

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE CONCENTRADO MAGNETÍICO COM PRESENÇA DE TITÂNIO E BÁRIO¹

*Alei Leite Alcantara Domingues²
Luís Augusto Marconi Scudeller³
Antônio Schettino Gomes Pereira⁴*

Resumo

No presente trabalho são mostrados os resultados de caracterização mineralógica de um concentrado magnetítico com alto teor de ferro e baixa sílica, aliados a presença de titânio e de bário. Os ensaios foram realizados com o objetivo de identificar a forma de ocorrência destes contaminantes na composição do concentrado. A caracterização foi feita por meio de análise granulométrica, química, difração de raios-x, microscopia óptica e eletrônica de varredura (com espectrômetro de energia dispersiva-EDS e com difratômetro de elétrons retroespalhados-EBSD). O titânio foi localizado, principalmente, como finas lamelas (desde 5 µm até 0,2 µm aproximadamente), dispostas em planos cristalinos da estrutura dos óxidos de ferro. O bário foi encontrado em partículas livres constituídas por barita e também associadas a óxidos de ferro na forma de gorceixita, principalmente na fração abaixo de 0,1 mm. Os resultados poderão ser utilizados na orientação dos trabalhos futuros de aproveitamento deste concentrado.

Palavras-chave: Concentrado magnetítico; Textura de exsolução; Titânio; Bário.

MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF MAGNETITIC CONCENTRATE WITH TITANIUM AND BARIUM

Abstract

This paper shows the results of mineralogical characterization of a magnetitic concentrate with high iron and low silica, with barium and titanium presences. The assays had been carried through with the objective to identify the form of occurrence of these elements in the composition of the concentrate. The characterization was made by means of grain size distribution, chemical analysis, x-ray diffraction, optic and electronic microscopy (with energy dispersive x-ray detector and electron backscattering diffraction). The titanium was located, mainly, as fine sticks (since 5 µm up to 0,2 µm approximately), in crystalline plans of the structure of iron oxides. The barium was found in free particles consisting by barite and also associates to iron oxides in the gorceixite form, mainly in the fraction below of 0,1 mm. The results could be used in the orientation of the future works of exploitation of this concentrate.

Key words: Magnetitic concentrate; Exsolution textures; Titanium; Barium.

¹ Contribuição técnica ao 41º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 12º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 12 a 26 de setembro de 2011, Vila Velha, ES.

² Membro da ABM, Engenheiro Geólogo, Centro de Tecnologia Usiminas – Unidade Ipatinga; Ipatinga, MG. Brasil.

³ Membro da ABM Engenheiro de Materiais, Centro de Tecnologia Usiminas – Unidade Ipatinga; Ipatinga, MG. Brasil.

⁴ Engenheiro de Minas, Mineração Usiminas, Belo Horizonte, MG. Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Nesse trabalho são mostradas técnicas analíticas e resultados obtidos na caracterização mineralógica de amostras de um concentrado magnético com alto teor de ferro e baixo teor de sílica, com presença de elementos incomuns como titânio e bário.

Por se tratar de um material fino, uma opção para o aproveitamento siderúrgico deste concentrado é utilizá-lo como aditivo nas misturas a aglomerar. Nesse contexto, o teor de titânio é um parâmetro de controle na qualidade dos aglomerados (sinter e pelota), pois tem uma relação direta com os seus índices de desempenho metalúrgico. Os valores de índice de degradação do sinter (RDI) e da pelota (LTD – *Low Temperature Degradation*) são afetados pelo TiO_2 por atuar na estrutura desses aglomerados por meio de um mecanismo muito similar ao da alumina: difusão na rede da hematita, e geração de trincas ao longo da matriz do aglomerado; já em solução sólida na magnetita, promove uma aceleração da taxa de oxidação para hematita.⁽¹⁾

Hessien et al.,⁽²⁾ em um dos poucos trabalhos da literatura que abordam os efeitos do bário sobre a sinterização, mostrou que a microestrutura do sinter é muito sensível à presença de BaO. O trabalho mostra desde a redução no tamanho dos grãos de magnetita e alterações em seu grau de reflexão, até a formação de novos e complexos constituintes, como é o caso do hexaferrito de bário ($BaO.6Fe_2O_3$) e da solução sólida de hemibário ferrito. Esses compostos, uma vez que constituem a fase ligante do sinter, exibem uma distribuição mais intensa de elementos como cálcio e o silício que, no alto-forno, promoverão o aumento do volume de escória; e, como a temperatura de sinterização máxima sofreu um abaixamento com a presença de BaO, é esperado que os novos compostos em questão afetem o índice de redutibilidade do sinter naquele reator.

As formas de ocorrência desses elementos são fortemente dependentes das condições de formação dos depósitos, assim como de suas paragêneses minerais. De uma forma geral, titânio pode ser encontrado sob a forma de óxidos de titânio (TiO_2 , rutilo e anatásio) e óxido de ferro-titânio ($FeTiO_3$, ilmenita). O bário comumente apresenta-se como sulfato de bário ($BaSO_4$, barita) ou minerais hidratados resultantes de alteração supergênica como a gorceixita que é um fosfato aluminoso com bário em sua composição.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse trabalho determinou-se a distribuição granulométrica, composição química e mineralógica e microtextural do concentrado.

Para verificação da distribuição granulométrica, as amostras foram homogeneizadas e submetidas a um ensaio de peneiramento a seco, com equipamento vibratório. Para efeitos de investigação das diferenças entre as frações granulométricas, foram caracterizadas duas frações: “A” - composta por material > 0,1 mm e; “B” - composta por material < 0,1 mm (Tabela 1).

