

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGEM

CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA E BENEFICIAMENTO MINERAL PARA A  
PRODUÇÃO DE CONCENTRADO DE ZIRCÃO DE ALTA QUALIDADE, PARTINDO  
DE PRÉ-CONCENTRADO E CONCENTRADO DE ZIRCÃO DE BAIXA QUALIDADE,  
PRODUZIDOS NA MINA DO GUAJU (PB)

Sydney Sabedot

Tese para a obtenção do título de Doutor  
em Engenharia

Porto Alegre  
2004

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-  
PPGEM

CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA E BENEFICIAMENTO MINERAL PARA A  
PRODUÇÃO DE CONCENTRADO DE ZIRCÃO DE ALTA QUALIDADE, PARTINDO  
DE PRÉ-CONCENTRADO E CONCENTRADO DE ZIRCÃO DE BAIXA QUALIDADE,  
PRODUZIDOS NA MINA DO GUAJU (PB)

Sydney Sabedot  
Geólogo

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS,  
dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –  
PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

Porto Alegre  
2004

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Metalurgia Extrativa, e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio – UFRGS

Co-orientador: Prof. Dr. Hermann Wotruba – RWTH Aachen

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Eduardo Clark Peres – UFMG

Prof. Dr. Carlos Otávio Petter – UFRGS

Prof. Dr. Erwin Tochtrop – ULBRA

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira  
Coordenador do PPGEM

Dedico à minha esposa Maria e aos meus  
pais Joanna e Waldyr (em memória)

## AGRADECIMENTOS

Manifesto agradecimentos às pessoas e instituições que contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio, que incentivou as idéias inicialmente propostas e garantiu que fossem desenvolvidas sob a sua orientação, disponibilizando a infraestrutura do Laboratório de Processamento Mineral.

À banca examinadora, pelas sugestões apresentadas.

À empresa Millennium Inorganic Chemicals do Brasil S/A, da Paraíba, e aos funcionários Luiz Sérgio Lima de Araújo, Clever Gomes da Fonseca, Ronaldo Marquez Alcântara, Geraldo José Morais Silva, Kaiser Gamba Correia e Carlos Antônio da Rocha Leitão, que disponibilizaram as amostras para a pesquisa, que permitiram o acesso às instalações de lavra e processos na mina do Guaju, que realizaram todas as análises químicas e que interagiram, opinaram, criticaram e contribuíram com informações importantes para o desenvolvimento da pesquisa.

À UFRGS, ao PPGEM, aos professores e funcionários, pela acolhida, pelo apoio e pela disponibilidade da infraestrutura ao desenvolvimento da pesquisa.

Ao Prof. Dr. Léo Afrâneo Hartmann, do Instituto de Geociências, da UFRGS, pelas importantes informações sobre os zircões e o processo de metamitização, e as opiniões sobre os resultados obtidos nos zircões pesquisados em microsonda eletrônica.

Ao Centro de Estudos Costeiros e Oceânicos, da UFRGS, e ao técnico Gilberto Silveira dos Santos, por disponibilizarem os recursos de laboratório nos ensaios com o separador isodinâmico Frantz, e pela colaboração na identificação dos minerais da jazida pesquisada.

Ao Prof. Dr. André Sampaio Mexias e ao técnico Renato Figueira da Silva, do Instituto de Geociências, da UFRGS, pelas análises no difratômetro de raios x nas amostras do rejeito da atrição e pelas interpretações dos resultados dos difratogramas.

A todos os colegas e ex-colegas mestres e mestrandos, doutores e doutorandos do LAPROM, e ao Prof. Dr. Carlos Otávio Petter, pelo intercâmbio de idéias, suporte científico, ajuda mútua e a convivência agradável durante o período em que a pesquisa se desenvolveu no laboratório. Agradecimento especial ao colega Dr. Roberto Gliese, pelo suporte operacional aos testes de colorimetria e o suporte científico na interpretação e avaliação estatística dos resultados.

A todos os bolsistas de Iniciação Científica que atuam e atuaram no LAPROM, em especial à Patrícia Minto Borba, Juliana Strim, Robson de Barros Ramires, Celso Menoti da Silva e Mirela Strehl Zanona, pelo suporte operacional e técnico nos equipamentos de processos e de medições, utilizados no decorrer da pesquisa.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), de São Paulo, e aos funcionários Mônica Speck Cassola, Sandra Lúcia de Moraes, Catarina Schneider Urso, Augustin Eric e Marcos Luiz Henrique, pelo apoio administrativo, técnico e operacional, e pela cortesia em disponibilizarem instalações, equipamentos e materiais aos testes de separação eletrostática e magnética nos materiais pesquisados.

Ao Grupo Outokumpu Technology, Carpc Division, dos Estados Unidos da América, e aos funcionários Jim Domenico e Charles Cleaves, pelo suporte técnico-operacional aos testes de atrição.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro de uma bolsa de doutorado durante seis meses, e das viagens ao país e exterior para a aquisição de *know how* científico e tecnológico, decisivo no desenvolvimento e êxito deste trabalho.

Ao programa CAPES/PROBRAL/DAAD, pelo financiamento à viagem e à bolsa sanduíche na Universidade Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule (RWTH) Aachen, Alemanha.

À RWTH, através do laboratório AMR, em especial ao seu coordenador, Prof. Dr. Hermann Wotruba, co-orientador desta pesquisa, e à sua equipe de pesquisadores, pelo suporte tecnológico na realização dos processos físicos; agradecimentos, também, ao Instituto de Mineralogia da RWTH Aachen, pela avaliação mineralógica e química das inclusões minerais nos zircões.

## SUMÁRIO

|  |          |
|--|----------|
| LISTA DE FIGURAS.....                    | xi       |
| LISTA DE TABELAS.....                    | xiii     |
| LISTA DE SÍMBOLOS.....                   | xv       |
| LISTA DE SIGLAS.....                     | xvi      |
| RESUMO .....                             | xvii     |
| ABSTRACT .....                           | xix      |
| <br>                                     |          |
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>                | <b>1</b> |
| <b>2 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>      | <b>3</b> |
| 2.1 A JAZIDA .....                       | 3        |
| 2.1.1 Geologia.....                      | 3        |
| 2.1.2 Lavra e processamento mineral..... | 4        |
| 2.2 O ESTADO DA ARTE DO ZIRCÃO .....     | 6        |
| 2.2.1 História .....                     | 6        |
| 2.2.2 Mineralogia .....                  | 6        |
| 2.2.3 Química .....                      | 7        |
| 2.2.4 Geologia .....                     | 8        |
| 2.2.5 Principais ocorrências.....        | 8        |
| 2.2.6 Lavra .....                        | 9        |
| 2.2.7 Tratamento de minério .....        | 10       |

