (FRX) .....	64
4.6.1.6 - Microscópio eletrônico de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS) .....	66
<b>5 - MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>69</b>
5.1 - AMOSTRAS .....	69
5.2 - ENSAIOS ESTÁTICOS MABA e ANC .....	70
<b>5.2.1 - Ensaio estático ANC .....</b>	<b>70</b>
<b>5.2.2 - Ensaio estático MABA .....</b>	<b>72</b>
5.3 - CARCTERIZAÇÃO MINERALOGICA .....	73
<b>5.3.1- Análise granulométrica a laser .....</b>	<b>73</b>
<b>5.3.2 - Espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS) acoplada à Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....</b>	<b>74</b>
<b>5.3.3 - Fluorescência de raios X (FRX) .....</b>	<b>74</b>
<b>5.3.4 - Difração de raios X (DRX) e refinamento Rietveld .....</b>	<b>75</b>
<b>5.3.5 - Espectroscopia Raman .....</b>	<b>76</b>
<b>6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>78</b>
6.1 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA A LASER .....	78
6.2 - ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS X (EDS) ACOPLADA À MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	80
<b>6.3 - ENSAIOS ESTÁTICOS MABA E ANC .....</b>	<b>82</b>
<b>6.3.1 - MABA (Modified Acid Base Accounting) .....</b>	<b>82</b>
<b>6.3.2 - Ensaio estático ANC.....</b>	<b>84</b>
6.4 - FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X .....	86

6.5 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) ASSOCIADO AO MÉTODO DE RIETVELD (MR) .....	88
<b>6.5.1 - Avaliação quantitativa das fases .....</b>	<b>97</b>
<b>6.5.2 - Comparação das quantificações entre DRX-Rietveld e FRX .....</b>	<b>102</b>
6.6 - ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	104
<b>7 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS .....</b>	<b>116</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	
<b>APÊNDICE</b>	
<b>ANEXOS</b>	

## 1- INTRODUÇÃO

A mineração é um dos setores básicos da economia brasileira, sendo esta atividade importante para o bem estar e a melhoria da qualidade de vida. Além da geração de renda, a atividade de mineração permite o acesso ao capital internacional, à produção e ao fornecimento de insumos minerais para as cadeias produtivas (aço, construção civil, alumínio, dentre outras.) e atende as necessidades da sociedade. Entretanto, existem problemas ambientais associados à mineração tanto no meio interno à mina como no meio externo. No contexto interno à mina, os problemas em geral fazem parte do campo de estudo da segurança e da higiene do trabalho e no contexto externo das avaliações dos impactos ambientais. As atividades de mineração podem causar impactos pela contaminação do ar, da água e do solo por drenagem ácida, sendo este último um tema muito estudado e de grande relevância (FARFÁN et al., 2004; COSTELLO, 2003; SKOUSEN et al., 1998; JENNINGS et al., 2008).

A drenagem ácida de mina (DAM) ou drenagem ácida de rocha (DRA) é um processo resultante da oxidação de sulfetos expostos à ação do oxigênio e da água (ASSIS, 2006). Os estudos sobre esse assunto são ainda deficientes e as indústrias, bem como as agências reguladoras têm buscado um melhor entendimento do que é DAM, quais os riscos ambientais provocados pela sua geração e quais são as medidas necessárias para prever ou diminuir seus riscos ambientais. A DAM está ligada a diversos setores da indústria mineral, incluindo a exploração do carvão, ouro, cobre, entre outros (ASSIS, 2006).

Entretanto, a mineração é um dos setores básicos da economia do país, sendo esta atividade importante para o bem estar e a melhoria da qualidade de vida das presentes e futuras gerações, além de ser decisiva para o desenvolvimento de uma sociedade imparcial e responsável socialmente, na qual estão sempre presentes os preceitos do desenvolvimento sustentável.

O planejamento ambiental é um dos instrumentos que visa assegurar em longo prazo, a igualdade de acessos aos recursos ambientais naturais, econômicos e socioculturais. Neste aspecto, vale ressaltar a importância de caracterizar os resíduos e estéreis de minério que serão descartados no meio ambiente, pois a avaliação do impacto ambiental deve ser realizada, antes de tudo, como um instrumento que regula o processo de desenvolvimento sustentável.

O Circuito do Ouro ou província aurífera do Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais é, sem dúvida, sinônimo de história. O século XVIII, período correspondente à mineração do ouro, foi de grande importância para Minas Gerais. Do ponto de vista histórico, cultural e artístico, este período foi marcante para a consolidação de uma cultura eminentemente mineira. E é o momento, também, em que se dá início à formação sociopolítica do Estado.

O Brasil é o décimo terceiro maior produtor de ouro no mundo, com produção estimada de 67 toneladas em 2012. A China é a maior produtora, com 371 toneladas (13,2% da produção mundial), seguida pela Austrália com 261 toneladas, África do Sul com 198 toneladas e EUA com 233 toneladas. No Brasil, os principais Estados produtores são: Minas Gerais (MG) (56,8%), Goiás (GO) (15,6%), Bahia (BA) (10,3%) e Pará (PA) (8,7%) (DNPM, 2012).

As três minas de ouro mais produtivas do país são exploradas por companhias internacionais. A Kinross extrai ouro da mina Paracatu, em Paracatu MG. Na mina Cuiabá, localizada em Raposos (MG), a extração é feita pela Anglo Gold Ashanti. A companhia também explora a mina Serra Grande, em Crixás (GO), após adquirir 50% de participação na mina da Kinross. (DNPM, 2012).

Em função da composição do minério de ouro e dos impactos ambientais gerados pela sua extração e pelo seu processamento, a importância desse estudo foi relacionada ao aprofundamento dos conhecimentos sobre o potencial de geração da DAM e sobre o potencial de neutralização natural da DAM, devido à presença, respectivamente, dos sulfetos e carbonatos no minério e nos rejeitos provenientes do processamento. A neutralização pode ocorrer, não somente pela presença dos carbonatos, mas também pelos silicatos na composição do minério e dos rejeitos, uma vez que os carbonatos são minerais com maior potencial de neutralização da acidez (MENDONÇA, 2007).

Dentro desse contexto, foram utilizados os ensaios estáticos *Acid Neutralizing Capacity* (ANC) e *Modified Acid Base Accounting* (MABA) para avaliação da dissolução das fases de carbonatos e avaliar a capacidade de neutralização do potencial de formação de acidez pela oxidação de sulfetos em amostras de rejeito e estéril, provenientes de diferentes regiões de Minas Gerais. Para melhor avaliação da influência da mineralogia dessas amostras na geração de acidez e tamponamento pelas fases carbonatadas presentes foi realizada a caracterização

das amostras antes e após ensaios estáticos pelas técnicas de difração de raios X (DRX) combinada com o método Rietveld, espectroscopia Raman, espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS) acoplada à microscopia eletrônica de varredura (MEV) e fluorescência de raios X (FRX). Nesse estudo, a técnica de quantificação pela difração de raios X combinada com o método Rietveld foi importante, pois o conhecimento e a quantificação das fases presentes nas amostras contribuíram para a avaliação do potencial de geração de DAM e também do potencial de neutralização. Além disso, com o detalhamento da composição mineralógica dessas amostras pode-se realizar o planejamento de ações preventivas e corretivas a fim de se evitar degradação ambiental causada pela DAM.

## **2 – OBJETIVOS**

### **2.1- Objetivo Geral**

Caracterização química e mineralógica de rejeitos e estéril provenientes do processamento mineral contendo sulfetos e carbonatos oriundos do estado de Minas Gerais, bem como avaliar o potencial de formação de drenagem ácida e de neutralização natural (tamponamento) desse material.

### **2.2 - Objetivos específicos**

- Determinar a composição mineralógica das amostras utilizando a técnica de difração de raios X associada ao método de Rietveld;
- Avaliar o potencial de geração de drenagem ácida através de ensaios estáticos e correlacionar com os resultados da composição mineralógica;
- Avaliar a especiação da fase de carbonato na amostra através do refinamento Rietveld e correlacionar com o potencial de neutralização da drenagem ácida;
- Avaliar a adequação do método Rietveld para o estudo proposto.

### 3 – RELEVÂNCIA DO PROJETO

Os impactos gerados pela mineração são atualmente considerados um problema ambiental, devido ao grande volume de material envolvido no processo. Assim torna-se importante para a mineradora conhecer as características dos minerais e dos resíduos por ela gerados, principalmente quanto a sua periculosidade, as formas adequadas de armazenamento, transporte e disposição.

A caracterização das amostras de estéril e rejeitos gerados durante o processamento favorece a identificação química e física do material analisado, além de determinar e quantificar as fases mineralógica presentes. Essa caracterização leva ao conhecimento sobre o potencial da geração da DAM e ao aperfeiçoamento das técnicas utilizadas para tal. Para tanto, o método Rietveld tem mostrado ser eficiente em atender as necessidades para quantificar as fases dos materiais, mas exige conhecimentos algébricos, mineralógicos e cristalográficos aprofundados para o entendimento de suas funções.

A metodologia Rietveld, embora tenha sido criada originalmente para determinar a quantidade de cada fase presente em amostras simples associada a dados de difração de raios X (YOUNG e WILES, 1982), tem provado desde então, ser uma técnica bastante adequada ao estudo de misturas minerais mais complexas (ANTÔNIO, 2010; LEITE, 2012). É importante ressaltar que a quantificação das fases presentes nas amostras pode contribuir para a previsão do potencial de geração de DAM e também do potencial de neutralização devido à presença de carbonatos. A especificação da composição mineralógica do material auxilia o planejamento de ações com o intuito de se evitar a degradação ambiental causada pela atividade de mineração.

Diante desse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da presença de carbonatos e sulfetos em amostras de rejeito e estéril gerados durante o processamento do minério. As amostras foram caracterizadas antes e após os ensaios estáticos *Acid Neutralizing Capacity* (ANC) e *Modified Acid-Base Accounting* (MABA) para avaliação da dissolução das fases carbonatadas e sulfetadas. Dentre as várias técnicas de caracterização foi utilizada a técnica de quantificação pela difração de raios X combinada com a metodologia Rietveld. Esse trabalho também empregou as técnicas de espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de

varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS) e fluorescência de raios X (FRX).

## 4 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 - Mineração do Ouro

A exploração do ouro no Brasil obteve o auge no período colonial, quando foi o maior produtor de ouro do mundo. O ouro em seu estado mais puro (24 quilates) se caracteriza pela alta ductilidade não sendo apropriado para o uso em joalherias, além disso, o ouro é um metal denso, não corrosível, bom condutor de calor e eletricidade.

O ouro está entre as exceções de metais que ocorre na natureza em estado nativo, mas frequentemente pode ser encontrado ligado à prata em quantidades variadas e algumas vezes contem também traços de cobre e ferro. O ouro forma minerais de teluretos, por exemplo: silvanita:  $(\text{Au,Ag})\text{Te}$ , calaverita:  $\text{AuTe}_2$ , petzita  $(\text{Ag,Au})_2\text{Te}$ , muthamannita  $(\text{Ag,Au})\text{Te}$ . O ouro nativo na presença de bismuto é classificado como maldonita  $(\text{Au}_2\text{Bi})$ . O Ouro também ocorre associado ao selênio (Se) e ao estíbio (Sb). Quanto ao tipo de minério, a maioria das reservas de ouro é de origem primária, embora existam reservas de origem sedimentar (MME, 2009).

Em 2012, foram produzidos no Brasil 67ton de ouro com valor superior a US\$ 2,3 bilhão, posicionando-se como 13º maior produtor mundial, com produção crescente nos últimos anos (DNPM, 2012). O preço do ouro está diretamente ligado à demanda e à produção, que favorece ao baixo nível de estoques na indústria. O alto valor agregado do ouro torna baixo o custo do seu transporte aos distribuidores, onde produzem o ouro em barras e fabricam joias.

O ouro vem sendo empregado pela humanidade na fabricação de joias e ornamentações há mais de 6000 anos. No setor joalheiro, o emprego do ouro ocorre principalmente pelas suas características estéticas, mas também por sua inigualável resistência à corrosão e por sua capacidade de reserva de valor, o que o torna de grande utilidade na fabricação de peças que necessitam de alta confiabilidade.

A atividade de mineração de ouro, por sua própria natureza, altera as condições ambientais. Pois é necessária a extração de um grande volume de materiais rochoso, em todo o processo, envolve atividades que provocam impacto para o meio físico, biótico e acarretam problemas socioeconômicos. Esses impactos são dependentes de fatores como o tipo de minério, técnicas de extração e beneficiamento, o que requer diferentes medidas para recuperação ambiental (MME,

2009). Os trabalhos de lavra são iniciados com pesquisas para a caracterização do corpo e qualidade do minério e se prolonga até o beneficiamento e transporte dos resíduos.

Na província aurífera do Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais, a existência do elemento tóxico arsênio é evidenciada no que se refere aos impactos da mineração ao meio ambiente. Essa região foi produtora, por muito tempo, de óxido de arsênio, aproveitado como subproduto do minério. Antes desse reaproveitamento, esses rejeitos de minério ricos em arsênio eram estocados às margens de riachos ou lançados diretamente nas drenagens, provocando grande comprometimento ambiental do solo e água.

Devido os minérios de ouro primário no Brasil geralmente serem sulfetados (mais de 90%) e o arsênio é um elemento que está interligado nas pesquisas ao ouro, os avanços no planejamento de tratamento das questões socioambientais associadas ao fechamento de minas ainda estão muito longe do ideal.

Todavia, já existem mineradoras que estão reaproveitando o rejeito produzido para a fabricação do ácido sulfúrico. A geração do ácido é resultado da oxidação do enxofre contido no minério. O enxofre retirado desse minério transforma-se em  $\text{SO}_2$ , se não reaproveitado, deve ser descartado sem que haja contato com o meio ambiente, pois o sulfeto é matéria-prima para a produção do ácido, ocasionando a geração da DAM.

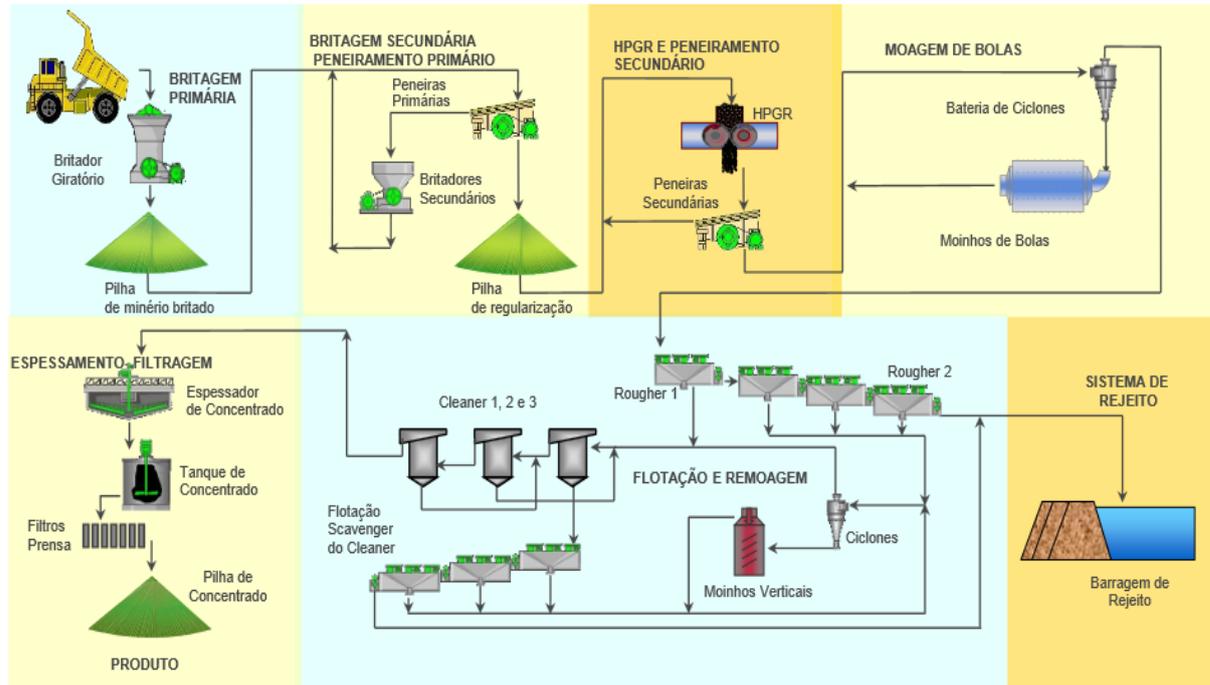
Na sua grande maioria as mineradoras foram organizadas para tratar os problemas ambientais decorrentes da abertura e do funcionamento das minas, mas para a desativação ambientalmente segura e responsável das instalações demanda um planejamento concatenado com o planejamento do projeto, elementos que ainda são ausentes no setor mineral brasileiro (MME, 2009).

A quantidade de rejeitos e a complexidade física e química crescente desses materiais tem cada vez mais exigido um estudo de caracterização consistente. A caracterização é de fundamental importância no acompanhamento ou monitoramento dos materiais, não apenas pelas questões intrínsecas dos mesmos, mas pela necessidade de realizar a associação produto/custo com produção/impacto ambiental.

#### 4.1.1 - Processamento do minério de ouro

O fluxograma exemplifica o processamento utilizado na obtenção do minério de ouro (FIG. 1).

**Figura 1** – Etapas dos processos de beneficiamento do minério de ouro



**Fonte:** Shimizu (2012).

Nesse fluxograma pode-se observar que após o minério ser lavrado passa pela britagem primária. Então, o minério segue para os processos de moagem no moinho SAG (semiautógeno) no qual utiliza bolas de aço em adição aos corpos moedores naturais na redução do material. O moinho SAG opera em circuito fechado com britadores cônicos e peneiras vibratórias realizando a classificação da descarga do SAG. O material passante é bombeado para o circuito fechado de classificação constituído por duas baterias de ciclones e moinhos de bolas (BERGERMAN, 2009). A fração fina do ciclone alimenta o circuito de flotação, essa etapa é composta por três estágios, *rougher*, *cleaner* e *scavenger cleaner* obtendo concentrados e rejeitos. Sendo que os rejeitos provenientes dos estágios *rougher* e *scavenger* são direcionados para a barragem de rejeitos.

No *rougher* o rejeito é liberado por gravidade para a barragem de rejeitos e o concentrado é bombeado para alimentar nova etapa de ciclonagem e moinhos verticais em circuito fechado. O material mais espesso é submetido ao estágio de flotação *cleaner* (BERGERMAN, 2009). O material flotado desse estágio é o concentrado final. O rejeito alimenta a flotação *scavenger*, cujo concentrado se junta ao concentrado *rougher* (BERGERMAN, 2009). O concentrado final passa por um processo de retirada de água no espessador e, logo após, o concentrado e água são bombeados para a filtragem e então encaminhados para estocagem na planta.

O concentrado sofre oxidação no processo de lixiviação de alta pressão em autoclaves ou por oxidação bacteriana. O processo oxida os sulfetos minerais liberando as partículas de ouro, tornando-os favoráveis à recuperação pelo processo de cianetação. O processo de cianetação é bastante eficiente na recuperação do ouro a partir do minério. Dependendo do processo de concentração empregado, o ouro ainda necessitará ser submetido à fase de refino, podendo ser do tipo pirometalúrgica, eletrolítica ou química.

#### **4.2 - Drenagem Ácida de Mina (DAM)**

A mineração de minérios sulfetados geram rejeitos ricos em sulfetos, como mostrado no item 4.1.2, que oxidam produzindo águas ácidas que induzem sérios impactos ambientais. Este problema está ligado a diversos setores da indústria mineral, incluindo a exploração de carvão, minas de metais sulfetados (Pb, Cu, Au, etc.) e de urânio.

A oxidação dos minerais sulfetados (pirita, calcopirita e arsenopirita) pela água e o oxigênio e a natural participação de bactérias (*Thiobacillus Ferroxidans* entre outras) gera a Drenagem Ácida de Mina (DAM) liberando na dissolução elevadas concentrações de espécies às vezes tóxicas, como Al, Cu, Cd, Mg, As, Zn. A DAM caracteriza-se por apresentar baixo pH, altos teores de sulfatos e ferro.

Na reação de oxidação da pirita ocorre a liberação ferro ferroso que pode ser novamente oxidado por agentes catalisadores produzindo acidez adicional. O Ferro(III) e as bactérias oxidantes de enxofre são conhecidos como catalisadoras dessa reação a um pH baixo, aumentando assim, a velocidade de oxidação por diversas ordens de magnitude (MEND, 2009). Em sistemas naturais não

perturbados, ou seja, que não sofreram intemperismo ou ação antropológica, este processo de oxidação ocorre em taxas mais lentas ao longo do período geológico.

Na formação da DAM a água funciona como reagente e como biosistema para bactérias no processo de oxidação. O oxigênio é um componente importante para sustentar a oxidação catalisada por bactérias em valores de pH abaixo de 3,5. A taxa de oxidação dos sulfetos cai consideravelmente quando a media de oxigênio entre os poros dos resíduos da mina é inferior a 1 ou 2% (MORAES, 2010; ASSIS, 2006).

Entretanto, existem diferenças entre os minerais sulfetados, pois nem sempre eles são igualmente reativos e tão poucos a acidez é gerada na mesma intensidade. Outro aspecto importante é que nem todos os minérios sulfetados ou rochas que possuem enxofre serão geradores de ácido. A probabilidade de uma amostra de minério específico gerar acidez está diretamente relacionada com a proporção entre os minerais sulfetados potencialmente produtores de ácido e os minerais alcalinos potencialmente consumidores de ácido (MEND, 2009).

De acordo com Akcil e Koldas (2006) os fatores que controlam a oxidação dos sulfetos são a taxa de difusão de oxigênio, taxa de infiltração de água, pH, temperatura, presença de minerais carbonatados, tais como  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , variabilidade vertical ou lateral da camada mineral e a presença de microrganismos específicos.

A mineralogia é também um fator que afeta a formação da DAM por apresentar composição altamente variável de mina à mina. Caracterizada pelo baixo pH e alta concentração de metais pesados e outros elementos tóxicos, a DAM pode contaminar severamente os recursos hídricos, bem como solos. Assim, a natureza e tamanho do risco associado à viabilidade de opções de mitigação irão variar de mina para mina. Não existem métodos padronizados para a classificação, mensuração e redução de risco de DAM (AKCIL e KOLDAS, 2006).

Assim como a mineralogia, o tamanho de grão também apresenta como uma variável na determinação do potencial de formação de DAM. Resíduos e estéreis de minério quando expostos são caracterizados pela grande variação na mineralogia e no tamanho da partícula. Mudanças nessas variáveis parecem influenciar a qualidade da água de drenagem. Material grosseiro permite a maior circulação de ar,

no entanto, o material de grão fino expõe grande área de superfície para a oxidação (USEPA, 1994).

A reação de oxidação do sulfeto é exotérmica com o potencial de gerar uma grande quantidade de calor, portanto produzem gradientes térmicos no interior da unidade, onde ocorre o processo de oxidação. O calor da reação é dissipado por condução ou convecção térmica que ocorre por causa da elevada porosidade do material. Por convecção, o ar atmosférico entra nos poros da pilha de rejeito dando continuidade no processo de oxidação. A temperatura máxima depende da temperatura do ambiente atmosférico, resistência da fonte de calor, e da natureza do limite superior (encapsulamento). Se os resíduos sulfetados são concentrados em uma área encapsulada (cobertura), a fonte de calor pode ser muito forte estabilizando a formação de ácido (USEPA, 1994).

Prever a possibilidade da formação de DAM não é uma tarefa fácil, o processo é caro e de baixa confiabilidade. Frequentemente é noticiado no mundo que quantidades consideráveis de recursos hídricos apresentam problemas de contaminação resultante da drenagem ácida. No Brasil, o problema já foi constatado principalmente em minas de carvão concentradas no sul, de ouro em Minas Gerais e de cobre no norte (MME, 2009).

Em regiões onde a DAM ainda não foi gerada, a análise deve ser realizada para identificar formas de prevenção de acidificação do meio. Os gestores de minas devem ser instruídos com conhecimento e ferramentas para o controle de DAM e especificamente, para identificar técnicas que irão mitigar os impactos sobre as formas de vida e seus sistemas de apoio (AKCIL e KOLDAS, 2006).

As técnicas ambientalmente mais eficazes disponíveis para tratar ou mitigar a DAM são métodos de neutralização pelo processo de degradação biológica/natural ou por inundações ou selando minas abandonadas com objetivo de bloquear ou minimizar a entrada dos principais agentes responsáveis pela oxidação.

Alguns fatores ditam o nível de desempenho do sistema de tratamento, que é necessário para garantir que os padrões de efluentes sejam satisfeitos. Estes incluem: as características químicas da DAM, a vazão de água que necessita de tratamento, clima, local, terreno, características da lama, e a vida útil da mina. Os produtos químicos normalmente utilizados no tratamento por neutralização da DAM

incluem calcário ( $\text{CaCO}_3$ ), cal hidratada ( $\text{CaO}$ ), carbonato de sódio, soda cáustica, amônia, peróxido de cálcio e cinzas.

Segundo Costello (2003), a melhor alternativa no tratamento DAM é a adição de cal hidratada. A DAM é descarregada diretamente em uma câmara de mistura rápida, onde a cal hidratada é adicionada na forma seca ou como solução fazendo com que o pH da ordem de 3 se eleve até 10. Para o autor, o resultado final do tratamento é o ajuste do pH médio da água em torno de 10, e a decantação de uma lama residual contendo metais pesados. A água tratada encontra outras águas fugidias acidificadas no seu percurso em direção ao ambiente externo, de forma que o pH das águas descartadas, na interface entre os dois ambientes (o ambiente do complexo industrial e o ambiente externo) oscila entre 6,5 e 6,7.

#### 4.2.1 - Principais minerais envolvidos na produção de DAM

Durante a atividade de mineração são geradas diversas fontes produtoras de DAM em variados setores da indústria como, por exemplo, na cava da mina, pilhas de estéreis, bacias de rejeitos, pilhas de lixiviação, pilhas de estoque de concentrados sulfetados. O sulfeto é a principal fonte produtora de DAM que está agregado a outros minerais de maior valor e em variadas concentrações (FARFÁN et al., 2004).

Na TAB. 1 são apresentados os principais minerais associados ao sulfeto que sob condições de oxidação são formadores de ácido sulfúrico.

**Tabela 1.** Principais sulfetos envolvidos na produção de ácido sulfúrico.

SULFETO	FÓRMULA
Pirita	$\text{FeS}_2$
Pirrotita	$\text{Fe}_{x-1}\text{S}_x$
Calcocita	$\text{Cu}_2\text{S}$
Covelita	$\text{CuS}$
Calcopirita	$\text{CuFeS}_2$
Arsenopirita	$\text{FeAsS}_2$
Molibdemita	$\text{MoS}_2$
Galena	$\text{PbS}$
Millerita	$\text{NiS}$
Esfalerita	$\text{ZnS}$

Fonte: Farfán et al. (2004).

Dentre os sulfetos encontrados que podem produzir drenagem ácida foi dada ênfase à pirita ( $\text{FeS}_2$ ) por ser o sulfeto mais encontrado e a arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) por apresentar alta toxicidade ao ser vivo, sendo a primeira a mais comum (MAREE e DU PLESSIS, 1994).

#### 4.2.2 - Mecanismos de produção de DAM

Os principais elementos responsáveis pela formação de ácido são os minerais contendo sulfetos, água ou uma atmosfera úmida e na presença de um oxidante, particularmente o oxigênio da atmosfera, ou das fontes químicas. Na maioria dos casos, as bactérias atuam diretamente nas fontes químicas desempenhando um papel importante, como catalisar as reações de oxidação na produção de ácido, ou seja, impedem ou reduzem a taxa de produção de ácido, por serem as responsáveis pela catalisação das principais reações nos processos de geração de ácido (AKCIL e KOLDAS, 2006). Segundo Moraes (2010), há pesquisas sobre a presença de bactérias no processo de oxidação dos minerais sulfetados em que a velocidade é elevada cerca  $10^5$  vezes quando comparado a um ambiente esterilizado, ou seja, na ausência dos microrganismos.

A composição mineralógica tem uma forte influência sobre os processos de oxidação, no entanto, ainda é pouco compreendida. Rimstidt et al. (1994) discutem bem o processo demonstrando que as taxas de reação tomam caminhos diferentes se os sulfetos forem oxidados por  $\text{Fe(III)}$  ao invés de  $\text{O}_2$ .

No processo de biooxidação os microrganismos metabolizam substâncias químicas, intra ou extracelular, em meio aquoso e no caso da geração de DAM oxidam o  $\text{Fe(II)}$  a  $\text{Fe(III)}$ , liberando energia necessária para a sobrevivência das bactérias. Os autores sugerem que alguns minerais sulfetados sofrem dissolução por  $\text{H}^+$ , produzido por bactérias capazes de oxidar o enxofre, como por exemplo, a *Thiooxidans* (FARFÁN et al., 2004).

Segundo Crundwell et al. (2003), dois mecanismos de oxidação ainda estão sendo analisados: o mecanismo de contato indireto onde a bactéria oxida  $\text{Fe(II)}$  para  $\text{Fe(III)}$  na solução e então o  $\text{Fe(III)}$  oxida o sulfeto e o mecanismo de contato direto onde a bactéria oxida o sulfeto diretamente, não necessitando de íons de  $\text{Fe(III)}$ .

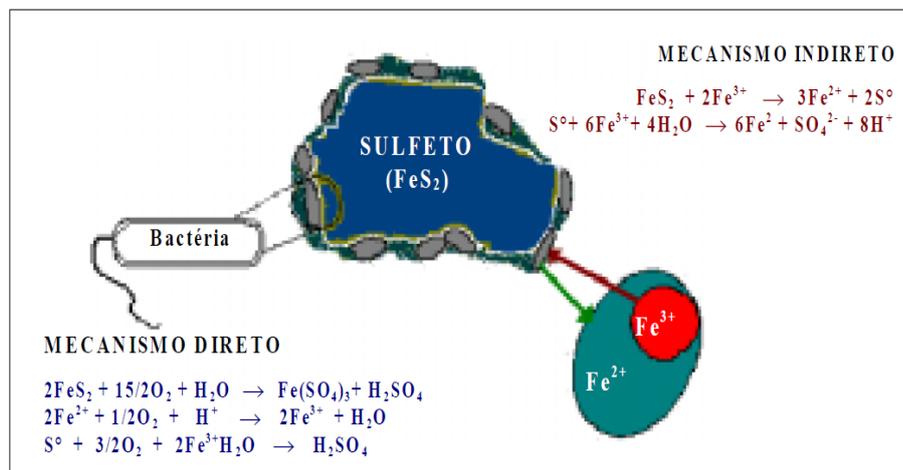
O mecanismo de produção de DAM pode ser ilustrado pela reação de dissolução genérica do sulfeto (Equação 1), podendo o metal (M) ser substituído, por exemplo, por Fe.



#### 4.2.2.1 - Mecanismo de oxidação da pirita

Durante a reação de oxidação do sulfeto (pirita) com consequente geração de DAM os fatores importantes a serem considerados são o pH do meio, granulometria, os teores de oxigênio (O<sub>2</sub>) e de Fe<sup>3+</sup>. O oxigênio influencia diretamente na cinética da reação, quando o O<sub>2</sub> está dissolvido (em solução) a reação é mais rápida, e sem a presença de oxigênio atmosférico a oxidação é mais lenta. Além disso, os experimentos cinéticos indicam a importância dos elementos traços (Ba, Sr, Y, Rb, Zr, Cd, V, As, Sb) que comumente ocorrem em teores muito baixos (<0,1%) e interferem na estabilidade de sulfetos (MEND, 2009). A FIG. 2 ilustra os mecanismos de oxidação da pirita.

**Figura 2 - Mecanismos de oxidação da pirita**



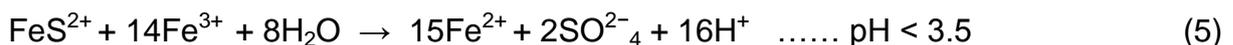
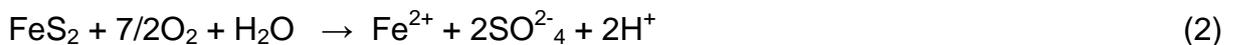
Fonte: Farfán et al. (2004).

Nesse mecanismo, quando o pH do sistema é suficientemente ácido, o Fe<sup>3+</sup> torna a ser o principal agente oxidante da pirita sendo reduzido a Fe<sup>2+</sup> e o O<sub>2</sub> passa desempenhar um papel indireto na reoxidação de Fe<sup>2+</sup>, pois a reação é catalisada

por bactérias do tipo *Thiobacillus Ferrooxidans* que regenera o  $\text{Fe}^{3+}$  acelerando a oxidação. Para situações de acidez com valores de pH inferiores a 3, a oxidação da pirita pelo  $\text{Fe}^{3+}$  é em torno de dez a cem vezes mais rápida do que pelo  $\text{O}_2$  (MEND, 2009). Nesse caso, o processo torna-se sustentável, constituindo um ciclo contínuo capaz de gerar grandes quantidades de íons  $\text{H}^+$ .

A reação começa com a oxidação do sulfeto pelo  $\text{O}_2$  atmosférico, produzindo sulfato, ferro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e íons  $\text{H}^+$  em solução (Equação 2). Uma vez que, o ferro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) é produzido pela oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$ , em condições de pH baixo e cinética lenta, mas, essa pode ser acelerada pela atividade microbiológica (Equação 3).

O íon férrico pode precipitar na forma de ferridrita ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). A ferridrita é um precipitado vermelho/alaranjado visto em águas afetadas pela drenagem ácida de mina (Equação 4). Nesse caso o íon férrico se comportará como o oxidante primário (Equação 5) da pirita que produz mais ferro ferroso e maior taxa de acidez (EHLICH, 1996).



Os possíveis oxidantes da pirita são o oxigênio, ferro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). O tipo e a taxa de fornecimento do agente de oxidação vai depender da composição química da drenagem, do pH e do potencial redox. O íon férrico é relativamente insolúvel e o oxigênio é o oxidante dominante acima de pH 3,5. A taxa de oxidação da pirita por oxigênio e a reação de hidrólise do ferro férrico decresce ligeiramente à medida que diminui o pH, entretanto para pH menor que 3,5 a concentração de ferro férrico dissolvido é maior do que a do oxigênio aumentando a taxa global de oxidação. Nesse caso, o ferro férrico torna-se o oxidante mais importante (MEND, 2009).

A goethita é o primeiro oxi-hidróxido férrico formado após ocorrer a oxidação de sulfetos de ferro em um pH ligeiramente ácido ou próximo do neutro (MEND, 2009).

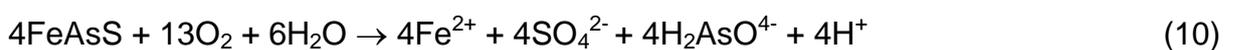
A oxidação da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) com a subsequente oxidação e hidrólise do ferro liberado, em um pH maior que 3,5, produz um mol de goethita ( $\text{FeOOH}$ ), dois moles de sulfato e quatro moles de acidez por mol de sulfeto de enxofre (Equação 6). Nesta reação, a metade da acidez é gerada pela oxidação do sulfeto de enxofre (Equação 7) e a outra metade é proveniente da oxidação do ferro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) para ferro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e a sua hidrólise gera a goethita (Equação 8) (MEND, 2009).

Ressaltando que, a mesma quantidade de acidez é produzida por mol de pirita quando as espécies de ferro resultante da oxidação é o hidróxido de ferro, conforme mostra a síntese das Equações 2, 3 e 4 na Equação 9.

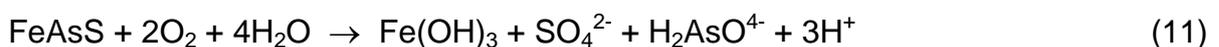


#### 4.2.2.2 - Mecanismo de oxidação da arsenopirita

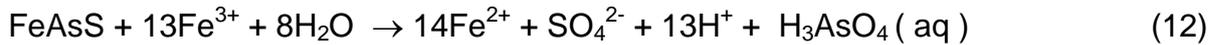
A liberação do As a partir das rochas mineralizadas ocorre através da oxidação da arsenopirita por  $\text{O}_2$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ , via processos inorgânicos ou bióticos (EHRLICH, 1996). Sob condições abióticas a taxa de oxidação da arsenopirita por íon férrico  $\text{Fe}^{3+}$  é controlada pela taxa de oxidação do íon ferroso  $\text{Fe}^{2+}$  que diminui rapidamente com o decréscimo do pH. A reação de oxidação da arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) é descrita na Equação 10.



Quando ocorre a oxidação do ferro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) resulta na precipitação do óxido de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) e a reação global de oxidação arsenopirita pode ser escrita como (Equação 11):



Entretanto, a reação de oxidação mais importante da arsenopirita é apresentada na Equação 12. Nesse caso, o  $\text{Fe}^{3+}$  reage com o arsenato dissolvido para precipitar a escorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (RIMSTIDT et al., 1994).



No caso em que o ferro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) é o oxidante a taxa de oxidação da arsenopirita é semelhante à taxa de oxidação da pirita. Quando o oxidante é o oxigênio a taxa de oxidação da arsenopirita é um pouco menor do que a da pirita (MEND, 2009). Na oxidação via  $\text{O}_2$ , um mol de pirita gera quatro mols de íons de hidrogênio, enquanto que um mol de arsenopirita produz dois moles de  $\text{H}^+$  (WALDER e SCHUSTER, 1998; PLUMLEE, 1999 apud DOLD, 2005).

Deve-se ressaltar que, durante a dissolução da arsenopirita em pH 2 e na ausência de  $\text{O}_2$  o arsênio liberado para a solução está, predominantemente, na forma de As(III), apenas pequenas quantidades de As (V) é liberado. A especiação do arsênio na forma aquosa (As (III) ou As (V)) é uma grande preocupação, pois o arsênio na forma de As (III) é mais tóxico.

Richardson e Vaughan (1989) realizaram um estudo sobre arsenopirita empregando às técnicas de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e de emissão atômica (AES). Os autores usaram diversos oxidantes inorgânicos para modificar a superfície do mineral e concluíram que a  $\text{FeAsS}$  em contato com ar e água em meio normal permanece estável. Já em meio ácido a superfície se oxida ligeiramente e gera compostos de arsênio que se formam em uma camada inferior a superfície oxidada.

Nesbitt et al. (1995) realizaram um trabalho na mesma linha de Richardson e Vaughan (1989) e observou que os constituintes do mineral se oxidam com velocidades diferentes seguindo a ordem  $\text{As} > \text{Fe} > \text{S}$  e que o arsênio se difunde para a camada oxidada gerando arsenitos e arsenatos.