Tabela 1. Frações granulométricas definidas para a caracterização do concentrado magnético

Fração	Granulometria	Classificação
Fração A	> 0,1 mm	Material grosseiro
Fração B	< 0,1 mm	Material fino

Os ensaios para determinação da composição química e caracterização mineralógica foram feitos obedecendo-se a essas frações. Dessa forma pode-se conhecer a distribuição e concentração da mineralogia nas duas frações, possibilitando o levantamento de hipóteses quanto ao comportamento desse minério nos processos de aglomeração.

As análises químicas foram executadas contemplando a determinação de elementos e/ou compostos, tais como: Ferro total (Fe_t), FeO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , P, S, Ba e perda por calcinação (PPC). As análises foram realizadas em equipamentos de fluorescência de raios-x, espectrometria de plasma e também por via úmida.

A caracterização mineralógica foi realizada por meio de três tipos de análises: difração de raios-x, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A difração de raios-x foi realizada em equipamento Bruker D8 Advanced, equipado com tubo de cobre. A microscopia óptica de luz refletida fornece mais detalhes acerca do material a medida em que se calcula a porcentagem volumétrica de cada mineral presente na amostra, associando-se às contagens a identificação de cada mineral, suas características morfológicas e aspectos microtexturais importantes.

Para a análise microscópica foram preparados embutimentos em resina de cada fração. A quantificação foi realizada por meio da metodologia de contagem de pontos (Método de Gaudin). As análises foram realizadas em microscópios ópticos de luz refletida (Axio M1m e AxioPlan MP400, ambos da Carl Zeiss). Utilizou-se luz polarizada e normal com intensidade de iluminação fixada em torno de 7 volts. Nesse trabalho foram contados no mínimo 500 pontos em cada embutimento.

Ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram utilizados os analisadores de raios-x por EDS (*Energy dispersive x-ray detector*) e de difração de elétrons retroespalhados EBSD (*Electron Backscattering Diffraction*). A análise ao MEV-EDS foi realizada nos mesmos embutimentos utilizados na microscopia óptica (um de cada fração), nos quais foram investigadas feições microestruturais, composição química e distribuição espacial dos elementos de interesse. A análise ao MEV-EBSD foi realizada em amostra embutida em resina condutiva, com superfície perfeitamente plana e inclinada a 70° . Foram realizados mapeamentos em partículas grosseiras e finas com o intuito de investigar a relação de associação cristalográfica do titânio com o ferro.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Distribuição Granulométrica

A tabela 2 mostra que o concentrado apresentou 36,8% de partículas intermediárias (entre 1,00 mm e 0,20 mm), uma característica prejudicial ao processo de sinterização, dado que essa classe de tamanhos não se comporta como nucleante ($> 1,00$ mm), nem como aderente ($< 0,20$ mm).

Com apenas 18% de partículas $< 0,10$ mm, o concentrado não pode ser classificado como *pellet feed*, sendo muito grosseiro para a pelotização.

Tabela 2. Distribuição granulométrica da amostra ensaiada

Parâmetros de avaliação	Malhas (mm)											
	6,35	3,36	1,00	0,70	0,50	0,30	0,21	0,15	0,10	0,073	<0,073	
retido simples (%)	0,11	1,40	5,81	3,89	5,91	13,30	13,70	23,80	14,24	9,26	8,58	
Distribuição das partículas nas faixas de interesse para sinterização (%)	Nucleantes 7,32			Intermediárias 36,8				Aderentes 55,88				

3.2 Composição Química

Na Tabela 3 são apresentados os resultados da análise química para as duas frações de estudo do concentrado.

A fração grosseira apresentou bom resultado de Fe_t (Figura 1a), comparativamente aos valores habitualmente encontrados em minérios de ferro finos na sinterização ($\geq 64\%$). A fração grosseira, apresentou teor de FeO alto comparativamente a minérios de ferro que, normalmente, situam-se em torno de 1%. De forma análoga, a fração fina exibiu teor de FeO alto se comparado com o de minérios de ferro, porém mais baixo que o da fração grosseira.

O teor de SiO_2 é extremamente baixo (Tabela 3). Pode constituir um parâmetro importante em misturas a sinterizar, para o caso de sua utilização como corretivo do teor de sílica. Pode-se observar na tabela 3 que os níveis de Al_2O_3 também foram baixos para as duas frações e, de modo oposto, estão os teores de fósforo, pois ficaram acima do que se espera, normalmente, para os minérios de ferro ($< 0,05\%$).

Tabela 3. Resultados da análise química do concentrado magnetítico

Composição química %	Fe_t	FeO	SiO_2	Al_2O_3	P	MgO	TiO_2	Ba	S	PPC
Fração A Grosseira	65,0	10,70	0,22	0,20	0,13	0,45	3,16	0,67	0,23	0,14
Fração B Fina	61,3	4,95	0,33	0,29	0,18	0,30	2,51	2,65	0,36	1,00

O teor de TiO_2 apresentou-se alto em ambas as frações (Tabela 3 e Figura 1b), comparativamente, ao encontrado nos minérios de ferro finos (*sinter feed*) utilizados em sinterização (0,05%). No controle de qualidade de aglomerados de minério de ferro, considera-se que o dióxido de titânio, de um modo geral, influencia de forma negativa a sua resistência a degradação (RDI – sínter, e LTD – pelota). Porém, essa informação deve ser tratada com reserva, tendo em vista que a forma de ocorrência do titânio pode ser determinante ou não dos efeitos negativos nessa resistência.



Figura 1. (a) teores de Fe_t e FeO apresentados pelas duas frações da amostra; (b) teores de TiO₂, Ba e S obtidos na análise química.