|  |    |
|--|----|
| <b>2.2.8 Mercado</b> .....   | 10 |
| <b>2.2.9 Principais usos</b> .....   | 11 |
| <b>2.2.10 Padrões de qualidade</b> .....                                     | 13 |
| 2.3 METAMITIZAÇÃO EM ZIRCÕES .....   | 13 |
| 2.4 MICROONDAS .....   | 16 |
| <b>2.4.1 Conceito básico de aquecimento por microondas</b> .....             | 16 |
| <b>2.4.2 O uso de microondas em tratamento mineral</b> .....                 | 16 |
| 2.5 ULTRA-SOM.....   | 18 |
| <b>2.5.1 O uso de ultra-som no tratamento de minérios</b> .....              | 19 |
| 2.6 ATRIÇÃO .....  | 21 |
| <b>3 METODOLOGIA</b> .....   | 23 |
| 3.1 ETAPAS E MATERIAIS.....  | 23 |
| 3.2 AVALIAÇÃO TECNOLÓGICA DOS MATERIAIS.....                                 | 23 |
| <b>3.2.1 Caracterização mineralógica das dunas</b> .....                     | 23 |
| <b>3.2.2 Caracterização mineralógica de testemunhos de sondagem</b> .....    | 25 |
| <b>3.2.3 Caracterização mineralógica do Concentrado de Zirconita B</b> ..... | 26 |
| <b>3.2.4 Análise das inclusões minerais nos zircões</b> .....                | 27 |
| <b>3.2.5 Metamitização nos zircões</b> .....                                 | 27 |
| 3.3 BENEFICIAMENTOS NO CONCENTRADO DE ZIRCONITA B.....                       | 28 |
| <b>3.3.1 Atrição em polpa</b> .....  | 28 |
| <i>3.3.1.1 Atrição do CZB em bancada de laboratório</i> .....                | 29 |
| <i>3.3.1.2 Atrição do PCZ em equipamento semipiloto</i> .....                | 32 |
| <b>3.3.2 Separação eletrostática</b> .....                                   | 35 |



|  |           |
|--|-----------|
| <b>3.3.3 Separação magnética.....</b>  | <b>35</b> |
| <b>3.3.4 Forno de microondas .....</b>                                       | <b>36</b> |
| <b>3.3.5 Moagem .....</b>  | <b>37</b> |
| <b>3.3.6 Re-uso dos separadores eletrostático e magnético .....</b>          | <b>38</b> |
| <b>4 RESULTADOS .....</b>  | <b>39</b> |
| <b>4.1 AVALIAÇÃO TECNOLÓGICA DOS MATERIAIS.....</b>                          | <b>39</b> |
| <b>4.1.1 Caracterização mineralógica das dunas.....</b>                      | <b>39</b> |
| <b>4.1.2 Caracterização mineralógica de testemunhos de sondagem.....</b>     | <b>41</b> |
| <b>4.1.3 Caracterização mineralógica do Concentrado de Zirconita B .....</b> | <b>45</b> |
| <b>4.1.4 Inclusões minerais nos zircões .....</b>                            | <b>47</b> |
| <b>4.1.5 Metamitização nos zircões .....</b>                                 | <b>51</b> |
| <b>4.2 BENEFICIAMENTOS NO CONCENTRADO DE ZIRCONITA B.....</b>                | <b>58</b> |
| <b>4.2.1 Atrição em polpa.....</b>   | <b>58</b> |
| <i>4.2.1.1 Atrição do CZB em bancada de laboratório .....</i>                | <i>58</i> |
| <i>4.2.1.2 Atrição do PCZ em equipamento semipiloto.....</i>                 | <i>63</i> |
| <b>4.2.2 Processos físicos realizados no AMR–Aachen.....</b>                 | <b>66</b> |
| <b>5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>                                     | <b>68</b> |
| <b>5.1 AVALIAÇÃO TECNOLÓGICA DOS MATERIAIS.....</b>                          | <b>68</b> |
| <b>5.1.1 Caracterização mineralógica das dunas.....</b>                      | <b>68</b> |
| <b>5.1.2 Caracterização mineralógica de testemunhos de sondagem.....</b>     | <b>70</b> |
| <b>5.1.3 Caracterização mineralógica do Concentrado de Zirconita B .....</b> | <b>72</b> |
| <b>5.1.4 Inclusões minerais nos zircões .....</b>                            | <b>73</b> |
| <b>5.1.5 Metamitização nos zircões .....</b>                                 | <b>74</b> |

|   |               |
|---|---------------|
| 5.2 BENEFICIAMENTOS NO CONCENTRADO DE ZIRCONITA B.....  | 75            |
| <b>5.2.1 Atrição em polpa.....</b>  | <b>75</b>     |
| 5.2.1.1 <i>Atrição do CZB em bancada de laboratório .....</i>                                       | <i>75</i>     |
| 5.2.1.2 <i>Atrição do PCZ em equipamento semipiloto .....</i>                                       | <i>77</i>     |
| <b>5.2.2 Processos físicos realizados no AMR–Aachen.....</b>  | <b>79</b>     |
| 5.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE A VIABILIDADE PARA A IMPLANTAÇÃO DE<br>UMA ROTA INDUSTRIAL ALTERNATIVA..... | 82            |
| 5.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE ALGUNS ASPECTOS ECONÔMICOS .....  | 85            |
| <b>6 CONCLUSÕES.....</b>  | <b>87</b>     |
| <br><b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>   | <br><b>90</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| 1- Dunas litorâneas inconsolidadas na área da mina do Guaju, PB.. .....   | 3  |
| 2- Lavra da jazida por draga <i>bucket wheel</i> e a planta de pré-tratamento acoplada.. .....  | 4  |
| 3- Fluxograma simplificado do processamento mineral na planta industrial. ....  | 5  |
| 4- Zircão com o destaque de uma área metamitizada.....  | 15 |
| 5- Gráfico dos teores de Fe correspondentes aos pontos assinalados na figura 4. ....  | 15 |
| 6- Interação de microondas com materiais.....   | 17 |
| 7- Fenômeno da cavitação acústica. ....   | 19 |
| 8- Fluxograma das etapas de preparação das alíquotas ROM para as análises. ....   | 24 |
| 9- Fluxograma das atividades desenvolvidas no AMR, em Aachen. ....  | 29 |
| 10- Célula de atrição usada em bancada de laboratório.....  | 30 |
| 11- Fluxograma das operações de atrição no CZB, em bancada de laboratório. ....   | 31 |
| 12- Célula de atrição semipiloto.....   | 33 |
| 13- Separador eletrostático do tipo Corona.....   | 36 |
| 14- Separador magnético de rolo induzido. ....  | 37 |
| 15- Histogramas das distribuições granulométricas do minério ROM e dos MP nas<br>amostras BASE e TOPO, relativas aos dados da tabela 9..... | 41 |
| 16- Histogramas da distribuição granulométrica do ROM nos intervalos de sondagem....  | 42 |
| 17- Histogramas da distribuição granulométrica dos MP nos intervalos de sondagem. ....  | 43 |
| 18- Histogramas da distribuição granulométrica do ROM e dos MP – 0 a 20,25 m.....   | 43 |
| 19- Histogramas da distribuição granulométrica do ROM e dos MP – 20,25 a 31,5 m.....  | 44 |
| 20- Histogramas da distribuição granulométrica do ROM e dos MP – 36,0 a 53,05 m.....  | 44 |
| 21- Imagem BSE de zircão de origem ígnea.....   | 48 |