Borba e Figueiredo (2008) analisaram águas subterrâneas da região do Quadrilátero Ferrífero, MG e chegaram à conclusão de que a liberação do As para os recursos hídricos ocorre por etapas e que a presença de carbonatos nos minérios sulfetados neutraliza a drenagem ácida, porém, em pH neutro a alcalino ocorre a liberação do

As em solução através da dissolução do arsenatos de ferro e da escorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), propiciando a mobilidade em ambiente superficial. Contudo a ausência e a presença de carbonatos é que vai diferenciar as características geoquímicas das ocorrências de arsenopirita.

#### **4.2.3 - Métodos de Tratamento da DAM**

Variadas técnicas são apresentadas na literatura para o tratamento de DAM. A seleção do processo de tratamento de águas ácidas deve ser economicamente viável, simples e bem dimensionada garantindo sua eficiência. Assim que a geração de ácido é identificada, o melhor é criar uma estratégia de controle efetivo durante o planejamento da mina. Esse controle pode ser realizado fazendo uma análise da qualidade do efluente ácido. As falhas ao prever a qualidade do efluente são originadas por amostragens não representativas e análises errôneas do material (SKOUSEN et al., 1998).

Para alcançar o sucesso em projetos de tratamento dos impactos ambientais causados pela DAM, é fundamental que se avalie detalhadamente dois aspectos específicos: i - a abrangência do impacto ambiental e; ii - a velocidade da reação química, que pode ser lenta e ser evidenciada somente depois de cessada a extração do mineral.

Ainda não existe um verdadeiro consenso sobre qual é a solução ideal e pode ser que todos os incidentes com DAM terá cada um sua própria solução de tratamento. Para que o sistema de tratamento seja eficiente é necessário que o mesmo tenha a capacidade de minimizar a infiltração de água para o interior do material reativo e bloquear a difusão de oxigênio.

Durante o planejamento do sistema de remediação da DAM devem-se analisar quais os elementos envolvidos e as mobilidades desses elementos perante aos diferentes ambientes. Por exemplo, em contraste com a mobilização da maioria dos metais pesados, que geralmente é realizada em pH baixo, o arsênio também é alterado sob condições alcalinas. Essa peculiaridade do arsênio afeta diretamente as alternativas de remediação, pois o processo de tamponamento convencional utilizando a cal pode ser ineficaz em tratamentos de águas contaminadas por esse elemento (MEND, 2009).

Considerando-se esses aspectos, Nascimento et al. (2002) apresentaram duas perspectivas possíveis para a minimização da geração da DAM. A primeira atua na prevenção da formação da drenagem ácida, através da utilização de estratégias de intervenção física, denominado sistemas passivos que visam minimizar a liberação dos contaminantes nas águas de mina; e a segunda consiste na remediação do problema, através do tratamento das águas que lixiviam o sulfeto oxidado, a partir de processos ativos ou passivos podendo ser biótica ou abiótica. A principal diferença entre estes sistemas de tratamento é que os ativos requerem um controle constante do sistema, fornecendo, por exemplo, cal para a neutralização e transporte de resíduos para um devido local. A utilização de cal para neutralizar drenagem e precipitar os metais é considerada como o padrão quando são comparados os outros métodos, por ter sido a escolha mais utilizada no tratamento durante muitos anos. Entretanto, os sistemas de tratamento passivos são projetados para permitir baixo ou nenhum controle e deve ser autossuficiente no que diz respeito ao tratamento de resíduos.

A tecnologia biótica, conhecida também como bioremediação, emprega a capacidade de alguns microrganismos gerarem alcalinidade e imobilizar os metais. A grande parte dessa metodologia de tratamento utiliza-se os sistemas passivos e é mais aplicada a áreas alagadas. A bioremediação passiva, por não necessitar de controle, tem custo de operação baixo, porém a desvantagem está no custo de engenharia e instalação que são relativamente altos e requerem uma grande área para instalação (NASCIMENTO et al., 2002).

O sistema passivo de aplicação de coberturas secas é bastante utilizado na América do Norte e Austrália, que consiste na alternativa de prevenção e controle da DAM em pilhas ou depósitos de resíduos de mineração. As coberturas tem a finalidade de controlar a entrada de oxigênio e água, inibindo o processo de oxidação dos sulfetos na origem, além disso, devem ser resistentes à erosão e fornecer estrutura para a vegetação (MORAES, 2010).

As aplicações de surfactantes aniônicos (detergente comuns), ácidos orgânicos e conservantes de alimentos são consideradas um tratamento ativo. O uso desses produtos diminui a ocorrência da reação de oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  e a velocidade da geração ácida. Os Surfactantes aniônicos, ácidos orgânicos e conservantes de alimentos são aplicados diretamente sobre a superfície ou misturado ao resíduo,

controlando o crescimento das populações bacterianas, em alguns casos reduzindo a produção de ácido de até 95%. Entretanto, a aplicação é monitorada devido a sua grande solubilidade e mobilidade que podem facilitar a absorção pelas superfícies de minerais e não cheguem a atingir a interface das bactérias e casualmente acarretar problemas ambientais (MEND, 2009).

Dentre os sistemas de tratamentos da DAM citado o mais utilizados em áreas de mineração é o tratamento ativo por neutralização que empregam reagentes alcalinos, como por exemplo, a cal e o carbonato de cálcio, e precipitam os íons metálicos da solução aquosa.

Este processo baseia-se no aumento do pH e na remoção de metais, por hidrólise, na forma de hidróxidos. O resultado da neutralização com reagentes alcalinos é a formação de resíduos (lama) decorrentes do processo de precipitação dos sólidos. Todavia, existem outras variáveis que contribuem neste processo, como força iônica, temperatura, potencial de oxirredução (Eh), estado de oxidação dos metais, concentrações dos metais em solução e suas interações com sólidos precipitados (CAMPANER e LUIZ-SILVA, 2009).

Estudos mostram que a eficiência da neutralização por reagentes alcalinos é influenciada pela concentração de ferro em solução. O revestimento das partículas dos reagentes por precipitados de hidróxidos de Fe pode afetar a taxa de reações químicas que consomem  $H^+$ . O ferro é facilmente removido da drenagem ácida devido à sua baixa solubilidade e precipitação incipiente como hidróxido em pH igual 3 (MEND, 2009).

No Brasil, os estudos realizados sobre drenagens ácidas têm sido focados especialmente em regiões carboníferas no sul do país. Entre os trabalhos sobre o tratamento de DAM realizadas nessas regiões, pode-se citar: i- Soares et al. (2006) avaliaram a oportunidade da utilização de cinzas da queima do carvão, em combinação com carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ), para mitigação da drenagem ácida resultante da oxidação da pirita em estéreis de mineração da região de Candiota (RS); ii- Shuqair (2002) estudou a contaminação do solo e da água subterrânea por elementos tóxicos de rejeitos da mineração de carvão de Figueira. Nesse estudo a caracterização por difração de raios X do rejeito do carvão evidenciou a presença de sulfatos e de metais como o Al, As, Cd, Fe, Mo, Pb, V e Zn. Além disso, os dados geoquímicos, mineralógicos detectaram contaminação das águas subterrâneas e por

meio dessa pesquisa foi possível desenvolver estratégias de remediação para evitar a acidez e; iii- Fungaro e Izidoro (2006) sintetizaram material zeolítico a partir de cinzas volantes de carvão por ativação alcalina hidrotermal da Usina Termelétrica de Figueira, localizada no Paraná. O potencial da aplicação das zeólitas para a descontaminação da água ácida atingiram excelentes resultados no que diz respeito a adsorção dos íons, chegando em alguns casos bem próximo de 100% em termos de capacidade de troca iônica.

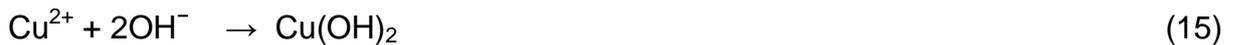
#### **4.3 - Aplicação de carbonatos na neutralização da acidez**

A acidez produzida pela DAM só reduz significativamente o pH das águas da mina quando excede a alcalinidade do sistema. Quando ocorre a dissolução dos carbonatos e dos silicatos ocorre a modificação da composição química das águas pelo consumo de prótons e liberação de cátions, principalmente  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ . Um grande número de minerais carbonatados pode contribuir para a neutralização da acidez, entre eles pode-se citar a cal ( $\text{CaO}$ ), hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{CaMg(CO}_3)_2$ ), carbonato de sódio ( $\text{NaCO}_2$ ) ou uma combinação destes minerais (ROSE e CRAVOTTA III, 1998). Sendo que a cal, calcita e dolomita apresentam o maior potencial de neutralização.

As taxas de oxidação de sulfetos, a geração e a neutralização da acidez, o pH da drenagem e o tempo para o início da formação da drenagem ácida são determinadas por fatores geológicos e ambientais específicos do local da mineração. Após oxidação, o sulfeto nem sempre irá gerar drenagem ácida. Em muitos casos, a alcalinidade liberada de outros minerais, durante o processo de oxidação, podem neutralizar o ácido da vizinhança ou a jusante do ácido gerado, ou seja, a drenagem ácida só ocorrerá se a taxa de produção de ácido for maior do que a taxa de neutralização.

Em um sistema de tratamento da acidez materiais convencionais alcalinos e outros produtos químicos são adicionados à DAM para neutralizá-la e aumentar a precipitação de hidróxido. O material alcalino mais comumente utilizado é a cal ( $\text{CaO}$ ) que reage com a água e resulta na precipitação do hidróxido de cálcio (Equação 13). Após a dissolução da cal (Equação 14) ocorre o aumento do pH e a

precipitação de íons de metais como hidróxidos, por exemplo cobre, como mostra a Equação (15)



A reação geral de neutralização em pH acima de 6,3 utilizando a calcita é descrita pela Equação 16. Nesse caso a dissolução da calcita libera íons cálcio provocando o aumento do pH. Entretanto, a taxa de oxidação da pirita pode exceder a taxa de dissolução da calcita, principalmente na presença elevada de oxigênio. Sabe-se que, na reação de oxidação completa da pirita (Equações 2, 3 e 4) ocorre a liberação de quatro moles de  $\text{H}^+$ , portanto se a taxa de oxidação da pirita for maior que a taxa de consumo de  $\text{H}^+$  da reação de dissolução da calcita o pH do efluente não aumentará na presença do carbonato (ROSE e CRAVOTTA III, 1998).



A quantidade de calcita necessária para neutralizar uma determinada quantidade de drenagem ácida depende do comportamento do  $\text{CO}_2$  durante o processo de neutralização e do valor do pH requerido. Sabendo-se que a neutralização da DAM ocorre em pH igual ou superior 6,3 e que não ocorra a mudança de  $\text{CO}_2$  da fase aquosa para a fase gasosa, nesse caso a reação seguirá o modelo (Equação 17) proposto por MEND, (2009). Como observado na reação são necessários quatro moles de calcita para neutralizar um mol de pirita.



Por outro lado, se todo o  $\text{CO}_2$  passa para a fase gasosa ou a DAM só é neutralizada por volta de pH 5, a reação de neutralização seguirá conforme a Equação 18. Observa-se na reação que são necessários apenas dois moles de calcita para

neutralizar um mol de pirita. Na prática a quantidade de carbonato necessária para neutralizar a DAM geralmente é intermediária entre esses dois casos (Equações 17 e 18).



Portanto a dissolução e a precipitação de minerais com carbonato são normalmente uma reação de equilíbrio controlado. Fatores como a pressão de  $\text{CO}_2$  e a concentração de  $\text{H}^+$  contribuem para o aumento na taxa de dissolução dos minerais carbonatados isto é, as mudanças nesses fatores implicam diretamente no processo de neutralização e no valor do pH requerido (MEND, 2009).

A presença de carbonatos na água, como por exemplo, magnesita e siderita, podem contribuir (temporariamente) para a neutralização da acidez, como mostram as Equações 19 e 20.



A reação de dissolução da siderita (Equações 19 e 20) ocorre quando o  $\text{CO}_2$  passa para a fase gasosa, com isso a neutralização é temporariamente eficiente, pois observa-se na equação de dissolução da siderita (equação 20) que o íon  $\text{H}^+$  é consumido e o íon  $\text{Fe}^{2+}$  é dissolvido, essa dissolução representa um aumento de acidez (equação 21).



Portanto, a siderita não é considerada, nesse meio, um neutralizante eficiente. Em MEND (2009) é apresentado que a neutralização por carbonatos de ferro ou manganês só será efetiva se estiver em condições anaeróbias, ou então, a reação seguirá a ordem descrita acima, (Equações 19, 20, 21) que gera maior acidez.

A principal causa dos minerais ( $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ) não serem neutralizantes é devido o ambiente ácido (1 mol) que produz a completa dissolução do carbonato (Equação 20) não resultar na total ou parcial neutralização que ocasiona na reação subsequente (Equação 21) a produção de 2 moles de ácido devido à oxidação e hidrólise do ferro ferroso resultante (MEND, 2009).

Cada metal em solução contribui na formação da DAM com uma acidez característica própria. Por exemplo, hidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  precipitam aproximadamente em pH 3, hidróxidos de  $\text{Al}^{3+}$  em pH 3,7 a 4,5,. Os íons metálicos bivalentes precipitam na faixa alcalina ( $\text{Ni}^{2+}$  por volta de pH 8,  $\text{Fe}^{2+}$  a pH 8 a 9 e  $\text{Zn}^{2+}$  acima de pH 9) (KALIN et al., 2006).

No entanto, apesar da importância geral do pH num sistema de DAM, essa variável não é o único fator importante na remoção de metal, sabe-se que a força iônica, temperatura, potencial de oxirredução (Eh), e as concentrações dos reagentes (por exemplo, as substâncias húmicas) e interações dos sólidos precipitados também desempenham um papel significativo (MEND, 2009).

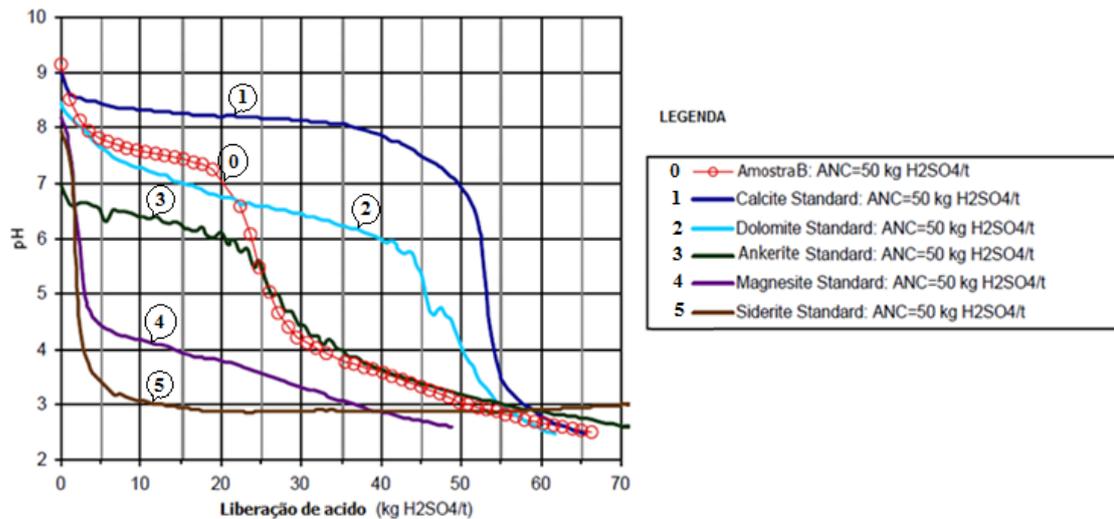
Skousen et al. (1998) e Costello, (2003) revisaram os métodos de tratamento da DAM com emprego de cal aos rejeitos de mineração dos EUA. Os sistemas passivos e ativos descritos removeram os metais na forma de gesso, hidróxidos e produziu água neutralizada contendo sulfatos, principalmente, sulfato de magnésio ou de cálcio. Os autores utilizaram tecnologias consideradas tradicionais, por exemplo, plantas de tratamento de água, relocação de rejeitos, aplicação de coberturas em pilhas de resíduos, táticas de desvio de água, e em alguns casos a revegetação. Os tratamentos passivos exibiram resultados relativamente encorajadores por serem descritos como uma solução de baixo custo.

Um importante estudo utilizando curvas padrões de tamponamento foi realizado por Stewart et al. (2006). As curvas mostradas na FIG. 3, com exceção da curva da amostra, são padrões de tamponamento de específicos carbonatos na medida em que é adicionado ácido. Amostra de 2g de minério de cobre é submetida ao ensaio ANC e os resultados apresentados na FIG. 3.

Segundo Stewart et al. (2006), o que é mostrado, neste caso, a curva desce bruscamente após o equivalente a 20kg de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pois a capacidade de neutralização é consumida e o pH cai abaixo de 4 após acrescentar 30kg de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Nota-se que alguma porção da capacidade de neutralização parece ser de origem calcítica e dolomítica, resultando no forte tamponamento na primeira parte do teste. O resto do carbonato parece ser mais típico de ferro dolomita.

**Figura 3** – Curvas de tamponamento de uma amostra de minério de cobre.



**Fonte:** Stewart et al. (2006).

Contudo pode-se observar que carbonatos dos tipos calcita e dolomita respondem com maior eficiência a capacidade de neutralização e a magnesita e siderita respondem com menor ou quase nenhuma eficiência em neutralizar. Os autores alertam que os resultados do ensaio devem ser tratados com cautela, pois alguns compostos são propensos a ter um ritmo lento de tamponamento que exige taxas de acréscimo lentas e longos períodos no ensaio do material, para que toda a capacidade de neutralização seja eficaz.

#### 4.4 - Impactos ambientais gerados pela drenagem ácida

Desde agosto de 1981 a questão ambiental no Brasil vem sendo controlada pela Lei nº 6.938/81 de 31/08/81, cujo principal objetivo é possibilitar o desenvolvimento econômico e social do país em harmonia com a preservação do meio ambiente e do equilíbrio ecológico. Essa estabelece a estrutura e as regras gerais da política ambiental brasileira, bem como a criação do Sistema Nacional de Meio Ambiente (SISNAMA). Um importante órgão associado ao SISNAMA é o Conselho Nacional do

Meio Ambiente (CONAMA), órgão normativo e deliberativo, que é responsável por estabelecer as diretrizes, padrões e métodos, regras e regulamentações relativas ao meio ambiente.

Dentre as resoluções estabelecidas pelo CONAMA, uma é de grande valia para o este trabalho. Trata-se da Resolução CONAMA nº 430/2011 de 13 de maio de 2011, a qual estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos de água receptores e altera a Resolução no 357/2005. No Art. 16 é relatado que o lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora em corpo receptor deve obedecer aos limites apresentados nesse artigo, portanto a quantidade descrita na tabela II do mesmo, estabelece que o valor máximo de Arsênio total não ultrapasse 0,5mg/L As, o Sulfeto de 1,0mg/L S e o Cobre dissolvido de 1,0mg/L Cu.

A maneira de caracterizar a degradação em áreas resultantes da mineração depende exclusivamente dos aspectos físicos do meio a serem avaliados, podendo, ou não, reintegrar as condições de uso das áreas mineradas. A extração mineral junto com a atividade de agricultura é considerada as maiores degradadoras do meio ambiente. Uma particularidade importante da mineração é que se explora um recurso natural não renovável, com isso, por mais que se preocupe em aprimorar a atividade dentro dos melhores padrões de controle ambiental, sempre haverá um dano residual (MORAES, 2010).

A elevada acidez e as elevadas quantidades de metais pesados dissolvidos (tais como o cobre e zinco), são os principais impactos ambientais ocasionados pela DAM, que geralmente tornam os efluentes extremamente tóxicos para a maioria dos organismos biológicos. Na água, por exemplo, quando os peixes entram em contato através de suas brânquias aos metais e íons de H<sup>+</sup> a dificuldade de respiração resultante da toxicidade aguda e crônica pode levá-los a morte. Os peixes também são expostos indiretamente aos metais através da ingestão de sedimentos contaminados (JENNINGS et al., 2008). Para que a reprodução de peixes não seja interferida pelo valor do pH, esse deve ser próximo de 6,5, entretanto a maioria das espécies de peixes não é afetada quando o pH está numa faixa entre 5,5 a 10,5 (JENNINGS et al., 2008).

Entender a atuação dos contaminantes e seu transporte auxilia a compreensão do risco associado e permite a aquisição de informações para promover o desenvolvimento de planos de ação emergencial e de remediação.

A questão ambiental mais onerosa e tecnicamente mais desafiadora que enfrenta a indústria da mineração é a prevenção de impactos ambientais ao solo e água a partir de materiais geológicos sulfetados. As melhores práticas de gestão ambiental devem tratar diretamente os potenciais riscos e efeitos da drenagem ácida por (ENVIRONMENT AUSTRALIA, 2002):

- Caracterização de resíduos de minas utilizando análises específicas para determinar o potencial produtor de ácido e os níveis de risco ambiental;
- Desenvolvimento de programas de monitoramento que irá fornecer a identificação precoce de qualquer risco de impacto sobre o ambiente;
- Implementação de projeto combinando mina e práticas de gestão para evitar ou minimizar os riscos;
- Planejamento estratégico de fechamento da mina que minimizem o potencial de impactos em longo prazo.

A literatura científica está repleta de estudos destinados a quantificar os efeitos ambientais adversos da drenagem ácida de mina nos recursos aquáticos. Investigações mais recentes se concentram em múltiplas avaliações biológicas de grandes bacias hidrográficas. Estas avaliações incluem a análise química da água e do sedimento, amostragem de macro invertebrado bentônico, as avaliações laboratoriais em coluna de água, teste de sedimentos e desenvolvimento de modelos para explicar e prever os impactos da DAM em várias espécies aquáticas (HANSEN et al., 2002; BALDIGO e LAWRENCE, 2000; GRIFFITH et al., 2004; SCHMIDT et al., 2002; MARTIN e GOLDBLATT, 2007; BOUDOU et al., 2005 apud JENNINGS et al., 2008).

#### **4.5 - Ensaios estáticos para previsão da geração de DAM**

A necessidade de prever se uma mina virá ou não a gerar drenagem ácida levou a indústria e centros de pesquisa a produzir conhecimento e desenvolver metodologias para este fim.

Os primeiros testes estáticos para previsão de DAM foram desenvolvidos na década de 70 por Richard M. Smith e Andrew A. Sobek, na *West Virginia University*, com estudos voltados à drenagem ácida em minas de carvão (SKOUSEN et al., 1998). Sobek et al. (1978) desenvolveram uma metodologia para quantificar o potencial

que um determinado material apresenta para gerar e neutralizar ácido, e a nomearam de ABA, o Balanço Ácido -Base (do inglês "*Acid Base Accounting*"). A *U.S. Environmental Protection Agency* (U.S.EPA) publicou um manual para determinação do ABA baseado nesta metodologia de Sobek que vem sendo utilizado e, quando necessário, modificado para atender a outros tipos de materiais. Este balanço é efetuado medindo se o potencial que uma amostra tem para gerar ácido (Potencial de Geração Ácida – AP) por meio da determinação do teor de enxofre presente nas amostras e medindo-se o potencial que esta mesma amostra tem para neutralizar o ácido que eventualmente é gerado (Potencial de Neutralização - NP). Este último reflete a quantidade de bases presentes na amostra. A diferença entre estes índices é o potencial líquido de neutralização (NNP – *net neutralization potential*), que pode determinar se um empreendimento gerou ácido ou não (STEWART et. al., 2003).

Normalmente, um resultado positivo de NNP mostra que a amostra é consumidora de ácido e valores negativos apontam que a amostra é potencialmente geradora de ácido. Além disso, existe uma zona de incerteza, em que os resultados ao apontarem para esse intervalo as amostras devem ser submetidos a outros métodos de predição. Os limites podem variar de acordo com a experiência de diferentes autores.

Outro critério para avaliação dos resultados de NP e AP é a razão entre o potencial de neutralização e o potencial de acidez, denominado razão do potencial de neutralização ( $NPR = NP/AP$ ), que segue um critério de classificação parecido com o índice NNP.

Geralmente o método de predição é realizado na primeira etapa do programa de testes de determinação de potencial de DAM. Os ensaios estáticos são relativamente simples, de baixo custo e fornecem parâmetros para a realização dos ensaios cinéticos.

Entre os principais métodos estáticos mais utilizados tem-se Balanço Ácido Base (ABA - método Sobek), *Modified Acid Base Accounting* (MABA – método Lawrence), e *Acid Neutralizing Capacity* (ANC).

Nesse trabalho foram utilizados os testes ANC e MABA, pois o mesmo forneceram resultados da reação de oxidação e neutralização da amostra, que levaria longo

tempo para ocorrer no meio ambiente. Esses testes também contribuíram para a análise da predição e mitigação do potencial gerador de drenagem ácida do material.

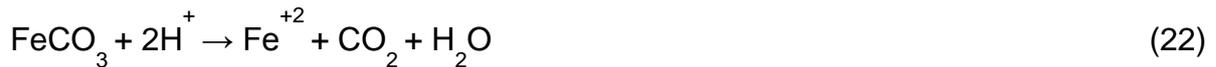
#### 4.5.1 – Ensaio ANC

O ensaio padrão ANC (*Acid Neutralizing Capacity*) mede a capacidade dos carbonatos de uma amostra neutralizar concentrações de ácidos produzidos na reação de oxidação dos sulfetos.

A dissolução de minerais contendo ferro (carbonatos e silicatos) pode ter um impacto significativo sobre a validade dos resultados do ensaio ANC. Segundo Paktunc (1999), a capacidade de neutralização dos silicatos é maior comparado com calcita por mol de mineral. Este fato tem sido determinado por cálculos de capacidade máxima de neutralização de carbonatos e dos silicatos. No entanto, as taxas de dissolução de silicatos são muito mais lentas, e assim, a capacidade de neutralização de ácido por silicatos requer um longo período de tempo para ocorrer a reação. Se a dissolução de minerais secundários não for considerada, os cálculos da máxima capacidade de neutralização mostram que 1 mol de calcita é necessária para neutralizar 1 mol de ácido sulfúrico, enquanto apenas 0,11 moles de hornblenda, 0,2 moles de moscovita, 0,5 moles de K-feldspato, e próximo de 0,5 moles de forsterita é requerido para neutralizar 1 mole de ácido sulfúrico (PAKTUNC, 1999).

A capacidade de neutralização por silicatos é particularmente importante na medida em que a maioria das rochas é composta por minerais de silicato, portanto, a maior fonte global significativa de neutralização de ácidos em longo prazo (BANKS et. al., 1997).

Na dissolução da siderita, que também contém Fe em sua estrutura, o impacto é negativo quando se trata de neutralização, pois essa fase não fornece nenhum benefício de neutralização do ácido (MEND, 2009), porque o ácido consumido durante a dissolução (Eq. 22) é novamente liberado pela oxidação de  $\text{Fe}^{+2}$  em  $\text{Fe}^{+3}$  (Eq. 23) e subsequente precipitação de  $\text{Fe}^{+3}$  em  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sob condições normais de campo, liberando 3 moles de ácido (Eq. 24).



No laboratório, o ensaio ANC é geralmente determinado através da digestão de uma amostra em uma solução que contém ácido. Uma amostra é digerida em ácido de acordo com a sua classificação do pré-teste "fizz", e a solução de digestão é novamente titulada com NaOH para determinar a quantidade de ácido consumido pela amostra. A classificação "fizz" é dada com base no grau de efervescência observada. Geralmente, duas gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% são adicionados à solução durante a titulação de retorno até que o pH atinja o valor 5 para promover a oxidação de Fe<sup>+2</sup> em solução. Entretanto, no ensaio padrão ANC a oxidação de Fe<sup>+2</sup> a Fe<sup>+3</sup> pode não ser completa no período de tempo do teste, por isso a necessidade de realizar o teste ANC<sub>SID</sub> modificado. O valor do ensaio ANC determinada durante titulação de retorno, em que houve o consumo de ácido e liberação de íon Fe<sup>+2</sup> pela siderita (Eq. 22) podem sobrestimar o real resultado do ensaio ANC.

#### 4.5.2 - Ensaio MABA

O ensaio estático ABA modificado (MABA) é utilizado para determinar a tendência dos minérios ou rochas e dos rejeitos do processamento mineral, que contém sulfetos, em gerar DAM.

O ensaio MABA fornece a quantificação das concentrações de enxofre na forma de sulfetos e sulfatos presentes na amostra, a geração do potencial ácido (AP) relacionada à oxidação do sulfeto (S-sulfetos) e o potencial de neutralização (NP). O potencial de neutralização (NP) é uma medida da quantidade de carbonato suficiente para neutralizar o ácido. A diferença entre o NP e AP fornece a definição do potencial da amostra em gerar drenagem ácida. Se o resultado da diferença for negativo, indica que a amostra é potencialmente geradora de ácido. (LAWRENCE e WANG, 1996).

#### **4.6 – Caracterização mineralógica**

A complexidade física e química dos materiais tem cada vez mais exigido pesquisas de caracterização mais consistentes. A caracterização de um minério determina e quantifica as fases presentes e definem quais são os minerais de interesse e de ganga, bem como quantifica a distribuição desses elementos nos minerais de minério. Além disso, possibilita a análise das estruturas da rocha definindo a granulometria de liberação, e ainda possibilita conhecer as propriedades físicas e químicas destes minerais, gerando informações para a definição das rotas de processamento (NEUMANN et al., 2004).

A crescente necessidade de informações detalhadas sobre a composição mineralógica de um depósito mineral determina que os estudos de caracterização de minerais constituam uma parte fundamental nas investigações destes depósitos. Portanto, a ampla investigação mineralógica deve abranger não somente os minerais de valor econômico, mas também minerais nocivos, cuja presença pode impactar negativamente sobre a exploração e o processamento. Esses e outros fatores tais como variações de composição, granulometria, mineralogia ou distribuição mineralógica de elementos nocivos, podem influenciar na seleção de rotinas de processamento a ser empregada.

De acordo com Hacha (2010), as técnicas de estudo de caracterização de amostras de minérios são inúmeras, mas há sempre um procedimento mais adequado que o outro ou um completando o outro em função dos objetivos das análises. O grau de complexidade varia desde o uso de avançadas técnicas de espectrometria, utilização de microscópios eletrônicos, tomógrafos computadorizados, até uma simples análise granulométrica em peneiras e análise química. O importante é atender os objetivos das análises, sempre considerando a precisão, acuracidade, sensibilidade, repetitividade, segurança e custo do método.

O ponto de partida para investigações de todos os tipos de amostras é uma caracterização adequada para determinar as concentrações de elementos principais e secundários presentes. O processo de caracterização geralmente segue uma ordem de execução, de acordo com o grau de dificuldade técnica e especialização. As etapas de caracterização que são executados mais frequentemente são abordadas de maneira resumida a seguir (NEUMANN et al., 2004):

I) Britagem, moagem e distribuição granulométrica: essas etapas visam facilitar a liberação dos minerais de interesse dos rejeitos, melhorando a quantificação das fases e estabelecendo as propriedades físicas dos minerais.

II) Identificação das fases: essa etapa visa determinar quais são os minerais de interesse e os rejeitos. Para a execução desta etapa o mineralogista apodera-se de diversas técnicas analíticas para a identificação dos minerais, por exemplo, as microscopias óptica e eletrônica de varredura, a difração de raios X e a espectroscopia por fluorescência de raios X.

III) Quantificação das fases: essa etapa visa quantificar os minerais de interesse e os rejeitos. Essa etapa é fundamental para determinar a viabilidade da lavra, bem como definir a rota de processamento. Em amostras de mineralogia complexa esta etapa pode ser de difícil execução. Dependendo do resultado que se espera, alguma simplificação é possível, agrupando-se minerais da mesma família num eventual processo de identificação ou da especificação do produto (por exemplo, hematita, magnetita, goethita e limonitas).

Algumas mineradoras começaram a constatar a importância da implantação de novas estratégias de ação na intenção de mitigar os danos ambientais produzidos por suas atividades. Técnicas mineralógicas mais específicas, tais como análise de Rietveld dos dados de difração de raios X ou outras técnicas são necessárias para confirmar os resultados e colaborar com o aperfeiçoamento dos mecanismos que envolvem o processo de caracterização.

As melhores práticas que abordam a identificação de espécies de carbonato e determinam sua composição química incluem análise de Rietveld dos dados de DRX, juntamente com SEM/EDS e análise de microsonda eletrônica (MEND, 2009). Contudo, o que se pretende nesta proposta de pesquisa é a caracterização de amostras sulfetadas e carbonatadas na intenção de obter resultados coerentes, diminuição no tempo de análise e a redução da imparcialidade das análises, face às metodologias usuais, auxiliando na escolha dos métodos de caracterização mais adequados às necessidades da indústria mineradora e da pesquisa.

## **4.6.1 – Técnicas de Caracterização**

### **4.6.1.1 – Análise Granulométrica**

O conhecimento do tamanho médio de partícula e a distribuição do tamanho de um sistema granulométrico é um pré-requisito importante para a maioria das operações de produção e de processamento. O tamanho das partículas e distribuição de tamanho dos minerais tem um efeito significativo na resistência mecânica, densidade e nas propriedades elétricas e térmicas do produto final. Além disso, as perdas de produção significativas podem ser ocasionadas devido aos altos índices de rejeição, isso se o tamanho e a distribuição a ser utilizado em um processo de medida não estão adequadamente controlados. Em determinadas operações de tratamento, o tamanho e distribuição de tamanhos do grão terão de ser monitoradas em diferentes fases da operação para adequá-lo dentro de um padrão de qualidade (MEND, 2009).

O tamanho e a distribuição do tamanho de grão podem ser determinados utilizando vários instrumentos disponíveis comercialmente ou por meio de instrumentos fornecidos para operações em ambientes específicos (TAB. 2). Alguns destes instrumentos podem ser utilizados na linha de produção ou ser utilizado fora de linha. A maioria dos instrumentos funciona num modo de análise em lotes, podem ser utilizados para análise de pós-secos ou pós-dispersos em suspensão líquida e permitem a análise em variadas faixas de tamanho (JILLAVENKATESA et al., 2001).

A TAB. 2 ilustra algumas das técnicas existentes e emergentes para análise granulométrica, o princípio físico no qual se baseia a técnica, a faixa de tamanho em que essas técnicas são aplicáveis, a massa da amostra e o intervalo de tempo para execução da análise.

Os principais fatores a serem considerados antes de escolher um instrumento para a análise da distribuição de tamanho incluem a quantidade de amostra disponível, o número desejado de pontos sobre a distribuição de tamanho (para interpretação dos dados), o número de análises necessárias, o grau de habilidade do operador, o custo do instrumento e outros acessórios e o grau de automação (MALVERN, 2012).

**Tabela 2** - Apresentação das principais técnicas de análise granulométrica

<b>TÉCNICA</b>	<b>PRINCÍPIO FÍSICO</b>	<b>FAIXA (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>MASSA (g)</b>	<b>TEMPO (min)</b>
<b>Microscopia Ótica</b>	Contagem de partículas	0,2 - 400	< 1	> 20
<b>Microscopia Eletrônica</b>	Contagem de partículas, Interação e	0,1 - 20	< 1	> 20
<b>Difração a Laser</b>	espalhamento de onda eletromagnética	0.04 - 1000	< 5	< 20
<b>Peneiramento</b>	Peneirar	>5	<5	<20
<b>Sedimentação Gravitacional</b>	Sedimentação	0,5 - 100	< 5	> 20

**Fonte:** Jillavenkatesa et al. (2001).

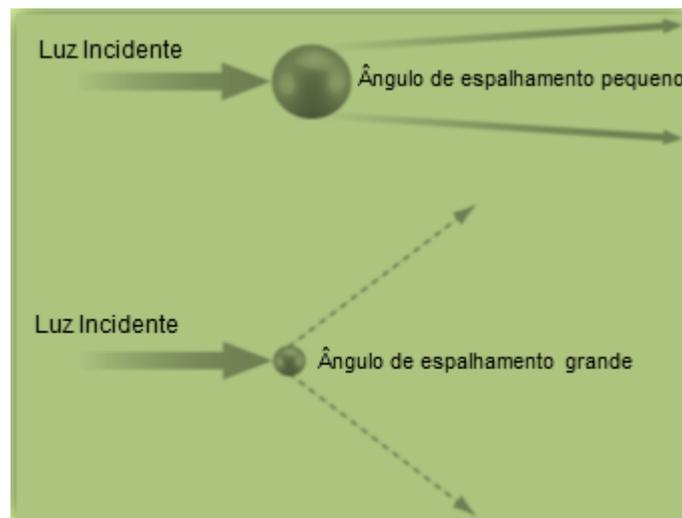
É de grande importância um prévio entendimento sobre a distribuição granulométrica das partículas a serem analisadas, pois estes dados estabelecerão as condições de operação e os equipamentos que definirão a granulometria requerida para a produção do produto, como também será utilizada para o cálculo da energia necessária para produzi-lo. Além disso, a análise granulométrica é um pré-requisito fundamental para as operações de produção e processamento que envolve os sistemas de materiais particulados. O processo de definição dos valores exatos de tamanho de partícula pode ser bastante complexo e encontra contratempos diferentes para cada uma das técnicas.

A verificação granulométrica também tem um papel importante na análise físico/química de minérios e rejeitos, pois é a partir da técnica que se define qual o processo será aplicada na caracterização do material. Na aplicação da técnica de caracterização por MEV nota-se que partículas muito pequenas provocam uma aglomeração, dificultando a visualização perfeita das partículas individualmente. Na aplicação do DRX o tamanho das partículas influencia na obtenção do comprimento de onda ( $\lambda$ ), pois partículas de dimensões inferiores a  $1\mu\text{m}$  podem apresentar um valor incoerente do ângulo de Bragg devido ao menor número de planos que difratam os raios X (efeito de alargamento de picos) (CULLITY, 1978).

Contudo, para a realização da análise granulométrica dessa pesquisa será adotado a técnica de difração a laser ou peneiramento, dependendo do tamanho inicial das partículas. Portanto, o foco será dado na metodologia de utilização dessas técnicas para a determinação dos valores do tamanho das partículas.

Difração a laser mede a distribuição de tamanho das partículas por medição da variação angular da intensidade da luz dispersada quando um feixe de laser passa através de uma amostra de partículas dispersas. Grandes partículas dispersam a luz em pequenos ângulos em relação ao feixe de laser e as pequenas partículas dispersam a luz em ângulos maiores, como ilustrado na FIG. 4.

**Figura 4** – Demonstração do laser disperso pela partícula.



**Fonte:** Malvern (2012).

Os dados de intensidade de espalhamento angular são então analisados para calcular o tamanho das partículas responsáveis para criar o padrão de dispersão, usando a teoria de dispersão da luz (*Mie*, *Fraunhofer* ou de *Rayleigh e Rayleigh-Gans*) que será definida de acordo com o fabricante do equipamento. O tamanho de partícula é informado como um diâmetro de esfera equivalente ao volume da partícula (MALVERN, 2012).