A análise de Ba revelou teores relevantes em ambas as frações (Tabela 3 e Figura 1b). Porém, há ampla predominância desse elemento na fração fina (< 0,1 mm). Assim como o bário, os teores de S revelaram-se altos, provavelmente devido à presença de um sulfato de bário (barita), que foi confirmada na análise mineralógica. Porém, pode-se observar que a presença de Ba na fração mais fina aumenta mais que o S, indicando ainda a presença de Ba em outras formas.

3.3 Caracterização Mineralógica

3.3.1 Difração de raios-x

A difração de raios-x revelou que as fases presentes nas duas frações são as mesmas, porém com intensidades de difração diferentes (Figura 2). Hematita e magnetita são os componentes principais, ao passo que goethita e barita mostraram intensidades e contagem de fases mais baixas.

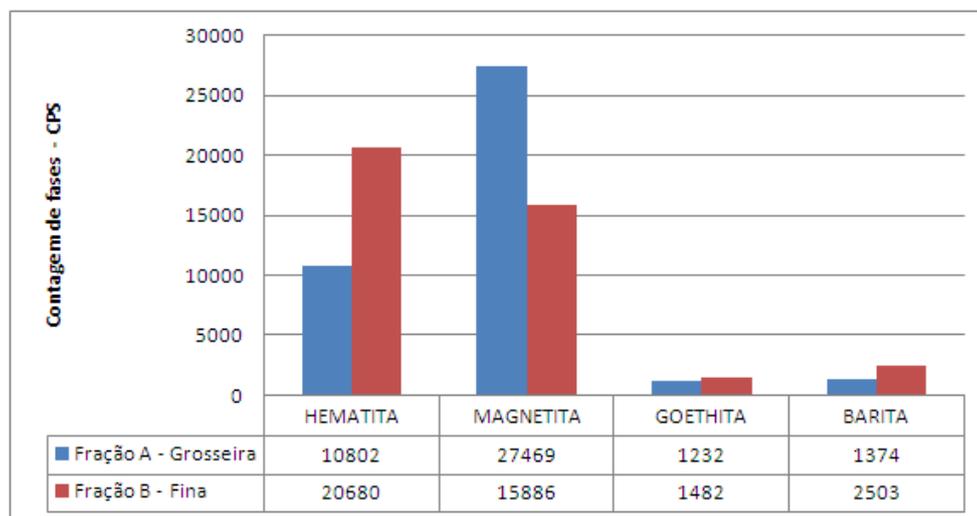


Figura 2. Resultados de difratometria de raios-x, contagem de fases CPS das frações A e B.

Interessante notar que as intensidades de hematita e magnetita revertem-se com a mudança na granulometria. Na fração acima de 0,1 mm (fração A) a intensidade de magnetita é mais alta, enquanto na fração abaixo de 0,1 mm (fração B) a contagem de fases de hematita foi maior. Não foram detectados minerais de titânio na difração de raios-x.

3.3.2 Microscopia óptica

Ao microscópio óptico de luz refletida foi possível determinar a composição mineralógica da amostra por meio de análise quantitativa por contagem de pontos. É apresentado na Figura 3 o resultado final da análise quantitativa expressa em volume.

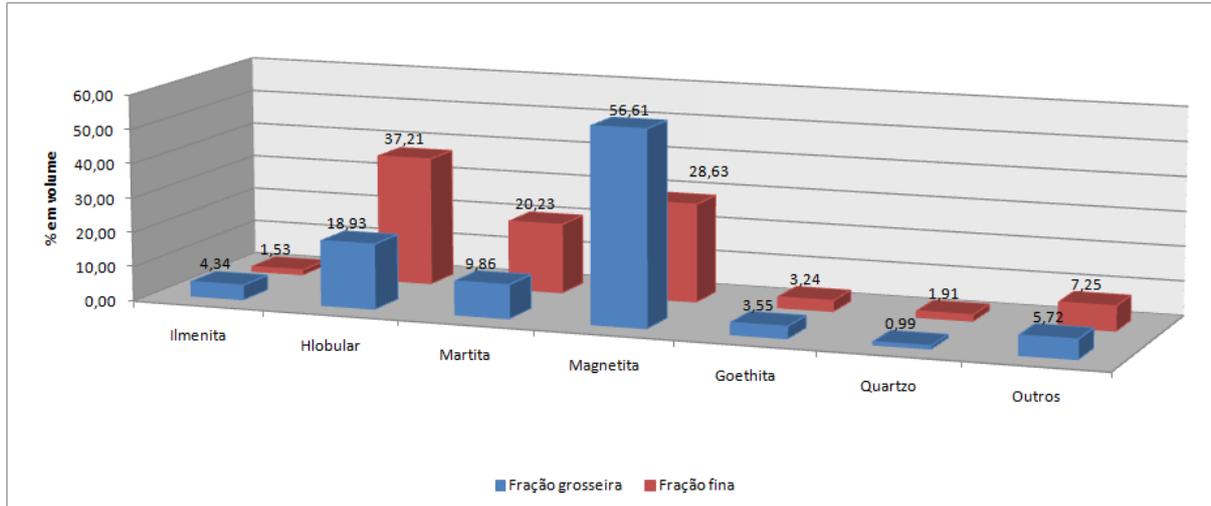


Figura 3. Composição mineralógica expressa em volume.

Os resultados da análise quantitativa confirmam as tendências mostradas na difração de raios-x, com predominância de magnetita na fração grossa e hematita na fração fina.

De um modo geral, puderam ser quantificados sob luz refletida: magnetita, hematita lobular, martita, ilmenita, goethita, minerais transparentes designados como “outros” e quartzo. Abaixo, faz-se uma descrição qualitativa dos principais minerais quanto aos seus aspectos morfológicos, microestruturais e de distribuição.