|   |    |
|---|----|
| 22- Imagem BSE de zircão de origem metamórfica.....   | 48 |
| 23- Grãos de zircão com inclusões minerais, separados de uma amostra de CZB. ....   | 49 |
| 24- Zircões separados do CZB, com massas significativas de inclusões minerais. ....   | 49 |
| 25- Zircão com inclusões. ....  | 50 |
| 26- Zircão com inclusões. ....  | 50 |
| 27- Zircão com inclusões. ....  | 51 |
| 28- Imagem BSE de zircão metamitizado.....  | 53 |
| 29- Imagem BSE de zircão metamitizado.....  | 53 |
| 30- Imagem BSE de zircão metamitizado.....  | 54 |
| 31- Imagem BSE de zircão metamitizado.....  | 54 |
| 32- Espectros da distribuição de Fe, Th e Zr, obtidos em microsonda<br>eletrônica, correspondentes à varredura AB mostrada na figura 29. .... | 55 |
| 33- Espectros da distribuição de Fe, Th e Zr, obtidos em microsonda<br>eletrônica, correspondentes à varredura AB mostrada na figura 30. .... | 56 |
| 34- Espectros da distribuição de Fe, Th e Zr, obtidos em microsonda<br>eletrônica, correspondentes à varredura AB mostrada na figura 31. .... | 57 |
| 35- Massa de rejeito gerada na atrição do CZB. ....   | 60 |
| 36- Espectro da difração do rejeito da atrição, método amostra natural.....   | 61 |
| 37- Espectro da difração do rejeito da atrição, método amostra orientada. ....  | 61 |
| 38- Espectro da difração do rejeito da atrição, método amostra calcinada.....   | 62 |
| 39- Distribuição granulométrica de uma amostra de rejeito da atrição. ....  | 63 |
| 40- Consumo de energia no sistema de atrição em laboratório.....  | 64 |
| 41- Zircões quebrados durante a moagem, com inclusões minerais expostas. ....   | 67 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| 1- Reservas e produção mundial de concentrado de zircão, em 2001.....  | 9  |
| 2- Preço médio para concentrados de zircão.....  | 11 |
| 3- Temperaturas atingidas por minerais aquecidos em microondas.....  | 18 |
| 4- Efeito de ultra-som na resistividade de minerais pesados de dunas.....  | 20 |
| 5- Comparação entre resultados de testes de atrição e ultra-som em areias quartzosas<br>com película de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 21 |
| 6- Parâmetros operacionais dos testes de atrição em equipamento semipiloto.....  | 34 |
| 7- Distribuição mássica de minerais leves e pesados em amostras ROM. ....  | 39 |
| 8- Distribuição mineralógica dos principais MP do ROM. ....  | 40 |
| 9- Distribuição granulométrica do ROM e dos MP.....  | 40 |
| 10- Distribuição granulométrica dos principais minerais pesados.....   | 40 |
| 11- Distribuição da massa mineral do ROM nos intervalos de sondagem. ....  | 41 |
| 12- Distribuição granulométrica do ROM e dos MP nos intervalos de sondagem. ....   | 42 |
| 13- Distribuição mássica dos minerais pesados, nos intervalos de sondagem.....   | 45 |
| 14- Distribuição granulométrica do CZB.....  | 46 |
| 15- Massas de zircão e minerais contaminantes no CZB. ....   | 46 |
| 16- Distribuição das massas (%) dos minerais contaminantes do CZB. ....  | 46 |
| 17- Distribuição de massas (%) de zircões, relativas a inclusões, transparência e cores. ...   | 47 |
| 18- Inclusões minerais nos zircões, identificadas em microsonda analítica.....   | 50 |
| 19- Resultados analíticos (%) em cinco inclusões de minerais magnéticos. ....  | 51 |
| 20- Resultados analíticos (%) em quatro inclusões de apatita. ....   | 51 |

|  |    |
|--|----|
| 21- Resultados analíticos (%) em variadas inclusões minerais.....                                    | 52 |
| 22- Resultados (%) das análises químicas nos produtos da atrição do CZB. ....                        | 59 |
| 23- Massas do rejeito da atrição geradas sob variados parâmetros operacionais.....                   | 60 |
| 24- Resultados (%) de análises químicas de amostras de rejeito de atrição do CZB.....                | 63 |
| 25- Avaliação subjetiva dos testes de atrição no PCZ, em equipamento semipiloto. ....                | 65 |
| 26- Resultados (%) de análises químicas dos produtos da atrição semipiloto e<br>do PCZ original..... | 65 |
| 27- Resumo estatístico comparativo das medições de parâmetros colorimétricos. ....                   | 66 |
| 28- Resultados (%) das análises químicas dos produtos não-condutor e não-magnético...                | 66 |
| 29- Resumo dos resultados obtidos com os processos físicos, no AMR–Aachen. ....                      | 67 |
| 30- Teores (%) dos concentrados de zircão comercializados pela empresa Millennium. ...               | 82 |
| 31- Possíveis valores de venda para os produtos obtidos com os processos. ....                       | 86 |

**LISTA DE SÍMBOLOS**

|                 |                         |
|-----------------|-------------------------|
| °C              | grau centígrado         |
| µm              | micrômetro              |
| A               | ampére                  |
| Å               | angstron                |
| α               | alfa                    |
| atm             | atmosfera               |
| cm              | centímetro              |
| cm <sup>3</sup> | centímetro cúbico       |
| g               | grama                   |
| GHz             | gigahertz               |
| h               | hora                    |
| HP              | Horse Power             |
| keV             | quilo-eleto-volt        |
| kg              | quilograma              |
| kHz             | quilohertz              |
| kV              | quilovolt               |
| kW              | quilowatt               |
| m               | metro                   |
| MHz             | megahertz               |
| min             | minuto                  |
| ml              | mililitro               |
| mm              | milímetro               |
| pH              | potencial de hidrogênio |
| ppm             | parte por milhão        |
| R\$             | Real (moeda brasileira) |
| t               | tonelada                |
| US\$            | Dólar (moeda americana) |
| V               | volt                    |
| W               | watt                    |
| γ               | gama                    |
| ρ               | peso específico         |
| Ω               | ohm                     |