A teoria de espalhamento de *Mie* é uma solução matemática abrangente para dispersão da luz incidente por partículas esféricas. A teoria pode ser estendida para considerar a dispersão de partículas de diferentes formas e proporções. Esta teoria indica a necessidade de um conhecimento preciso dos componentes reais e imaginários do índice de refração tanto do agente dispersante quanto da amostra a ser medida, para determinar o tamanho das partículas e distribuição de tamanho. A maioria dos instrumentos modernos baseados em difração de laser para a determinação do tamanho das partículas utiliza esta teoria (com algumas variações

de proprietário) para modelar os padrões de difração que são formados. A teoria de *Mie* é aplicável quando o tamanho das partículas é igual ou menor do que o comprimento de onda da luz incidente (JILLAVENKATESA et al., 2001).

Uma abordagem simplificada é utilizar a aproximação de *Fraunhofer* quando as propriedades ópticas das amostras não são conhecidas ou quando o diâmetro da partícula de dispersão da luz incidente é maior do que o comprimento de onda da radiação. A teoria de *Fraunhofer* pode ser derivada da teoria de dispersão de *Mie*, ou podem ser obtidos de forma independente, considerando uma simples difração de luz a partir de dois pontos que dão origem a uma diferença de fase entre os dois feixes difratados. O padrão de difração resultante é marcado por uma série de máximos e mínimos. A separação espacial entre estes (máximo e mínimo) pode ser usada para calcular o tamanho da partícula. No caso de difração a partir de numerosas partículas, o padrão de difração resultante é a soma das intensidades de cada padrão correspondente à partícula que dá origem a esse padrão. Pela sua própria natureza, este modelo não necessita de qualquer informação sobre o índice de refração da partícula e assim é extremamente útil para a análise dos pós mais grossos com granulometria abaixo de 50 $\mu\text{m}$  e acima de 2 $\mu\text{m}$  (JILLAVENKATESA et al., 2001).

As teorias de dispersão de *Rayleigh* e *Rayleigh-Gans* são baseadas no modelo de espalhamento *Rayleigh* que é aplicável quando o tamanho da partícula é muito menor do que o comprimento de onda da luz incidente. A teoria de *Rayleigh-Gans*, no entanto, aplica-se quando o diâmetro da partícula não é necessariamente menor do que o comprimento de onda da luz incidente. Tais como a teoria de *Mie*, estas duas teorias também requerem a utilização dos componentes reais e imaginários do índice de refração do material (JILLAVENKATESA et al., 2001).

Métodos de difração a laser assumem que o padrão de difração medido foi criado por partículas esféricas ideais. A influência da forma das partículas sobre este padrão não é bem compreendida. Uma vez que a interpretação das medições de difração a laser é fortemente dependente da técnica de inversão, no qual se tem focado as pesquisas, qualquer dependência na forma das partículas tem recebido pouca atenção (WHITE, 2002).

O método mais antigo e mais conhecido é a determinação do tamanho de partículas por análise de peneiramento. A distribuição do tamanho das partículas é definida

através da massa ou do volume. A análise por peneira é usado para separar o material particulado em frações granulométricas e em seguida determinar o peso destas frações. Desta forma, o amplo espectro de tamanho pode ser analisado de maneira relativamente rápida e apresentar resultados confiáveis (MEND, 2009).

Durante o processo de peneiramento a amostra é submetida a movimento horizontal ou vertical de acordo com o método escolhido. Isto provoca a separação do material em frações com partículas de tamanhos aproximadamente uniformes, que podem passar através de uma série de peneiras com malhas progressivamente menores ou ser retidas nessas malhas (JILLAVENKATESA et al., 2001).

A análise granulométrica realizada por séries de peneiras, também conhecida como *Série Tyler* é a mais comumente utilizada no Brasil. Esta série é constituída de quatorze peneiras e tem como base uma peneira de 200 fios por polegada (200 mesh), fabricadas com fios de 0,053 mm de espessura, o que dá uma abertura livre de 74  $\mu\text{m}$ . As demais peneiras apresentam 150, 100, 65, 48, 35,28, 20, 14, 10, 8, 6, 4 e 3 mesh. Quando se analisa uma peneira imediatamente superior (por exemplo, da peneira de 100 mesh para a de 6 mesh), a área da abertura é multiplicada por dois e geometricamente o lado da malha será multiplicado por  $\sqrt{2}$ . (JILLAVENKATESA et al., 2001).

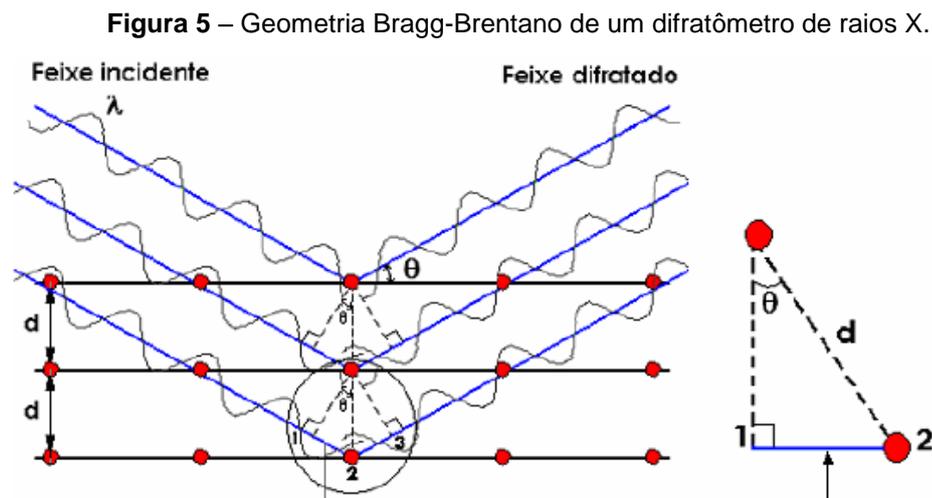
A probabilidade de uma partícula passar pela peneira é determinada pela relação entre o tamanho da partícula e a abertura, o número de encontros entre a partícula e as aberturas da malha e também dos parâmetros de movimento e do tempo de peneiramento (ADVANTECH, 2001).

#### **4.6.1.2 - Difração de raios X (DRX)**

A partir da descoberta que o cristal possuía uma estrutura periódica de algumas unidades de Angstrom ( $\text{\AA}$ ) é que começaram os estudos sobre o fenômeno de difração de raios X. Difração é basicamente um fenômeno de dispersão e não um novo tipo de interação entre os raios X e os átomos. Von Laue e P. P. Ewald descobriram em 1912 que o movimento das ondas ao passar por uma estrutura periodicamente espaçada permanecia em ordem de magnitude igual aos espaçamentos entre essas estruturas. Em seguida, percebeu-se que os raios X espalhados por planos produziam interferência construtiva na direção do detector

gerando feixes relativamente intensos. Um feixe difratado pode ser definido como um feixe composto de um grande número de raios X dispersos que se reforçam mutuamente para formar feixes difratados. Contudo, os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades dos átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que a impressão digital do difratograma é gerada (CULLITY, 1978).

A primeira relação da DRX foi formulada por W. L. Bragg (FIG. 5), a lei deduz que o feixe incidente normal ao plano de difração produz um feixe difratado que é sempre coplanar e que o ângulo entre o feixe difratado e o transmitido é sempre duas vezes o ângulo incidente normal à superfície (CULLITY, 1978). A FIG. 5 ilustra a técnica de difração de raios X.



**Fonte:** Elements of X-Ray Diffraction, (2001).

Os raios dispersos por todos os átomos dos planos estão completamente em fase e reforçam um ao outro (interferência construtiva) para formar um feixe difratado na devida direção. Em todas as outras direções fora do plano os feixes dispersos estarão fora de fase, e anulam um ao outro (interferência destrutiva). O feixe difratado é bastante forte em comparados com a soma dos raios dispersos na mesma direção, isso porque ocorre a interferência construtiva, mas é extremamente fraco em relação ao feixe incidente (CULLITY, 1978). A soma dos dois caminhos, quando há interferência construtiva, dará um número inteiro de comprimento de onda.

Como espaçamento  $[12] = [23] = 2d \sin \theta$ , logo: (FIG. 5). Como mostra a lei de Bragg (Eq. 25). A Lei de Bragg relaciona o ângulo de difração com o comprimento de onda e a largura ou espaçamento das partículas.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (25)$$

Onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “ $n$ ” número inteiro relacionadas com comprimentos de onda (ordem de difração), “ $d$ ” à distância interplanar para o conjunto de planos  $hkl$  (índice de Miller) da estrutura cristalina e “ $\theta$ ” o ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

Os difratômetros de raios X disponíveis no mercado são dominados pela geometria parafocal Bragg-Brentano onde seu arranjo geométrico básico constituir-se de um goniômetro horizontal (“ $\theta$ - $2\theta$ ”) ou vertical (“ $\theta$ - $2\theta$ ” ou “ $\theta$ - $\theta$ ”). Outras configurações, mais sofisticadas e específicas para estudos na área de caracterização e de monocristais, podem ser também encontradas (CULLITY, 1978).

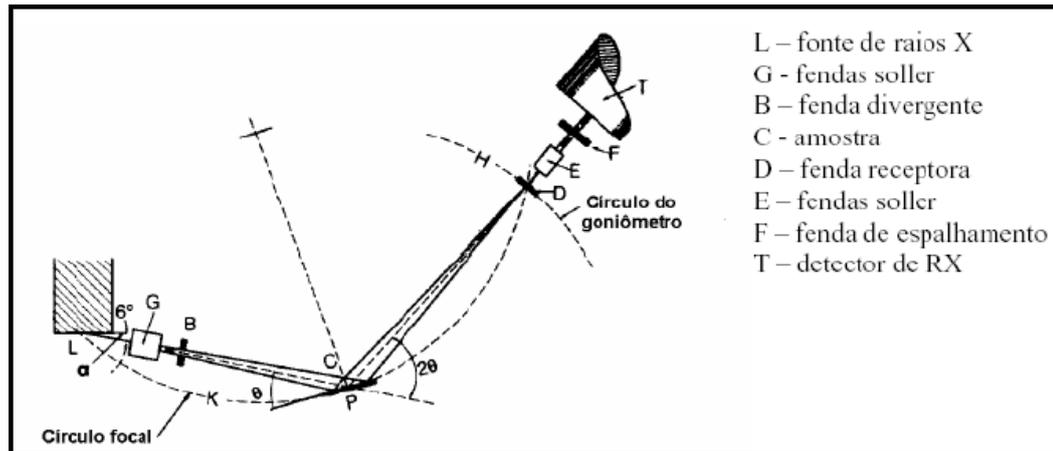
Para a geometria parafocal ( $\theta$ - $2\theta$ ), o goniômetro, acoplado aos acessórios de recepção do feixe difratado, move-se (círculo do goniômetro - H) com velocidade angular ( $2\theta$ /passo) sobre o eixo P (círculo focal – K) e gira a amostra (P) com metade desta velocidade angular ( $\theta$ /passo). O raio do círculo do goniômetro é fixo, apresentando iguais distâncias do tubo gerador de raios X à amostra e da amostra à fenda de recepção “D” (LP = PD). O plano do círculo focal contém os raios incidentes e difratados, isto é, a fonte, a amostra e a fenda de recepção. O esquema da geometria de *Bragg-Brentano* pode ser visto na FIG 6.

O feixe difratado, transformado pelo detector em forma de contagem de pontos (*counts*), é normalmente expresso através de picos que se destacam do *background* (ou linha de base), inscrito num espectro de intensidade versus o ângulo  $2\theta$  (ou  $\theta$ ), compondo o padrão difratométrico ou difratograma.

O método DRX permite a identificação dos minerais constituintes da amostra através da determinação das distâncias interplanares ou da posição angular ( $2\theta$ ) das células cristalinas, que são constituídas por planos definidos, diretamente relacionados com o raio atômico de cada um dos átomos e seus tipos de ligação. Os

resultados são mostrados na forma de registros difratométricos, onde os picos característicos estão relacionados com a posição, intensidade e forma da estrutura cristalina, permitindo assim, a caracterização da composição mineralógica dos materiais (JENKINS, 1989).

**Figura 6 - Geometria parafocal Bragg-Brentano**



**Fonte:** Elements of X-Ray Diffraction, (2001).

As fases presentes da amostra são identificadas com base na comparação de um perfil indeterminado com o conjunto de padrão de fases individuais coletadas, fornecido por um banco de dados cristalográfico ICDD (*International Center for Diffraction Data*), com esse método é possível também determinar os parâmetros de cela unitária, avaliar o grau de cristalinidade e quantificar fases presentes na amostra.

O desfavorável dessa técnica se deve à sobreposição de reflexões dos componentes, desalinhando as informações contidas de intensidade e complicando a análise de uma substância com número exagerado de fases cristalinas. Sendo constituído por vários compostos com formação química similar, e padrão difratométrico complexo (GOBBO, 2009).

Esta técnica é muito utilizada na caracterização mineralógica de diferentes minérios. No trabalho de Hacha (2010), a técnica foi utilizada para identificar minerais carregadores de titânio. Gonçalves (2007) e Antoniassi (2010) confirmaram a ocorrência de minerais de alumínio em seus trabalhos de caracterização com ajuda desta técnica.

De acordo com Antoniassi (2010), em seu trabalho houve problemas em quantificação de fases com porcentagens inferiores a 5% nas amostras, entretanto na determinação da composição mineralógica de bauxitas pelo instrumental de DRX associado a metodologia de Rietveld foram obtidos resultados adequados e rápidos, similares aos conseguidos por pesquisas tradicionais de mineralogia para quantificar principalmente gibbsita e argilominerais. Porém, na análise de conteúdos de quartzo (proporção inferior a 2%) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foi necessário caracterizar por fluorescência de raios X (FRX) em virtude das estruturas apresentadas pelos minerais portadores.

#### **4.6.1.3 – Método Rietveld (MR)**

O método Rietveld (MR) é um método de refinamento de estruturas cristalinas, que faz uso de dados de difração de raios X ou nêutrons, por pó (RIETVELD, 1969). A estrutura cristalina é refinada pelo MR de forma a fazer com que o perfil de um difratograma obtido a partir da amostra se compatibilize o máximo possível do difratograma teórico. As diferenças entre os perfis são minimizadas pelo método dos mínimos quadrados, analisando periodicamente o ajuste da curva teórica. Os valores atingidos no final do refinamento representam a estrutura cristalina real. (YOUNG; LARSON; PAIVA-SANTOS, 1998).

Pode-se encontrar na literatura diversos programas computacionais para o refinamento pelo método Rietveld, entre eles o FullProf (RODRIGUEZ-CARVAJAL, 1993), Rietan (IZUMI e IKEDA, 2000), DBWS (YOUNG e WILES, 1982; BLEICHER et al., 2000), GSAS (LARSON e DREELE, 1994; TOBY, 2001).

O DBWS foi criado por Young e Wiles (1982) e aprimorado por Bleicher et al. (2000). Atualmente, é pouco utilizado, devido a outros programas terem melhor aprimoramento e maiores facilidades na operação.

O GSAS foi produzido por Larson e Dreele (1994), o programa é de acesso livre e pode ser utilizado por meio da interface EXPGUI, desenvolvida por Toby (2001), o que o faz de maior acessibilidade por ser fácil manuseio e por apresentar atribuições de ajuste mais sofisticadas que o DBWS, como por exemplo, a correção de orientação preferencial por harmônicos esféricos.

Nos últimos anos o método de Rietveld tem se firmado como uma ferramenta fundamental na análise quantitativa de fases (PHILIPPO, NAUD e VERKAEREN,

1997). O método tem por base a simulação do perfil difratométrico a partir das estruturas das fases componentes de uma amostra, que permite realizar refinamento de célula unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial. Essa análise permite determinar e quantificar materiais, como por exemplo, silicatos e carbonatos, contendo diferentes fases mineralógicas (YOUNG, LARSON e PAIVA-SANTOS, 1998).

O refinamento Rietveld é baseado no ajuste matemático de um padrão real (modelo experimental) com um padrão calculado (modelo teórico), obtido nos bancos de dados cristalográficos (ICCD, LPF, NIST, CSD), minimizando a diferença entre pontos medidos e cálculos, para isto utiliza-se o método dos mínimos quadrados, que fornecem a simetria do grupo espacial, posições atômicas, posições de ocupação e parâmetros de rede. O procedimento possibilita refinar não só os parâmetros geométricos das fases presentes (parâmetros de cela e de perfil), como nos métodos anteriores ao Rietveld, mas também levam em conta as características cristalográficas, dando ao método do pó aplicação semelhante à difração de monocristal (GOBBO, 2009).

Para a aplicação do método, os dados da análise de DRX apresentados nos difratogramas, são usados da maneira que foram adquiridos no difratômetro, ou seja, sem necessidade de qualquer tratamento. O método apresentado por Rietveld, em 1969, realiza simultaneamente o refinamento de cela unitária, indexação de fases cristalinas, determina o tamanho de cristalito e micro deformação de rede, análise quantitativa de fases, determinação de orientação preferencial, etc., todos esses parâmetros servem para calcular por meio de um algoritmo, um padrão difratométrico adequado à fase que se pretende analisar. Antes do MR utilizava-se um método para cada objeto aqui citado (HILL e HOWARD 1987).

Para fins de quantificação mineralógica o refinamento Rietveld considera a sobreposição de picos que pode ocorrer quando a amostra apresenta uma composição com multiminerais. Entretanto, essas sobreposições tendem a não interferir na obtenção dos resultados desejados. No cálculo da intensidade (Eq. 26) a somatória em " $\varphi$ " considera as fases presentes na amostra e a somatória em " $h\varphi$ " considera a superposição de picos das fases. Para realizar o cálculo de intensidades do ponto  $i$  em um difratograma acima da linha de base (background) de modo que

os formatos dos picos possam também ser descritos (RIETVELD, 1969; PHILIPPO, NAUD e VERKAEREN, 1997).

$$y_{ic} = \varphi r s_i \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_{h\varphi} J_{h\varphi} L_{ph\varphi} |F(hkl)_{\varphi}|^2 G_{h\varphi} a_{h\varphi} P_{h\varphi} + y_{bi} \quad (26)$$

Onde:  $\varphi r s_i$  é a correção da rugosidade superficial no ponto  $i$  característica da amostra devido a distribuição aleatória das fases na mesma,  $S$  é o fator de escala,  $J_h$  é a multiplicidade da reflexão  $h$ ,  $L_{ph}$  é a equação para corrigir os efeitos de Lorentz e de polarização,  $F_h$  é o fator de estrutura,  $G_h$  é a função que descreve o perfil de cada pico de Bragg e  $a_h$  é a função para corrigir a assimetria no ponto  $i$ ,  $P_h$  é a função para corrigir a orientação preferencial, e  $y_b$  é a função para corrigir a linha de base (radiação de fundo) do difratograma. Nessa equação está sendo considerado que apenas um pico de Bragg contribui para a intensidade em cada ponto. A somatória em " $\varphi$ " considera as fases presentes na amostra e a somatória em " $h\varphi$ " considera a superposição de picos das fases.

O padrão observado é definido pela intensidade dos pontos medidos ( $y_{oi}$ ) em um processo de varredura passo-a-passo com  $\Delta 2\theta$  constante. O difratograma calculado é definido pelos  $i$  pontos calculados ( $y_{ci}$ ), nas posições dos pontos observados.

Portanto, em cada um dos  $i$  pontos do difratograma é calculada uma intensidade  $y_{ic}$  na qual é comparada com a intensidade observada. As formas e as intensidades dos picos podem ser alteradas variando os parâmetros. Com a aplicação do MR a variação dos parâmetros desempenhará na estimativa da soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada alcance um valor mínimo. A quantidade a ser minimizada no refinamento é dada pela função residual  $S_y$ : (Eq. 27):

$$S_y = \sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (27)$$

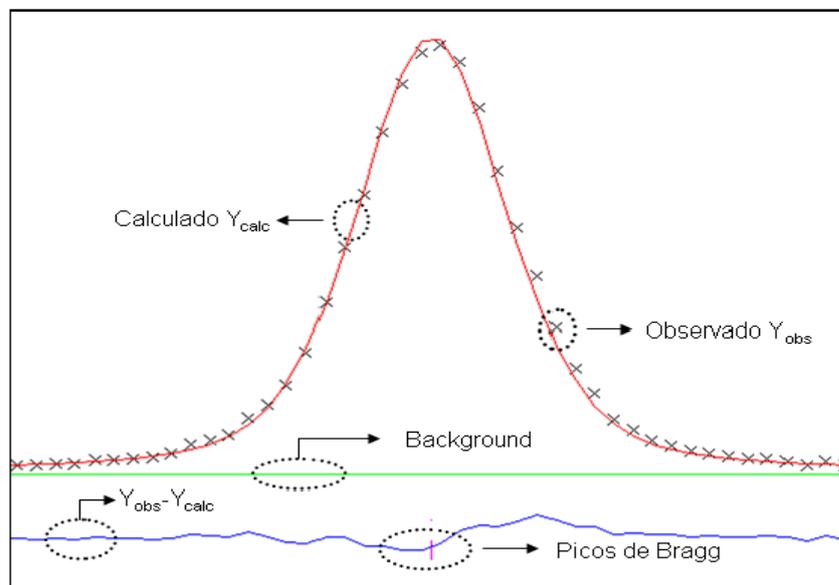
Em que:

- $w_i = 1/y_{oi}$ , função peso;
- $y_{oi}$  é a intensidade observada no  $i$ -ésimo passo;

- $y_{ci}$  é a intensidade calculada no  $i$ -ésimo passo.
- $i$  é a soma sobre todos os pontos.

A FIG. 7 representa um gráfico característico de Rietveld, que consiste da sobreposição do padrão observado (mostrado por pontos) e o padrão calculado, segmentos de linha verticais que mostram as posições dos picos de Bragg para cada fase, e uma linha desordenada representando a diferença entre o difratograma observado e o calculado.

**Figura 7** - Gráfico característico de Rietveld.



**Fonte:** Antônio (2010).

Na avaliação dos resultados conseguidos com os refinamentos do método de Rietveld, não só a observação gráfica é utilizada, mas são analisados também indicadores estatísticos numéricos (índices), que são empregados durante os cálculos e na finalização destes, para verificar a qualidade do refinamento.

O índice de Bragg (Eq. 28) analisa a qualidade da estrutura proposta para o perfil de difração obtido.

$$R_{Bragg} = R_B = \frac{\sum_h [I_{ho} - I_{hc}]}{\sum_h I_{ho}} \quad (28)$$

Onde  $I_h$  é a intensidade integrada da reflexão de Bragg de índice  $h = (hkl)$  ao final dos ciclos de refinamento. Os elementos  $y_i$  se referem às intensidades dos pontos. Os índices  $o$  e  $c$  se expressam às intensidades observadas e calculadas respectivamente.

O índice  $R_{wp}$  (perfil ponderado, Equação 29) analisa a qualidade do refinamento calculando a diferença percentual da intensidade calculada e observada ponto a ponto. Normalmente, a ordem de grandeza ideal de  $R_{wp}$  posiciona-se entre 10 e 20% para refinamentos aplicando resultados do difratograma de raios X.

$$R_{wp} = \frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i (y_{io})^2} \quad (29)$$

O peso  $w_i$  (Eq. 29) é dado pelo inverso da variância da respectiva observação ( $w_i = 1/y_i$ ).

$R_{wp}$  é um dos índices que melhor retrata o desempenho do refinamento, por se encontrar no numerador o resíduo que é minimizado, e o *goodness-of-fit* (GOF) deve ser maior que 1,0 em um refinamento perfeito (equação 30), na prática a obtenção de valores inferiores a cinco, para amostras mais complexas, refletem um refinamento otimizado (GOBBO, 2009). Em geral, valores de  $\chi^2 < 1$  indicam ajuste inadequado da radiação de fundo, tempo insuficiente de contagem ou utilização de maior número de parâmetros do que o necessário. Já valores do  $\chi^2 > 1,5$  indicam inadequação do modelo ou a existência de mínimo local (YOUNG et al., 1995).

O melhor valor possível para  $R_{wp}$  é chamado de  $R_{esperado}$  ou  $R_{esp}$ , (YOUNG et al., 1995; GOBBO, 2009), expresso pela Equação 30:

$$R_{Esp} = \frac{N-P}{\sum_i w_i (y_{io})^2} \quad (30)$$

Onde: N é o número de pontos medidos e P é o número de parâmetros refinados.

Dos índices  $R_{wp}$  e  $R_{esp}$ , pode-se conceder um fator de qualidade do refinamento, "goodness of fit", representado pela Equação 31:

$$GOF = \chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{esp}} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{N-P} \quad (31)$$

Assim como os índices  $R_{wp}$  e  $R_{esp}$ , baixos valores de  $\chi^2$  é resultado de ajuste bem realizado entre os difratogramas calculado e observado; entretanto, o valor de  $\chi^2$  deve ser avaliado com atenção, por depender dos valores das intensidades; nos casos em que os valores de intensidades são altos, os valores de  $\chi^2$  também tendem a ser, o mesmo vale para casos de baixas intensidades de difração.

Na quantificação de compostos amorfos, os quais não exibem picos de difração, faz com que os valores da quantificação aplicados à fração argila de solos pelo método, sejam superestimados, visto que o mesmo considera a matriz analisada como sendo 100% cristalina. Entretanto, esse transtorno pode ser resolvido com adição de uma quantidade pré-estabelecida de um composto diferente da amostra e que apresente alta cristalinidade.

Uma das maiores limitações do método de Rietveld é o tratamento das fases inferiores a 2%, em que a relação sinal/ruído é reduzida e os picos se mesclam com a radiação de fundo no difratograma. Entretanto pode-se citar várias dificuldades encontradas no refinamento pela MR que impossibilitam o refinamento das posições atômicas, fatores de ocupação, a presença de poucos picos de difração, dentre outros (PASCOAL et al., 2002; PAIVA-SANTOS, 2009).

- O refinamento deve ser adequado à estrutura cristalina de fases, e no caso da presença de fases amorfas, fato bastante comum em cerâmicas e materiais orgânicos ou na utilização da técnica em amostras puras fica seriamente comprometido ou impossibilitado, levando a resultados inexatos.
- Deve se ter precaução na seleção do padrão interno, uma vez que o mesmo não deve demonstrar orientação preferencial e fenômenos de extinção primária. A tendência à orientação na preparação da amostra (presença de poucos picos de difração), também pode afetar os resultados para fase amorfa.
- Para a operação do sistema é requerido longo treinamento no software de análise.
- Embora o programa possua a alternativa de utilizar-se o coeficiente de absorção das fases da amostra, sua determinação experimental é bastante

demorada e inexata. No caso em que as fases possuem elementos pesados como titânio e tungstênio, a correção de microabsorção é indispensável, e bastante trabalhosa.

- O principal fator limitante no refinamento de compostos cerâmicos é o limite de detecção das técnicas, que são utilizadas para concentrações de fase vítrea acima de 20%.
- Quanto maior o número de fases presentes na amostra, maior a dificuldade na identificação e conseqüentemente na quantificação de fases cristalinas. Neste caso apenas o fator de escala é normalmente refinado. Para o software GSAS é possível identificar até 9 fases, o DBWS 15 fases e no TOPAS não há limitações.

Na literatura brasileira encontram-se alguns trabalhos que utilizaram a técnica de caracterização por difração de raios X associada à metodologia de refinamento Rietveld, que aqui também foi empregada, porém cada pesquisa analisou diferentes composições de materiais e resíduos sólidos de mineração distinguindo dos compostos analisados nessa pesquisa. Leite (2012) verificou a qualidade do refinamento pelo método Rietveld em amostras de solo argiloso, e Antoniassi (2010) que aplicou a mesma metodologia em amostras de bauxitas do Porto de Trombetas.

A proposta de Leite (2012) foi explorar os softwares de refinamento GSAS e DBWS e comparar os resultados de cada programa, para o ajuste da FWHM, (variável angular de Lorentzian) refinamento da estrutura, índices de discordância R e quantificação de fases. Para tais propósitos os autores utilizaram amostras de solo, fracionadas fisicamente na faixa de tamanho de 2 - 20 $\mu$ m de diâmetro (fração silte). O solo estudado foi um Latossolo Vermelho distrófico, cuja obtenção da fração de estudo é proveniente do mesmo fracionamento físico realizado por Gonçalves (2007). Esse solo é poroso e possui partículas cuja complexidade de forma, tamanho e estruturas cristalográficas o tornam um excelente meio para aplicação e criação de modelos físicos em sistemas naturais em nível microscópico. A fim de verificar a confiabilidade dos resultados de quantificação pelo MR, foi adotada a técnica de FRX, para fins comparativos.

Por meio da quantificação mineral dada pelo MR e da estequiometria ideal de cada mineral presente, estimou-se os teores de óxidos dos principais elementos e comparou-se com os teores desses óxidos encontrados pela FRX. As amostras

foram incorporadas em uma pastilha e analisadas pela técnica de FRX pelo modo quantitativo (dispersão por comprimento de onda) e semi-quantitativo (dispersão por energia) em que os resultados da análise por FRX são tomados como referência, por esta técnica ser mais assertiva.

No DBWS obteve-se para alguns minerais com base de erro maior que o valor da concentração em massa do respectivo mineral. Os resultados do GSAS apresentaram uma base de erro menor, por consequência, observam-se resultados mais confiáveis para a quantificação de fases (LEITE, 2012).

Os resultados para quantificação de fases pelo MR, de acordo com Leite (2012), os dois programas concordam razoavelmente, principalmente para as fases majoritárias. Este trabalho mostrou que é possível ajustar estruturas cristalinas para amostras de solo a partir de materiais cuja origem não é de ambientes naturais. A TAB. 3 mostra as fases majoritárias encontradas por concentração utilizando técnicas/software diferentes.

**Tabela 3** - Resultados da determinação das fases majoritárias

<b>FASES MAJORITÁRIAS DETERMINADAS POR LEITE(2012)</b>	<b>GSAS</b>	<b>DBWS</b>
Concentrações > 20%	Quartzo, Gibbsita e Moscovita	Quartzo e Gibbsita
Concentração entre 10 e 20%	Caulinita e Goethita	Caulinita, Haloisita e Goethita
Concentrações < 10%.	Haloisita, Rutílio e Hematita	Rutílio, Hematita e a Moscovita,

**Fonte:** Leite (2012).

Antoniassi (2010) aplicou o MR na caracterização mineralógica e na determinação das proporções minerais de amostras de bauxitas de origem sedimentar de Porto Trombetas, PA. As amostras de bauxitas estudadas foram coletadas e fornecidas pela MRN juntamente com seus dados de análises químicas e apresentavam aproximadamente 1,5kg cada, granulometria variando entre 5 e 20µm. Antoniassi (2010) concluiu que a ferramenta de DRX com o método de Rietveld foi efetiva na

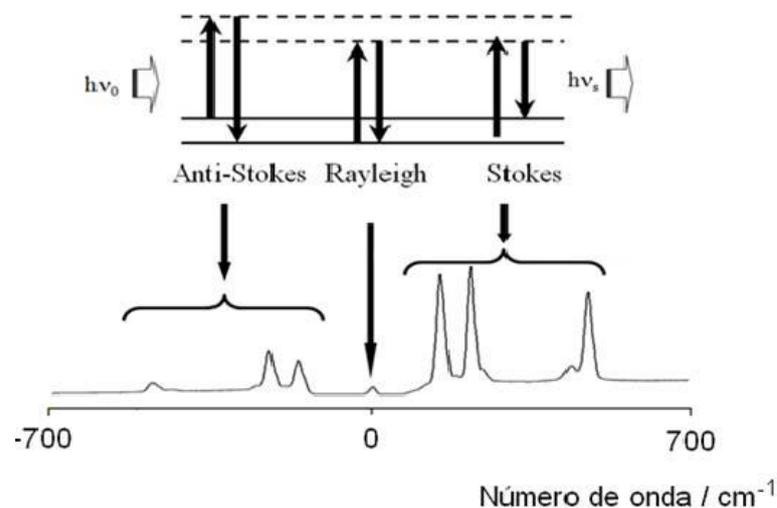
determinação da composição mineralógica de bauxitas, com agilidade e resultados compatíveis com aqueles obtidos por investigações tradicionais de mineralogia para quantificar especificamente gibbsita e argilo minerais, exprimindo elevadas correlações com os dados de análises químicas, atualmente aplicadas ao controle de mina e do processo ( $R_2 > 0,96$ ).

#### 4.6.1.4 – Espectroscopia Raman

Quando uma molécula sofre irradiação, a energia pode ser transmitida, absorvida ou espalhada, a espectroscopia Raman é fundamentada na detecção de luz espalhada. O efeito Raman é evidenciado pela dispersão não elástica de luz monocromática que incide sobre uma amostra e sofre interação que modifica os níveis das energias vibracional ou rotacional da molécula incidente por um incremento ( $\pm \Delta V$ ), isso significa que a energia dos fótons incidente e espalhado serão diferentes. Cada elemento químico fornece um espectro permitindo sua precisa identificação e alterações químicas decorrentes de sua interação com outras substâncias ou com a luz (FARIA et. al., 1997).

A amplitude de vibração pode ser denominada como um deslocamento nuclear. Em outras palavras, a luz monocromática com frequência  $\nu_0$  excita as moléculas e os transforma em dipolos oscilantes. Tais dipolos oscilantes emitem luz de três frequências diferentes (FIG. 8), quando:

**Figura 8** – Esquema da representação do espalhamento de luz.



Fonte: Faria et. al. (1997)

i. Quando um fóton com  $\nu_0$  frequência é absorvido e a molécula já se encontra no estado vibracional excitado uma energia excessiva é liberada e a molécula retorna ao estado vibracional fundamental. Esta frequência é chamada de frequência Raman *Anti-Stokes*, ou apenas "*Anti-Stokes*". ii. Uma molécula que não apresenta atividade Raman retorna a luz com a mesma frequência  $\nu_0$  que a fonte de excitação emitiu. Este tipo de interação é chamado de espalhamento elástico Rayleigh. III. Quando parte da energia do fóton é absorvida a frequência resultante da luz dispersa é reduzida, por um incremento. Esta frequência é chamada de frequência Raman Stokes, ou apenas "Stokes".

Aproximadamente, apenas 0,001% da luz incidente produz sinal Raman inelástica ( $\nu_0 \pm \Delta\nu$ ), que é aproveitável para a espectroscopia. Para detectar o sinal fraco, predominante do espalhamento elástico Rayleigh é utilizado instrumentos como filtros, filtros ajustáveis, fendas de bloqueio, sistemas de espectrometria duplos e triplos para eliminar a luz dispersa e obter espectros Raman de alta qualidade.

A espectroscopia Raman é vantajosa por diferenciar materiais de mesma composição química com estruturas diferente, isso devido a técnica ser sensível á simetria molecular das espécies químicas. Além da identificação de fases de minerais a análise permite distinguir as modificações cristalinas fundamentais para uma correta interpretação dos resultados. É possível a diferenciação de substâncias que tem diferentes estruturas, apesar de terem a mesma fórmula química, como o massicote e litargírio, ambos óxidos de chumbo (PbO) mas com diferentes estruturas cristalinas ( ortorrômbica e tetraédrica , respectivamente) (FARIA et. al., 1997).

#### **4.6.1.5 - Fluorescência de raios X (FRX)**

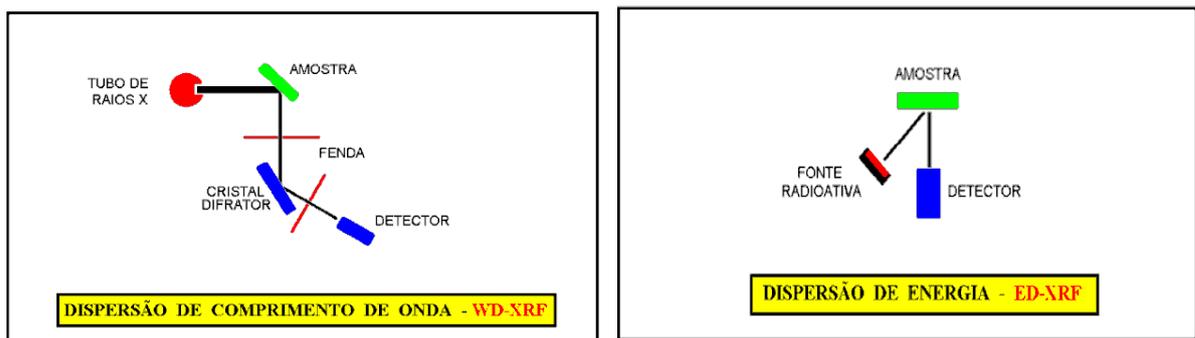
A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica de análise elementar que vem sendo usada há mais de meio século para caracterizar os materiais de interesse social e econômico. A FRX permite identificar os elementos presentes na amostra e determinar suas concentrações pelas intensidades dos raios X característicos emitidos por esses elementos após serem bombardeados por raios X com energia suficiente (JENKINS,1989).

A técnica fundamenta-se na irradiação e excitação de determinado material por meio de um feixe de raios X, proveniente de um tubo que trabalha em condições de alta tensão, em que obtém como resultado a geração de uma radiação secundária (fluorescente), característica dos componentes químicos presentes em uma amostra.

Tendo em vista os ângulos de reflexão e as intensidades dessa radiação é possível, a partir de cristais analisadores e detectores específicos, a avaliação qualitativa e quantitativa de todos os elementos constituintes. Os detectores coletam a radiação fluorescente específica do átomo que a transmitiu e como consequência consegue distinguir diferentes radiações características pelas suas energias (ANTONIASSI, 2010).

Existem duas formas de utilizar a técnica, por dispersão de comprimento de onda e por dispersão de energia. Em espectrômetros de comprimento de onda dispersiva, o feixe de raios policromáticos é captado, somente as linhas características individualizadas pelo cristal analisador. Enquanto que no espectrômetro por energia dispersiva, todo o espectro elementar é captado simultaneamente, essa técnica apresenta menos sensibilidade analítica e maior interferência espectral, porém, ainda muito empregada devido ao baixo custo. (JENKINS, 1989). A FIG. 9 ilustra as duas maneiras possíveis de utilizar a técnica de FRX.

**Figura 9** - FRX por dispersão de comprimento de onda e energia.



**Fonte:** Elaborada pelo autor (2013)

Entre as vantagens da fluorescência de raios X pode-se citar a adaptabilidade para automação e a análise rápida multielementar. Outra vantagem da análise por FRX está relacionada com preparação simplificada da amostra e com o limite de detectabilidade dentro do exigido pelas amostras (NASCIMENTO, 1999).