- *Magnetita*

As magnetitas ocorrem em ambas as frações como cristais hipidiomórficos. Na fração grossa, na qual ocorrem com maior frequência, apresentam-se pouco alteradas, apenas com martitização parcial, geralmente nas bordas. Na fração fina, apresentam evolução no estágio de oxidação com avanço da martitização em direção ao centro dos cristais.

Característica marcante apresentada pelas magnetitas é a presença de lamelas intercrescidas segundo seus planos cristalográficos, constituídas de ilmenita / óxido de ferro titânio. Esse tipo de intercrescimento pode ser formado por processos de exsolução na magnetita.

A textura de exsolução ocorre a partir de modificação no cristal original, decorrente de variações nas condições de pressão e temperatura, no qual uma solução sólida homogênea se separa em duas fases cristalinas, sem haver mudanças na composição química total da fase inicial. A exsolução ocorre quando a solução sólida passa para um estado termodinâmico, no qual as fases dissolvidas não são solúveis entre si. Normalmente, esta mudança ocorre quando o mineral se resfria lentamente ou pela ação do metamorfismo.

As lamelas exsolvidas de ilmenita encontram-se orientadas segundo os planos preferenciais da magnetita, são muito finas da ordem de 5 µm até lamelas bem

menores que 0,2 µm e constituem a principal ocorrência de titânio encontrada (Figura 4).

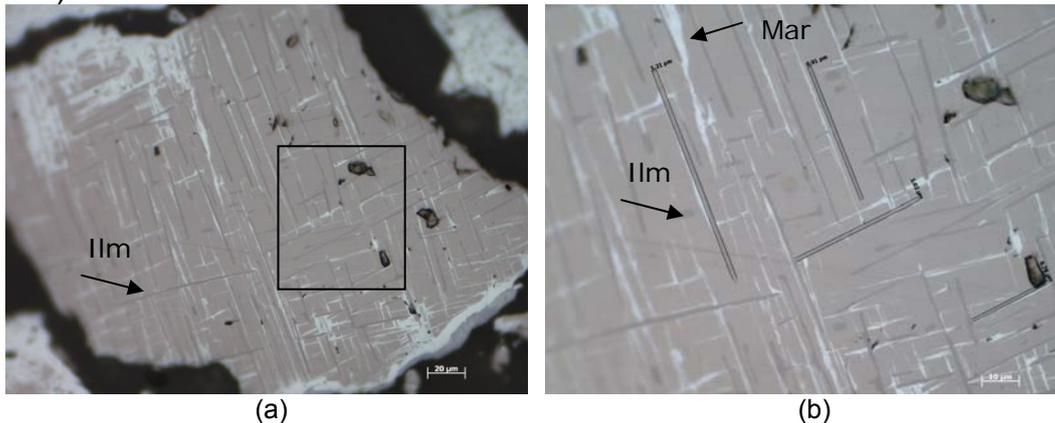


Figura 4. (a) partícula de magnetita mostrando a textura de exsolução com lamelas exsolvidas de ilmenita (Ilm) orientadas segundo planos cristalográficos da magnetita; (b) detalhe da mesma partícula mostrando ainda martitização (Mar).

Embora a ocorrência de partículas de magnetita com evidente textura de exsolução seja comum em toda a amostra, foi possível encontrar cristais homogêneos de magnetita, entretanto, sua ocorrência é rara na amostra.

- *Ilmenita*

Foram identificadas três formas de ocorrência da ilmenita, relacionados respectivamente do mais recorrente para o menos recorrente: exsolução com magnetita, cristais em contato com magnetita e cristais individuais. Os três tipos encontrados podem ser comparados com os tipos texturais definidos por Buddington e Lindsley⁽³⁾ e Haggerty,⁽⁴⁾ respectivamente: ilmenita tipo *trellis*, ilmenita tipo *composite* e cristais individuais de ilmenita.

A ilmenita tipo *trellis* é a mais frequente. Difusa na rede cristalina da magnetita são euédricas e muito finas (Figura 5). Podem ser observadas nas hematitas também.

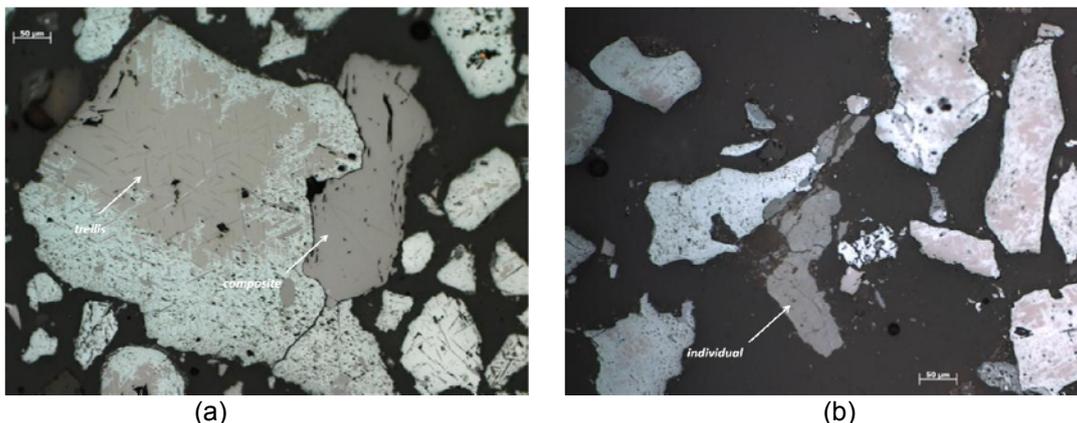


Figura 5. (a) pode-se observar ilmenita *trellis* no interior da partícula e ilmenita do tipo *composite* em contato com uma partícula de magnetita bastante alterada em hematita; (b) ilmenita individualizada.