**LISTA DE SIGLAS**

|        |  |
|--------|--|
| AMR    | Aufbereitung Mineralischer Rohstoffe         |
| ASTM   | American Society for Testing and Materials   |
| BSE    | Back Scattering Electron                     |
| CZB    | Concentrado de Zirconita B                   |
| CZE    | Concentrado de Zirconita E                   |
| DNPM   | Departamento Nacional da Produção Mineral    |
| EHF    | Extremely High Frequency                     |
| EUA    | Estados Unidos da América                    |
| IG     | Instituto de Geociências                     |
| INB    | Indústrias Nucleares do Brasil               |
| IPT    | Instituto de Pesquisas Tecnológicas          |
| ISO    | International Standard Organization          |
| Ltda.  | Limitada                                     |
| MP     | Minerais Pesados                             |
| PCZ    | Pré-Concentrado de Zircão                    |
| RIB    | Rutilo Ilmenita do Brasil                    |
| ROM    | run-of-mine                                  |
| RWTH   | Rheinisch Westfälische Technische Hochschule |
| S/A    | Sociedade Anônima                            |
| SHF    | Super High Frequency                         |
| SHRIMP | Sensitive High Resolution Ion Microprobe     |
| UFRGS  | Universidade Federal do Rio Grande do Sul    |
| UHF    | Ultra High Frequency                         |
| USGS   | United States Geological Survey              |
| USP    | Universidade de São Paulo                    |



## RESUMO

Este estudo foi dirigido para identificar as causas que determinam a formação de concentrados de zircão de baixa qualidade, mineral extraído de dunas da jazida do Guaju, no Estado da Paraíba, e beneficiado em uma rota industrial desenvolvida pela empresa Millennium Inorganic Chemicals do Brasil S/A.

A caracterização tecnológica indicou que a jazida do Guaju corresponde a sedimentos de origem eólica, inconsolidados, constituídos por quartzo (95%), argila (2%) e minerais pesados (3%) disseminados nas dunas. Ilmenita, zircão, rutilo e cianita são os minerais pesados de interesse econômico na jazida. Devido a características mineralógicas e texturais, o pacote foi dividido, neste estudo, em dois compartimentos: TOPO e BASE. O primeiro corresponde à parte superior do pacote sedimentar; o segundo, à parte inferior. No TOPO, 95% dos grãos têm brilho vítreo, 5% são opacos, e 20% dos grãos de ilmenita têm alteração parcial ou total para leucoxeno. Na BASE, 2% dos grãos têm brilho vítreo, 98% são opacos, e 90% da ilmenita tem alteração parcial ou total para leucoxeno. O TOPO possui concentração de minerais pesados quatro vezes maior que a BASE. A opacidade dos grãos decorre de uma película argilo-ferruginosa fortemente aderida e que os envolve.

A empresa produz seis tipos de concentrados de zircão, cujas qualidades variam conforme o teor de  $ZrO_2$  e das substâncias contaminantes  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $P_2O_5$ . Quanto maior o teor de  $ZrO_2$  e menores os teores das substâncias contaminantes, melhor é a qualidade do concentrado. Pesquisas desenvolvidas em um concentrado de baixa qualidade, denominado *Zirconita B*, indicaram que a formação dessa matéria-prima é decorrente de três fatores principais: excesso de minerais contaminantes, que não são eliminados nos processos eletrostáticos e magnéticos devido à película argilo-ferruginosa; presença de inclusões minerais nos zircões; processo de metamitização nos zircões.

Identificadas as causas, o estudo progrediu para o estabelecimento de uma rota alternativa de beneficiamento, para a produção de concentrados de zircão mais puros. A remoção da película ocorreu com a implementação do processo de atrição (escrubagem), tendo sido definidos os parâmetros operacionais otimizados, tanto em escala de bancada de laboratório, como em equipamento semipiloto. Removida a película, a matéria-prima foi submetida a separadores eletrostático e magnético para a retirada dos minerais condutores e/ou magnéticos do concentrado. Posteriormente, para a remoção das inclusões minerais dos

zircões, foi implementada uma rota que iniciou com o aquecimento prévio do concentrado em forno de microondas, para fraturar as zonas de contato entre as inclusões minerais e a massa zirconítica, considerando as diferenças entre os coeficientes de dilatação dos minerais; seguiu-se com o processo de moagem, para provocar a quebra dos zircões portadores de inclusões e liberar ou expor as mesmas; posteriormente, o material foi peneirado e a fração retida na malha 0,063 mm foi repassada nos separadores eletrostático e magnético, para a remoção das inclusões liberadas, ou expostas nos zircões quebrados.

Tecnicamente, esta rota foi considerada parcialmente eficaz, devido, principalmente, à baixa granulometria dos grãos de zircão. Essa característica afetou as performances na moagem e na separação magnética, determinando uma baixa recuperação do produto final. Apesar disso, esse produto final teve teor de  $ZrO_2$  compatível com o do produto de melhor qualidade produzido na mina do Guaju; entretanto, os teores das substâncias contaminantes ficaram levemente superiores aos mínimos exigidos para um produto de alta qualidade. Devido à baixa produção anual da matéria-prima, acredita-se que a rota para a remoção das inclusões minerais não seja economicamente viável. A atrição, no entanto, é perfeitamente viável, devido aos baixos investimentos de implantação e custos operacionais. Deverá ser implementada no produto denominado Pré-Concentrado de Zircão (PCZ), gerado no beneficiamento da ilmenita. A atrição do PCZ vai condicionar a produção de massas maiores de concentrados de zircão de qualidade superior, diminuindo, conseqüentemente, a formação dos produtos de menor qualidade.

## ABSTRACT

This work was conducted to identify the causes that determine the formation of low quality zircon concentrate, extracted from mineral sands deposits, of the Guaju's bed, in the Paraíba State. These deposits are benefited in an industrial route developed by the company Millennium Inorganic Chemicals do Brasil S/A.

The technological characterization indicated that the Guaju's bed corresponds to sediments of wind origin, non consolidated, constituted by quartz (95%), clay minerals (2%) and heavy minerals (3%) disseminated in the dunes. Ilmenite, zircon, rutile and cyanite are the heavy minerals of economical interest in the bed. Due to mineralogical and textural characteristics, in this study the package was divided in two compartments: TOPO and BASE. The first one corresponds to the superior part of the sedimentary package; the second one, corresponds to the inferior part. In the TOPO, 95% of the grains have glass shine, 5% are opaque, and 20% of the ilmenite grains have partial or total alteration to leucoxene. In the BASE compartment, 2% of the grains have glass shine, 98% are opaque, and 90% of the ilmenite have partial or total alteration to leucoxene. The TOPO compartment has concentration of heavy minerals four times more than the BASE. The opacity of the grains is due a clay-ironed coating strongly adhered on the superficial grains that involves them.