Uma desvantagem da FRX é a absorção das radiações primárias, que implica em dificuldade para a realização da análise quantitativa (NASCIMENTO, 1999). Entretanto, a técnica de FRX tem sido usada em uma série de aplicações em amostras sólidas. Leite (2012) determinou a concentração de vários óxidos em solos do estado do Paraná. Hacha (2010) caracterizou o minério de ouro da Mineração Rio Paracatu por FRX, para determinação de minerais portadores de titânio.

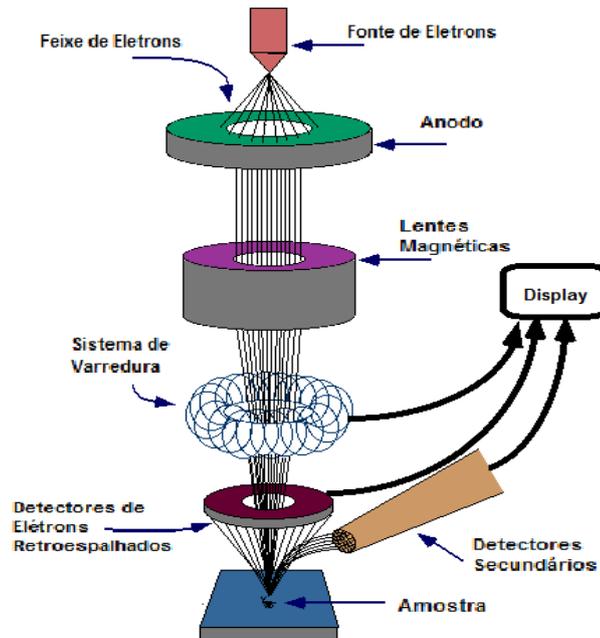
#### **4.6.1.6 - Microscópio eletrônico de varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)**

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento usado frequentemente para a análise micro estrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de simples interpretação. A grande vantagem do MEV em comparação ao microscópio óptico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5nm (20 a 50 Å), hoje existem instrumentos com até 1nm (10 Å), enquanto que no óptico é de 0,5µm e outra, é na facilidade de preparação das amostras. Entretanto, existem outras características importantes do MEV, como a alta profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise micro estrutural com a microanálise química (VOUTOU, 2008). Na microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) é possível identificar e quantificar as proporções relativas (% Atômica) de elementos de diferentes números atômicos (BERTIN, 1978).

A grande vantagem do MEV está na análise direta de bordas ou contornos de grãos e, também, em seções polidas, e na caracterização de porosidade inter e intragranular. As bordas de grãos são locais onde se concentram um grande número de defeitos cristalinos. Grandes números de poros das estruturas resultantes da atuação de processos e da exposição do mineral aos agentes atmosféricos (intemperismo) estão presentes nessas regiões. Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados no microscópio óptico convencional, o que possibilita sanar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca.

Os principais componentes apresentados na estrutura do MEV são: a coluna de elétron, o sistema de varredura, detector(es), display, sistema de vácuo e os controles eletrônicos, conforme mostra a FIG. 10.

**Figura 10** - Layout da estrutura do microscópio eletrônico de varredura



Fonte: VOUTOU (2008).

A coluna elétron de MEV consiste de uma fonte geradora de elétrons livres e acelera os elétrons com energias no intervalo de 1 a 40keV. A câmara de vácuo é necessária para se utilizar o feixe de elétrons ou então os elétrons vão se dispersar ou espalhar devido a colisões com outras moléculas. O propósito das lentes e bobinas eletromagnéticas localizadas na coluna do microscópio é controlar o tamanho, a forma e a posição do feixe de elétrons na superfície da amostra. O sistema pode conter distintos detectores sensíveis a diferentes emissões de energia/partícula que são capturadas da amostra.

A maioria dos equipamentos de microscopia eletrônica de varredura pode gerar um feixe de elétron na superfície da amostra com tamanho de ponto menor que 10nm de diâmetro, quando a corrente elétrica é alta o suficiente para formar uma imagem aceitável.

A fim de produzir imagens o feixe de elétrons é focado numa fina sonda e direcionado para a superfície da amostra com a ajuda de bobinas de varredura.

Para cada ponto em que a amostra é atingida pelos elétrons acelerados são emitidos sinais sob a forma de radiação eletromagnética. Parte dessa emissão é selecionada, normalmente elétrons secundários ou retroespalhados, e então coletada por um detector e o sinal resultante é amplificado e exibido em um visor. A imagem resultante é geralmente simples de interpretar, pelo menos para a imagem topográfica de objetos a baixas ampliações.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada ao espectrômetro de raios X (EDS) tem sido de grande emprego em vários estudos durante os últimos 20 anos, para caracterizar material particulado no ar (JONES et al., 2002; REYNOLDS et al., 2003; VASSILEV e VASSILEVA, 2004), porque proporciona, simultaneamente, a informação sobre o tamanho, morfologia e a composição química das partículas.

Entretanto o MEV/EDS registra três limitações (JONES et al., 2002). I- Ele só concede uma aproximação da composição de partículas em componentes elementar; ii- Não é possível determinar a presença de elementos mais leves que o flúor e; iii- Os resultados são afetados pela presença do filtro de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), uma vez que a composição elementar é determinada por uma larga região ao contrário de uma única partícula. Quando partículas contêm silício ou oxigênio, esta técnica não pode ser utilizada para determinar a quantitativa composição das partículas.

## 5 - MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1- Amostras

Para a seleção das amostras a serem caracterizadas, foi feita inicialmente uma pré-seleção entre dez amostras. Da totalidade das dez amostras, sendo alíquotas de minério, rejeitos e estéril de diferentes regiões e características, foi realizada a caracterização por DRX do conjunto total e os difratogramas apresentados no APÊNDICE. Após análise dos difratogramas obtidos, foram selecionadas duas amostras representativas de tipologias semelhantes para verificar o potencial de neutralização e formação de DAM.

Os critérios para seleção das duas amostras foram os seguintes:

- 1 - presença de carbonatos
- 2 - presença de minerais sulfetados
- 3 - material com potencial para serem expostos em pilhas de rejeito sujeito a intempéries.

O fator decisivo na seleção foi a possibilidade do material ser exposto ao meio ambiente no processo de mineração. Assim sendo, foram selecionadas uma amostra de rejeito e uma amostra de estéril por serem materiais que permanecem em pilhas de estoque nas mineradoras expostas às intempéries, portanto em contato com água e oxigênio.

As amostras foram denominadas amostra AM1R, que é um rejeito proveniente da etapa de flotação (*rougher*) do processamento mineral do ouro e a outra, AM2E, é um material estéril retirado da superfície das rochas de uma mina de ouro, compostas principalmente por sulfetos e carbonatos oriundas de mineradoras localizadas em regiões de Minas Gerais. Definem-se como estéril, todos os materiais não aproveitáveis economicamente, dispostos em camadas (horizontais ou inclinadas), ambos encaixados ou intimamente ligados ao minério.

Alíquotas de 20 gramas das amostras selecionadas foram moídas com o gral e pistilo. Coletou-se a fração passante na peneira de 200 mesh. A finalidade deste procedimento foi garantir uma amostra homogênea em termos de tamanho de partícula e distribuição uniforme de diferentes minerais constituintes e também obter

a amostra na forma de pó finamente dividida, característica importante para caracterização futura.

Posteriormente, as duas amostras foram caracterizadas antes e após as mesmas serem submetidas aos ensaios estáticos ANC e MABA. É importante salientar que este trabalho de pesquisa foi realizado em parceria com o grupo de pesquisadores do Departamento de Metalurgia da UFMG, mais especificamente do Instituto Nacional de Recursos Naturais, água e Biodiversidade (INCT-ACQUA) onde foram realizados os ensaios estáticos e também alguns ensaios de caracterização.

## **5.2 - Ensaios Estáticos MABA e ANC**

### **5.2.1 - Ensaio Estático ANC.**

O teste padrão ANC (*Acid Neutralizing Capacity*), que é equivalente ao teste americano NP (*Neutralization Potential*), é baseado no método de Sobek et al., (1978). Este teste tem o objetivo de avaliar o potencial de uma amostra de neutralizar o ácido gerado devido à oxidação do enxofre presente na amostra. Este teste é uma medida indireta da quantidade de minerais tamponantes tais como carbonatos, alguns tipos de silicatos e outros minerais que tem a capacidade de reagir com a acidez, promovendo a reação de neutralização, e dessa maneira, amenizando o problema da geração ácida. O ensaio envolve a digestão de 2g de amostra pulverizada em HCl em concentrações e volumes dependendo da quantidade de carbonato reativo esperado na amostra selecionadas. A quantidade de carbonato reativo numa amostra pode ser estimada antes do teste com base numa classificação efervescência, em que uma ou duas gotas de HCl, 8% é adicionado à amostra obtendo a escala de "efervescência" (*fizz rating*). Diferentes concentrações e volumes de ácido são usados na digestão ANC de acordo com a classificação de efervescência. A TAB. 4 indica o volume de HCl que deve ser adicionado ao teste de acordo com os resultados do *Fizz*.

A classificação de efervescência pode ser subjetiva e uma verificação mais exata é realizada através da medição do pH da solução ANC após a completa digestão, o que deverá se manter entre pH 0,8 e 1,5. A digestão envolve o aquecimento da mistura do sólido com o HCl à temperatura de 80 a 90°C durante 1-2 horas ou até que a reação esteja completa (sem evolução de bolhas). Após a digestão, a solução

é filtrada e titulada até pH 5, com adição de NaOH e então duas gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são adicionados para promover a oxidação do ferro dissolvido e precipitação de Fe(OH)<sub>3</sub>. A titulação continua até pH 7 para determinação da quantidade de HCl consumido. O HCl consumido é convertido em unidades de kg de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ t, conforme a equação (34) (STEWART et. al., (2003).

**Tabela 4** – Volume de HCl 1,0N adicionado ao ensaio ANC em função do Fizz test.

Classificação no Fizz test	Vol. HCl ml (M)	Molaridade NaOH (M)
0 ou nenhum	4 (0,5)	0,1
1 ou suave	8 (0,5)	0,1
2 ou moderado	20 (0,5)	0,5
3 ou forte	40 (0,5)	0,5

Fonte: Stewart (2006),

Nessa pesquisa utilizamos o padrão americano (NP = 0,98 ANC) para os dois ensaios estáticos a fim de correlacionar os resultados. Portanto a base para a classificação do potencial de neutralização líquida (NNP) em kg CaCO<sub>3</sub>/ ton é representado pela equação (32).

$$NNP = NP - AP \quad (32)$$

Em que o *Acidity Potential* (AP) é;

$$AP = \%S\text{-sulfeto} \times 31,25 \quad (33)$$

A concentração de enxofre na forma de sulfeto (Eq. 33) foi determinada por meio do ensaio LECO e então, os resultados fornecidos para o cálculo de AP.

O *Neutralization Potential* (NP) é calculado por meio da equação (34) (MEND, 2009; PAKTUNC, 1999) é;

$$NP = \frac{[V_{HCl} - V_{NaOH Tit} \times \left(\frac{Vol_{HCl Branco}}{Vol_{NaOH Tit Branco}}\right)] \times M_{HCl}}{Massa da amostra(g)} \times 50 \quad (34)$$

Em que  $M_{HCl}$  é a molaridade do ácido e o fator de multiplicação 50 converte enxofre mmol lançado ao solução para um NP expresso em kg  $CaCO_3$ / ton, ou seja, massa molar /equivalente grama do carabonato de cálcio.

A amostra é classificada potencialmente formadora de acidez quando se tem um NNP negativo e neutralizante de acidez quando se tem um NNP positivo, ambos dentro da faixa mencionada na revisão.

### 5.2.2 - Ensaio Estático MABA

Este ensaio tem objetivo similar ao objeto do teste ANC já descrito no item anterior. O processo de digestão da amostra de minério ou rejeito é realizado com a adição de algumas gotas de HCl 25% para 2g da amostra à temperatura ambiente durante 24 horas. O método está descrito detalhadamente no trabalho de Lawrence e Wang (1997). No início do teste (tempo = 0), é adicionado um volume de HCl padronizado de acordo com a classificação de *Fizz*, e depois de 2 horas, é adicionado a segunda quantidade de ácido, de acordo com a TAB. 5.

**Tabela 5:** Volume e Normalidade de HCl usado para cada classificação Fizz

Taxa de Efervescência	VOLUME de 1.0 N HCl (ml)	
	AT TIME = 0 hour	AT TIME = 2 hour
0 ou nenhum	1.0	1.0
1 ou leve	2.0	1.0
2 ou moderado	2.0	2.0
3 ou forte	3.0	2.0

Fonte: Lawrence e Wang (1996)

Depois de aproximadamente 22 horas é verificado o pH da polpa. Se ele for superior a 2,5, adicionar um volume suficiente de HCl a 1,0N para trazer o pH para a faixa de 2,0 a 2,5. Após 24 horas, foi adicionada água destilada ao frasco até que atingisse o volume de 125ml. Então é medido o pH e se necessário, ajustando-o para a faixa

exigida de 2,0 a 2,5 com adição de mais ácido. Logo, titula-se o conteúdo do frasco para um pH de 8,3 usando NaOH 0,5N ou 0,1N normalizado.

Ao final é calculado o potencial de neutralização modificado (NP) (Eq. 35) (LAWRENCE e WANG, 1996) e o potencial de geração de ácidos (AP) em Kg CaCO<sub>3</sub>/ton conforme a equação (36).

$$\text{Modified NP} = \frac{(N \times \text{vol}(ml) \text{ HCl}) - (N \times \text{vol}(ml) \text{ NaOH})}{\text{Massa de amostra}(g)} \times 50 \quad (35)$$

$$AP = (\% S_{\text{sulfeto}}) \times 31,25 \quad (36)$$

Então é obtido o potencial líquido de neutralização (Net NP ou NNP) em kg CaCO<sub>3</sub>/ton conforme equação (37):

$$NNP = NP - AP \quad (37)$$

Os resultados de AP e NP são expressos em quantidade equivalente de carbonato de cálcio (Kg CaCO<sub>3</sub>/ton), levando em conta que a calcita é o principal mineral consumidor de ácido.

Normalmente, um resultado positivo de NNP mostra que a amostra é consumidora de ácido (>20kg CaCO<sub>3</sub>/ton) ou seja, a amostra possui potencial neutralizador. Valores < -20kg CaCO<sub>3</sub>/ton de material indicam que a amostra é potencialmente geradora de ácido. Na faixa entre 20kg CaCO<sub>3</sub>/ton e -20kg CaCO<sub>3</sub>/ton, conhecida como zona de incerteza, as amostras também podem ser potencialmente geradoras de ácido (LAWRENCE E WANG, 1997). Nesse caso, outros métodos de predição devem ser realizados para melhor caracterização da amostra.

### 5.3 - Caracterização Mineralógica

#### 5.3.1- Análise granulométrica a laser

As análises granulométricas foram realizadas no analisador de partículas a laser (CILAS® modelo 1090). Este equipamento realiza a medida de partículas na faixa

granulométrica de 0,04 a 500 micrômetros e funciona com 2 lasers de 3mW - 830nm.

As amostras foram misturadas com água destilada e então, levadas diretamente ao aparelho, onde um transdutor de ultrassom de frequência contínua de 38kHz com potência ajustável até 50W, realizou a homogeneização por 1 minuto. As partículas finas são medidas pelo modelo de difração aplicando à teoria de *Fraunhofer*.

### **5.3.2 - Espectroscopia de dispersão em energia de raios X (EDS) acoplada à Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As análises no MEV foram realizadas nas amostras pulverizadas e metalizadas, para isso, uma fina camada da amostra é disposta sobre uma fita de carbono fixa à superfície de um suporte, a partir daí realizada a metalização, aplicando uma película fina de ouro sobre a superfície. O equipamento utilizado é o microscópio Shimadzu SSX-550 equipado com detector de elétrons secundários, onde serão geradas as imagens da morfologia das amostras. As análises químicas das partículas da amostra serão obtidas no EDS acoplado ao MEV, Superscan, com detector de SiLi, resolução de 150eV e com uma ampliação de até 1000X.

### **5.3.3- Fluorescência de raios X (FRX)**

A determinação química das amostras por FRX foi executada no equipamento da Rigaku modelo ZSX Primus II equipada com anodo de ródio com 4 kW, para a emissão de raios X. As análises foram conduzidas sob vácuo e ressalta-se que essa análise é semiquantitativa, pois não foram geradas curvas de calibração com material padrão.

Foi utilizada uma prensa semiautomática hidráulica, modelo HTP40 da H.G Herzog, produzir amostras de pastilhas prensadas de ácido bórico, conforme FIG. 11, para serem analisadas por fluorescência de Raios-X.

**Figura 11** – Pastilhas de ácido bórico com amostras prensadas pelo equipamento HTP40 da H.G Herzog



Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

### 5.3.4 - Difração de raios X (DRX) e refinamento Rietveld

As análises de DRX, pelo método do pó, para identificar as fases presentes nas amostras, foram realizadas no Laboratório de caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET – MG. Foi utilizado o equipamento de difração de raios-X Shimadzu 7000 que foi operado nas seguintes condições: Radiação Cu K $\alpha$  (35KV/ 40mA), velocidade do goniômetro 0,02° em 2 $\theta$  por passo, com tempo de contagem de 5 segundos por passo e coletados no ângulo de varredura de 5° a 85° em 2 $\theta$ . A interpretação do espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados do ICDD.

Para o refinamento Rietveld, foi utilizado o programa GSAS (LARSON e DREELER, 2001) e a interface EXPGUI (TOBY, 2001) com a função de perfil *pseudo-Voigt* de Thompson-Cox-Hastings e a radiação de fundo ajustada pelo polinômio de Chebyshev. Foram refinados o fator de escala, cela unitária, radiação de fundo (background), assimetria do perfil, parâmetros da largura total a meia altura a partir dos parâmetros de alargamento instrumental obtidos com um padrão, posição atômica, deslocamentos atômicos isotrópicos e fatores de ocupação dos cátions.

As etapas do refinamento tenderam para uma ordem quase invariável. Primeiramente foi refinado o fator de escala e o Background. Os dois devem ser refinados simultaneamente, pois se a radiação de fundo estiver fora, o fator de escala pode convergir para valores absurdos, até mesmo negativos, o que não tem

sentido físico. Logo após essa etapa foi refinado os parâmetros de ajuste *shift* e *phase fractions* de todas as fases.

Seguindo o processo, foi indexado a cela unitária e o deslocamento da amostra para corrigir o deslocamento do pico calculado em relação ao pico observado do difratograma. Para a correção do efeito “gaussiano”, que é uma queda brusca no perfil do pico, foram refinados os parâmetros LX, GU e GV, que está relacionado ao tamanho de cristalito. Para corrigir o erro de picos em  $y_{obs} - y_{calc}$  acima e abaixo de zero é necessário refinar a posição atômica e os deslocamentos atômicos dos átomos ( $U - U_{iso}$ ,  $X$ ,  $F$ ). Dificilmente o efeito de orientação preferencial pode ser eliminado durante a preparação da amostra. Quando esse efeito ocorre os programas de refinamento possuem modelos para correção, são realizados por meio da mudança dos planos hkl.

Durante o processo, o cuidado foi tomado, pois fases em pequenas quantidades podem ter problemas na indexação dos parâmetros. Quando os resultados divergiram, os parâmetros das fases em menor quantidade foram fixados para que as fases majoritárias fossem bem ajustadas primeiramente e depois retornar aos ajustes das outras fases.

Os refinamentos com o programa GSAS e interface EXPGUI apresentam, em geral, valores do parâmetro de qualidade  $R_B$  (fator de Bragg),  $R_{wp}$  e  $X^2$  que indicam a qualidade do ajuste, pois, cada intensidade é ajustada pelo valor observado. Portanto, nesses ajustes, mesmo em uma amostra com forte efeito de orientação preferencial, apresentará pequenos valores para  $R_B$  (ADEMIR, 2005).

### 5.3.5 - Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em equipamento da Horiba Jobin-Yvon modelo LabRAM HR800 UV, equipado com uma rede de difração 600 e 1800 grooves/mm e dotado de detector CCD (Wright, 1024 x 256 pixels) refrigerado por meio de nitrogênio líquido (-20°C). Um microscópio confocal, com lentes objetivas de 10X, 50X e 100X de ampliação, foi usado tanto para focalizar o laser no ponto desejado da amostra, como para coletar a radiação espalhada. A faixa espectrográfica analisada foi de 0 a 1400 $\text{cm}^{-1}$ . As medidas foram realizadas em geometria “back-

*scattering*” à temperatura ambiente, utilizando a linha de 633nm do laser He-Ne como fonte de excitação.

As amostras foram estudadas sem qualquer tipo de preparação ou manipulação. As melhores condições para a análise foram 0,1mW de energia para o laser com 5 acumulações de 30s cada. Os testes foram realizados utilizando baixas energias do laser para evitar a transformação das fases, pelo aquecimento das amostras na presença de oxigênio.

## 6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 - Análises granulométricas a laser

A TAB. 6 e as FIG. 12 e FIG. 13 apresentam os resultados obtidos da análise granulométrica obtida no granulômetro a laser CILAS das amostras AM1R e AM2E iniciais antes de serem submetidas aos ensaios estáticos. Através dos dados da TAB. 6, pode-se observar que as amostras AM1R e AM2E apresentam 50% das partículas entre 10 e 15 $\mu$ m, respectivamente, ou seja, as amostras são constituídas de partículas finas (cerca de 50% do material passante na peneira 37 $\mu$ m). De acordo com os resultados pode-se afirmar que a granulometria das amostras estão dentro de um padrão aceitável para análise no DRX e para a realização dos ensaios estáticos. Uma vez que, tamanhos médios superiores a 37 $\mu$ m podem causar alterações nas formas dos perfis das reflexões dificultando dessa forma a análise precisa das fases.

**Tabela 6** - Resultados da análise granulométrica obtida no CILAS.

DIÂMETROS ( $\mu$ m)	AMOSTRAS	
	AM1R	AM2E
d <sub>10</sub>	5.00	2.73
d <sub>50</sub>	15.00	10.71
d <sub>90</sub>	53.13	53.91
d <sub>médio</sub>	22.65	19.70

Fonte: Elaborado pelo autor (2013)

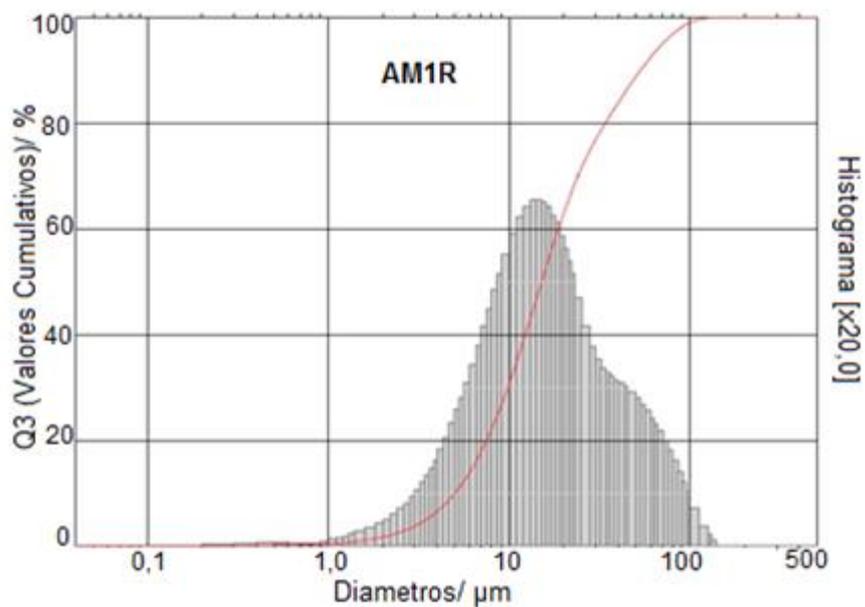
Dependendo da distribuição granulométrica das partículas que constituem os materiais rochosos, esses terão um diferente comportamento diante às solicitações que lhe sejam impostas. As partículas mais finas, devido ao fato de terem maior superfície específica, contribuem mais para alterações do comportamento dos minerais e conseqüentemente condicionam a existência de vazios, que é determinante na capacidade de retenção de água regulando o comportamento face ao teor de umidade (FARIA, 2005). Outro fator é a reatividade, partículas menores favorecem a cinética das reações.

Determinar o tamanho das partículas é de fundamental importância para os ensaios estáticos, pois de acordo com Shu et al. (2001) apud Silva et. al. (2004) um dos

fatores que influencia a oxidação da pirita é o tamanho do mineral sulfeto presente, pois tamanhos de partículas têm importante influência sobre a reatividade: partículas menores do que  $0,25\mu\text{m}$  se oxidam prontamente e as maiores do que  $50\mu\text{m}$  são mais estáveis. De acordo com Mendonça (2007), o tamanho da partícula interfere diretamente na capacidade de tamponamento, pois sendo este um dos fatores que pode ser relacionado à superfície disponível para que ocorram as reações envolvendo as fases compostas por carbonatos e outros minerais.

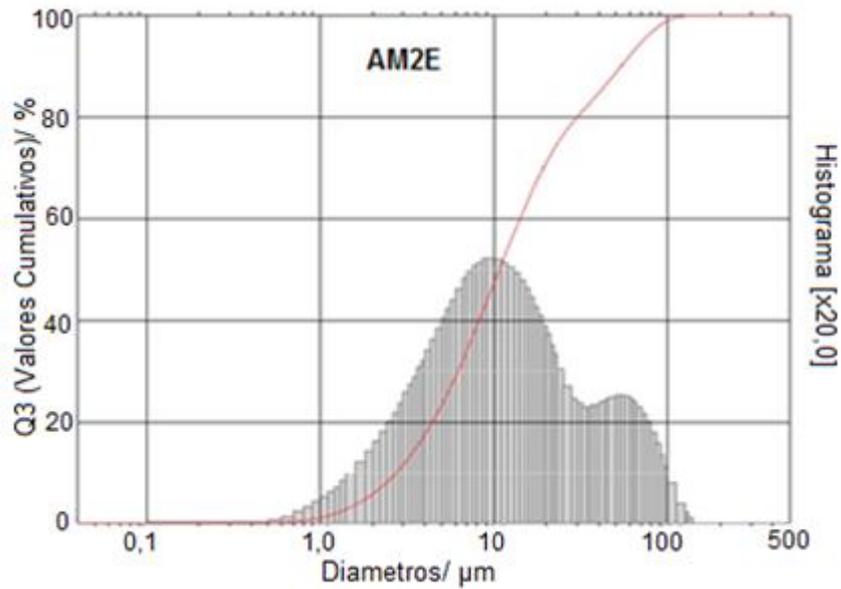
Analisando a distribuição de frequência nos gráficos das FIG. 12 e FIG. 13 verifica-se que as duas amostras apresentam uma distribuição muito semelhante com tamanho de partículas variando de 1 a 100 micrometros praticamente, sendo que em ambos os casos 90% das partículas estão abaixo de 53 micrometros.

**Figura 12** - Representação da distribuição granulométrica da amostra AM1R



**Fonte:** Elaborado pelo autor (2013)

**Figura 13** - Representação da distribuição granulométrica da amostra AM2E

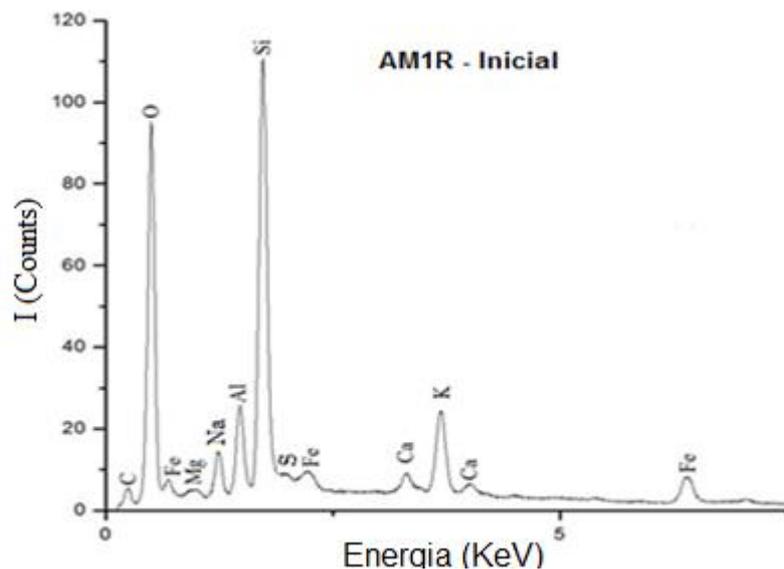


Fonte: Elaborado pelo autor (2013)

## 6.2 - Espectrometria de dispersão de energia de raios X (EDS) acoplada à microscopia eletrônica de varredura (MEV)

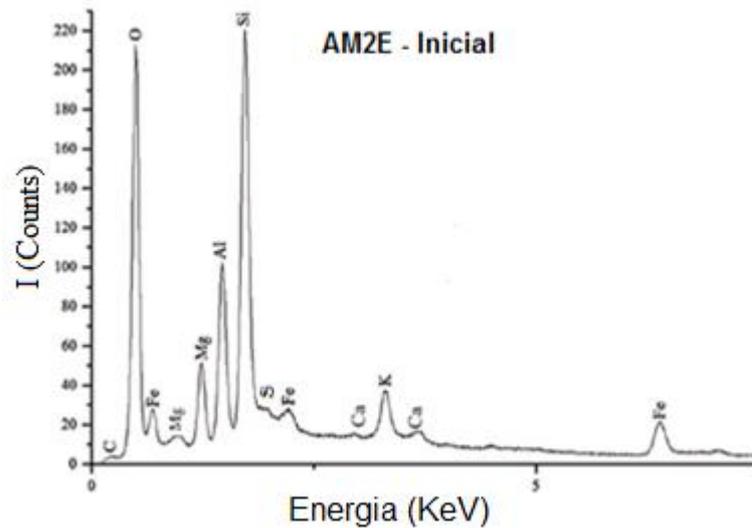
As FIG. 14 e FIG. 15 mostram a composição química elementar por EDS para as amostras AM1R e AM2E antes dos ensaios estáticos. Foi possível observar a presença dos elementos majoritários ferro, magnésio, cálcio, alumínio, silício e potássio.

**Figura 14** - Representação gráfica da análise por EDS para a amostra AM1R.



Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

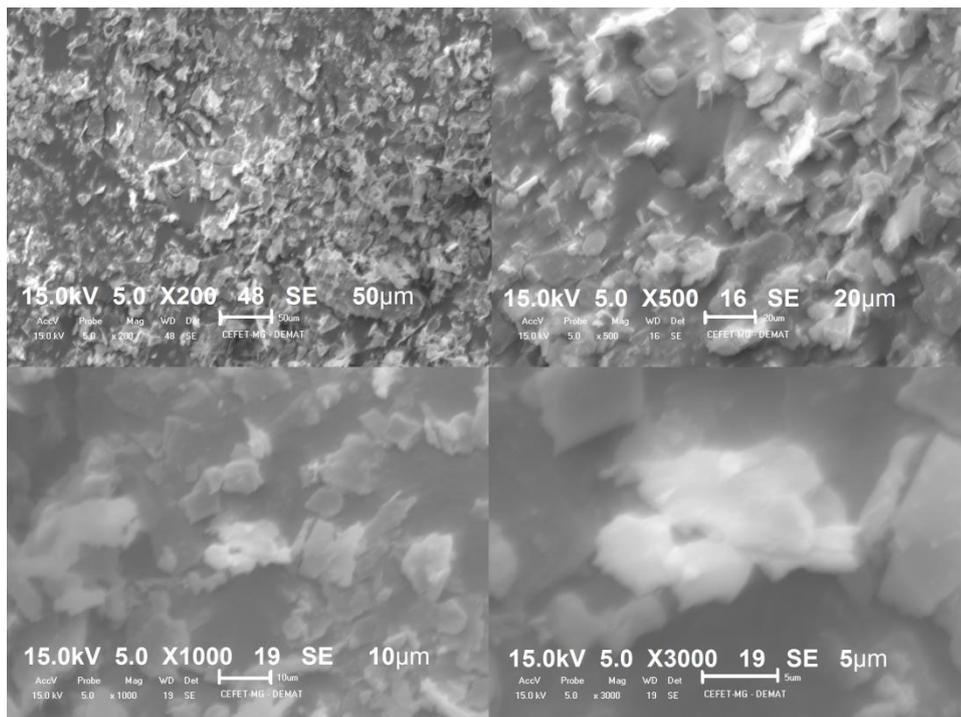
**Figura 15** - Representação gráfica da análise por EDS para a amostra AM2E.



**Fonte:** Elaborado pelo autor (2014)

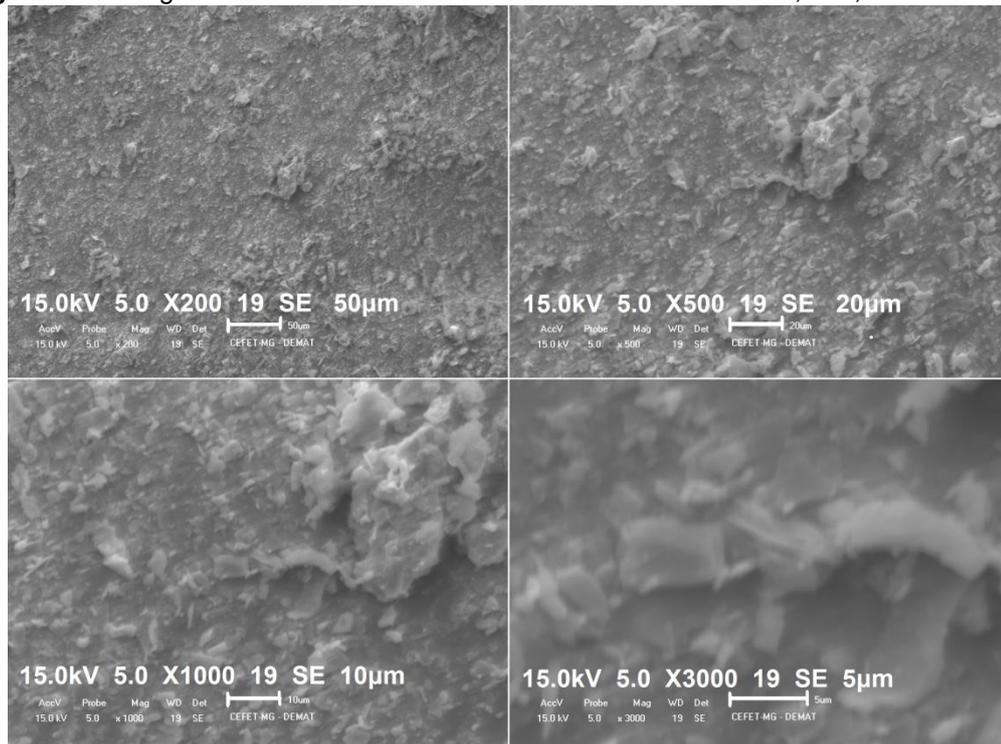
As imagens obtidas no MEV (FIG. 16 e FIG. 17) possibilitou identificar, em ambas as amostras, as diferentes morfologias (irregulares e aglomerados irregulares) e uma visualização do tamanho das partículas presentes nas amostras. A morfologia semelhante é uma confirmação de que as fases majoritárias presentes nas amostras devem ser as mesmas.

**Figura 16** - Imagem da amostra AM1R no MEV com aumento de 200, 500, 1000 e 3000X.



**Fonte:** Elaborado pelo autor (2014)

**Figura 17** - Imagem da amostra AM2E no MEV com aumento de 200, 500, 1000 e 3000X.



Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

## 6.3 - Ensaio Estáticos MABA e ANC

### 6.3.1 - MABA (Modified Acid Base Accounting)

O ensaio MABA consiste em duas análises distintas: a determinação do potencial de neutralização (NP) e o cálculo do potencial de acidez (AP) da amostra. A diferença entre esses dois valores é o potencial líquido de neutralização (NNP – *net neutralization potential*), que classifica a amostra como potencialmente consumidora ou produtora de acidez.

Ressalta-se que a maior controvérsia relativa à determinação de NNP refere-se ao cálculo do potencial de neutralização (NP) pelos diversos métodos propostos na literatura. Ao variar a condição de acidificação (mais ou menos severa), diferentes constituintes da amostra são mobilizados, o que gera conflitos quanto à condição mais representativa das condições de campo. O Método Sobek modificado é considerado uma aproximação razoável das condições de campo, por adotar condições relativamente brandas (temperatura ambiente) de ataque ácido. Neste caso também, a utilização do enxofre sulfeto é considerada mais adequada, já que

elimina o enxofre na forma de sulfato solúvel e que, portanto, não contribuiria para a formação de acidez.

Normalmente, um resultado positivo de NNP mostra que a amostra é consumidora de ácido (>20kg CaCO<sub>3</sub>/ton). Valores < -20kg CaCO<sub>3</sub>/ton de material apontam que a amostra é potencialmente geradora de ácido. No intervalo entre 20kg CaCO<sub>3</sub>/ton e -20kg CaCO<sub>3</sub>/ton, conhecida como zona de incerteza, as amostras também podem ser potencialmente geradoras de ácido. Nesse caso, outros métodos de predição devem ser realizados para melhor caracterização da amostra (LAWRENCE e WANG, 1997). Os limites podem variar de acordo com a experiência de diferentes autores.

Outro critério para avaliação dos resultados de NP e AP é a razão entre o potencial de neutralização e o potencial de acidez, denominado razão do potencial de neutralização (NPR = NP/AP). Um valor de NPR inferior a 1 implica em uma amostra potencialmente geradora de ácido. Classifica-se como zona cinzenta ou de incerteza quando o potencial gerador da amostra situa-se no intervalo entre 1 e 2 e teor de S-sulfeto >0,1% (MILLER et al., 2006; MEND, 2009).

Segundo teste Fizz, a amostra AM1R obteve o resultado 0 ou nenhum e a amostra AM2E resultado 3 ou forte indicando o volume adequado de HCl para o ensaio MABA. Os volumes e molaridades de HCl e NaOH utilizados para cada amostra no ensaio está descrito na TAB. 7.

**Tabela 7** – Resultados dos volumes de HCl e NaOH utilizados no ensaio MABA.

Amostras	Vol. de HCl (mL)/ (Concentração)/ (HCl <sub>Fizz</sub> )	Vol. de NaOH(mL)/ (Concentração)
AM1R	1 + 1mL (1N) 0,016 mol/L	15,884 (0,1)
AM2E	3 + 2mL (1N) 0,04 mol/L	16,031 (0,1)

Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

Os resultados obtidos foram avaliados segundo o critério de Lawrence e Wang, (1997) que propõe a apresentação dos dados na forma de NNP e os limites conforme proposto por Miller et al. (2006). Observa-se que na TAB. 8, que a amostra AM1R apresenta um valor de NNP igual a -18,03kg CaCO<sub>3</sub>/ton, o que indica que a

amostra se situa na zona de incerteza com relação ao potencial de geração de acidez, embora muito próximo do limite de geração de acidez. Por outro lado, a amostra apresenta um valor de NPR igual a 0,39 e um teor de S-sulfeto igual a 0,94%, o que a classifica como potencialmente geradora de acidez, segundo o critério de NPR.