Nos resultados da análise mineralógica quantitativa, apresentados na Figura 3 foram considerados na contagem da ilmenita apenas os cristais individuais e em contato com a magnetita, as lamelas não foram consideradas por questões de escala.

Os cristais individuais apresentam-se euédricos a subédricos, sem intercrescimento. Quando em contato com a magnetita, ocorrem geralmente dispersos na matriz, na fração grosseira, apresentando formas ligeiramente tabulares.

Os cristais em contato com a magnetita diferenciam-se das lamelas, justamente por não estarem difundidos na estrutura cristalina da magnetita.

- *Hematita*

As hematitas ocorrem como cristais menores e predominam na fração fina. As hematitas são lobulares, anédricas e porosas. Possivelmente foram geradas por meio de da evolução do processo de martitização das magnetitas. É comum encontrar as lamelas exsolvidas de titânio preservadas em sua estrutura.

- *Martita*

Constituem produtos da oxidação da magnetita e apresentam-se geralmente subédricas. Frequentemente encontram-se relictos de magnetita no centro e nas bordas, assim como a textura de exsolução preservada.

- *Goethita*

Ocorre com pouca frequência em ambas as frações, como minerais subédricos a anédricos. Ocorrem como processo de alteração das hematitas e também como material de preenchimento de fraturas.

- *Minerais “outros”*

Os minerais transparentes que não foram individualizados sob luz refletida, aparecem nesse grupo, sendo a identificação realizada com o auxílio do MEV-EDS. Basicamente, tratam-se de minerais de bário (barita e gorceixita).

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

O MEV foi utilizado na confirmação da composição mineralógica verificada na microscopia óptica, assim como na determinação da relação entre as diversas fases. Empregaram-se os dispositivos EDS para a distinção geral entre as fases presentes nas amostras, e a ferramenta EBSD para verificação da relação ilmenita (Ti) x magnetita.

Análises pontuais de EDS confirmaram que a composição da fase hospedeira é rica em ferro e oxigênio, tratando-se dos óxidos de ferro magnetita e hematita. Já as porções exsolvidas, de forma lamelar, compostas por ferro, titânio, oxigênio e algumas vezes magnésio, confirmam a composição química da ilmenita (Figuras 6 e 7).

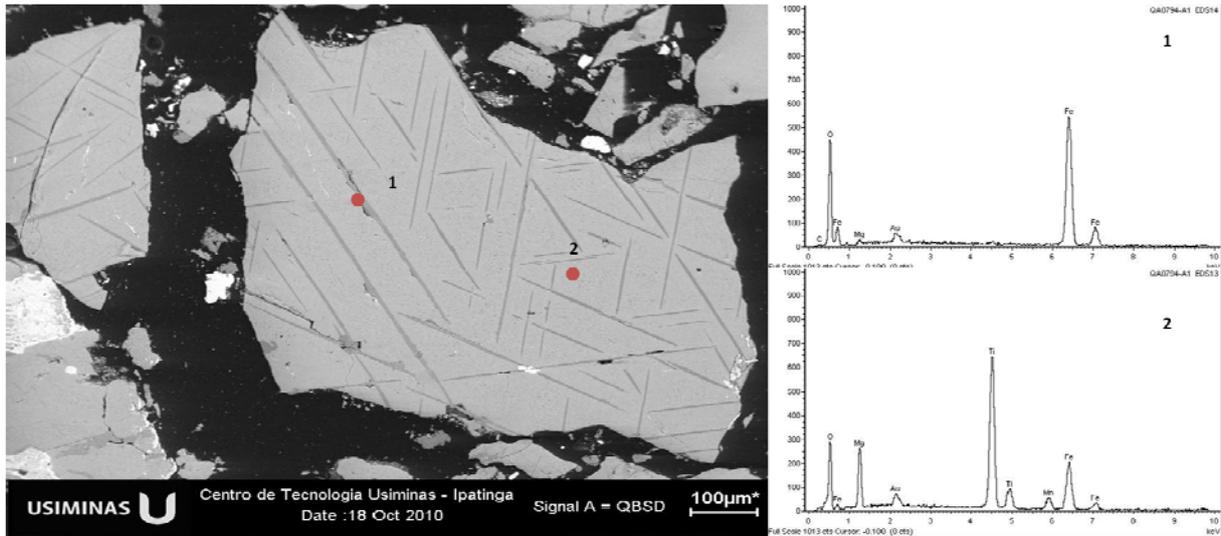


Figura 6. Partícula típica de magnetita com textura de exsolução de ilmenita. Em (1) EDS na região hospedeira mostrando tratar-se de um óxido de ferro, em (2) EDS em uma lamela denunciando a composição Ti-Fe e (Mg) da ilmenita.