The Millennium company produces six types of zircon concentrate, whose qualities vary according both to the  $ZrO_2$  concentration and polluting substances concentration like  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  and  $P_2O_5$ . As larger the  $ZrO_2$  concentration, and smaller are the polluting substances concentration, the quality of the concentrate is better. Researches developed in low quality zircon concentrate, denominated *Zirconita B*, indicated that the formation of raw material is due the three main factors: excess of polluting minerals, that aren't eliminated in the electrostatic and magnetic processes, due the clay-ironed coating; presence of mineral inclusions in the zircons; metamictization process in the zircons.

Identified the causes, the study progressed for the establishment of an alternative route of improvement, to the production of purer zircon concentrate. The coating was removed with the attrition process (scrubbing), in which was defined the optimized operational parameters, both in laboratory bench scale and semi pilot equipment. After the removal of the coating, the raw material was submitted to electrostatic and magnetic separators. In these equipments the aim was remove the conductive and/or magnetic minerals

of the concentrate. Later, for the removal of the mineral inclusions of the zircons, it was implemented a route that began with the previous heating of the concentrate in microwave oven, to fracture the contact areas between the mineral inclusions and the zircon mass, considering the differences among the minerals dilation coefficients; it was followed with the grinding process, to provoke the break of the zircons that contain minerals inclusions and to liberate or to expose the same ones; later, the material was sized and the +0,063 mm fraction was re-treated in the electrostatic and magnetic separators, to the removal of the liberated inclusions, or exposed in the broken zircons.

Technically, this route was considered partially effective, due, mainly, the low size of the zircon's grains. This characteristic affected the performances in both grinding and magnetic separation, determining a low recovery of the final product. In spite of that, the final product had  $ZrO_2$  concentration compatible with the better quality product produced at the Guaju mine; however, the polluting substances concentrations were slightly superiors to the minima demanded to the high quality product. Due to the low annual production of the raw material, it is probably that the route for the removal of the mineral inclusions isn't economically viable. The attrition, however, it is perfectly viable, due both to the low implantation investments and low operational costs. It should be implemented in the product denominated Pré-Concentrado de Zircão (PCZ), generated during the ilmenite concentration. The attrition of PCZ will allow the production of larger masses of superior quality zircon concentrates, decreasing, consequently, the formation of the low quality zircon concentrates.

## 1 INTRODUÇÃO

O tema escolhido para o desenvolvimento desta tese de doutorado tem uma relação muito estreita com a vida profissional do pesquisador. Formado em geologia e com quatorze anos de trabalho em mineradoras no Brasil e no exterior, participando das fases de projeto e desenvolvimento para extração de jazidas aluvionares de ouro e cassiterita, o pesquisador projetou um plano de pesquisa que pudesse contemplar as três principais etapas de um empreendimento mineiro, com as quais teve oportunidades de atuar durante o citado período: pesquisa geológica, lavra e beneficiamento mineral.

Contando com a colaboração de ex-colegas de trabalho e com o incentivo e a orientação do coordenador do Laboratório de Processamento Mineral, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Professor Dr. Carlos Hoffmann Sampaio, foi escolhida a jazida de dunas litorâneas da mina do Guaju, no Estado da Paraíba, operada pela empresa Millennium Inorganic Chemicals do Brasil S/A, que produz concentrados de ilmenita, zircão, rutilo e cianita. O zircão foi o mineral enfatizado na pesquisa.

O zircão é um co-produto do beneficiamento de dunas. As características da jazida conduzem à formação de concentrados de baixos e altos teores. A matéria-prima de alta qualidade tem as especificações químicas que determinam um valor comercial atraente. Entretanto, o produto de baixa qualidade é quase 1/3 do valor comercial do produto melhor qualificado. O produto de baixa qualidade é denominado *Concentrado de Zirconita B* e representa cerca de 40% dos concentrados de zircão produzidos na mina, que somam cerca de 16.650 t/ano.

Na primeira visita à mina, para se coletar as amostras e discutir os rumos da pesquisa, os engenheiros da empresa informaram desconhecer as causas que determinam a formação dos variados tipos de concentrado de zircão, de origem comum a uma mesma frente de lavra. Na ocasião, demonstraram interesse em identificar os fatores causadores dessa segregação e as possíveis formas de tratamento para transformar o Concentrado de Zirconita B em um produto comercialmente valorizado, ou para diminuir a sua geração, proporcionando, conseqüentemente, a geração de uma matéria-prima mais nobre. Neste contexto, ficaram, então, definidos os principais objetivos da pesquisa: (1) avaliação tecnológica da jazida e (2) definição de uma rota de beneficiamento mineral alternativa para a

produção de um concentrado de zircão de qualidade superior, a partir de produtos de baixa qualidade.

Durante a pesquisa bibliográfica inicial, não se obteve indicações de trabalhos anteriores com objetivos compatíveis com os acima citados. Esse foi o incentivo para a idealização do projeto cujo desenvolvimento e resultados serão a seguir apresentados.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 A JAZIDA

O concentrado de zircão, objeto do estudo, é produzido na mina do Guaju. Sua jazida localiza-se no Município de Mataraca, no Estado da Paraíba, distante 71 quilômetros à noroeste da capital João Pessoa, na margem direita do rio Guaju, o qual divide os estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte. A área fica junto à foz do rio com o oceano Atlântico. A empresa Millennium Inorganic Chemicals do Brasil S/A é a detentora dos direitos de exploração mineral.

#### 2.1.1 Geologia

A geologia regional consiste de depósitos arenosos litorâneos, do Quaternário, sobrepostos em sedimentos argilo-arenosos lateritizados e endurecidos da Formação Barreiras, do Terciário (DNPM, 1983), que afloram em alguns locais próximos à praia. Localmente, areias da faixa litorânea formam extensas dunas fixas e móveis de até 70 metros de altura, com intercalações de lentes de argila no corpo de minério. A figura 1 mostra um afloramento de dunas na área.



Figura 1: Dunas litorâneas inconsolidadas na área da mina do Guaju, PB.

As dunas, constituídas basicamente por quartzo (95%) e argila (2%), incorporam minerais pesados (3%) ora disseminados, ora formando pequenas concentrações

nodulares distribuídas irregularmente nas dunas. As ocorrências determinam que os minerais de valor comercial são: ilmenita, zircão, rutilo e cianita; os sem valor comercial são: turmalina, granada, estauroлита, magnetita e monazita, entre outros (Mineração Cocal Ltda., 1992; RIB, 1975).

### 2.1.2 Lavra e processamento mineral

A lavra é por desmonte mecânico, à céu aberto, realizada por uma draga do tipo *bucket wheel* (figura 2), que extrai 870.000 t/mês de minério ROM (*run-of-mine*). O material é bombeado para uma planta flutuante acoplada à draga, que faz um pré-tratamento gravimétrico com vários conjuntos de espirais Reichert.