**Tabela 8 - Apresentação dos resultados do ensaio MABA**

<b>Ensaio Estático MABA</b>					
<b>Amostras</b>	<b>% S - Sulfetos</b>	<b>AP (kg CaCO<sub>3</sub>/ton)</b>	<b>NP (kg CaCO<sub>3</sub>/ton)</b>	<b>NNP (kg CaCO<sub>3</sub>/ton)</b>	<b>NPR = (NP/AP)</b>
<b>AM1R</b>	0,94	29,38	11,35	<b>-18,03</b>	<b>0,39</b>
<b>AM2E</b>	1,53	47,81	90,81	<b>43</b>	<b>1,9</b>

Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

Já a amostra AM2E apresenta um valor de NNP igual a 43kg CaCO<sub>3</sub>/t que indica uma amostra potencialmente de neutralizante, com relação ao potencial de geração de acidez. O valor de NPR para essa amostra é igual a 1,9 e um teor de S- sulfeto igual a 1,53%, classificando-a assim com potencial incerto quanto à geração de acidez.

### 6.3.2 – Ensaio Estático ANC

Para a obtenção dos resultados desse ensaio é levado em consideração os mesmos parâmetros utilizados para o calculo no ensaio MABA.

O método ANC, proposto por Stewart et al. (2003), difere em alguns fatores do método MABA por utilizar condições mais severas de ataque ácido (pH mais baixo e temperaturas elevadas) superestima, em princípio, a condição de neutralização da amostra, uma vez que favorece a dissolução de uma série de silicatos. Essa seja a mais provável causa da dissolução da Clorita e Caulinita pós-ensaio ANC, comprovação que será apresentado no próximo item desta dissertação.

De acordo com Sobek et al. (1978), valores de NNP < - 20 são considerados como indicadores de que o material apresenta risco de gerar ácido, ao passo que valores para NAPP > 20 classificariam o material como neutralizador de ácido. Os valores de NNP compreendidos entre -20 e 20 devem ser designados dentro do campo das

incertezas. O critério para avaliação dos resultados de NPR (NP/AP) são os mesmos utilizados no ensaio MABA.

Segundo teste Fizz, a amostra AM1R obteve o resultado 2 ou moderado e a amostra AM2E resultado 3 ou forte, indicando o volume adequado de HCl para o ensaio ANC, conforme TAB. 9.

**Tabela 9** – Resultados dos volumes de HCl e NaOH utilizados no ensaio ANC

Amostras	Vol. de HCl (mL)/ (Concentração)/ (HCl <sub>Fizz</sub> )	Quantidade de NaOH(mL)/ Concentração
AM1R	20mL (0,5) 0,08 mol/L	17,670 (0,5)
AM2E	40mL (0,5) 0,16 mol/L	35,800 (0,5)

Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

Os resultados do poder de acidificação (AP), potencial de neutralização (NP) da amostra estudada encontram-se no TAB. 10.

**Tabela 10** - Apresentação dos resultados do ensaio ANC

Ensaio Estático ANC					
Amostras	% S - Sulfetos	AP (kg CaCO <sub>3</sub> /ton)	NP (kg CaCO <sub>3</sub> /ton)	NNP (kg CaCO <sub>3</sub> /ton)	NPR = (NP/AP)
AM1R	0,94	29,38	19,36	-10,02	0,66
AM2E	1,53	47,81	83,6	35,8	1,75

Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

Os resultados obtidos foram avaliados segundo o critério de Lawrence e Wang (1997) que propõe a apresentação dos dados na forma de NNP e os limites conforme proposto por Miller et al. (2006). Observa-se que a amostra AM1R apresenta um valor de NNP igual a -10,02kg CaCO<sub>3</sub>/ton o que aponta para a zona de incerteza com relação ao potencial de geração de acidez. Por outro lado, a amostra apresenta um valor de NPR igual a 0,66 e um teor de enxofre igual a 0,94%, o que a classifica como potencialmente geradora de acidez, segundo o critério de NPR (Razão do Potencial de Neutralização). Para a amostra AM2E, o valor de NNP é igual a 35,8kg CaCO<sub>3</sub>/ton apontando para o intervalo em que a

classifica como potencialmente neutralizadora de acidez. O valor de NPR para essa amostra é igual a 1,75 e um teor de enxofre igual a 1,53%, não podendo assim classifica-la como potencialmente geradora de acidez.

Constata-se pelos valores dos dois ensaios (ANC e MABA), apresentados nas TAB. 8 e TAB. 10 que a amostra AM1R apresenta potencial de acidificação com predisposição à ocorrência de drenagem ácida, o que se deve provavelmente à baixa concentração de carbonatos potencialmente neutralizadores, já que o sulfeto (pirita) foi encontrado em concentrações diferentes nas duas amostras. Contudo, o que determinou que a amostra AM1R gerasse acidez foi menor quantidade de fases neutralizadoras comparada à amostra AM2E.

Uma medida muito eficiente para a mitigação da acidez gerada pelo rejeito, se as condições locais permitirem, é inundar o depósito de rejeito e, desta maneira, prevenir o acesso de oxigênio. Adicionalmente outras ações tais como; a selagem do solo com argilas com alto teor de oxidróxidos de Fe com potencial de adsorção de metais e arsênio; revegetação, que pode retornar uma substancial proporção da água de percolação para a atmosfera por meio da transpiração, além de ser efetiva no fornecimento da estabilidade para a superfície e para prevenção do arraste pelo vento e pela água de partículas contaminadas (MORAES, 2010).

#### **6.4 - Fluorescência de Raios X**

As amostras de rejeito e estéril, oriundas de diferentes regiões de Minas Gerais, foram analisadas por FRX com o objetivo de estabelecer informações dos seus elementos constituintes e dar orientação ao trabalho na identificação dos minerais presentes na composição das amostras em estudo.

As tabelas (TAB.11 e TAB. 12) apresentam os teores de óxidos determinados a partir da FRX semiquantitativa para as amostras analisadas.

Não foi constatada a presença de Cd, Cr e Pb nas amostras, não havendo, portanto, risco de contaminação ambiental por esses metais pesados.

**Tabela 11** - Concentração de óxidos determinados pela FRX semiquantitativa na AM1R

Amostra AM1R	Inicial	(%massa)	
		ANC	MABA
Na <sub>2</sub> O	0,8	0,8	0,8
MgO	1,8	1,3	1,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,6	25,2	23,3
SiO <sub>2</sub>	56,7	60,3	58,6
SO <sub>3</sub>	1,1	0,9	0,94
K <sub>2</sub> O	6,2	7,1	6,2
CaO	0,7	0,01	0,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,7	3	7,1
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	0,2	0,2
OUTROS	1,2	1,19	1,33
Somatória	100	100	100

Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

**Tabela 12** - Concentração de óxidos determinados pela FRX semiquantitativa na AM2E

Amostra AM2E	Inicial	(%massa)	
		ANC	MABA
Na <sub>2</sub> O	1,9	2,1	2
MgO	5,1	3,1	4,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,6	18,8	19,2
SiO <sub>2</sub>	56	62,4	59,5
SO <sub>3</sub>	1,7	1,7	1,7
K <sub>2</sub> O	2,8	3,1	2,8
CaO	5,4	2,7	2,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3	4,9	6,6
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0,04	0,03
OUTROS	1,2	1,2	1,2
Somatória	100	100	100

Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

As amostras apresentaram, pela análise de FRX, teores totais altos de Al e Si, médio de Mg, Ca e Fe e baixos de Na, S, K e As, o que reflete a constituição química do minério de Ouro, rico em pirita (FeS<sub>2</sub>). A FRX também indicou a presença de Ti e Mn, esses foram omitidos na tabela, pois as concentrações encontradas foram baixas e estes minerais não interferem nos resultados esperados.

Verificou-se que houve alterações nas concentrações dos elementos em menor proporção ao se passar das amostras *in natura* (Inicial) para as amostras tratadas com ácido (pós-ensaios) (TAB 11 e TAB 12). Este resultado mostra que os

elementos cálcio, magnésio e ferro encontram-se predominantemente na forma de minerais solúveis em ácido clorídrico, provavelmente na forma de sulfeto (pirrotita) ou carbonatos(ankerita e siderita).

Observou-se também que, pela FRX, não houve alteração nas concentrações antes e pós-ensaios estáticos dos elementos Si, Al, K e Na por esses não pertencerem a minerais solúveis em ácido. O oxido de Fe sofreu uma pequena redução na concentração pós-ensaios estáticos provavelmente devido a dissolução da siderita, clorita e ankerita na amostra AM1R e devido a dissolução em menor concentração da ankerita e pirrotita detectada pela espectroscopia Raman na amostra AM2E. Vale ressaltar que o sulfeto pirita, não é solúvel em ácido.

A amostra AM1R apresentou baixa concentração de cálcio e magnésio comparada a AM2E, que constituem os carbonatos e que são os minerais com maior potencial de neutralização, com isso, pressupõe-se que existe uma capacidade inferior de tamponamento por parte da amostra AM1R.

Segundo a CETESB/SP (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo) e orientação da Resolução CONAMA 420/2009 os teores totais de intervenção (limite de contaminação do solo, acima do qual existe risco potencial à saúde humana) em solos agrícolas são de: 25, 10, 200, 100, 300, 50 e 500mg/kg, respectivamente, para As, Cd, Pb, Cu, Cr, Ni e Zn (Casarini et al., 2001).

Fazendo a transformação de %oxido de Arsênio (TAB. 11 e TAB. 12) para %elementar o As representa 0,47%massa e 0,084%massa, para a amostra AM1R e AM2E, respectivamente, ou seja, foram encontrados 4,7g/Kg e 0,84g/kg, que equivale 188 vezes a mais para a AM1R e 33,6 vezes a mais para a AM2E que o permitido em solos agrícolas, que é 25mg/Kg, de acordo com a norma de classificação de rejeitos ABNT 10004/2004.

### **6.5 - Difração de raios X (DRX) associado ao Método de Rietveld (MR)**

A utilização da técnica de DRX associada ao MR teve uma importância significativa na análise mineralógica, identificando e quantificando as fases presentes nas amostras analisadas.

Esta caracterização das amostras antes e após dos ensaios estáticos foi importante para avaliar as fases minerais que são realmente envolvidas no processo de

neutralização nos ensaios MABA e ANC. Além disso, a identificação das fases constitui uma ferramenta importante para a compreensão do efeito da mineralogia nos resultados destes ensaios estáticos.

Ocorreram algumas sobreposições de picos nos difratogramas para alguns minerais, devido à grande proximidade dos valores dos picos característicos (padrão ICDD) de determinados minerais, sendo os mesmos, indicados quando necessário pela presença de dois ou mais minerais no mesmo pico observado no difratograma. A sobreposição de picos pode dificultar a identificação de uma fase minoritária que esteja presente misturada a uma fase predominante.

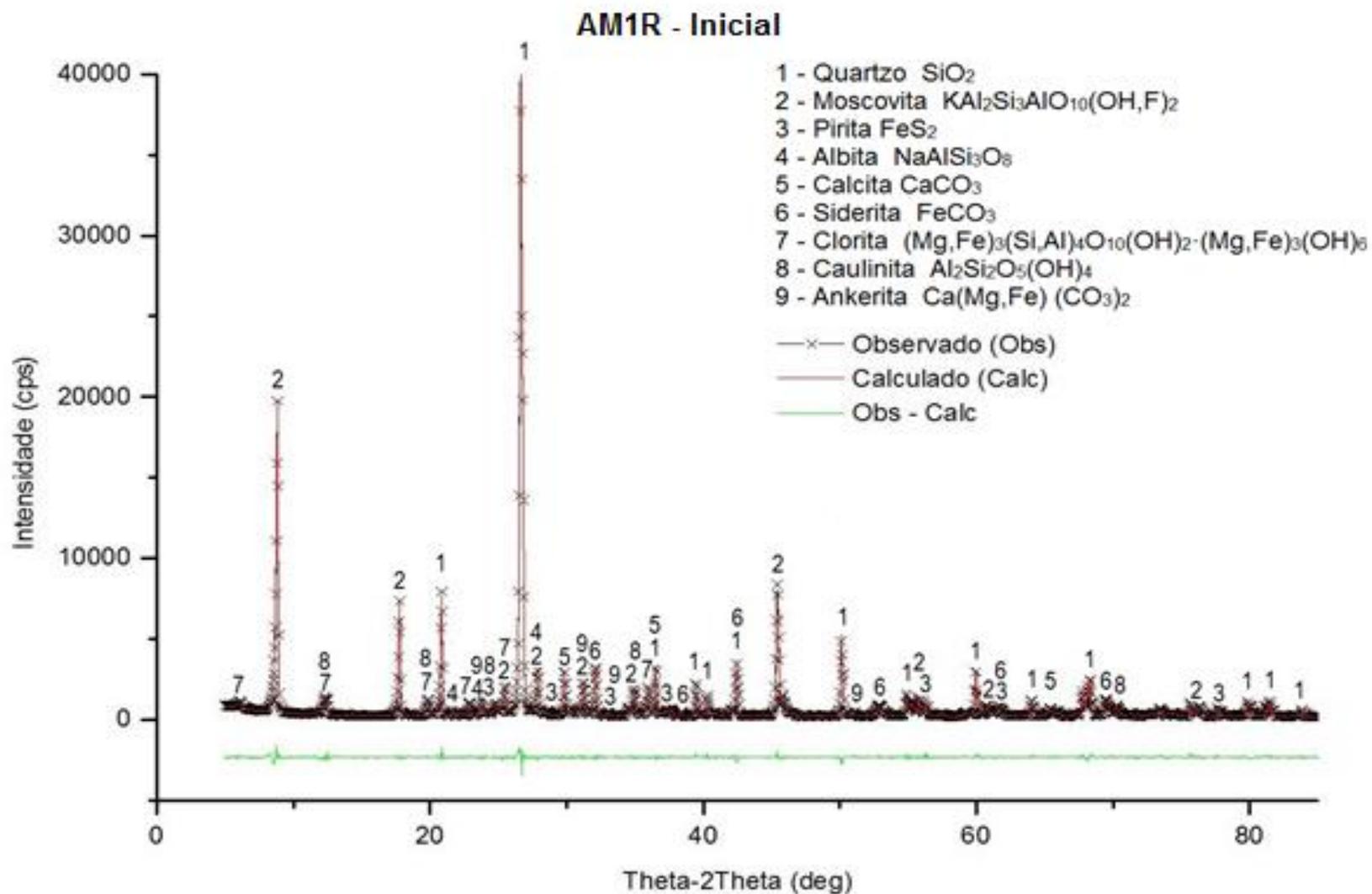
A sequência de figuras (FIG. 18 a FIG. 23) mostram difratogramas com os gráficos de refinamento pelo método de Rietveld, juntamente com as fases identificadas, pelo banco de dados PDF02 (2003) do ICDD, para as amostras AM1R e AM2E *in natura* e pós-ensaios estáticos. Os *cards* do banco de dados do ICDD que foram empregados na identificação das fases das amostras estão apresentados no ANEXO B deste trabalho.

Pode-se observar que as duas amostras apresentaram fases semelhantes. De acordo com os resultados da difração de raios X as amostras AM1R (rejeito) e AM2E (estéril) apresentaram as seguintes fases mineralógicas:

- AM1R: Quartzo, moscovita, pirita, albita, calcita, siderita, ankerita, clorita e caulinita;
- AM2E: Quartzo, moscovita, pirita, albita, calcita, ankerita, clorita e actinolita.

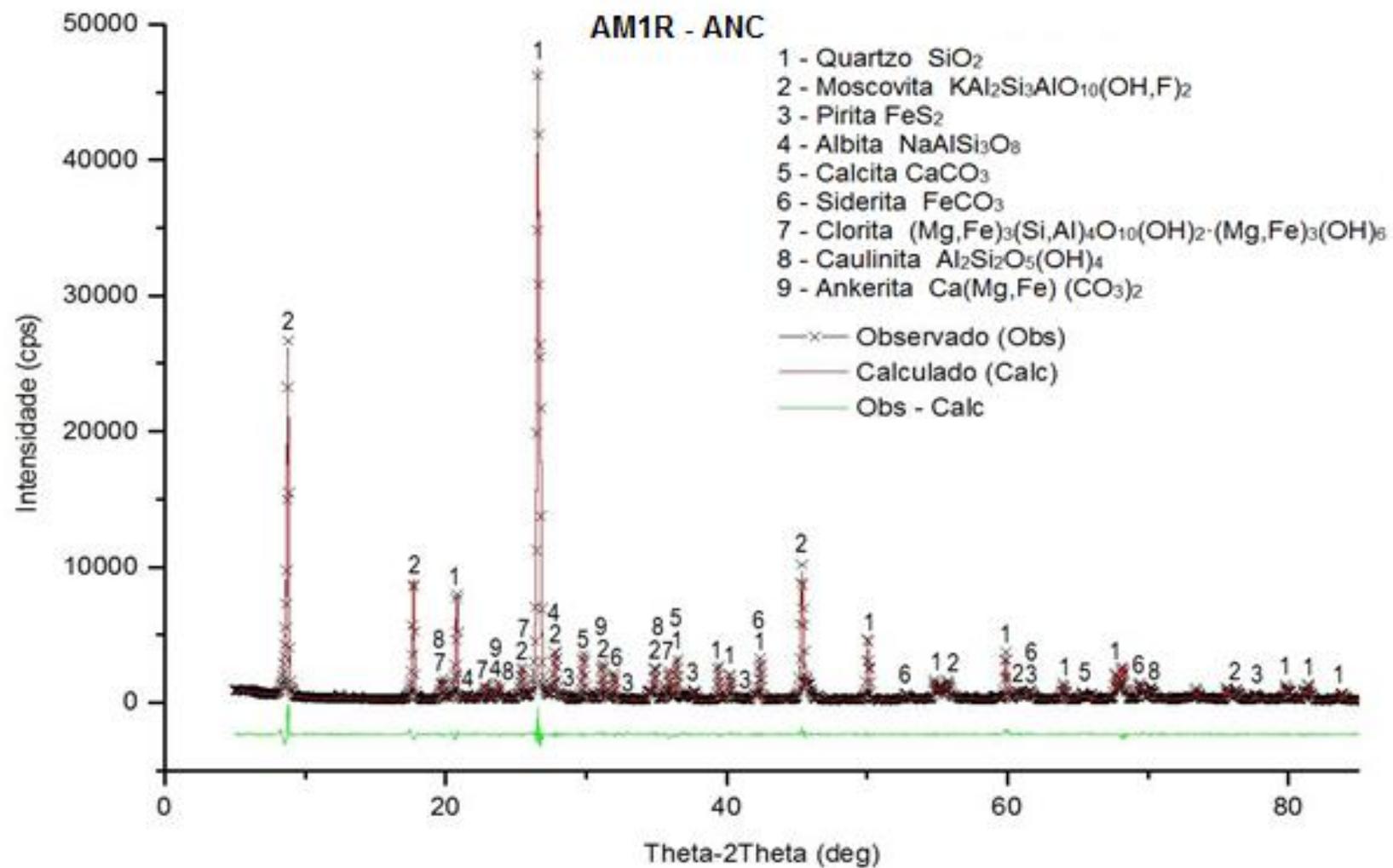
Esses minerais são característicos de rochas e solos que compõem o minério de ouro sulfetado. Estes resultados corroboram com o trabalho de Silva, et. al. (2004) que caracterizou amostras do rejeito proveniente do beneficiamento de minério de ouro da região de Minas Gerais. Comparando os resultados da composição mineralógica das duas amostras, pode-se verificar que as mesmas apresentam composições muito semelhantes.

Figura 18 - Difratoograma de raios X e Refinamento Rietveld da AM1R - Inicial



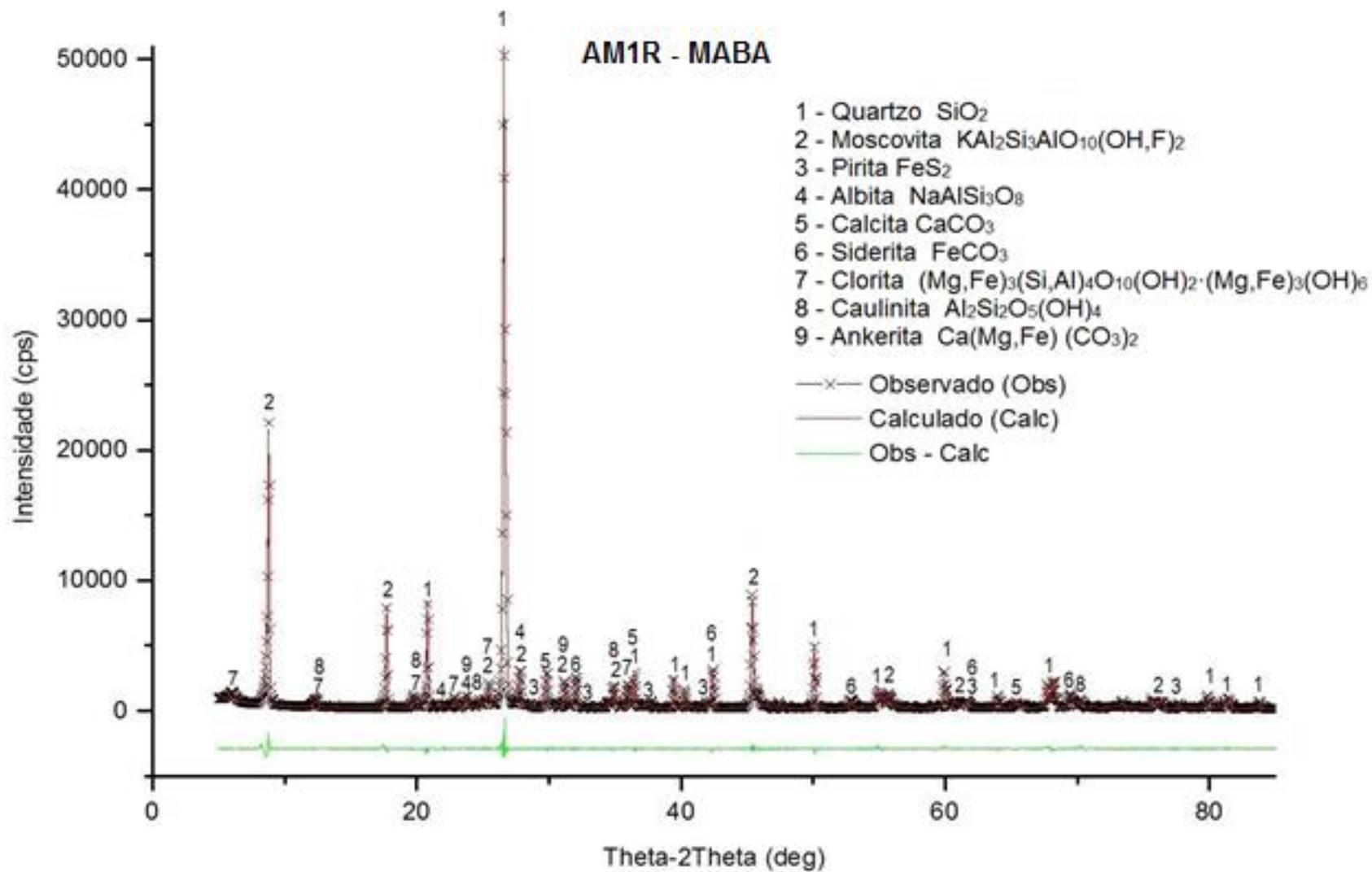
Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

Figura 19 - Difratoograma de raios X e Refinamento Rietveld da AM1R - ANC



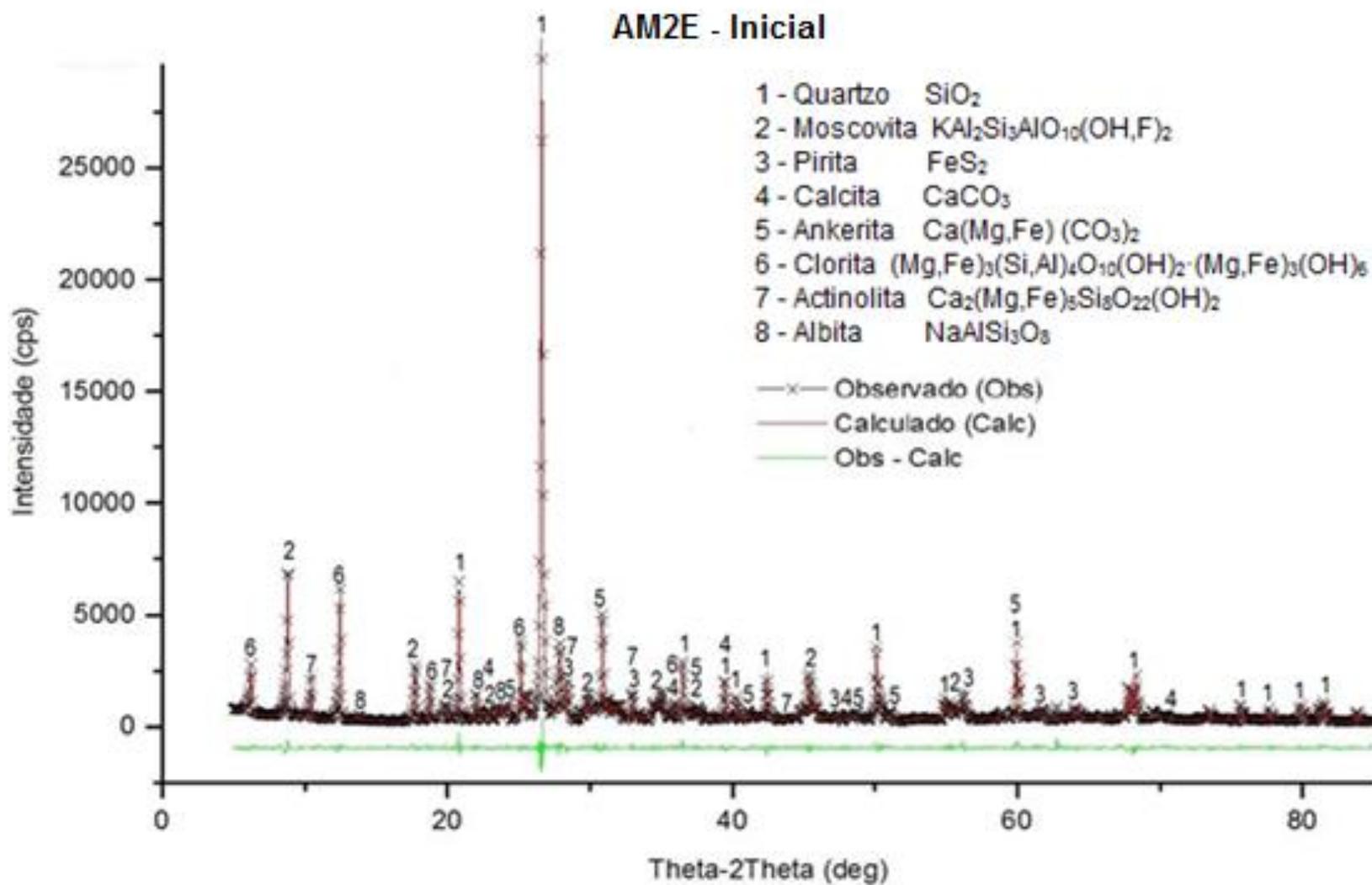
Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

Figura 20 - Difratoograma de raios X e Refinamento Rietveld da AM1R - MABA



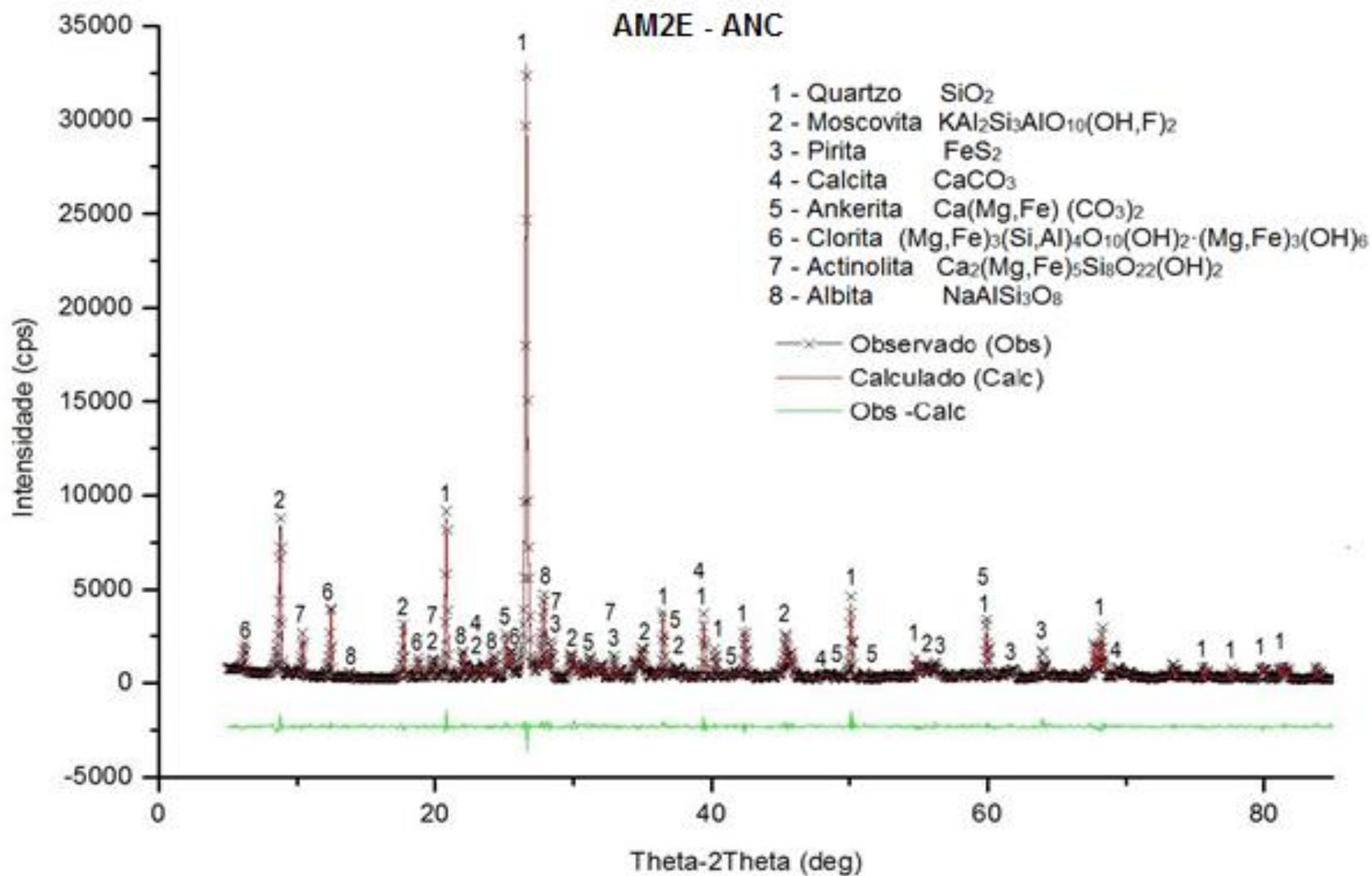
Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

Figura 21 - Difratoograma de raios X e Refinamento Rietveld da AM2E - Inicial



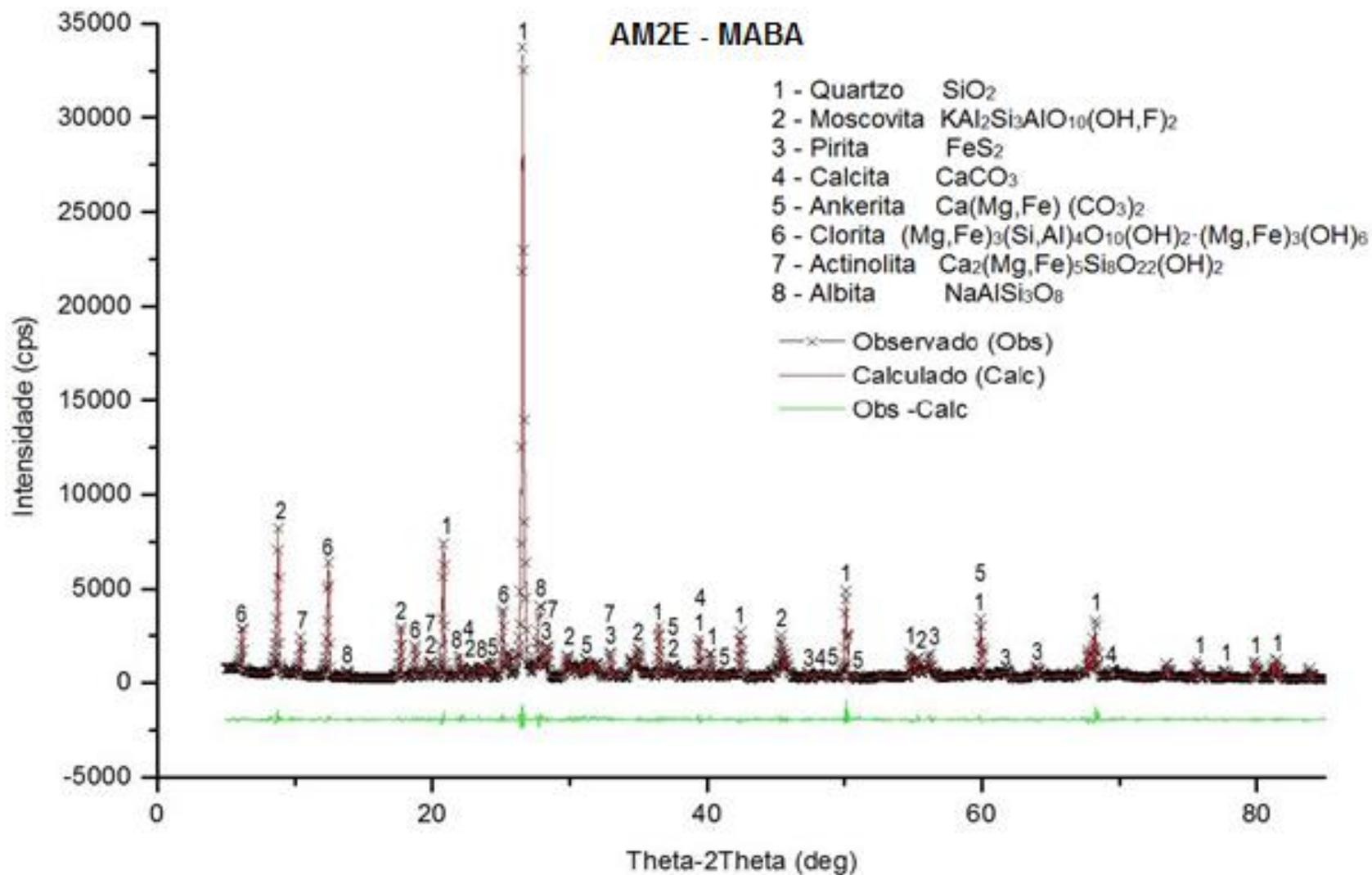
Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

Figura 22 - Difratoograma de raios X e Refinamento Rietveld da AM2E - ANC



Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

Figura 23 - Difratoograma de raios X e Refinamento Rietveld da AM2E - MABA



Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

Analisando primeiramente as duas amostras iniciais antes dos ensaios estáticos, FIG. 18 e FIG. 21. A presença da pirita nestas duas amostras é um indicativo que esse material apresenta o potencial de formação de drenagem ácida. Em contrapartida, a presença dos carbonatos, calcita e ankerita nas amostras podem contribuir para a neutralização natural da acidez provocada pela provável formação da DAM.

Um aspecto importante a ser observado nos difratogramas das amostras é que existe uma diferença na intensidade dos picos devido à lixiviação de alguns minerais pós-ensaios estáticos, podendo ser observado nos difratogramas (FIG. 22 e FIG. 23) que os picos das fases ankerita e siderita reduziram a intensidade. Além disso, pode-se observar a ocorrência de sobreposições de alguns picos de diferentes constituintes, o que dificulta ou impossibilita a identificação dos constituintes minoritários, este fato pode ser considerado uma das limitações do emprego dessa técnica, lembrando que a largura dos picos também interfere na identificação das fases. De acordo com Hsu (1989) e Fabris et al. (2009), na ocorrência de sobreposições de picos de difração das fases minerais da amostra, é necessário que se faça um estudo que envolva mais técnicas, ou ataques químicos para a identificação dos minerais ou ainda, informações adicionais, como a geologia e origem do material, granulometria, entre outras, ajudam na identificação de possíveis fases e facilitam a interpretação dos difratogramas. Por esse motivo, foi utilizada a espectroscopia Raman, cujos resultados serão melhores discutidos no item 6.7.

Observando as fases presentes após os ensaios estáticos, pode-se observar que algumas fases não são afetadas pelo ataque ácido dos ensaios estáticos. Um exemplo disso são os padrões de difração obtidos em  $2\Theta = 20,8^\circ$  e  $26,35^\circ$ , pertencente ao quartzo, que está bem definido, representando um bom grau de cristalinidade deste mineral. As reflexões características não são afetadas pelo ataque em HCl, sendo este mineral inerte às condições de digestão das amostras nos ensaios estáticos. Resultados idênticos também são observados para os alumino-silicatos, as fases albita e moscovita (FIG. 18 a FIG. 23).

Ressalta-se que alguns picos de difração estão sobrepostos, como por exemplo, os picos da caulinita e moscovita (AM1R), pirita e actinolita (AM2E). Um dos picos de difração característico da caulinita é na posição  $2\Theta = 12,41^\circ$ , como foi observado também por Bish e Dreele (1989) e Leite (2012).

A presença da moscovita pode ser verificada por meio de dois picos característicos, de acordo com os *Cards* 721505 e 070042 do Anexo B, o primeiro na posição  $2\theta = 8,5^\circ$  e o segundo em  $18,2^\circ$ , esse resultado corrobora com a pesquisa de Leite (2012), onde os mesmos relatam pela técnica de DRX a ocorrência desse mineral.