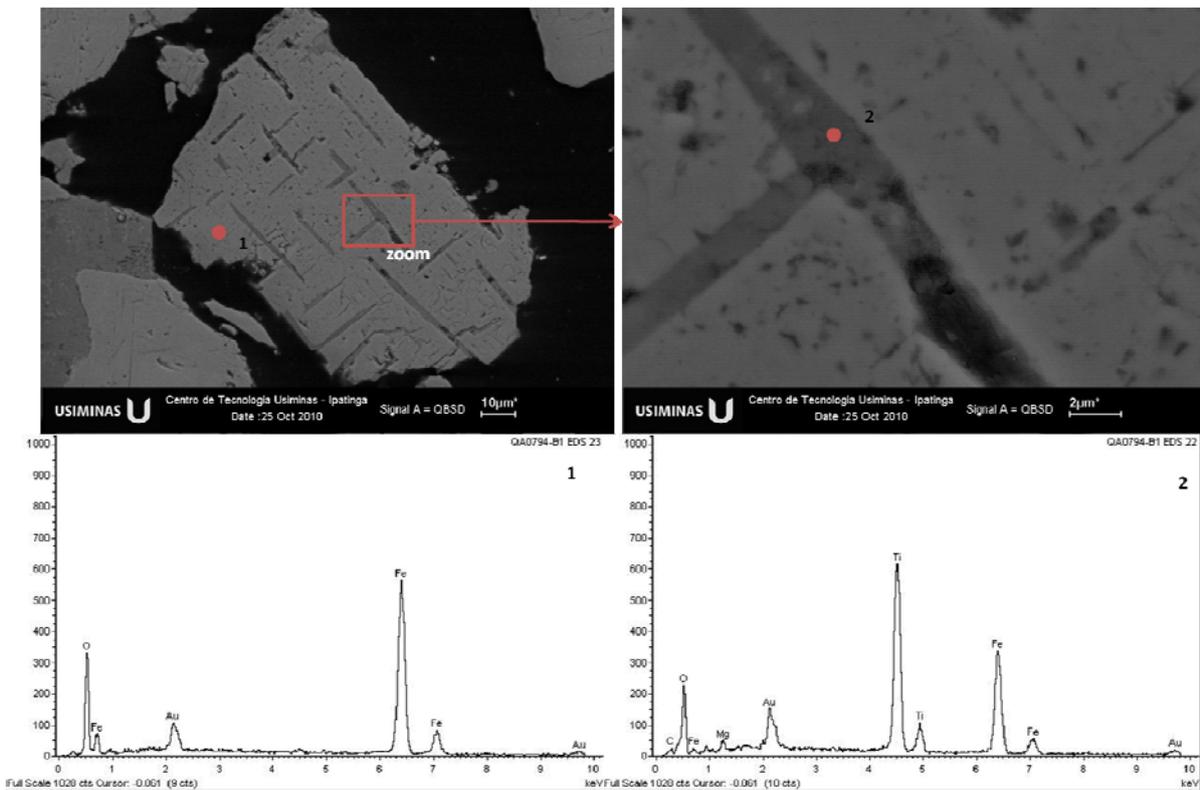


Figura 7. Partícula típica de magnetita com textura de exsolução de ilmenita. Em (1) EDS na região hospedeira mostrando tratar-se de um óxido de ferro, em (2) EDS em uma lamela denunciando a composição Ti-Fe e (Mg) da ilmenita.

Além da composição química, as informações da estrutura cristalina confirmam que as lamelas exsolvidas na magnetita são de ilmenita. Essa relação foi verificada por meio de mapeamento EBSD.

Na Figura 8a pode-se observar a região de uma partícula que foi submetida ao mapeamento EBSD. A área mapeada representa tipicamente a textura de exsolução envolvendo duas fases, sendo que a fase exsolvida encontra-se em lamelas

orientadas. O mapeamento com esse dispositivo confirmou que a fase exsolvida, portadora de ilmenita, cristalizou-se como ilmenita (Figura 8b).

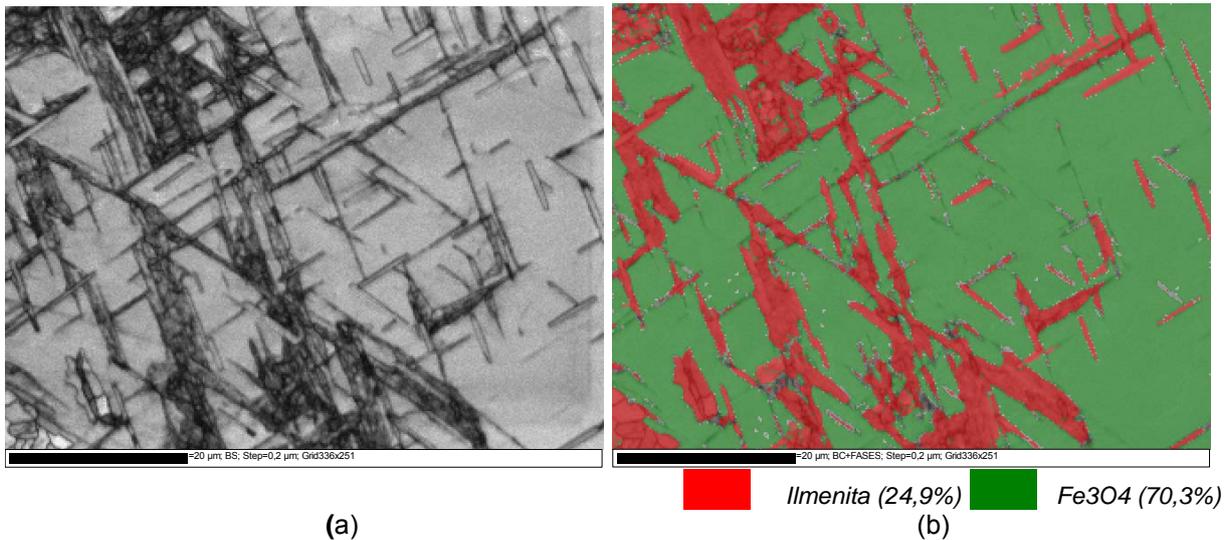


Figura 8. Em (a) região submetida a mapeamento EBSD. Em (b) identificação das fases magnetita e ilmenita, levando-se em consideração as informações da estrutura cristalográfica de cada mineral.

Como observado na microscopia óptica (Figura 5), foi possível confirmar a ocorrência de ilmenitas do tipo *composite*, ou seja, ilmenitas associadas às magnetitas sem apresentar textura de exsolução. Talvez essas ocorrências tenham dado origem às lamelas exsolvidas, geradas durante eventos metamórficos ao que depósito tenha sido submetido (Figura 9).