Figura 2: Lavra da jazida por draga *bucket wheel* e a planta de pré-tratamento acoplada.

O pré-concentrado é conduzido por correias transportadoras até a planta industrial, onde ocorre a concentração dos minerais ilmenita, zircão, rutilo e cianita através de equipamentos gravimétricos, eletrostáticos e magnéticos. A figura 3 mostra o fluxograma simplificado do beneficiamento. A ilmenita é o principal mineral, sendo produzidas 120.000 t/ano de concentrado. Concentrados de zircão (16.650 t/ano), rutilo (1.890 t/ano) e cianita (800 t/ano) são co-produtos do beneficiamento.



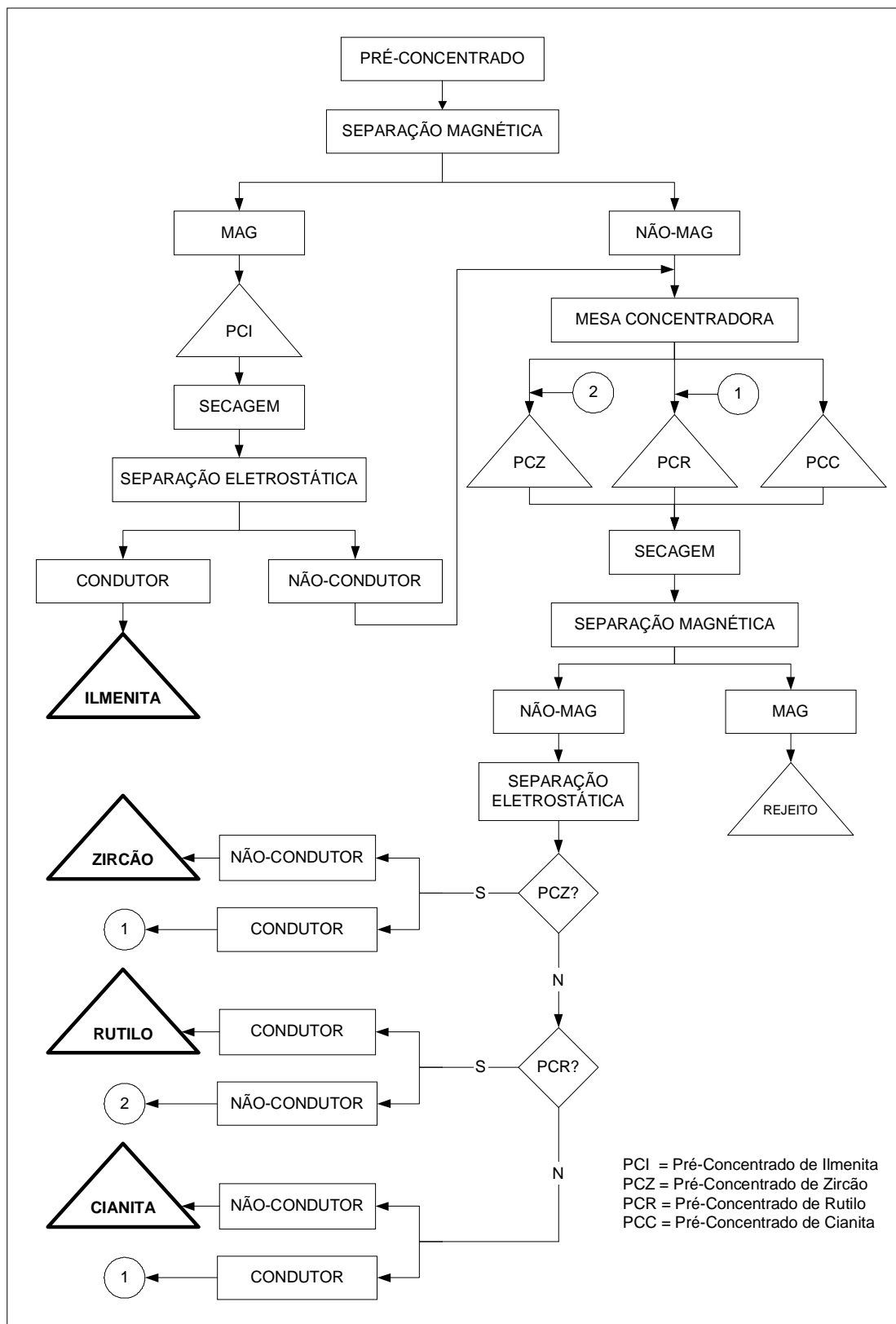


Figura 3: Fluxograma simplificado do processamento mineral na planta industrial.

## 2.2 O ESTADO DA ARTE DO ZIRCÃO

### 2.2.1 História

A palavra zircão provavelmente é derivada da palavra árabe *zargun*, que descreve a cor dourada de uma gema, hoje conhecida como zircão. Esse mineral era conhecido há muito tempo, havendo, inclusive, várias citações dele na bíblia. Não havia suspeitas de um novo elemento nesses minerais até os estudos de Martin Heinrich Klaproth, em Berlim, Alemanha, em 1789. Em 1824, Jans Jacob Berzelius isolou, pela primeira vez, um metal impuro. Somente em 1914 foi possível a obtenção do zircônio puro (Huheey *et al.*, 1993).

### 2.2.2 Mineralogia

Zircão ( $ZrSiO_4$ ) e badeleíta ( $ZrO_2$ ) são os principais minerais que contêm zircônio e háfnio, elementos que estão sempre juntos. O zircão é a principal fonte de háfnio, e o zircônio e o háfnio estão contidos no zircão à razão de 50:1. Além desses minerais, zircônio e háfnio também ocorrem como silicatos em combinações com ferro, cálcio, sódio, manganês e com outros elementos. Mais raramente combinam com titânio, tório, cálcio e ferro para formar óxidos (Hedrick, 2001).

Cristais de zircão puro são transparentes e têm valor comercial como gemas. Com contaminantes, as cores variam para amarelo, laranja, vermelho, azul, marrom e verde, mas são raros (Dana, 1978). Nas formas mais comuns são encontrados como minerais resistados em depósitos conhecidos como *mineral sands*, ocorrências comuns na faixa litorânea de diversos países.

O zircônio é o décimo oitavo elemento em abundância na crosta terrestre, onde ocorre com teor médio de 165 ppm. É um elemento metálico com alto ponto de fusão. O óxido de zircônio, também conhecido como zircônia, tem o quinto maior ponto de fusão entre os óxidos binários (USGS, 1998).

As morfologias externa e interna dos cristais de zircão são temas abordados por diversos pesquisadores. Cada cristal registra de forma diferente os processos geológicos a

que a rocha hospedeira esteve submetida, e a complexidade da morfologia do zircão depende da intensidade desses processos (Zirger *et al.*, 1996).