### 6.5.1 - Avaliação Quantitativa das Fases

A partir dos dados coletados da DRX utilizou-se o MR para ajuste do padrão de difração coletado para cada amostra. Os resultados da quantificação do refinamento de Rietveld e os indicadores estatísticos ( $X^2$ ,  $R_{wp}$  e  $R_{Bragg}$ ) são apresentados para as duas amostras (TAB. 13, TAB.14, TAB. 15 e TAB.16), que foram comparados aos resultados obtidos pela técnica espectroscopia de FRX. A DRX juntamente com o MR são poderosas ferramentas na determinação quantitativa das fases minerais. A quantificação pelo software GSAS/EXPGUI apresentou uma margem de erro inferior a 0,1% para as amostras.

**Tabela 13** - Apresentação das quantificações do MR da amostra AM1R

Fases	Amostras - % em Massa		
	AM1R - Inicial	AM1R - MABA	AM1R - ANC
Quartzo	30,9	35	36,3
Moscovita	45	49,9	54,6
Clorita	6,8	4,4	---
Caulinita	4,6	1,5	1,7
Ankerita	3,3	0,8	0,7
Calcita	0,8	0,7	0,3
Albita	5,6	5,8	5,3
Siderita	2,3	1,6	0,4
Pirita	0,7	0,3	0,7

Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

Como pode ser verificado na TAB. 13 e TAB. 15, teores mais elevados de quartzo e moscovita, principal composto do minério da região, foram encontrados na amostra AM1R e AM2E com proporções próximas a 30% de quartzo e a moscovita apresentou na amostra AM1R proporção próxima a 45% e AM2E próxima a 35%. Os

carbonatos foram encontrados em proporções acima de 7% em massa para as duas amostras e esperava-se que os carbonatos presentes sofressem lixiviação nos dois ensaios estáticos. A pirita foi encontrada em baixas concentrações, cerca de 1% em massa. A soma dos teores dos alumino-silicatos apresentou próxima a 17% e 24% para a amostra AM1R e AM2E respectivamente.

**Tabela 14:** Apresentação dos índices de qualidade do refinamento Rietveld da AM1R

Índices	Amostras		
	AM1R Inicial	AM1R MABA	AM1R ANC
$X^2$	3,7	4,1	4,9
$R_{wp}$	6,8	7,1	7,7
$R_{Bragg}$	2,9	3,3	4

Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

Os índices de qualidade do refinamento ( $R_{wp}$ ,  $X^2$  e  $R_{Bragg}$ ) das amostras AM1R e AM2E estão apresentados nas tabelas TAB. 14 e TAB. 16, indicando que os refinamentos foram realizados adequadamente para permitir uma análise confiável das estruturas cristalinas.

**Tabela 15 -** Apresentação das quantificações do MR da amostra AM2E

Fases	Amostras - % em Massa		
	AM2E - Inicial	AM2E - MABA	AM2E - ANC
Quartzo	30,8	33	33,6
Moscovita	35,9	37,7	36,4
Clorita	8,6	9,4	9,7
Ankerita	6,7	2,4	2,1
Calcita	0,7	--	--
Albita	5,4	6,4	6,6
Actinolita	10,2	9,8	10,2
Pirita	1,7	1,3	1,4

Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

No caso apresentado, pode-se considerar que as varreduras realizadas pelo difratômetro de raios X foram longas, que geraram baixos valores de  $R_{wp}$ , ou seja, melhores resultados em termos de ajuste do difratograma ao padrão de difração. Baseado na metodologia empregada foi utilizado varreduras com o tempo de 5 segundos e o passo de  $0,02^\circ$  em  $2\theta$ . Contudo podemos observar nas tabelas TAB.14 e TAB. 16 baixos valores de  $R_{wp}$ , pois normalmente, a ordem de grandeza de  $R_{wp}$  situa-se entre 10 e 20% para refinamentos com raios X (PASCOAL et. al., 2002).

Os gráficos obtidos e os valores de  $X^2$  ou GOF (*Goodness of Fitting*), que é definido como a razão entre  $R_{wp}$  e o  $R_{esp}$ , foram os parâmetros basicamente utilizados para verificação da qualidade do refinamento. O índice  $R_{esp}$  é dependente da estatística da coleta de dados, do número de observações e da contagem observada no padrão de difração, se obtivermos altas contagens teremos baixos valores de  $R_{esp}$  (MCCUSKER et al., 1999). Segundo Gobbo (2009), os refinamentos das amostras (8 fases indexadas) com alto teor de fase amorfa apresentaram indicadores estatísticos ( $X^2$ ) mais baixos (por volta de 2), enquanto para as amostras com maior proporção de fases cristalinas o mesmo indicador estatístico foi muito superior (4,0 a 7,1). As figuras representando os gráficos de refinamento além de mostrarem um bom ajuste entre os padrões observado e calculado mostraram também reduzido indicador estatístico ( $X^2$ ).

**Tabela 16** - Apresentação dos índices de qualidade do refinamento Rietveld da AM1R

Índices	Amostras		
	AM2E Inicial	AM2E MABA	AM2E ANC
$X^2$	4,3	4,6	5,6
$R_{wp}$	7,5	7,7	8,5
RBragg	3,8	2,8	3,7

Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

A proporção de minerais neutralizantes, carbonatos, foi maior que os minerais potencialmente formadores de ácidos, os sulfetos. Na amostra AM2E, nota-se que houve pouca liberação da pirita pós-ensaios estáticos (FIG. 22 e FIG. 23), observados reduções nas posições  $2\theta = 57^\circ$  e  $37^\circ$ . Além disso, pós ensaio MABA

da AM1R, percebe-se um aumento na intensidade do pico de quartzo, observado na posição  $2\theta = 26,35^\circ$  representado na FIG. 20.

A clorita e caulinita sofreram alterações com reduções significativas das intensidades das reflexões características após os ensaios estáticos da amostra AM1R, entretanto para a amostra AM2E não houve alterações desses minerais, observado nas posições  $2\theta = 6^\circ$  e  $12^\circ$  da FIG. 19 e FIG. 23, logo, estudos adicionais são necessários para justificar tal ocorrência, pois sugere-se que o comportamento dessas fases deveriam ser semelhantes para as duas amostras, já que os ensaios e as proporções dos minerais são os mesmos.

Na AM2E nota-se que a maior dissolução ocorreu com o mineral ankerita, pós-ensaios estáticos (FIG. 22 e FIG. 23) observado nas posições  $2\theta = 32^\circ$ ,  $49^\circ$  e  $51^\circ$  e o mesmo verificou-se, em menores proporções, com a calcita, observado nas posições  $2\theta = 29^\circ$  e  $36^\circ$ . Ocorreu também a dissolução da pirita pós ensaio ANC, observado na posição  $2\theta = 64^\circ$ .

A análise por difração de raios X com quantificação pelo método de Rietveld favoreceu, também, o desenvolvimento da melhor estratégia de refinamento para ser aplicado em análises de amostras com mineralogias complexas.

Uma das dificuldades encontradas para realizar o refinamento pelo MR é a escolha de padrões cristalográficos adequados, pois estes devem representar, o mais próximo possível, a estrutura cristalina dos minerais presentes na amostra, além disso, baixas concentrações das fases minerais presentes (<2%) podem causar flutuação dos resultados. As principais fontes de erro do MR, na análise quantitativa pode ser verificada em Oliveira et al. (2006); Hill e Madsen (2002).

Os dados obtidos pelo DRX, anteriormente discutidos, podem ser também comprovados pela TAB. 17 e TAB. 18, das amostras AM1R e AM2E respectivamente, que mostra a relação quantificada pelo MR de cada mineral antes e após os ensaios estáticos, interligado ao mineral quartzo, por ser este inerte. Os dados obtidos (TAB. 17 e TAB.18) foram conseguidos por meio da razão entre o teor das fases mineralógicas identificadas pelo MR pelo teor de Quartzo.

**Tabela 17:** Apresentação dos resultados da divisão dos teores dos minerais da AM1R

Fases	Amostras		
	AM1R Inicial	AM1R MABA	AM1R ANC
Razão Moscovita/Quartzo	1,46	1,46	1,50
Razão Clorita/Quartzo	0,22	0,12	0,00
Razão Caulinita/Quartzo	0,15	0,04	0,05
Razão Ankerita/Quartzo	0,11	0,02	0,02
Razão Calcita/Quartzo	0,03	0,02	0,01
Razão Albita/Quartzo	0,18	0,17	0,15
Razão Siderita/Quartzo	0,07	0,05	0,01
Razão Pirita/Quartzo	0,02	0,01	0,02

Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

**Tabela 18 -** Apresentação dos resultados da divisão dos teores dos minerais da AM2E

Fases	Amostras		
	AM2E Inicial	AM2E MABA	AM2E ANC
Razão Moscovita/Quartzo	1,17	1,14	1,08
Razão Clorita/Quartzo	0,28	0,28	0,29
Razão Ankerita/Quartzo	0,22	0,07	0,06
Razão Calcita/Quartzo	0,02	0,00	0,00
Razão Albita/Quartzo	0,17	0,19	0,20
Razão Actinolita/Quartzo	0,33	0,29	0,3
Razão Pirita/Quartzo	0,05	0,04	0,04

Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

Como discutido anteriormente comprova-se pela TAB. 17, que na amostra AM1R, houve a dissolução da clorita, caulinita, ankerita, siderita, pós-ensaios estáticos, principalmente após ANC. Pelo resultado do refinamento, não podemos referir a pirita e calcita pelo fato das concentrações destes minerais serem baixas e os resultados, com isso, não serem confiáveis.

Os carbonatos, ankerita e calcita, sofreram dissolução, como esperado, após os ensaios estáticos. Estes resultados estão coerentes com os apresentados nos difratogramas obtidos.

De acordo com Busenberg e Plummer (1982), os carbonatos de cálcio e magnésio, incluindo calcita, dolomita e ankerita são geralmente os minerais mais eficazes na neutralização do ácido. Destes, a calcita se dissolve mais rapidamente. A ankerita é mais resistente à dissolução do que dolomita. A taxa de dissolução dolomita é de cerca de uma ordem de magnitude mais lenta do que a calcita.

A capacidade de tamponar de um material está diretamente ligada à presença dos cátions livres e da mineralogia. Os minerais que apresentam maior capacidade de tamponamento são os carbonatos, e secundariamente argilominerais que apresentam diferentes comportamentos ao serem atacadas em meio ácido (MENDONÇA, 2007).

De acordo com Yong et al. (1990) e Mendonça (2007), a caulinita não apresenta capacidade de tamponar o ácido adicionado, entretanto Banks et al. (1997) afirma o contrário. Neste trabalho um dos resultados encontrado para a amostra AM1R apresenta a dissolução da caulinita.

### **6.5.2 - Comparação das quantificações entre DRX-Rietveld e FRX**

Por meio da quantificação mineral dada pelo MR e da estequiometria ideal de cada mineral presente, estimou-se os teores de óxidos dos principais elementos presentes e comparou-se com os teores desses óxidos pela FRX. Os resultados do balanço estequiométrico, dos principais óxidos, entre as duas técnicas de caracterização para as duas amostras são apresentadas a seguir na TAB. 19.

**Tabela 19** - Apresentação da comparação entre as técnicas FRX e DRX/MR

óxidos	AM1R Inic			AM1R ANC			AM1R MABA		
	FRX	DRX	%	FRX	DRX	%	FRX	DRX	%
SiO <sub>2</sub>	56,70	58,68	103,5	60,30	64,27	106,6	58,60	62,95	107,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,60	22,47	95,2	25,20	21,52	85,4	23,30	21,80	93,6
K <sub>2</sub> O	6,20	5,03	81,1	7,10	6,10	86,0	6,20	5,70	92,0
SO <sub>3</sub>	1,10	1,13	102,8	0,90	0,93	103,8	0,94	0,40	42,6
óxidos	AM2E Inic			AM2E ANC			AM2E MABA		
	FRX	DRX	%	FRX	DRX	%	FRX	DRX	%
SiO <sub>2</sub>	56,00	55,88	99,8	62,40	60,71	97,3	59,50	59,39	99,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,60	19,28	103,6	18,80	19,82	105,4	19,20	20,64	107,5
K <sub>2</sub> O	2,8	3,81	136,1	3,10	3,79	122,2	2,80	3,99	142,5
SO <sub>3</sub>	1,70	2,00	117,8	1,70	1,47	86,4	1,70	1,74	102,1

Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

- **Discussão dos resultados da TAB. 19 para a AM1R**

O óxido de Si (SiO<sub>2</sub>) não sofreu grandes alterações, por ser o quartzo inerte ao ensaio. Os dois métodos de caracterização aqui comparados forneceram resultados semelhantes para essa fase.

O óxido de Al (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) também não sofreu grandes alterações, por ser o Al pertencente a minerais estáveis, mesmo os minerais caulinita e clorita terem sido alterados após os ensaios estáticos (TAB.13), o elemento alumínio pode ter permanecido na amostra na forma de precipitado, sendo assim detectado, sem alterações, pela análise elementar de FRX.

Os óxidos de Mg (MgO), Ca (CaO), Fe (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foram detectados em baixas concentrações e como esses elementos sofrem grandes modificações nos ensaios estáticos os mesmos não foram consideradas para a comparação.

O óxido de potássio foi detectado em concentrações diferentes para as duas técnicas em análise, entretanto, não sofreram alterações significativas na comparação antes e pós ensaios estáticos.

O óxido de enxofre (SO<sub>3</sub>) foi detectado em baixas concentrações tanto na FRX quanto no DRX, entretanto foi detectada uma maior dissolução após o ensaio MABA

pela técnica de DRX, podendo essa detecção ser um erro devido a baixa concentração do elemento S na amostra.

- **Discussão dos resultados da TAB. 19 para a AM2E**

O óxido de Si não sofreu grandes alterações, por ser o quartzo inerte ao ensaio e o elemento Si provir desse mineral. Os dois métodos de caracterização aqui comparados forneceram resultados semelhantes para essa fase. O óxido de Al também não sofreu grandes alterações, por ser o Al pertencente a minerais estáveis.

O óxido de enxofre foi verificado em baixas concentrações tanto na FRX quanto no DRX, entretanto não foi observada uma taxa de dissolução significativa após os ensaios, principalmente pela técnica de FRX. Essa amostra apresentou o mineral pirrotita (detectado pela técnica RAMAN) solúvel em ácido.

## **6.6 - Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman foi aplicada para caracterizar qualitativamente as amostras contendo complexas estruturas minerais. A dificuldade para a realização desse experimento está na instabilidade de alguns minerais existentes e da necessidade de elevadas concentrações para obtenção dos espectros.

Para a comparação e identificação das fases foram utilizados os padrões do projeto RRUFF e do *Laboratory of Photoinduced Effects Vibrational* da Universidade de Parma.

As diferentes propriedades físico-químicas dos grãos foram detectadas devido aos vários formatos, cores e traços da composição elementar conforme determinado pela microscopia óptica acoplada ao equipamento. A análise Raman é realizada sem necessidade de qualquer preparação previa ou alteração das superfícies da amostra. As medidas são feitas de forma rápida e em tempo real.

Existe a tendência de alguns minerais não serem compostos por estruturas cristalizadas e com isso, transformam-se rapidamente durante as medições do Raman. Portanto, recomenda-se que no momento da medição deve se empregar a menor energia possível no laser. Outro aspecto é que baixa cristalinidade leva ao alargamento das bandas. Estes talvez sejam os motivos da não identificação de algumas fases constatadas pela técnica de DRX. Na maioria dos casos, os minerais

dominantes podem ser identificados também em potências de laser muito baixos (0,01mW). Potências mais elevadas podem ser aplicadas ao laser para a obtenção de espectros de alta qualidade e para detectar outros minerais. No entanto, assim que os novos espectros são identificados, a possibilidade de transformações deve ser considerada.

Abaixo são apresentados os resultados desta análise com seus respectivos espectros e micrografias das partículas analisadas.

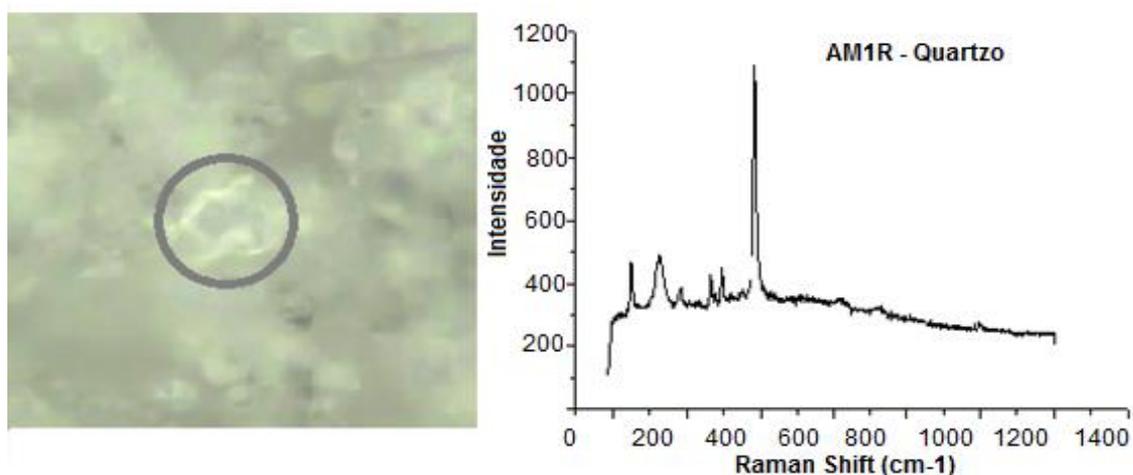
Foram identificadas para as amostras as seguintes fases.

- AM1R - Quartzo, Moscovita, Albita Siderita e Pirita. Como fases minoritárias (elementos traços) as fases, Apatita, Ilmenita e Rutilo.
- AM2E - Quartzo, Moscovita, Albita, Actinolita, Ankerita, Calcita e Pirita. Como fases minoritárias (elementos traços) as fases, Pirrotita, Titanita e Rutilo.

Além de traços de titanita e apatita que podem contribuir para o potencial de neutralização das amostras, na AM2E foi encontrado o mineral pirrotita, um sulfeto que pode contribuir para o potencial de acidificação. O Quartzo, Moscovita e Albita foram os minerais principais da composição das amostras presentes. Observou-se a presença de carbono amorfo nas duas amostras.

Na FIG. 24 é apresentado o espectro de Raman do mineral quartzo na amostra AM1R, onde pode-se observar as bandas características deste mineral em 128, 206, 265, 355, 464, 808 e 1085  $\text{cm}^{-1}$ .

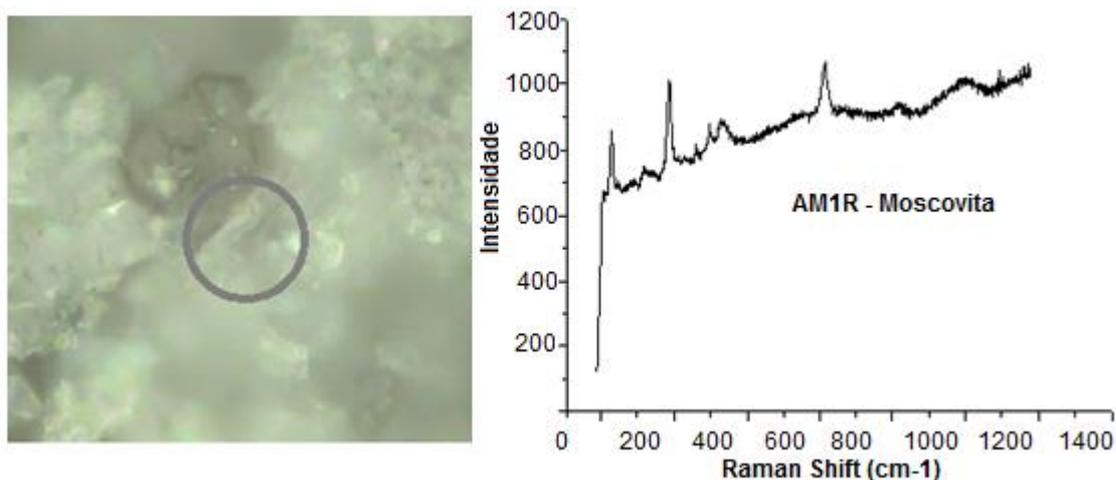
**Figura 24** - Fotomicrográfica e espectros Raman de quartzo da amostra AM1R



Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

Pode ser visto a partir da FIG. 25 impressão espectral de mica moscovita com bandas características claramente visíveis em 260, 410, 701 e 1109  $\text{cm}^{-1}$ .

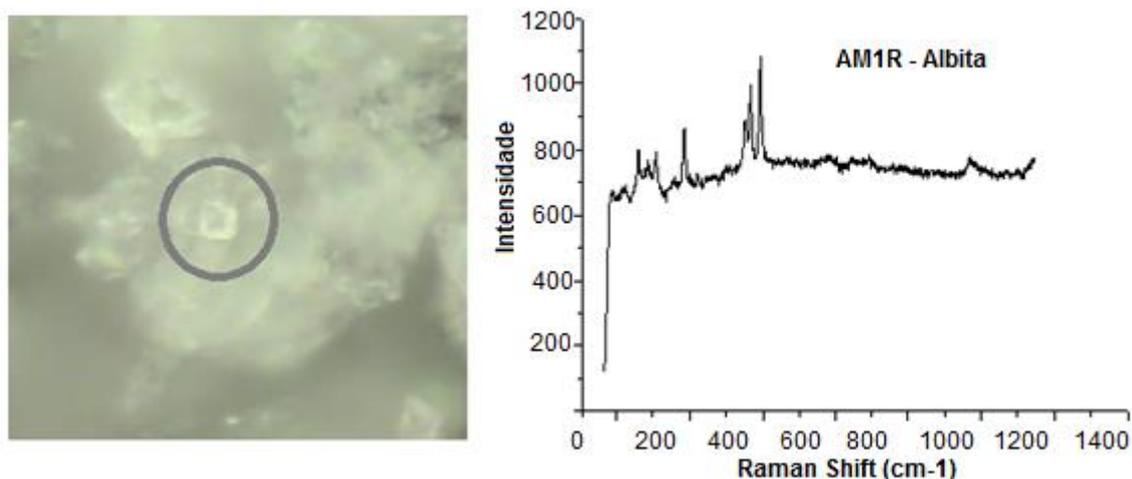
**Figura 25** - Fotomicrográfica e espectros Raman de moscovita da amostra AM1R



**Fonte:** Elaborado pelo autor (2014)

A FIG. 26 representa o espectro da albita da AM1R, com bandas características em 184, 290, 4879, 508,1098 $\text{cm}^{-1}$ . As bandas principais deste mineral coincidem com as bandas de albita publicado em Freeman et. al. (2008).

**Figura 26** - Fotomicrográfica e espectros Raman de albita da amostra AM1R

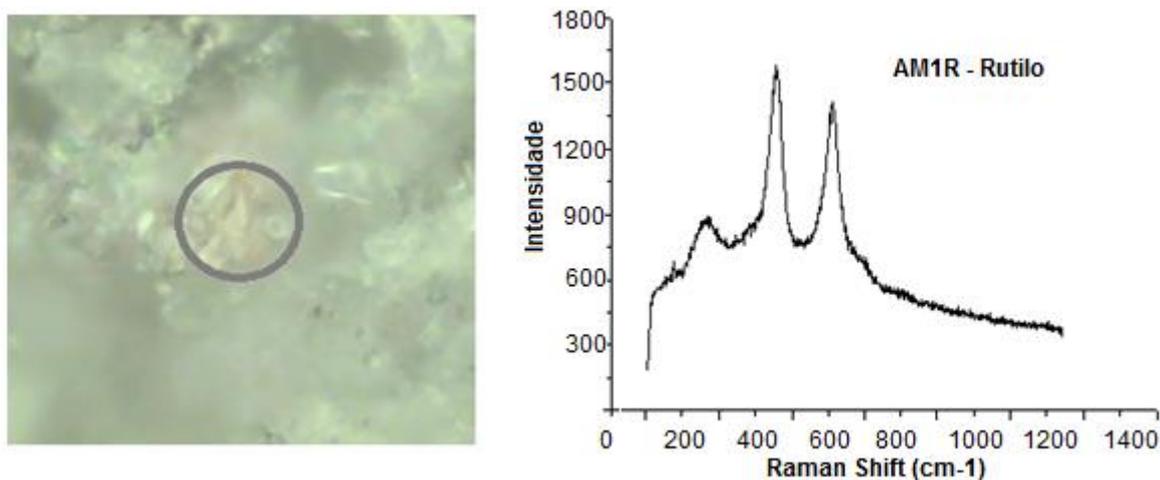


**Fonte:** Elaborado pelo autor (2014)

Segundo estudo de Almeida (2001) foi observado pela espectroscopia Raman que o mineral anatásio após aquecimento a 700°C sofreu transformação parcial para a

forma rutilo e a diferença entre os dois espectros pôde ser observado. O mineral rutilo também foi observado, como elemento traço, nessa pesquisa (FIG. 27), conforme demonstrado pelas bandas em 232, 445 e 607 $\text{cm}^{-1}$ , características da forma cristalina rutilo.

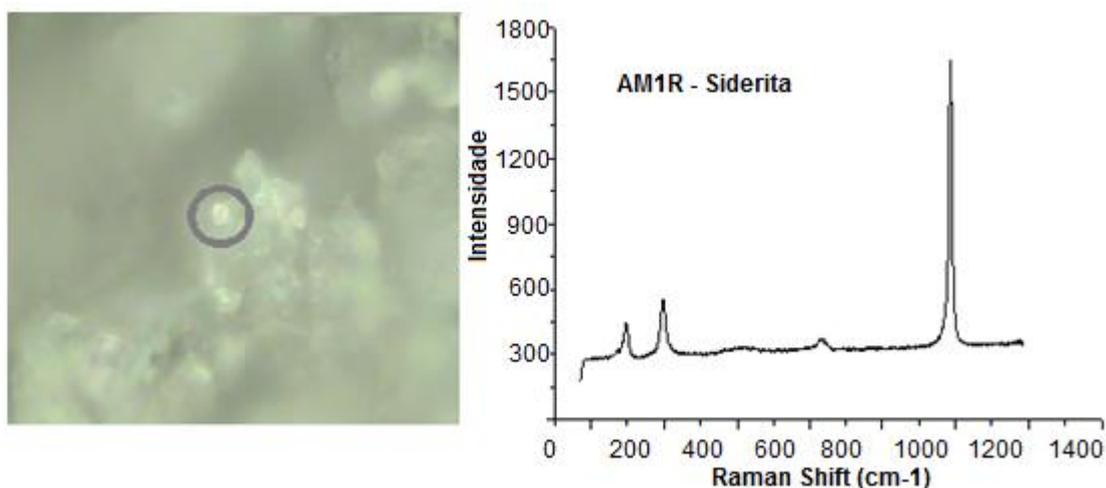
**Figura 27** - Fotomicrográfica e espectros Raman de rutilo da amostra AM1R



**Fonte:** Elaborado pelo autor (2014)

Os espectros da siderita são fáceis de serem obtidos, pois o mineral é estável em potências de laser moderado. Um espectro medido com 1mW é mostrado na FIG. 28. As bandas principais deste mineral são 184, 287, 509, 731 e 1090 $\text{cm}^{-1}$  que coincidem com bandas de siderita publicados em Hanesch (2009).

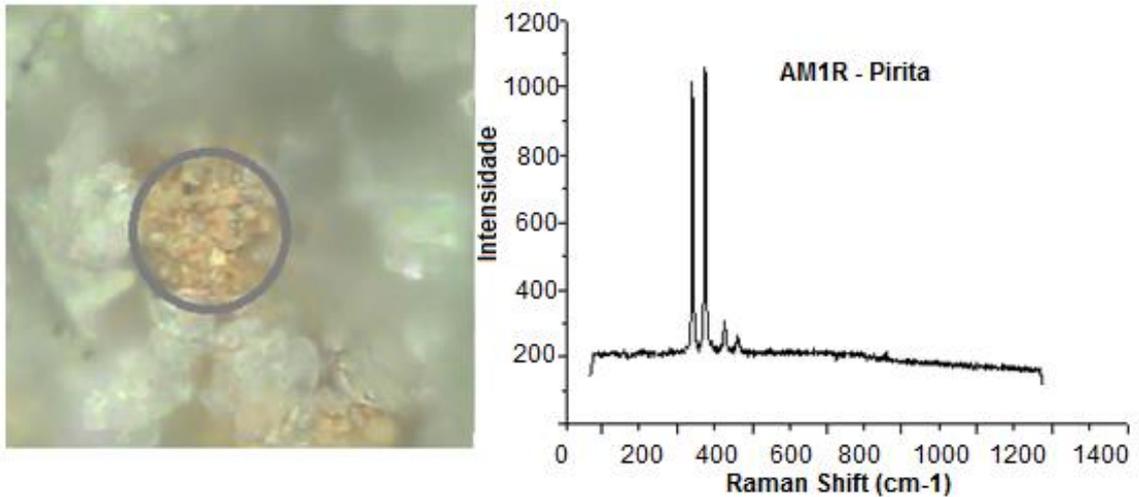
**Figura 28** - Fotomicrográfica e espectros Raman de siderita da amostra AM1R



**Fonte:** Elaborado pelo autor (2014)

Pode ser observado na FIG. 29 a microfotografia com o grão na cor dourada, característica da fase pirita. Este mineral apresenta suas principais bandas em 343, 379, 430 $\text{cm}^{-1}$ .

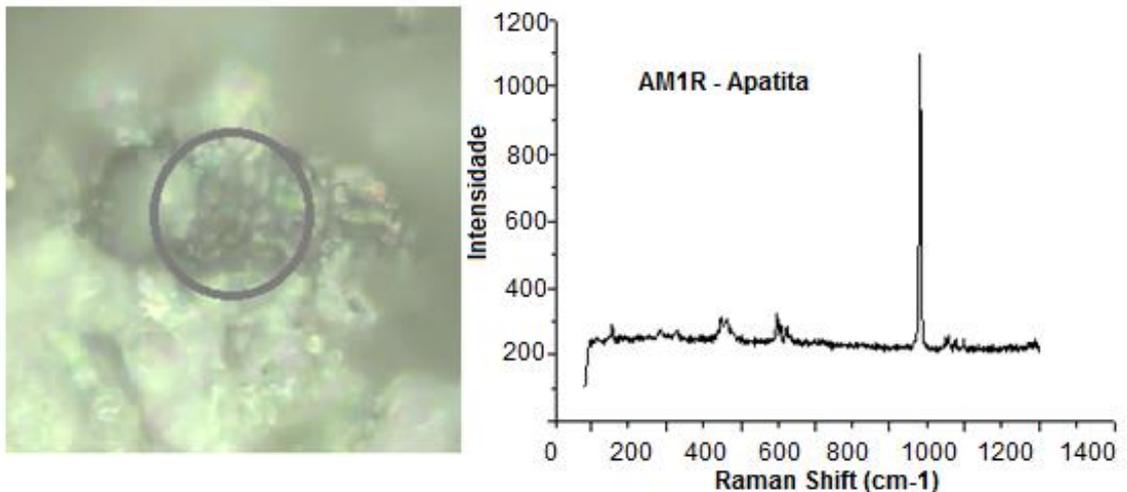
**Figura 29** - Fotomicrográfica e espectros Raman de pirita da amostra AM1R



Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

A principal banda espectral da apatita se localiza em 956 $\text{cm}^{-1}$  e outras bandas menores podem ser observadas em 450 e 592 $\text{cm}^{-1}$ , conforme apresentado na FIG. 30.

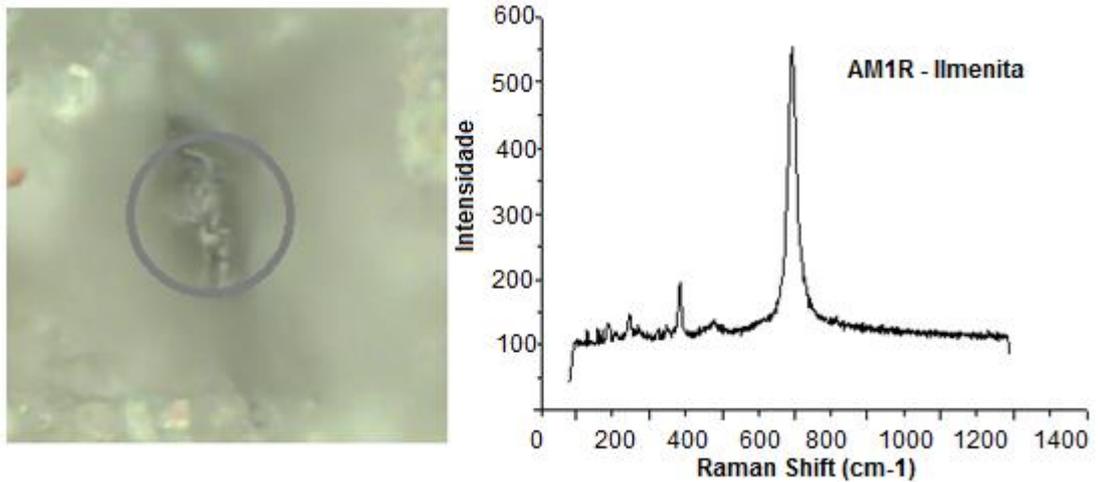
**Figura 30** - Fotomicrográfica e espectros Raman de apatita da amostra AM1R



Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

A ilmenita é caracterizada como um mineral opaco, a micrografia deste mineral e o espectro com as principais bandas são apresentados na FIG. 31.

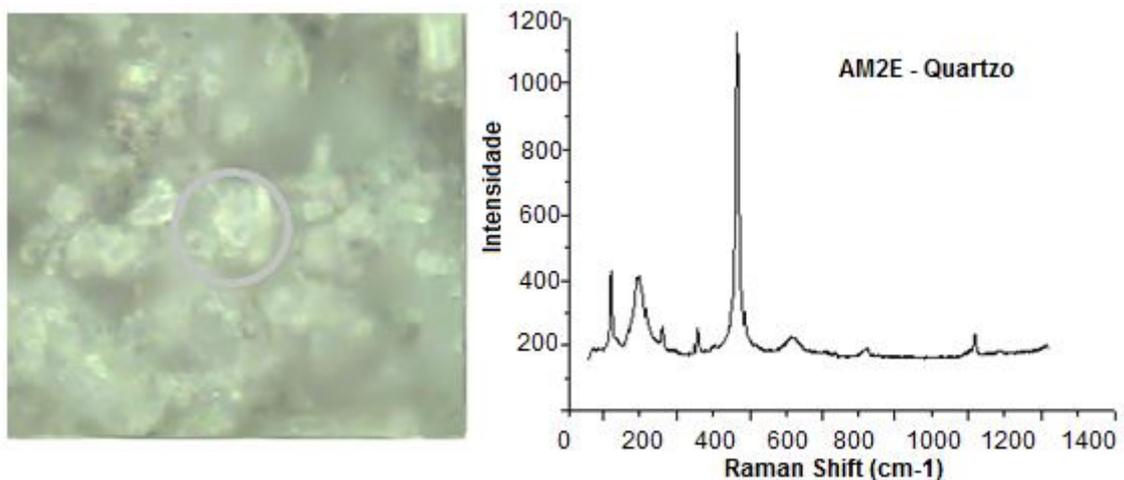
**Figura 31** - Fotomicrográfica e espectros Raman de ilmenita da amostra AM1R



Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

A composição mineralógica da amostra AM2E seguiu a mesma estrutura da AM1R, contendo como principais fases o quartzo, albita e moscovita. Na FIG. 32 é ilustrado o espectro de Raman do mineral quartzo da amostra AM2E, onde se pode observar as bandas características deste mineral em 128, 206, 355, 464, 808 e 1085 $\text{cm}^{-1}$ .

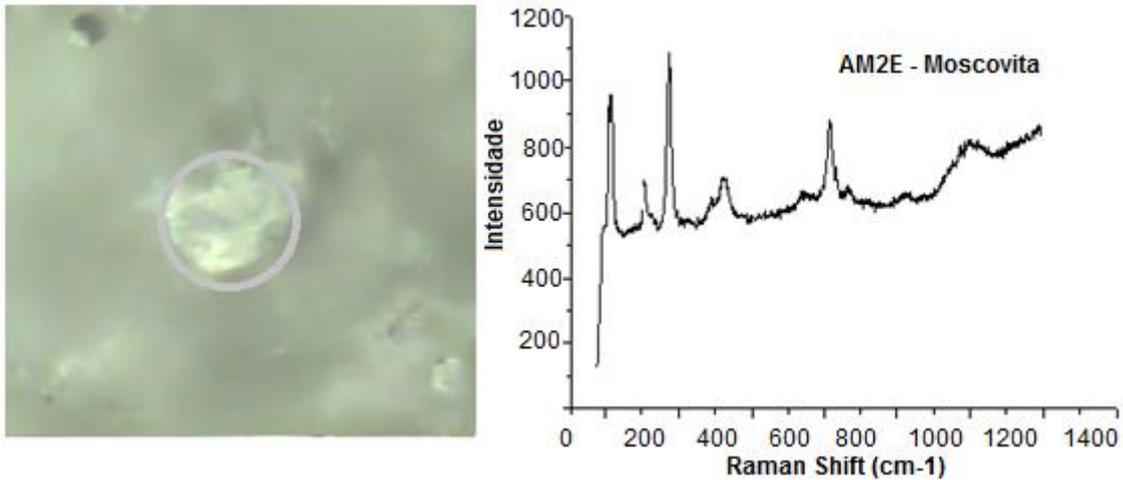
**Figura 32** - Fotomicrográfica e espectros Raman de quartzo da amostra AM2E



Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

Pode ser visto a partir da FIG. 33 impressão espectral de mica moscovita com bandas características claramente visíveis em 124, 260, 410, 701 e 1109  $\text{cm}^{-1}$ .