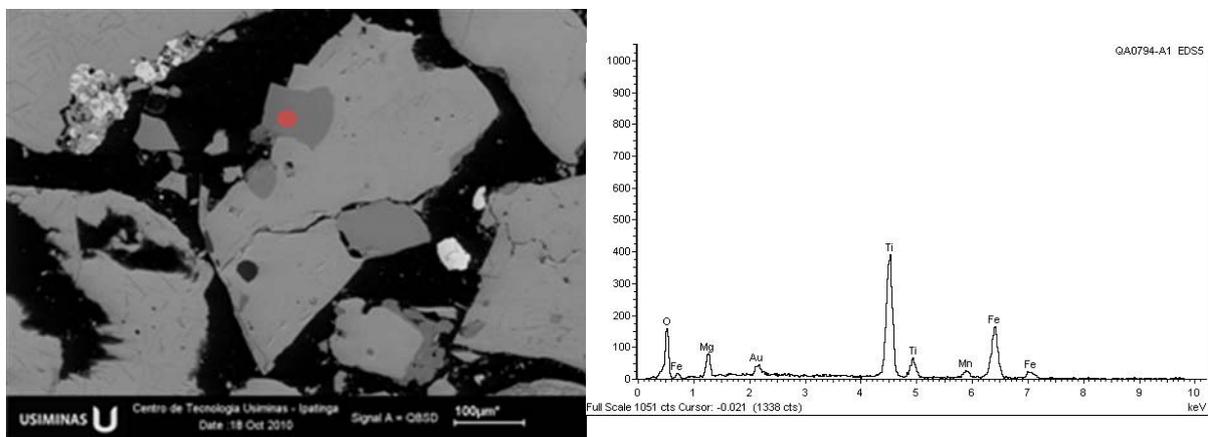


Figura 9. Ilmenitas associadas a magnetitas do tipo *composite*, sem apresentar a textura de exsolução.

A região da Figura 10a foi submetida a um mapeamento EBSD para confirmar a ocorrência de ilmenita *composite* no interior de algumas partículas de óxidos de ferro, sendo aquelas que não possuem forma lamelar. Na Figura 10b pode-se confirmar a ocorrência de ilmenita de forma não lamelar no interior da magnetita.

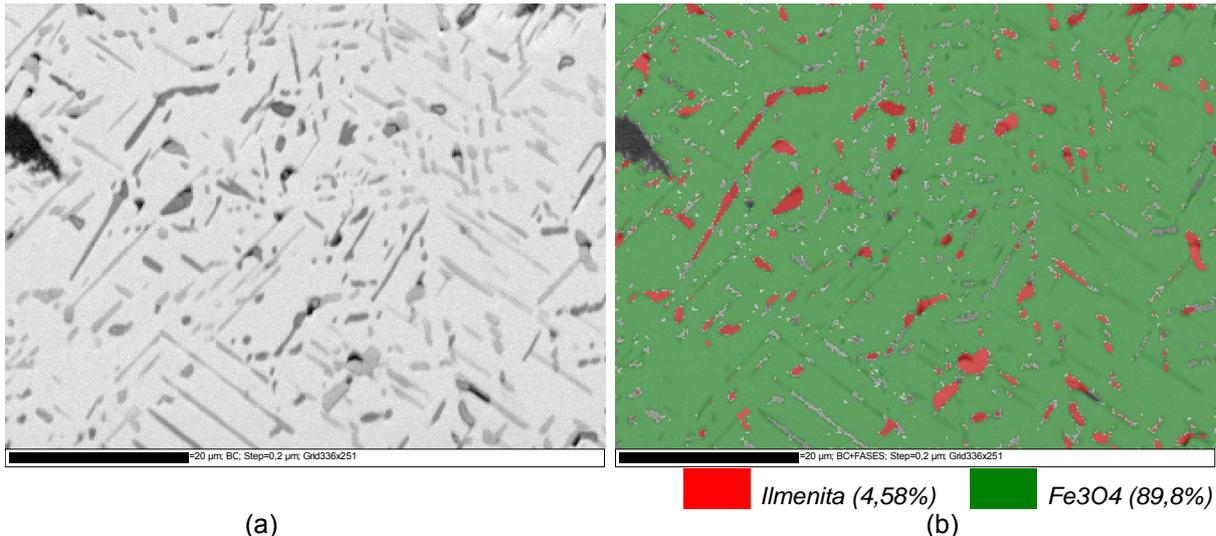


Figura 10. Resultado do mapeamento EBSD com a identificação das fases magnetita e ilmenita, levando-se em consideração as informações da estrutura cristalográfica de cada mineral.

As lamelas mais finas de ilmenita não foram detectadas pelo EBSD devido à limitação da resolução e ao passo utilizado para o mapeamento (0,2 μm). Como alternativa para aumentar a precisão da análise, pode-se reduzir a distância do passo do equipamento, no entanto o tempo de aquisição varia com o quadrado da redução do passo.

Análise EDS revelou partículas individualizadas com elevado peso atômico (brilho acentuado ao MEV), compostas por S, Ba e O, tratando-se provavelmente do mineral barita. Em todas as amostras, esse mineral apresentou-se livre das partículas de óxido de ferro (Figura 11).