Os pesquisadores divergem quanto à morfologia externa dos cristais de zircão. Vavra (1993) sugere que a morfologia do cristal é resultante da integração das taxas de crescimento variáveis e está relacionada com a sua genética, onde as taxas de crescimento são controladas pelas condições ambientais durante a sua cristalização. Pupin & Turco (1972) propuseram um modelo, onde o desenvolvimento dos prismas é controlado pela temperatura e as pirâmides são controladas pela razão Al/álcalis.

Internamente, às vezes, são observadas algumas fraturas geradas após a cristalização, que foram seladas durante um evento metamórfico posterior, devido a percolação de fluidos nessas fraturas (Hartmann *et al.*, 1997).

A recristalização é um processo que ocorre nos zircões e pode ocorrer de várias formas: como cristais novos que envolvem o núcleo do zircão, parcial ou completamente (Wayne & Sinha, 1988), ou como substituição irregular de zircão zonado por não zonado, com mudança na composição química, denominada de recristalização no estado sólido, sem mudanças na forma eudral externa do zircão (Pidgeon, 1992).

### **2.2.3 Química**

O zircão é composto basicamente por Zr, Si e O. Entretanto, vários outros elementos podem ser encontrados, tais como: Hf, Y, U, Th, Pb, Fe, Ca, Nb, Al, Ba e Ti, entre outros. Ao todo, mais de 50 elementos foram encontrados no zircão (Heaman *et al.*, 1990). Esses elementos-traço podem ser enriquecidos em domínios distribuídos irregularmente ou em zonas (Koppel & Sommerauer, 1974).

O elemento Fe está sempre presente e entra na estrutura cristalográfica do zircão substituindo o Si, cuja concentração pode variar de 400 a 15.000 ppm (Gorz & White, 1970).

## 2.2.4 Geologia

O zircão ocorre como mineral acessório em uma variedade de rochas ígneas e metamórficas, especialmente naquelas contendo feldspatos sódicos, tais como granito, sienito e diorito. É um dos primeiros minerais a cristalizar durante o resfriamento de um magma, onde, algumas vezes, incorpora inclusões. Nas rochas metamórficas é encontrado em gnaisses e em xistos (Garnar, 1994; Dana, 1978).

Devido a sua escassa ocorrência nas rochas primárias, o zircão tem importância econômica em depósitos sedimentares, onde ocorre juntamente com ilmenita, rutilo e outros minerais com densidades elevadas.

Os depósitos de minerais pesados são gerados pela erosão das rochas, nas quais estão presentes como minerais-traço. Devido, especialmente, às características de dureza e resistência ao intemperismo químico são transportados por longas distâncias, são retrabalhados por repetidos processos de concentração fluvial, marinha e eólica, e depositam-se formando importantes ocorrências econômicas (Muijen & Masee, 1998).

No campo da geocronologia, o zircão é um dos minerais mais datados, porque contém de 5 a 4000 ppm de urânio e de 2 a 2000 ppm de tório, constituindo-se em um dos mais importantes minerais usados na técnica de datação U-Th-Pb (Gorz, 1974); características favoráveis, tais como baixa quantidade de Pb e alta quantidade de U e Th, resistência às modificações por processos geológicos e ocorrência em muitos tipos de rochas, favorecem o seu uso em geocronologia (Heaman & Parrish, 1991). Por ser resistente aos processos geológicos, tais como anatexia, metamorfismo ou deformações, diz-se que contém o denominado *relógio U-Pb*, de tal forma que grava em sua estrutura os eventos pelos quais são submetidas as rochas que o contém (Lee & Tromp, 1995; Nasdala *et al.*, 1996; Deer *et al.*, 1982).

## 2.2.5 Principais ocorrências

Ocorrências econômicas de zircão estão relacionadas a depósitos sedimentares conhecidos como *mineral sands*, geralmente ocorrendo ao longo de faixas litorâneas e em associação com outros minerais econômicos, como ilmenita, rutilo, estauroлита e monazita, entre outros.

A Austrália tem as maiores reservas e divide com a África do Sul o primeiro lugar em produção (DNPM, 2002), mas concentrações econômicas ocorrem em diversos países, conforme dados da tabela 1.

Tabela 1: Reservas e produção mundial de concentrado de zircão, em 2001.

| PAÍS           | RESERVAS          |            | PRODUÇÃO          |            |
|----------------|-------------------|------------|-------------------|------------|
|                | 10 <sup>3</sup> t | %          | 10 <sup>3</sup> t | %          |
| África do Sul  | 14.000            | 21,0       | 300               | 31,2       |
| Austrália      | 30.080            | 45,2       | 400               | 41,6       |
| Brasil         | 2.226             | 3,4        | 21                | 2,2        |
| China          | 1.000             | 1,5        | 15                | 1,6        |
| Estados Unidos | 5.300             | 8,1        | 100               | 10,4       |
| Índia          | 3.800             | 5,7        | 19                | 2,0        |
| Ucrânia        | 6.000             | 9,0        | 75                | 7,8        |
| Outros países  | 4.100             | 6,1        | 30                | 3,2        |
| <b>TOTAL</b>   | <b>66.506</b>     | <b>100</b> | <b>960</b>        | <b>100</b> |

Fonte: DNPM, Sumário Mineral (2002), modificada.

Segundo o DNPM (2002), as reservas brasileiras somam  $2,23 \times 10^6$  t e estão distribuídas nos seguintes Estados: Amazonas ( $1,66 \times 10^6$  t), Bahia ( $9,24 \times 10^4$  t), Minas Gerais ( $9,43 \times 10^4$  t), Paraíba ( $2,1 \times 10^5$  t), Rio de Janeiro ( $1,15 \times 10^5$  t), Rio Grande do Norte ( $4 \times 10^4$  t), São Paulo ( $9,3 \times 10^3$  t) e Espírito Santo ( $5,7 \times 10^3$  t).

A produção brasileira de concentrado de zircão tem sido efetuada somente por duas empresas: Millennium Inorganic Chemicals do Brasil S.A., no Município de Mataraca, PB, e Indústrias Nucleares do Brasil S.A. – INB, no Município de São Francisco de Itabapoana, RJ. A Millennium foi responsável por 54,0% da produção interna registrada em 2001. O discreto declínio em relação a 2000 deveu-se ao fato de a empresa ter passado por mudanças na modernização do processamento da lavra. À INB couberam os 46,0% da produção doméstica de concentrado de zircão (DNPM, 2002).