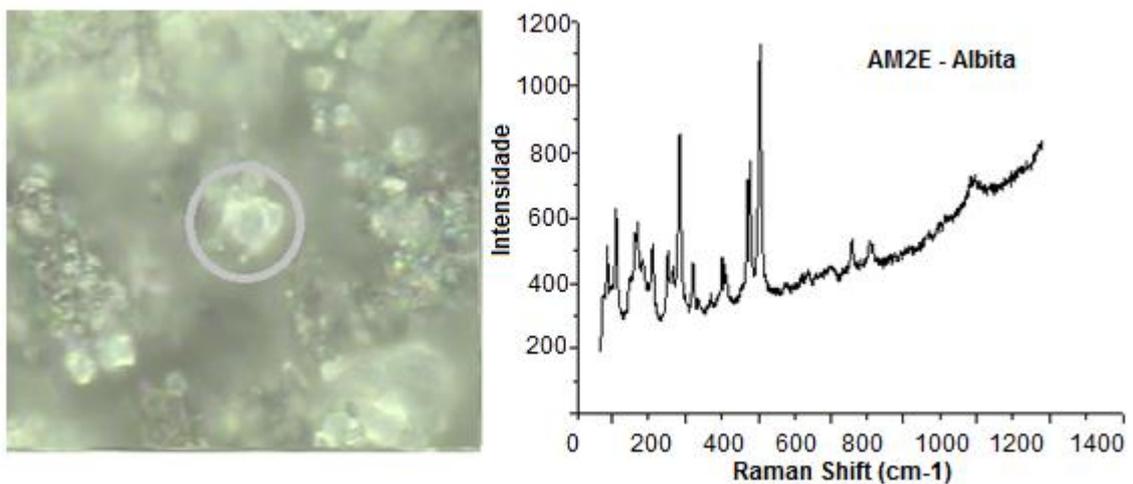
**Figura 33** - Fotomicrográfica e espectros Raman de moscovita da amostra AM2E



**Fonte:** Elaborado pelo autor (2014)

A FIG. 34 mostra o espectro da albita com bandas características em 184, 290, 456.4, 479, 508, 763, 816 e 1098  $\text{cm}^{-1}$ . Os pesquisadores Freeman et. al. (2008) realizou um trabalho identificando vários tipos de feldspatos inclusive albita. As bandas principais deste mineral coincidem com as bandas de albita publicado pelos autores.

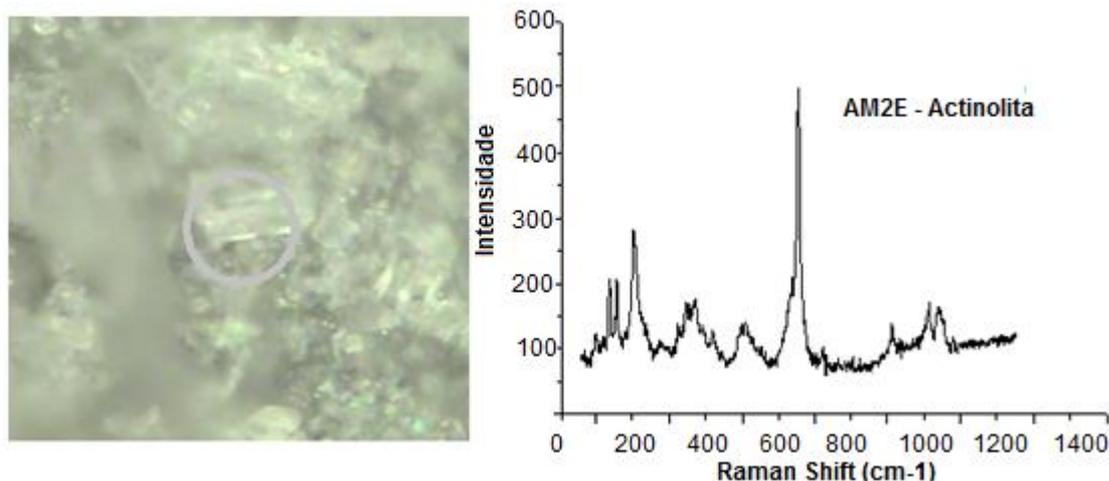
**Figura 34** - Fotomicrográfica e espectros Raman de albita da amostra AM2E



**Fonte:** Elaborado pelo autor (2014)

Alguns silicatos, também foram identificados como anteriormente, tal como actinolita, como ilustrado na FIG. 35. A actinolita é uma anfíbola com tonalidade verde-escuro e característico dos xistos verdes e xistos de anfíbola, rochas abundantes na região de Sabará e Santa Barbara em MG. As principais bandas correspondem a 155, 177, 220, 388, 526, 671, 929, 1027 e 1054  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figura 35** - Fotomicrográfica e espectros Raman de actinolita da amostra AM2E

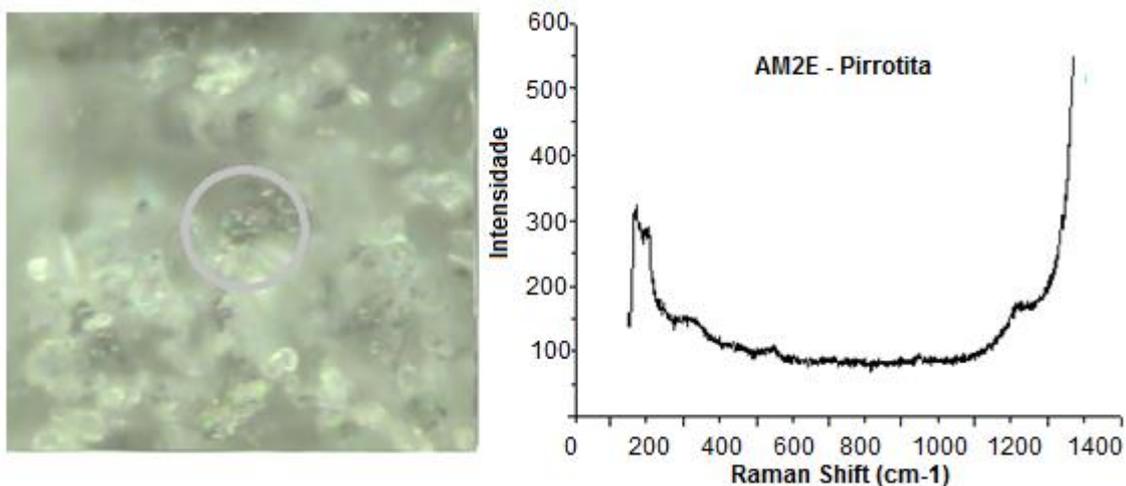


Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

A pirrotita foi identificada pela técnica Raman (FIG. 36) e não pela DRX, embora tenha apenas traços desse mineral. Segundo Moslemi et. al. (2012), a pirrotita possui área específica mais elevada em comparação com a pirita, comprovando que essa seja uma das razões pela qual a pirrotita é mais reativa e oxidada mais facilmente do que a pirita. A outra razão é a estrutura cristalina não simétrica, que provoca um aumento na taxa de reatividade e à oxidação de pirrotita.

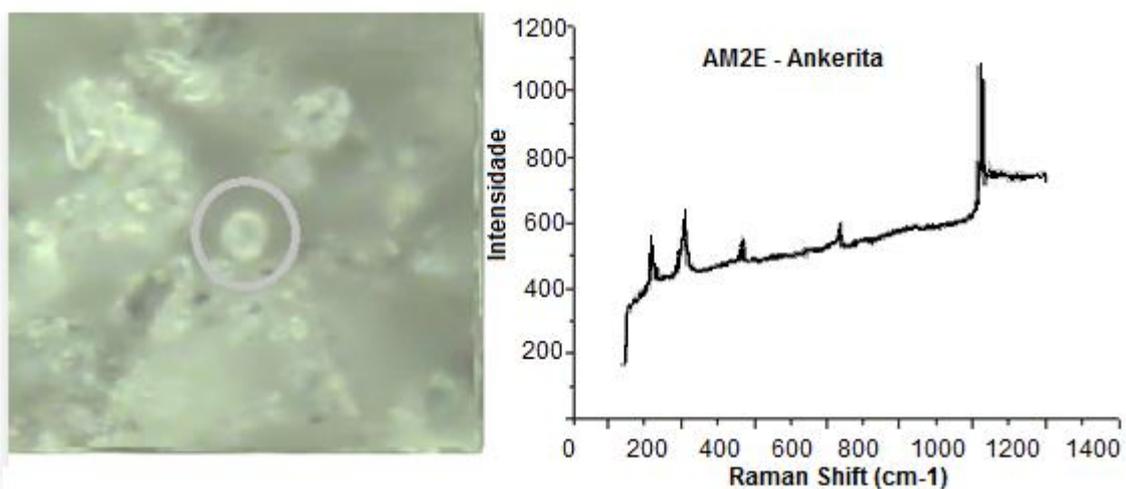
A espectroscopia Raman é uma técnica promissora se os minerais que devem ser identificados apresentarem padrões mal definidos pela técnica de identificação DRX (por exemplo, ferridrita) ou que não podem ser facilmente distinguidos por outros métodos. A distinção entre ankerita e dolomita pelo Raman foi a comprovação da presença de ankerita na amostra AM2E, já que estes minerais não foram diferenciados pela DRX. A FIG. 37 representa o espectro da ankerita, em que as bandas características são 170, 290, 721, 1093 e 1445  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figura 36** - Fotomicrográfica e espectros Raman de pirrotita da amostra AM2E



Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

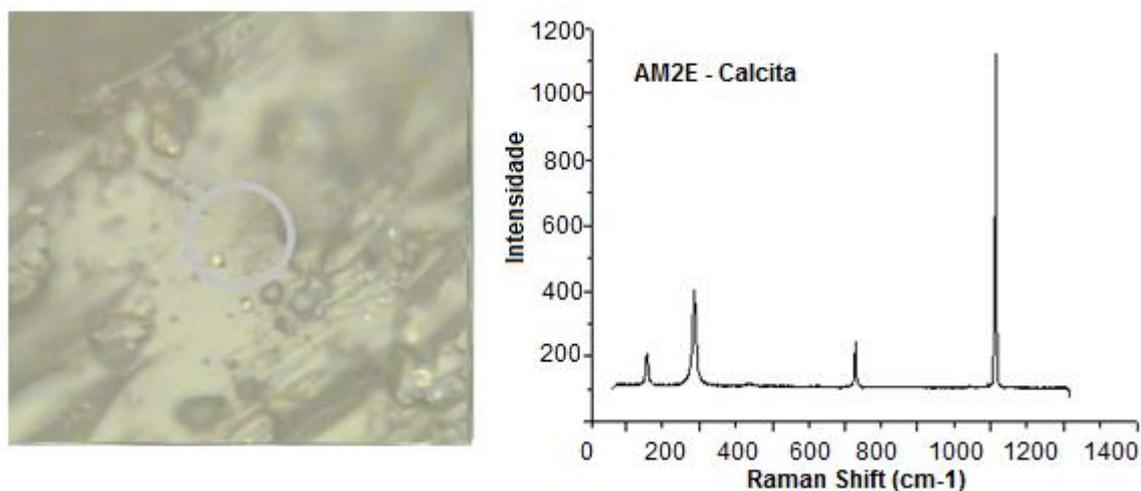
**Figura 37** - Fotomicrográfica e espectros Raman de ankerita da amostra AM2E



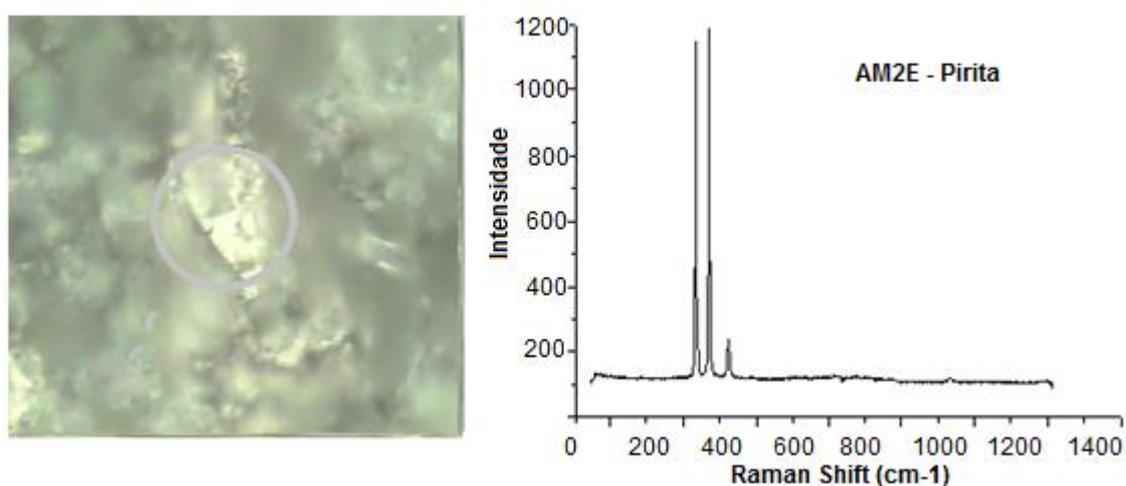
Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

A banda do espectro Raman dominante da estrutura do cristal de carbonato de cálcio (calcita) está em 1085  $\text{cm}^{-1}$ , outras bandas de menor intensidade pode ser observada em 156 282 713  $\text{cm}^{-1}$ , como pode ser observado na FIG. 38.

Pode ser visto a partir da FIG. 39 que a pirita tem duas bandas dominantes no espectro Raman a 343 e 379  $\text{cm}^{-1}$ , e uma banda menor a 430  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figura 38** - Fotomicrográfica e espectros Raman de calcita da amostra AM2E

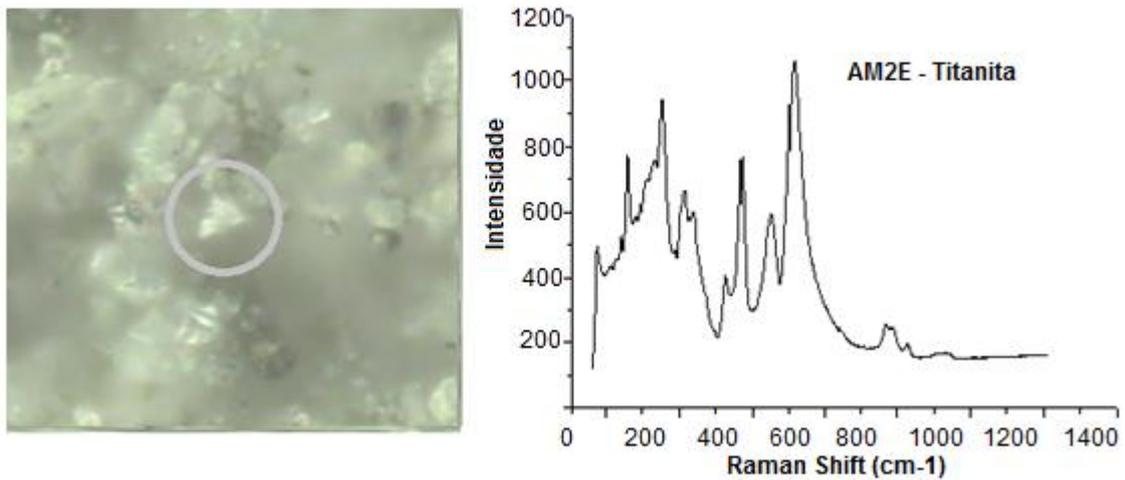
Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

**Figura 39** - Fotomicrográfica e espectros Raman de pirita da amostra AM2E

Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

Pela técnica FRX foi identificada a presença de titânio, porém não foi considerado nos resultados esse elemento por ele não contribuir para o objetivo do trabalho e as concentrações em massa serem muito baixas, contudo isso explica a presença dos minerais contendo Ti no Raman. Entretanto as fases titanita ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) (FIG. 40) e o fosfato apatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$ ) (FIG. 30), não foram identificadas pelo DRX/ MR e essas podem interferir nos resultados dos ensaios estáticos (MABA e ANC) já que apresentam o elemento cálcio, podendo este fato ser investigado em outra pesquisa.

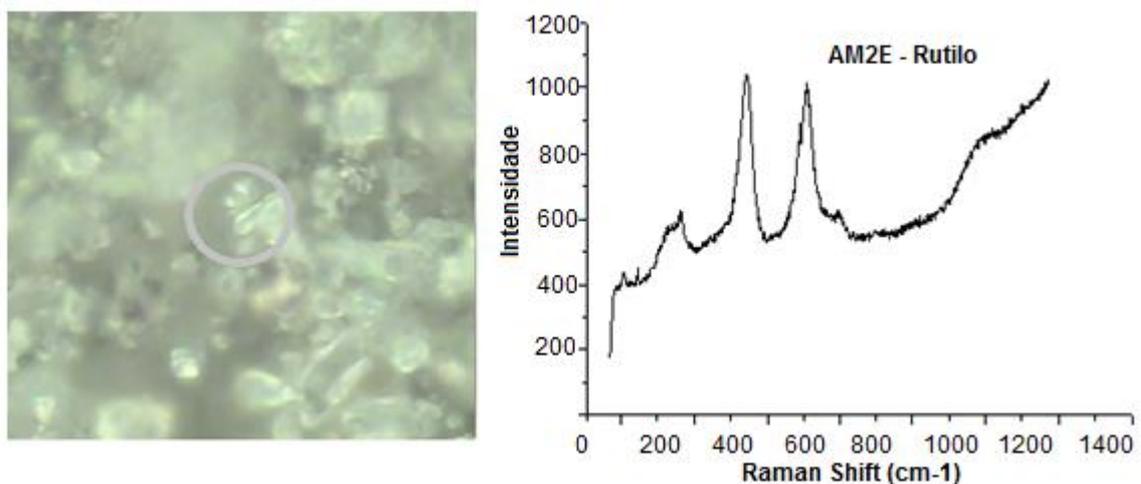
**Figura 40** - Fotomicrográfica e espectros Raman de titanita da amostra AM2E



Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

O rútilo é um mineral comum em argilas e materiais cerâmicos. Como citado anteriormente, ressalta-se que após sofrer aquecimento, o anatásio pode-se converter em rútilo. Esse mineral não foi identificado na DRX por estar em baixa concentração, portanto não podemos dizer se o rútilo sofreu alguma modificação durante a espectroscopia Raman. Na FIG. 41 foi ilustrado o espectro de Raman do rútilo, onde se podem observar as três bandas características deste mineral em 232, 445 e 607 $\text{cm}^{-1}$ .

**Figura 41** - Fotomicrográfica e espectros Raman de rútilo da amostra AM2E



Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

Comparando estes resultados com dados do Projeto RRUFF verificou-se que os picos dos minerais identificados nas amostras estão em concordância com os picos

das fases apresentados pelos padrões. Com o objetivo de identificar os minerais presentes nas amostras, principalmente os sulfetos e carbonatos, a aplicação da técnica de caracterização por espectroscopia Raman foi satisfatória.

## 7 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Este trabalho utilizou diferentes técnicas de caracterização microestrutural de amostras de estéril e rejeito de mineração do ouro do Estado de Minas Gerais com o intuito de obter uma estimativa do potencial de geração de drenagem ácida das mesmas. Na tentativa de correlacionar a influência da mineralogia das amostras analisadas com os resultados dos ensaios estáticos para avaliação do potencial de neutralização e geração ácida utilizou-se a Difração de raios X associada ao método Rietveld, além das técnicas de fluorescência de raios X, espectroscopia Raman, MEV/EDS e análise granulométrica. Com base nos resultados obtidos por estas técnicas foi possível concluir que:

1 - A característica físico/química do rejeito (AM1R) associada a uma atuação antrópica desordenada pode colaborar para a produção de drenagem ácida resultando num desequilíbrio ambiental.

2 - Os resultados dos ensaios estáticos mostraram que para a AM1R os valores do índice NPR, tanto para o ensaio ANC quanto para o MABA, sugere que essa amostra seja potencialmente geradora de acidez. Para a AM2E, os valores do índice NNP mostraram, para ambos os ensaios, que a amostra caracteriza-se por apresentar notável potencial de neutralizador de acidez. Os principais fatores que podem ter contribuído para este resultado na AM1R foi a presença do carbonato siderita, que não é favorável a neutralização e sim contribui para a acidificação do meio. Além disso, a amostra AM2E apresentou maior concentração de carbonatos calcita e ankerita, que é um indicativo de que essa amostra apresenta um maior potencial de neutralização natural da DAM.

3 - As técnicas utilizadas mostraram-se adequadas à caracterização e discriminação dos minerais presentes nas amostras, auxiliando na explicação do comportamento físico/químico dos minerais, relacionado às fases que sofreram dissolução e fases que permaneceram estáveis após a realização dos ensaios estáticos.

4 - As amostras estudadas apresentam uma granulometria essencialmente fina com  $D_{50}$  variando de 10 a 15 $\mu\text{m}$  e  $D_{90}$  inferior a 55 $\mu\text{m}$ . Este tamanho da partícula está dentro da faixa adequada para a aplicação das técnicas de FRX e DRX (< 74 $\mu\text{m}$ ).

Esta granulometria fina pode ter contribuído na reatividade dos minerais por conferir uma elevada área específica para o material estudado durante a realização dos ensaios estáticos.

5 - A espectrometria Raman corroborou na identificação das fases detectadas pelo DRX. Os resultados da espectroscopia Raman mostraram que a mineralogia dessas amostras em estudo é complexa, apresentando traços de diversos minerais, como o rutilo, apatita, titanita, pirrotita e ilmenita na forma de óxidos ou hidróxidos, que não foram identificados na DRX. Vale ressaltar a importância da contribuição da espectroscopia Raman na distinção entre as fases ankerita e dolomita, pois estes carbonatos têm comportamentos diferentes na reação de neutralização do ácido. Pela técnica de DRX estes minerais não puderam ser diferenciados por apresentarem reflexões características idênticas.

6 - De acordo com os resultados das fases identificadas por meio da técnica de DRX/MR, conclui-se que as amostras apresentaram composição mineralógica semelhante sendo compostas predominantemente (> 70%) por quartzo e aluminossilicatos, como mostrado nas tabelas (TAB. 10 e TAB. 12) do item 6.4.2. Além disso, ressalta-se sobre a qualidade do refinamento, que foi satisfatória, uma vez que a diferença entre o difratograma calculado e observado foi mínima, o que juntamente com o baixo indicador estatístico ( $\chi^2 < 5$ ) possibilitou uma avaliação positiva do refinamento.

7 - A utilização da DRX associada ao refinamento Rietveld para este tipo de estudo, apresenta como vantagem a consideração de todos os pontos de um espectro, e superposição de picos, que usualmente inviabilizam outros métodos de quantificação. Com isso, o emprego dessas técnicas foi imprescindível para se conhecer a mineralogia do material, que comparada com os resultados dos ensaios estáticos permitiu classificar o potencial de formação de DAM e identificar as fases que efetivamente contribuíram para a neutralização da acidez.

- Sugestões para pesquisas futuras

A partir dos resultados e das dificuldades encontradas, são feitas algumas sugestões para pesquisas futuras:

Investigar a taxa e o mecanismo de dissolução da clorita em diferentes amostras, após a realização de ensaios estáticos. O principal objetivo desta investigação seria uma melhor compreensão sobre a estabilidade desta fase, tendo em vista os efeitos sobre a taxa de neutralização da acidez.

Ampliar o universo de curvas de calibração com material padrão, explorando uma maior variabilidade em termos de composição mineralógica e, portanto, obtendo dados mais consistentes para a quantificação e identificação de qualquer mineral.

Validar os dados das técnicas de caracterização a partir de testes de repetitividade e reprodutibilidade, buscando-se avaliar também a consistência e desvios dessas técnicas, tradicionalmente aplicada em diversas áreas.

Verificar se ocorre a decomposição da pirita em pirrotita e enxofre elementar, avaliando-se o potencial de produção de ácido.

Avaliar possíveis aplicações ou desenvolvimento de novos produtos com os rejeitos das minas, levando em consideração suas características.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADVANTECH MFG. **A Discussion of the Uses, Capabilities, and Limitations of Testing Sieves as Analytical Tools.** (2001) Disponível em: <<http://www.advantechmfg.com>>. Acesso em: 4 jul. 2013.

AKCIL, A.; KOLDAS, S. Acid mine drainage (AMD): Causes, treatment and case studies. **Journal of Cleaner Production**, 2006. v. 14, n. 12, p. 1139-1145.

ALMEIDA, R. M. **Preparação e caracterização do TiO<sub>2</sub> sulfatado por algumas técnicas físico-químicas e sua utilização como catalisador em algumas reações.** 2001. 37f. UFSC, Departamento de Química, Santa Catarina, 2001.

ANTONIASSI, J, L. **A difração de raios x com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA.** 2010. 129f. Dissertação (Mestrado) – Ciências, USP, São Paulo, 2010.

ANTÔNIO, S.G. **Aplicação da difração de raios X por policristais e do método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas no estudo de polimorfos cristalinos de fármacos.** 2010. 161f. Tese (Doutorado) – Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

ASSIS, I. R. **Mitigação da lixiviação de arsênio, ferro e enxofre e revegetação de substratos minerados em área de ocorrência de drenagem ácida.** 2006. 102f. Dissertação (Mestrado) - Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

BANKS, D.; YOUNGER, P.L.; ARNESEN, R.; IVERSEN, E.R.; BANKS, S. 1997. Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. **Environmental Geology.**, v 32, p 157-174.

BERGERMAN, M. G. **Modelagem e simulação do circuito de moagem do Sossego.** 2009. 134f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Mineral, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

BERTIN, Eugene. **Introduction to X-ray spectrometry analysis**. New York: Plenum Press, 1978. 475p.

BLEICHER, L.; SASAKI, M.; PAIVA SANTOS, C. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. **Journal of Applied Crystallography**, 12 Aug. 2000. v. 33, n. 4, p. 1189.

BORBA R.P.; FIGUEIREDO B. R. A influência das condições geoquímicas na oxidação da arsenopirita e na mobilidade do arsênio em ambientes superficiais tropicais. **Brazilian Journal of Geology**, Campinas, SP. v. 34, n. 4, p. 489-500, 2008.

BUSENBERG, E.; PLUMMER, L., The kinetics of dissolution of dolomite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O systems at 1.5° to 65°C and 0 to 1 atm pCO<sub>2</sub>. **American Journal of Science**, 1982. 282: p 33.

CAMPANER, V. P.; LUIZ-SILVA, W. Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil. **Physiol. Ver.**, Química Nova, v. 32, n. 1, p. 146-152, 2009.

COSTELLO, C. Acid mine drainage: innovative treatment technologies. **National Network of Environmental Studies Fellows. US Environmental Protection Agency**: Washington, DC, 52p. 2003.

CRUNDWELL, F.K. How do bacteria interact with minerals? **Physiol. Ver.**, Hydrometallurgy, v. 71, p. 75 - 81, 2003.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed., South Bend; AW Publishing Company. 1978. 555p.

DNPM (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL) **Sumário mineral**. 2012. Disponível em: <[https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArqulDB=7366](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArqulDB=7366)> Acesso em: 27 jan. 2013.

DOLD, B. Basic concepts in environmental geochemistry of sulfide mine-waste. In: XXIV CURSO LATINOAMERICANO DE METALOGENIA, 2005, Lima, Peru. **Anais...** Lima, Peru: UNESCO-SEG, 2005. p. 1–36

EHRlich, H. L. How microbes influence mineral growth and dissolution. **Chemical Geology**, v. 132, n. 1, p. 5-9, 1996.

ENVIRONMENT AUSTRALIA. **Overview of best practice environmental management in mining.** 2002. Disponível em: <<http://www.apfo.org.uk/resource/item.aspx?RID=93778>> Acesso em: 13 mar. 2013.

FABRIS, J. D. et al. Métodos físicos de análises em mineralogia do solo. In: \_\_\_\_ **Química e mineralogia do solo.** 1. ed. Viçosa, MG: SBCS, 2009. cap. 10. p. 611-695.

FARFÁN, J.R.J.Z.; FILHO, O.B; SOUZA, V.P. **Avaliação do potencial de drenagem ácida de rejeitos da indústria Mineral.** Série Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004.

FARIA, P. A. G., **Propriedades composicionais e geotécnicas de solos argilosos em obras rodoviárias.** 2005. 284f. Tese (Doutorado) - Geociências, Universidade de Aveiro, Portugal, 2005.

FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. **Physiol. Ver.**, Química nova, v. 20, n. 3, p. 319, 1997.

FREEMAN, J. J., WANG, A., KUEBLER, K. E., JOLLIFF, B. L., & HASKIN, L. A. Characterization of natural feldspars by Raman spectroscopy for future planetary exploration. **The Canadian Mineralogist**, v. 46, n. 6, p. 1477-1500, 2008.

FUNGARO, D.A; IZIDORO, J.C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Physiol. Ver.**, Química Nova., v.29, p. 735-740, 2006.

GOBBO, L. A. **Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland**. 2009. 273f. Tese (Doutorado) - Recursos Minerais e Hidrogeologia, USP, São Paulo, 2009.

GONÇALVES, D. **Caracterização mineralógica por difração de raios X e o método de Rietveld da fração argila de um latossolo vermelho distrófico em três manejos diferentes**. 2007. 176f. Dissertação (Mestrado) - UEPG, Ponta Grossa, 2007.

HACHA, R. R. **Caracterização mineralógica do minério de ouro da Rio Paracatu Mineração (RPM), visando a determinação de minerais portadores de titânio**. 2010. 118f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia de Materiais, PUC - Rio de Janeiro, 2010.

HANESCH, M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy) hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. **Geophysical Journal International**, v. 177, n. 3, p. 941-948, 2009.

HILL, R. J.; HOWARD, C. J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld Method. **Journal of Applied Crystallography**, 1987. v. 20, p. 467-474.

HILL, R. J.; MADSEN, I. C. Sample preparation, instrument selection and data collection. In: \_\_\_\_ **Structure Determination from Powder Data**. Oxford. 2006.

HSU, P. H. Aluminum oxides and oxyhydroxides. In: \_\_\_\_ **Minerals in soil environments**. 1<sup>a</sup> ed. Madison: Soil Science Society of America Book Series, 1989. cap. 7. p. 331-371.

IZUMI, F.; IKEDA, T. **Mater. Sci. Forum**, v. 3, p. 198-203, Abr. 2000.

JENKINS, R. Instrumentation. In: \_\_\_\_ **Modern Powder Diffraction**. Washington, D.C: Mineralogical Society of America, 1989, Cap.2, p.19-43.

JENNINGS, S.R.; NEUMAN, D.R; BLICKER, P.S. **Acid Mine Drainage and Effects on Fish Health and Ecology: A Review**. Reclamation Research Group Publication, Bozeman, 29p. 2008.

JILLAVENKATESA, A.; DAPKUNAS, S. J.; LUM, H.. **Particle Size Characterization**, Washington: NIST Special publication, 167p. 2001.

JONES, T.; BLACKMORE, P.; LEACH, M.; BERUBE, K.; SEXTON, K.; RICHARDS, R. Characterization of airborne particles collected within and proximal to an open cast coal mine: South wales, U.K. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 75, n. 3, p. 293-312, 2002.

KALIN, M.; FYSON, A.; WHEELER, W.N. The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage. **Sci. Total Environ.**, v. 366, n. 2, p. 395-408, 2006.

LARSON, A. C.; DREELE, R. B. **GSAS - General Structure Analysis System**. Los Alamos, USA: Los Alamos National Laboratory, 1994. 231 p.

LAWRENCE, R.W.; WANG, Y. Determination of Neutralization Potential in the Prediction of Acid Rock Drainage, In: 4TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ACID ROCK DRAINAGE, Vancouver, BC, **Proceedings...** Vancouver, 1997. p449-464.

LAWRENCE, R.W.; Y. WANG. 1996. **Determination of Neutralization Potential for Acid Rock Drainage Prediction**. Canada, MEND Project 1.16.3, 1996, 89p.

LEITE, W.C. **Qualidade do refinamento do método de Rietveld em amostras de solo**. 2012. 112f. Dissertação (Mestrado) – Ciências, UEPG, Ponta Grossa, 2012.

MALVERN INSTRUMENTS LIMITED, **A Basic Guide to Particle Characterization 2012**, Disponível em: <<http://golik.co.il/Data/ABasicGuidtoParticleCharacterization%282%291962085150.pdf>> Acesso em: 20 abr. 2013.

MAREE, J. P.; DU PLESSIS, P. **Neutralization of acid-mine water with calcium-carbonate**. Water Science and Technology, 1994. v 29. n. 9, p 285-296.

MEND. **Prediction Manual for Drainage Chemistry from Sulphidic Geologic Materials**. MEND Report 1.20.1, ver 0. Canada, 2009.

MENDONÇA, R. M. G., **Estudo da Difusão de Oxigênio em Materiais de Cobertura**. 2007. 390p. Tese (Doutorado) - Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

MILLER, S. D.; RUSDINAR, Y.; SMART, R.; ANDRINA, J.; RICHARDS, D. Design and Construction of Limestone Blended Waste Rock Dumps – Lessons Learned from a 10-Year Study at Grasberg, 2006. In: 7<sup>TH</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON ACID ROCK DRAINAGE, St. Louis, Missouri, 2006, **Proceedings...** St. Louis, Missouri 2006. p. 26-30.

MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Relatório Técnico 23. **Perfil da Mineração do ouro**. 2009. Disponível em: <<http://simineral.org.br/arquivos/PerfildoOuroPlanoNacionaldeMinerao2030MME.pdf>> Acesso em: 20 abr. 2013.

MORAES, N. C. **Abatimento de drenagem ácida de mina com cobertura de entulho de construção civil: uma proposta de reabilitação de uma antiga mina de pirita**. 2010. 206f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

MOSLEMI, H.; SHAMSI, P.; ALIMOHAMMADY, M. Electrochemical properties of pyrite, pyrrhotite, and steel: effects on grinding and flotation processes. **Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy**. 2012. v. 112, n. 10, p. 883-890.

NASCIMENTO, F. M. F.; MENDONÇA, R. M. G.; MACÊDO, M. I. F.; SOARES, P.S. M.; Impactos Ambientais nos Recursos Hídricos da Exploração de Carvão em Santa Catarina. In: II CONGRESSO BRASILEIRO DE MINA A CÉU ABERTO E II CONGRESSO BRASILEIRO DE MINA SUBTERRÂNEA DO CETEM, 2002, Rio de Janeiro, **Anais...** Rio de Janeiro: CETEM, 2002. p. 1-12.

NASCIMENTO, V. F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)**. Dept<sup>o</sup> de Ciências Exatas; 1999.

NESBITT, H. W.; MUIR, I. J.; PRARR, A. R. Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 9, p. 1773-1786, 1995.

NEUMANN, R.; SCHNEIDER, C. L.; ALCOVER-NETO, A. **Caracterização Tecnológica de Minérios**. Tratamento de Minérios, v. 4, p. 55-112, 2004.

OLIVEIRA, T. F. D.; AVILLEZ, R. R. D.; EPPRECHT, E. K.; QUEIROZ, J. C. B. **Evaluation via multivariate techniques of scale factor variability in the rietveld method applied to quantitative phase analysis with X ray powder diffraction**. Materials research, v. 9, n. 4, p. 369-374, 2006.

PAIVA-SANTOS, C.O. **Aplicações do Método de Rietveld**. Instituto de Química da UNESP, 2009, 42p.

PASCOAL, C.; MACHADO R.; PANDOLFELLI V.C., **Determinação de fase vítrea em bauxitas refratárias**, Cerâmica, v. 48, n. 306, p. 61-69, 2002.

PAKTUNC, A.D: Characterization of mine wastes for prediction of acid mine drainage. In: ENVIRONMENTAL IMPACTS OF MINING ACTIVITIES. 1999, Springer Berlin Heidelberg, **Proceedings...** Berlin, 1999. p. 19-40.

PHILIPPO, S.; NAUD, J.; VERKAEREN, J. 1997. Geochemical evaluation of the Lueshe niobium deposit (Zaire) by Rietveld quantitative X-ray diffraction. In: \_\_\_\_\_. **Applied Geochemistry**, 2 ed. 1997, p.175-180.

REYNOLDS L. et al. Toxicity of airborne dust generated by opencast coal mining. In: \_\_\_\_\_. **Mineral Mag**, 2003; p.141–152

RICHARDSON, S.; VAUGHAN, D. J. Arsenopyrite: a spectroscopic investigation of altered surfaces. **Mineral. Mag**, v. 53, n. 370, p. 223-229, 1989.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl. Cryst.** 2, p.65-71. 1969.

RIMSTIDT, J.; CHERMAK, A.; GAGEN, M. Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite, and arsenopyrite with Fe (III) in acidic solutions. In: \_\_\_\_\_

**Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation.** v. 550. Waterloo: American Chemical Society, 1994. Cap 1, p. 2-13.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. **Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction.** Physica B: Condensed Matter, v. 192, n. 1-2, p. 55 -69,1993

ROSE, A.W.; CRAVOTTA, C.A., III, Geochemistry of coal mine drainage. In:\_\_\_\_. **Coal mine drainage prediction and pollution prevention in pennsylvania.** Department of Environmental Protection, Pennsylvania, 1998. cap. 1, p. 1-22.

SHUQAIR, M. S. **Estudo da contaminação do solo e água subterrânea por elementos tóxicos originados dos rejeitos das minas de carvão de Figueira no estado do Parana.** 2002. 102f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, SP, 2002.

SILVA, S. R. et al . Caracterização de rejeito de mineração de ouro para avaliação de solubilização de metais pesados e arsênio e revegetação local. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, Viçosa , fev. 2004. v. 28, n. 1, p. 189-196.

SKOUSEN, J.; ROSE, A.; GEIDEL, G.; FOREMAN, J.; EVANS, R.; HELLIER, W. (1998). **Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage:** acid drainage technology initiative. Virginia: ADTI, 1998. 140p.

SOARES, E. R.; MELLO, J. W. V.; SCHAEFER, C. E. G.; COSTA, L. M. Cinza e carbonato de cálcio na mitigação de drenagem ácida em estéril de mineração de carvão. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 2006. seção ix - poluição do solo e qualidade ambiental., v. 30, 171-181.

SOBEK, A. A.; SCHULLER, W. A.; FREEMAN, J. R.; SMITH, R. M. **Field and Laboratory Methods Applicable to Overburdens and Minesoils.** U.S. Environmental Protection Agency, Washington. EPA-600/2-78-054, 1978. 204p.

STEWART, W. A.; MILLER S. D; SMART R. Advances in acid rock drainage (ARD) characterisation of mine wastes. 2006. In: VII INTERNATIONAL CONFERENCE ON ACID ROCK DRAINAGE (ICARD). **Proceedings...**Lexington, KY 40502: ASMR, 2006. p. 2098-2119.

STEWART, W., MILLER, S.; SMART, R.; GERSON, A.; THOMAS, J.; SKINNE W.; SCHUMANN, R.. Evaluation of the Net Acid Generation (NAG) Test for Assessing the Acid Generating Capacity of Sulfide Minerals. In: SIXTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ACID ROCK DRAINAGE. Australia. 2003. **Proceedings...**Cairns, Australia. 2003. p. 617-625.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210-213, Apr 2001.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency, **Technical Document: Acid Mine Drainage Prediction**. EPA 530-R-94-036, Washington, DC. 1994.

VASSILEV S; VASSILEVA C. Methods for characterization of composition of fly ash from coal-fired power station: a critical overview. **Energy Fuel**; p.84–98; 2004.

VOUTOU, B; STEFANAKI, E.C. **Electron Microscopy: The Basics**. Physics of Advanced Materials Winter School 11p. 2008.

WHITE D.J. **The measurement of particle size distribution using the Single Particle Optical Sizing (SPOS) method**. Technical Report CUED/D-SOILS/TR32, Cambridge University. 2002.