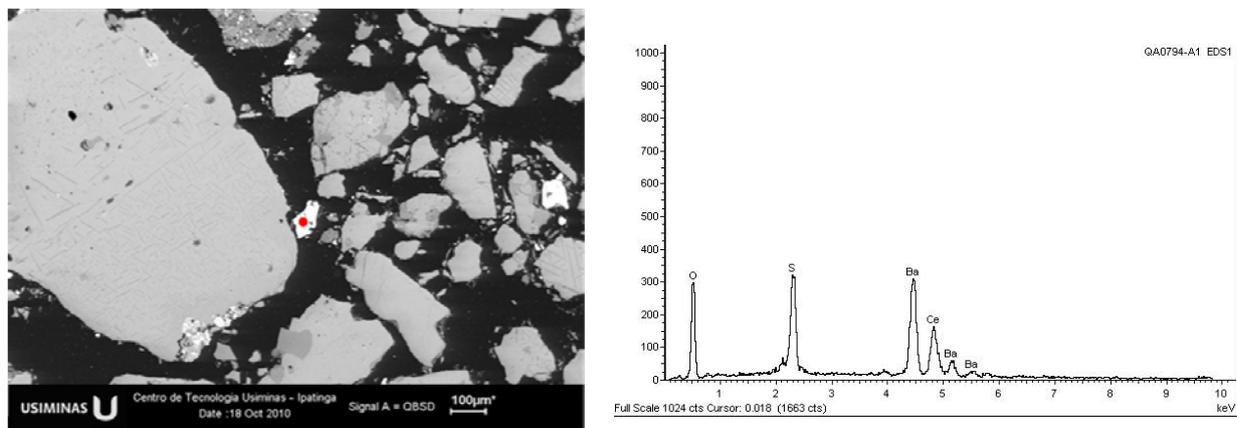


Figura 11. Partícula livre analisada por EDS com presença de Ba, S e O, provavelmente barita.

Minerais associados a óxidos de ferro, compostos por Al, P e Ba puderam ser identificados em diversas porções da amostra, evidenciando a ocorrência do mineral gorceixita (Figura 12).

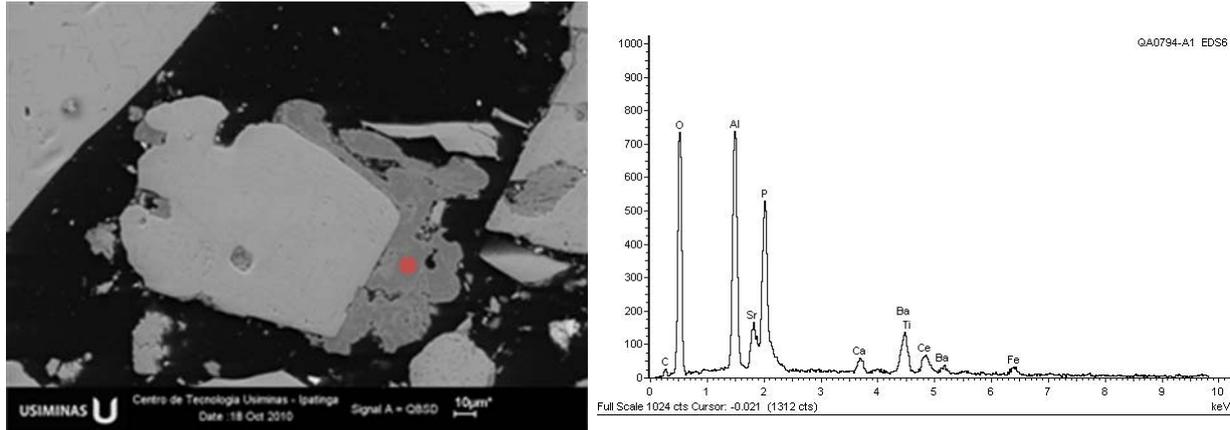


Figura 12. Partícula associada a óxido de ferro analisada por ferramenta EDS com presença de Ba, P e Al, provavelmente gorceixita.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização de resultados granulométricos e químicos conjugados com a caracterização mineralógica e microtextural, consistiu em uma metodologia que pôde ser empregada com sucesso para o concentrado magnético.

O titânio foi localizado, principalmente, como finas lamelas (desde 5 μm até 0,2 μm aproximadamente), dispostas no interior da magnetita. Este fato torna praticamente impossível liberar o titânio do ferro, vistos os métodos de beneficiamento praticados atualmente.

O bário foi encontrado em partículas livres constituídas por barita e também associadas a óxidos de ferro na forma de gorceixita, principalmente na fração abaixo de 0,1 mm. Para esse constituinte, é possível ocorrer a separação. Recomenda-se realizar uma análise de grau de liberação entre a gorceixita e os óxidos de ferro, visando um processo de concentração por meio de flotação. O tratamento da gorceixita ainda contribuiria para a redução do teor de fósforo.

Devido ao alto teor de ferro associado à baixa sílica, recomenda-se avaliar a utilização deste material nas sinterizações, em baixa quantidade. É importante que, neste caso, os demais minérios da mistura não contenham contaminantes como bário e titânio. Estes elementos são prejudiciais à qualidade final do sinter, especialmente a resistência física após pré-redução.

Agradecimentos

Ao engenheiro Nicolau Apoena, pesquisador do Centro de Tecnologia Usiminas – Usina Ipatinga, pelas análises EBSD.

REFERÊNCIAS

- 1 BUDZIK, R., The balance of titanium and vanadium in the blast furnace with the use of sinter containing a titanium-vanadium-magnetite concentrate. *Metalurgia*, v. 46, n. 2, p. 145-7. 2007.
- 2 HESSIEN, M. M. et al. Effect of barite on mineralogical composition and structure of iron ore sinter. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 35, Nº 3, pp.: 169 – 178. 2008.
- 3 BUDDINGTON, A.F. & LINDSLEY, D.H. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *J. Petrol.*, 5(2):310-357.1964.
- 4 HAGGERTY, S.E. Oxidation of opaque mineral oxides in basalts. In: Rumble M, D. Ed. *Oxide minerals*. 2 ed. Washington, miner. Soc. Am.p. 1-99. 1981.