YOUNG, R. A.; LARSON, A. C.; PAIVA-SANTOS, C. O. **Rietveld analysis of X-Ray and neutron powder diffraction patterns**. Atlanta. School of Physics, Georgia Institute of Technology. 59p. 1998.

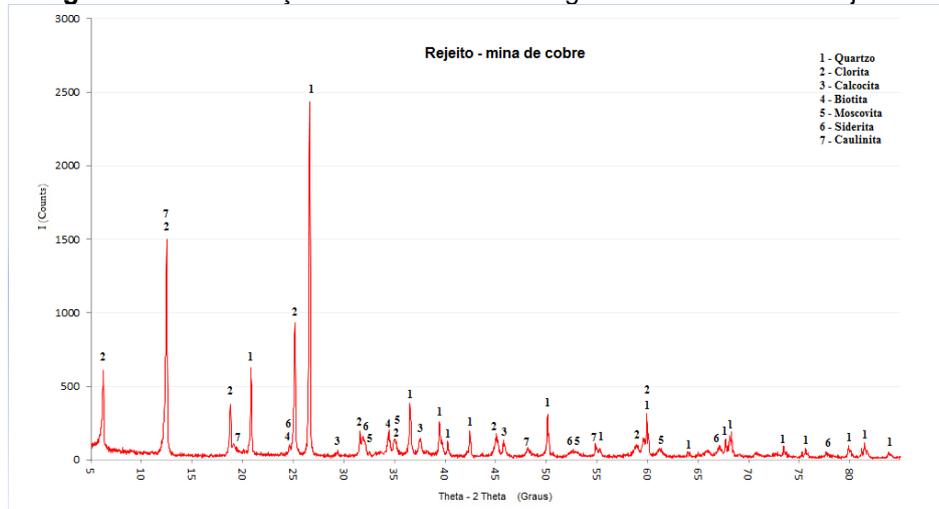
YOUNG, R. A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T. S.; PAIVA-SANTOS, C. O. DBWS-9411- an upgrade of the DBWS programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers. **Journal of Applied Crystallography**, Jan. 1995. v.28, n.3, p. 366-367.

YOUNG, R. A.; WILES, D. B. Profile shape functions in Rietveld refinements. **Journal of Applied Crystallography**, Aug 1982. v. 15, n. 4, p. 430-438.

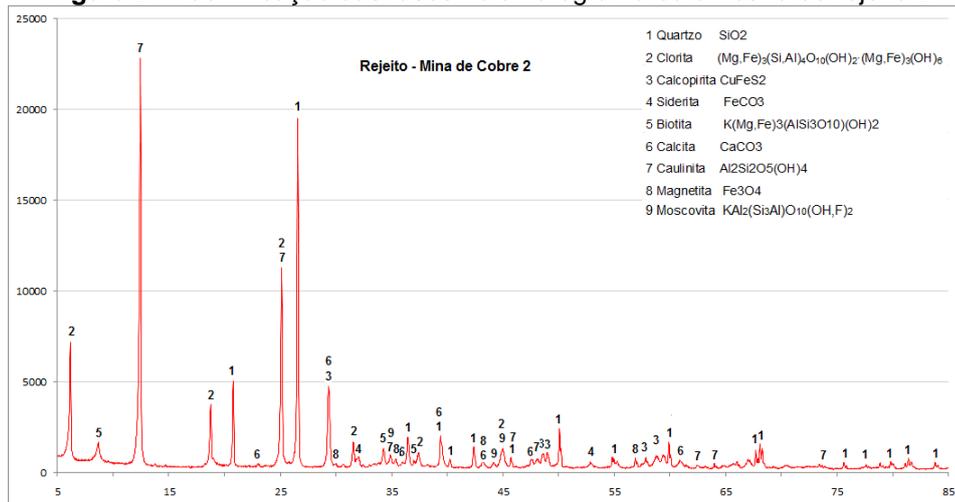
## **Apêndices**

## APÊNDICE A - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS TOTAIS QUE CONTRIBUÍRAM PARA A SELEÇÃO FINAL.

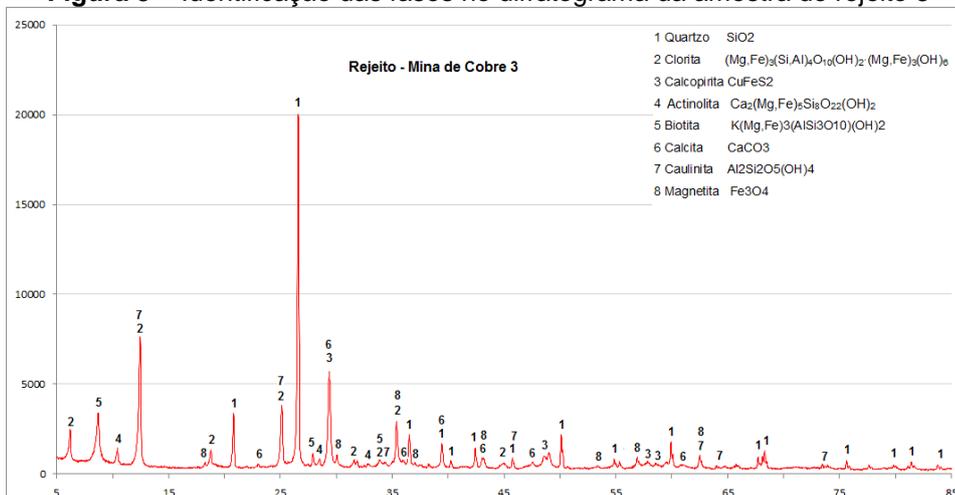
**Figura 1 – Identificação das fases no difratograma da amostra de rejeito 1**



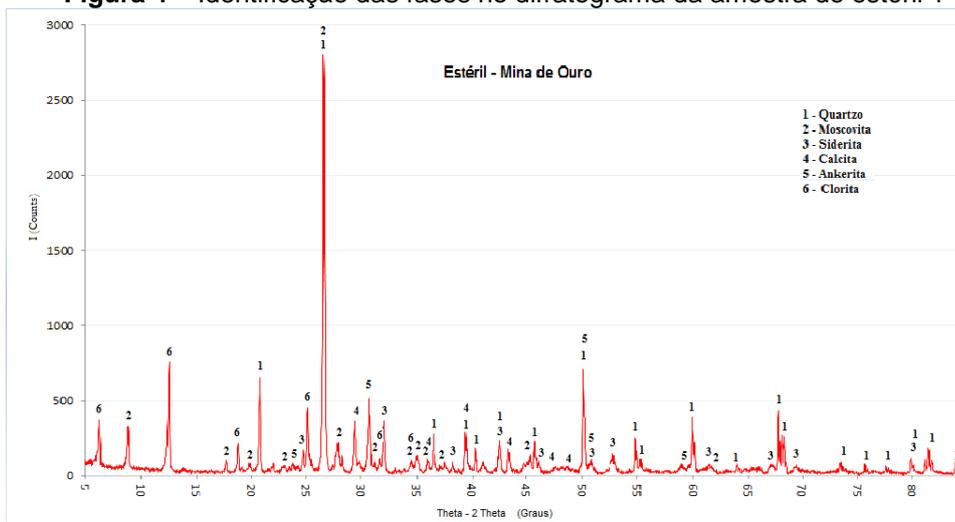
**Figura 2 – Identificação das fases no difratograma da amostra de rejeito 2**



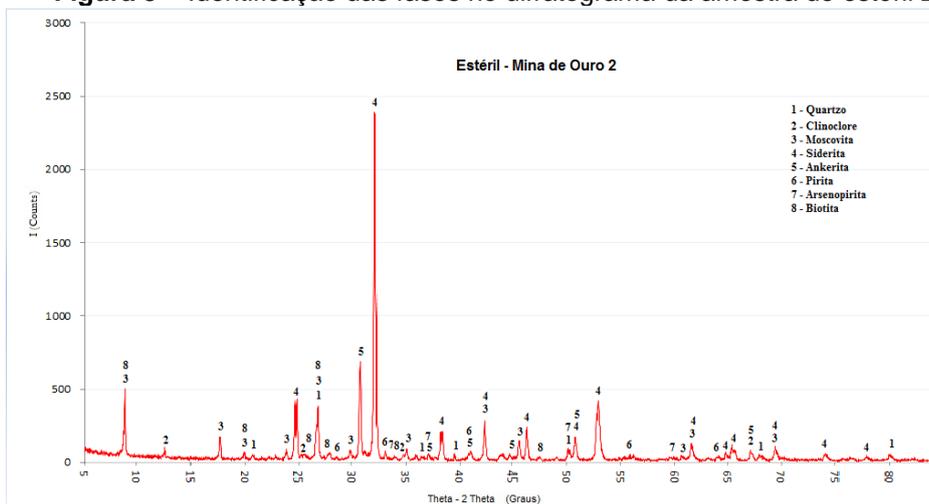
**Figura 3 – Identificação das fases no difratograma da amostra de rejeito 3**



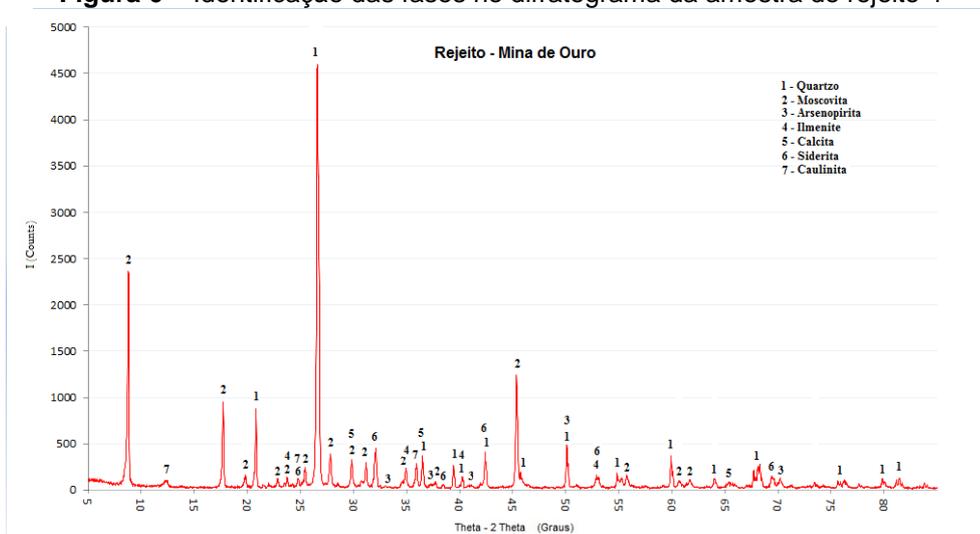
**Figura 4 – Identificação das fases no difratograma da amostra de estéril 1**



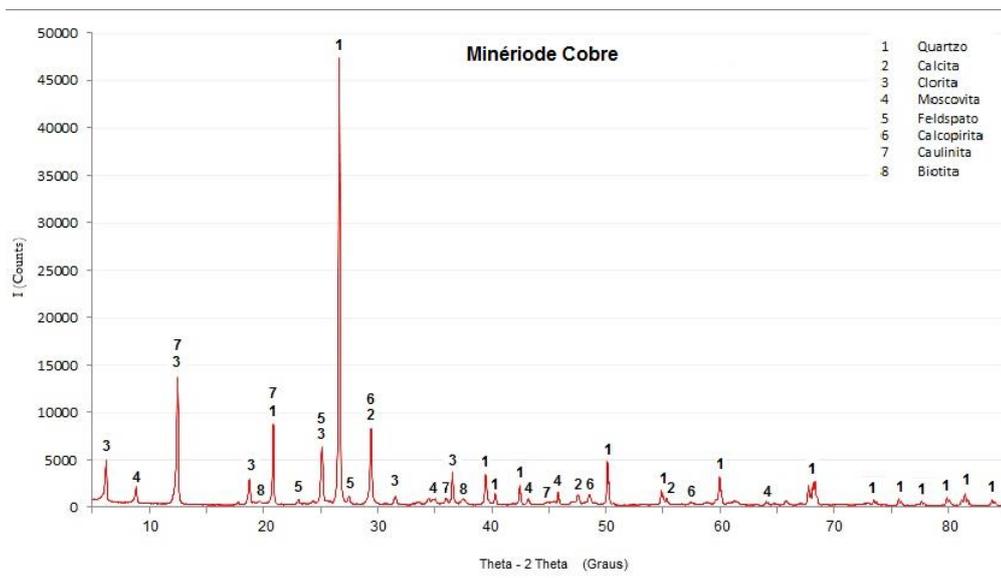
**Figura 5 – Identificação das fases no difratograma da amostra de estéril 2**



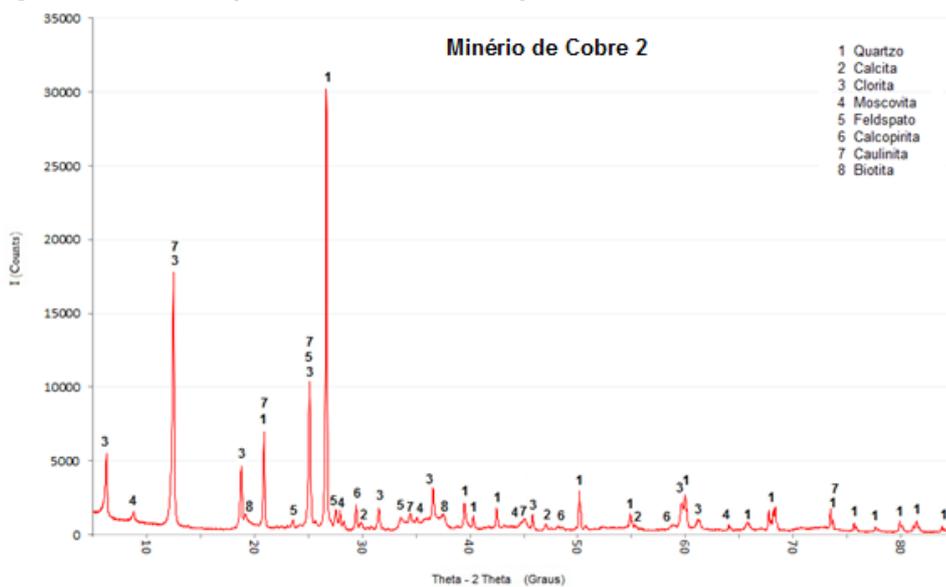
**Figura 6 – Identificação das fases no difratograma da amostra de rejeito 4**



**Figura 7 – Identificação das fases no difratograma da amostra de minério de cobre**



**Figura 8 – Identificação das fases no difratograma da amostra de minério de cobre 2**



## **Anexos**

ANEXO A – CARDS DO BANCO DE DADOS DO ICDD PARA AS AMOSTRAS.

Figura 9 – Card 861560 do mineral quartzo para AM1R

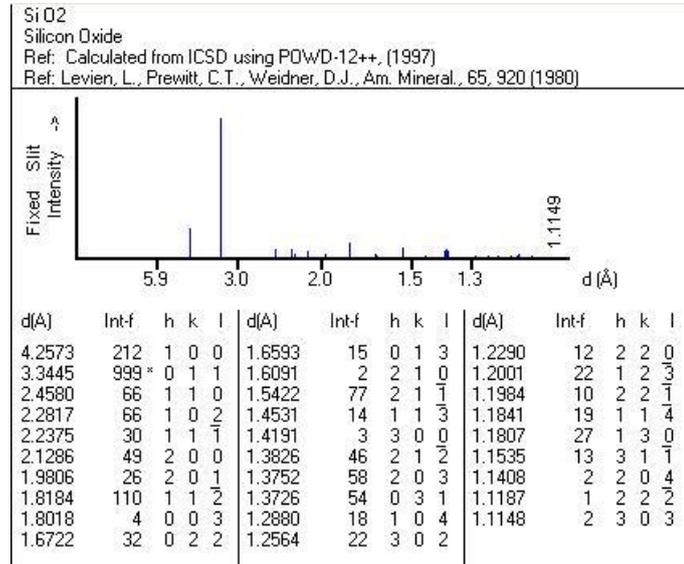
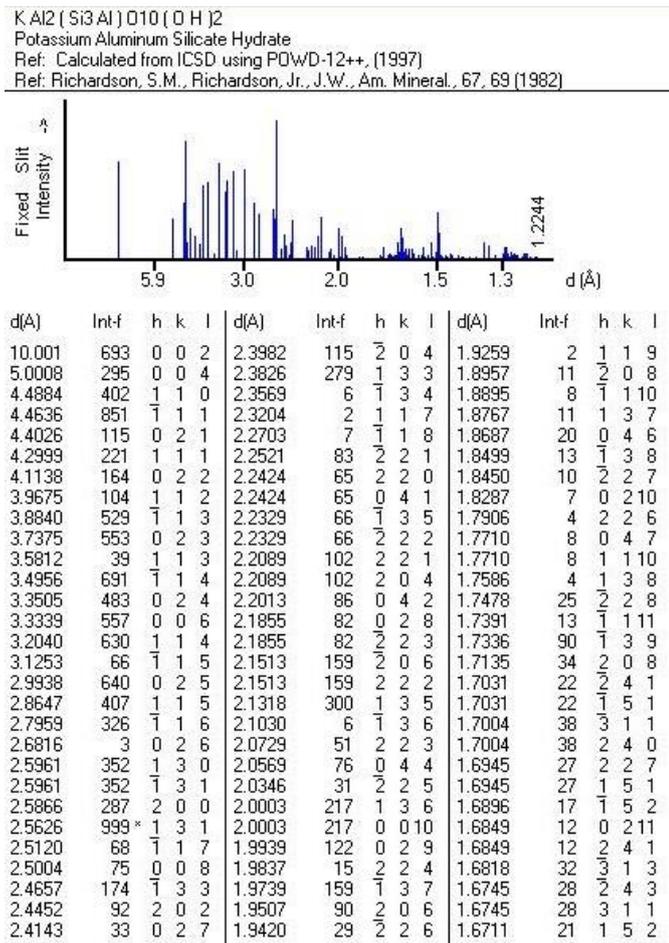
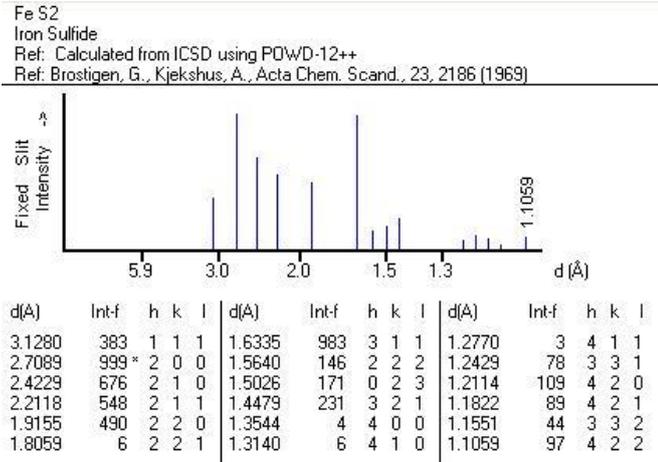


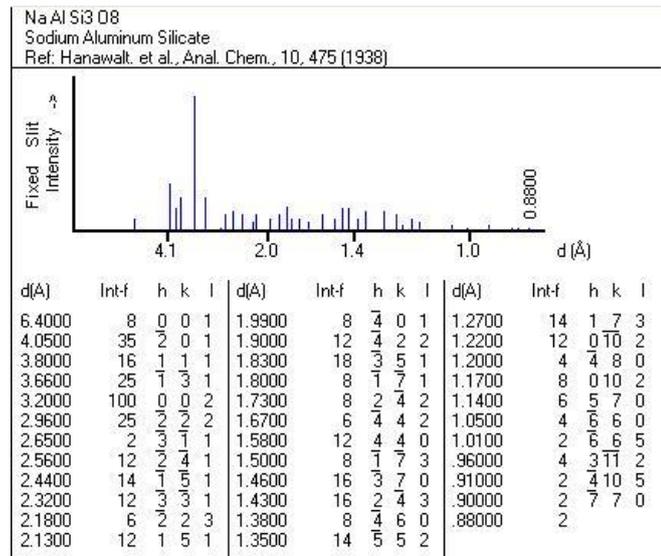
Figura 10 – Card 721505 do mineral moscovita para AM1R



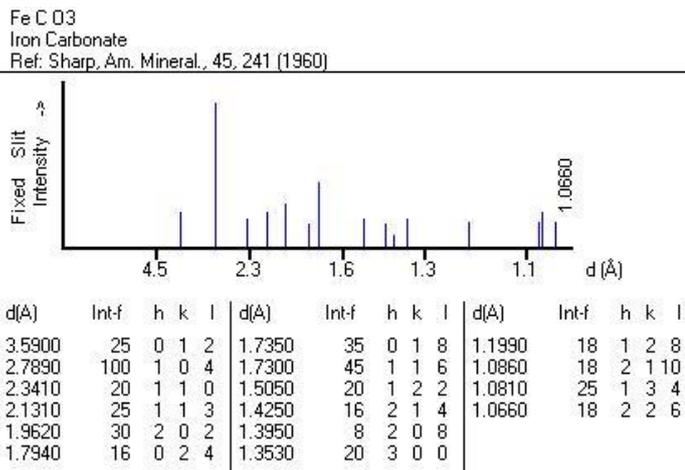
**Figura 11 – Card 712219 do mineral pirita para AM1R**



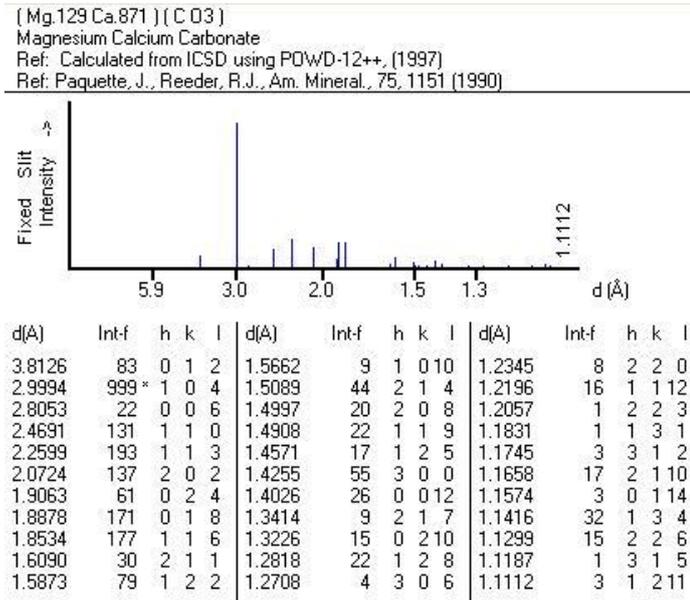
**Figura 12 – Card 010739 do mineral albita para AM1R**



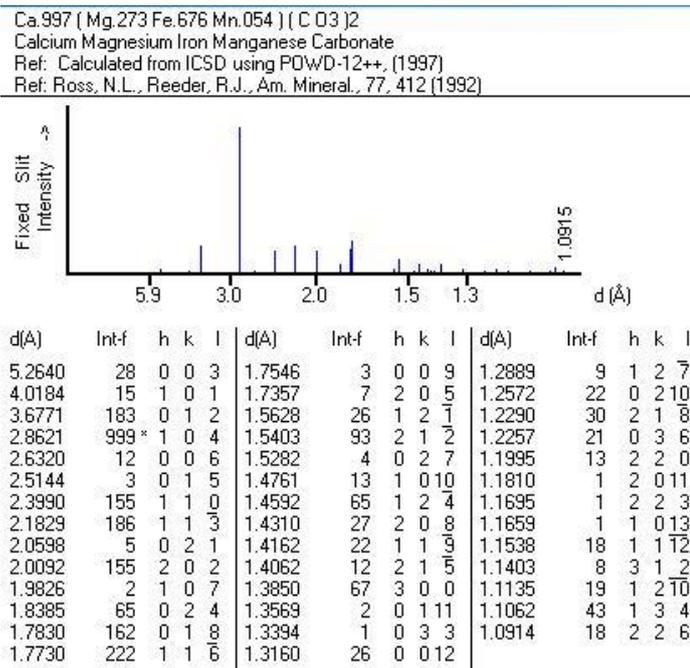
**Figura 13 – Card 120531 do mineral siderita para AM1R**



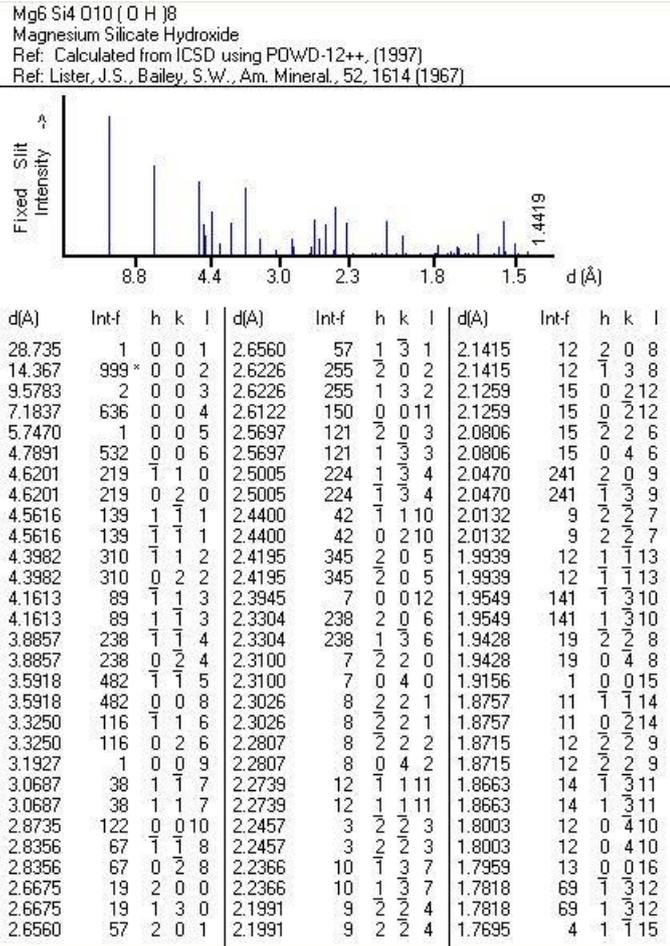
**Figura 14 – Card 862336 do mineral calcita magnesiana para AM1R**



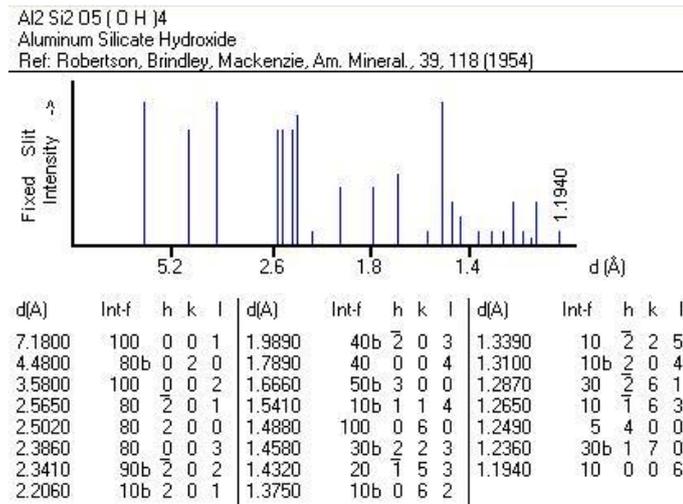
**Figura 15 – Card 791350 do mineral ankerita para AM1R**



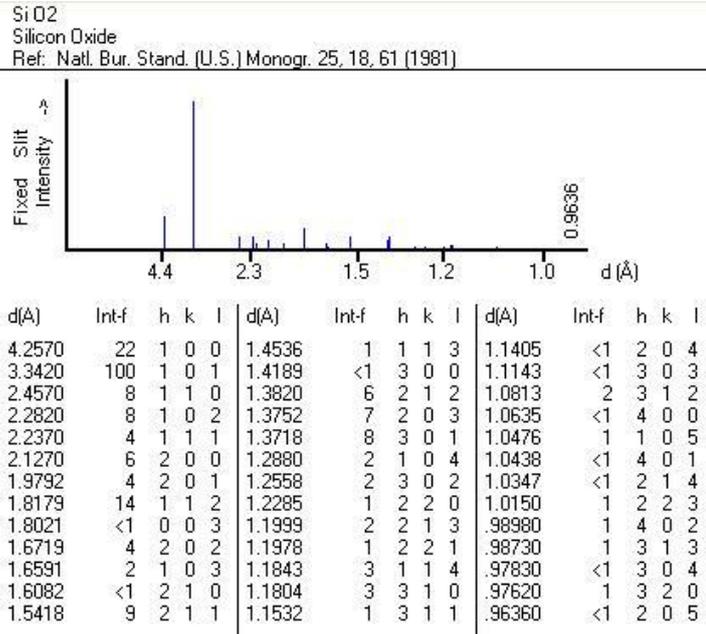
**Figura 16 – Card 732376 do mineral clorita para AM1R**



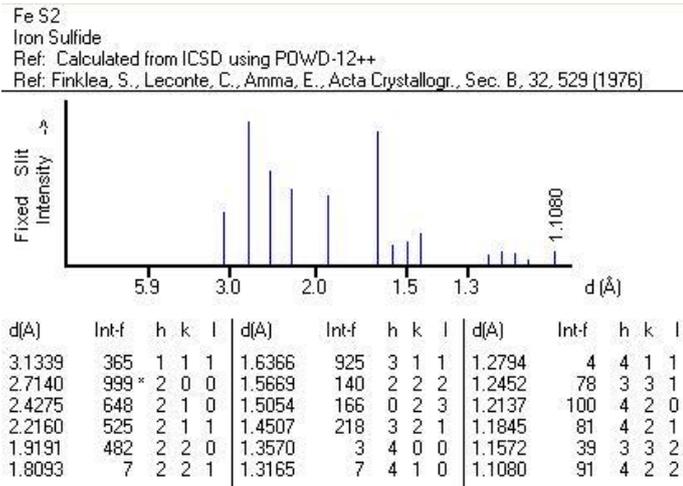
**Figura 17 – Card 060221 do mineral caulinita para AM1R**



**Figura 18** – Card 331161 do mineral quartzo para AM2R

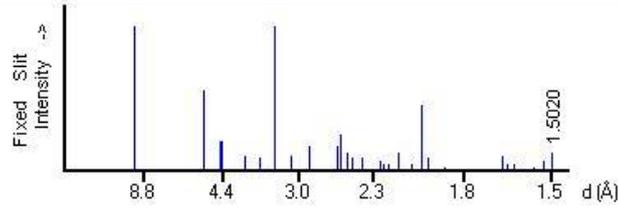


**Figura 19** – Card 710053 do mineral pirita para AM2E



**Figura 20** – Card 070042 do mineral moscovita para AM2E

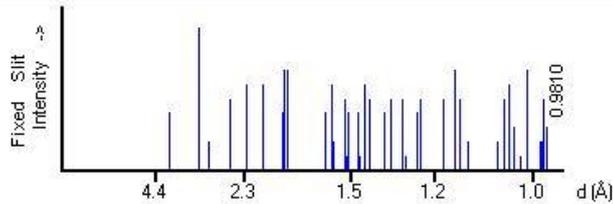
$(K, Na)(Al, Mg, Fe)_2(Si_3.1Al_0.9)O_{10}(OH)_2$   
 Potassium Aluminum Silicate Hydroxide  
 Ref: Yoder, Eugster, Geochim. Cosmochim. Acta, 8, 225 (1955)



d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
9.9700	<100	0	0	3	2.5640	25	1	1	2	1.9660	8	1	1	10
4.9900	55	0	0	6	2.4990	12	0	0	12	1.8850	2	1	1	11
4.4900	20	1	0	0	2.4570	8	1	1	4	1.6540	10	1	1	14
4.4600	20	1	0	1	2.3840	8	1	1	5	1.6380	4	2	1	5
3.8730	10	1	0	4	2.2540	6	2	0	0	1.6140	4	2	1	6
3.5960	8	1	0	5	2.2220	4	1	1	7	1.5510	2	2	1	8
3.3310	<100	0	0	9	2.1970	4	2	0	3	1.5210	6	1	1	16
3.1100	10	1	0	7	2.1360	12	1	1	8	1.5020	12	3	0	0
2.8840	16	1	0	8	2.0560	4	2	0	6					
2.5890	16	1	1	1	1.9990	45	0	0	15					

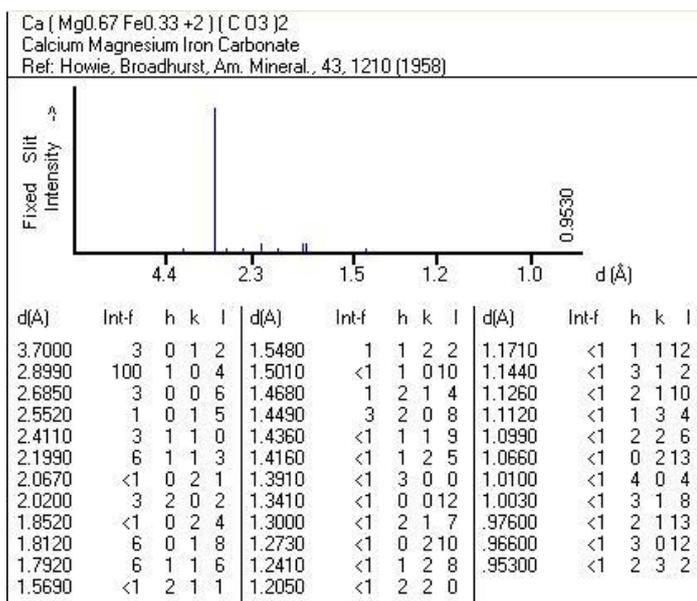
**Figura 21** – Card 040636 do mineral calcita para AM2E

$CaCO_3$   
 Calcium Carbonate  
 Ref: Andrews, United Steel Co., Ltd., Sheffield, UK, England, Private Communication

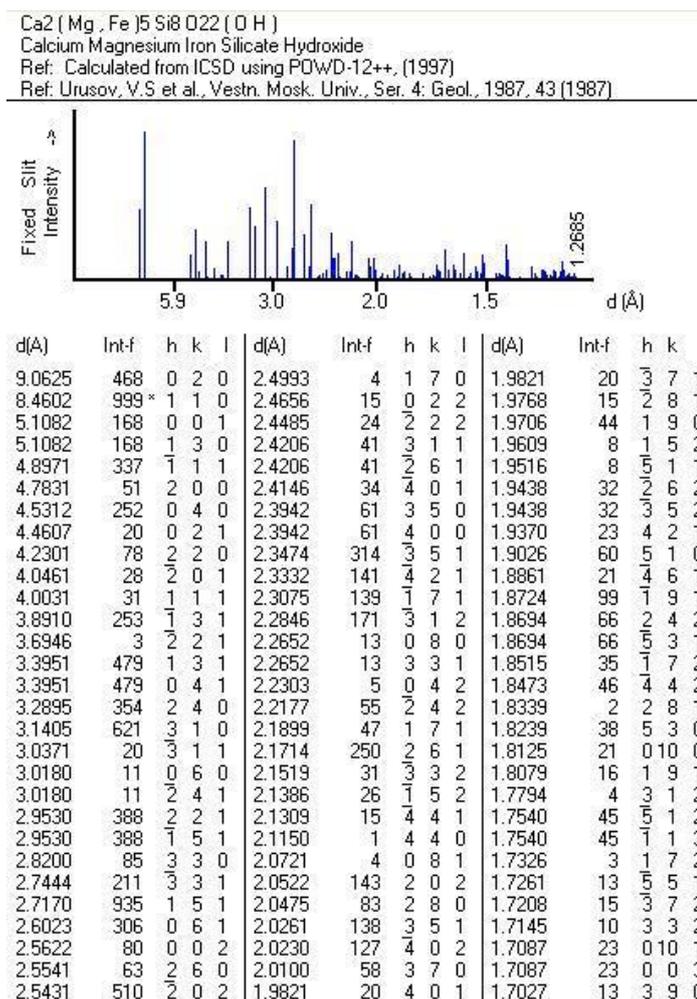


d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
3.8600	40	0	1	2	1.5200	10	2	0	8	1.1500	70	1	3	4
3.0400	100	1	0	4	1.5100	40	1	1	9	1.1400	50	2	2	6
2.8400	20	0	0	6	1.4700	40	1	2	5	1.1200	20			
2.5000	50	1	1	0	1.4600	10				1.0600	20	2	0	14
2.2900	60	1	1	3	1.4400	60	3	0	0	1.0500	50	4	0	4
2.1000	60	2	0	2	1.4200	50	0	0	12	1.0400	60	2	2	9
1.9300	40	0	2	4	1.3600	40	2	1	7	1.0300	30			
1.9100	70	0	1	8	1.3400	50	0	2	10	1.0200	10	2	1	13
1.8800	70	1	1	6	1.3000	50	1	2	8	1.0100	70	3	0	12
1.6300	40	2	1	1	1.2900	10	3	0	6	.99000	20	3	2	1
1.6000	60	1	2	2	1.2500	40	2	2	0	.98800	20	2	3	2
1.5900	20	1	0	10	1.2400	50	1	1	12	.98500	50			
1.5300	50	2	1	4	1.1800	50	2	1	10	.98100	30	1	3	10

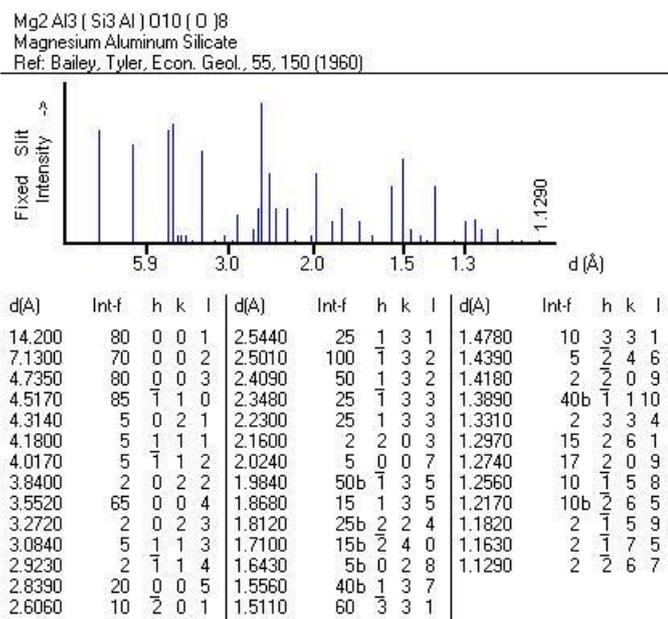
**Figura 22 – Card 120088 do mineral ankerita para AM2E**



**Figura 23 – Card 800521 do mineral actinolita para AM2E**



**Figura 24 – Card 130003 do mineral clorita para AM2E**



**Figura 25 – Card 760926 do mineral albita para AM2E**