### 2.2.6 Lavra

Os depósitos de interesse econômico, na maioria dos países produtores, são pláceres inconsolidados ou parcialmente consolidados ocorrendo ao longo de faixas litorâneas. A natureza física desses depósitos, com quantidades mínimas de grãos grossos e de argilas, favorece operações de lavra com dragas *cutterhead-suction* ou *bucketline*. Em áreas

onde a água é insuficiente para dragagem, os depósitos são lavrados com *scrapers* ou tratores de esteiras (Garnar, 1994; Muijen & Massee, 1998).

### 2.2.7 Tratamento de minério

As operações de tratamento de minério ROM são similares nos diversos projetos de *mineral sands* pelo mundo. As diferenças relacionam-se às características mineralógicas dos depósitos, peculiares em cada jazida (Garnar, 1994).

Os minerais pesados, cujos teores variam de 3 a 10% no ROM, são concentrados pela remoção de quartzo e de outros minerais leves por processos gravimétricos. Inicialmente, pode haver um estágio de peneiramento para eliminação das frações mais grossas, geralmente com baixas concentrações ou sem minerais econômicos.

Para a remoção dos leves, os processos via úmida podem ser com cones e espirais Reichert, ou outros classificadores hidráulicos. Se necessário, os concentrados são escrubados para a remoção de alguma cobertura superficial que possa interferir nos processos a seco. Os concentrados são, então, secados e separados em ilmenita, leucoxeno e rutilo, por técnicas de separações magnética e eletrostática. O material remanescente é posteriormente tratado com espirais, mesas concentradoras, separadores eletrostáticos e magnéticos para a concentração de zircão (Garnar, 1994; Muijen & Massee, 1998).

### 2.2.8 Mercado

Alta dureza, elevado índice de refração e elevado ponto de fusão (>1800 °C) são características que favorecem a aplicação do zircão, da zircônia ou do zircônio em variadas aplicações industriais. Historicamente, concentrado de zircão tem sido o melhor co-produto na indústria de *mineral sands*, mas os preços tiveram uma relativa turbulência, com curtos períodos de preços muito altos, seguidos por longos períodos de baixo preço médio. A situação tende a mudar e há uma expectativa dos preços se manterem nos níveis atuais, os quais são significativamente superiores à média dos preços históricos. Isso se deve ao fato de que 80% do consumo de concentrado de zircão estar sendo aplicado em produtos que requerem as propriedades físicas e químicas do mineral, as quais são difíceis de serem encontradas em outros materiais, e cuja substituição seja efetiva na relação custo/benefício (Gambogi, 1997).

Em longo prazo poderá ocorrer significativa diminuição da oferta de concentrado de zircão, a não ser que novas fontes de produção de concentrado sejam colocadas em produção. Pesquisadores americanos informaram que depósitos de fosfato, areia e cascalho têm potencial para produzir quantidades substanciais de zircônio em forma de subproduto. Em aplicações nucleares, o zircão pode ser substituído com limitações por columbita e tantalita, enquanto que materiais sintéticos e titânio podem substituí-lo em uso de laboratório químico. Algumas aplicações de fundição podem ter a cromita e a olivina como substitutos do zircão. Dolomita e espinélio refratário também podem substituí-lo em certas aplicações que exigem alta temperatura (DNPM, 2002). A tabela 2 mostra o preço médio para concentrados de zircão nos últimos anos.

Tabela 2: Preço médio para concentrados de zircão.

| <b>Concentrado de zircão</b> | <b>1999</b> | <b>2000</b> | <b>2001</b> |
|------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>R\$/t *</b>               | 595         | 691         | 864         |
| <b>US\$/t **</b>             | 300         | 340         | 350         |

\* : concentrado produzido e comercializado no Brasil.

\*\* : concentrado produzido e comercializado nos EUA.

Fonte: DNPM, Sumário Mineral (2002), modificada.

### **2.2.9 Principais usos**

Aproximadamente 95% de todo o zircônio consumido está na forma de zircão, óxido de zircônio, ou outras substâncias químicas de zircônio. O restante é consumido como zircônio metálico e ligas contendo zircônio. O zircão usado para revestimentos em moldes de fundição aumenta a resistência à penetração de metal e dá um acabamento uniforme. Moído ou granulado, o zircão é usado em pinturas refratárias. Zircão na forma de tijolos refratários e blocos são usados em fornos. Óxido de zircônio estabilizado exibe alta reflectância e boa estabilidade térmica, sendo usado como um opacificante e pigmento em coberturas coloridas para diversos produtos cerâmicos (Hedrick, 2001).

Por ser quimicamente inerte, ter excelentes propriedades termais, ter baixa expansão termal no calor e estabilidade em temperaturas extremamente altas, zircão/zircônia/zircônio têm sido utilizados em diversos segmentos industriais. Algumas aplicações específicas são citadas a seguir (Garnar, 1994):

- cerâmicas tradicionais: concentrado de zircão moído é usado em coberturas esmaltadas;
- fundição: concentrado de zircão é usado como revestimento de cápsulas e moldes para a fundição de aço;
- refratários: concentrado de zircão é fundido para a fabricação de tijolos refratários usados em estufas e na fabricação de artigos para laboratório. Refratários de  $ZrO_2$  podem ser usados em temperaturas de até  $1960\text{ }^\circ\text{C}$ . O  $ZrO_2$  funde-se completamente em  $2760\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- abrasivos: concentrado de zircão é convertido em  $ZrO_2$  e usado na fabricação de produtos abrasivos de zircônia e alumina-zircônia. O concentrado também é usado na limpeza de plantas de geração de eletricidade;
- opacidade: concentrado de zircão também é usado como opacificante em porcelanas vitrificadas. Devido ao seu alto índice de refração, atua como o pigmento de  $TiO_2$  em tintas, dando uma aparência de branco opaco nos materiais que têm baixo índice de refração;
- zircônio metálico: produzido de concentrado de zircão, pela reação com cloro na presença de carbono e convertendo o tetracloreto em esponja metálica. Esse material é trabalhado para produzir uma variedade de artigos metálicos. A esponja contém 2,5% Hf, o qual é muito difícil de separar. Zircônio puro, sem háfnio, é utilizado em reatores de usinas atômicas;
- compostos de zircônio são preparados e vendidos para os seguintes usos: oxiclreto de zircônio: cobertura em têxteis; carboneto de zircônio: abrasivo; tetracloreto de zircônio: refino de Al e Mg; sulfato de zircônio sódico: precipitação de proteínas, estabilizador de pigmentos e opacificante de papéis; hidreto de zircônio: moderador de Nêutron;
- outros usos: gemas ornamentais. Pode ser confundido com diamante, devido ao lustro; válvulas eletrônicas; materiais cirúrgicos; bulbos para lâmpadas de *flash*; filamentos



de lâmpadas; desodorizante; ligas: aço combinado com zircão torna a liga mais resistente à fadiga e a impactos.

- Háfênio: embora relativamente abundante na natureza, os custos de extração do elemento são extremamente altos. O concentrado de zircão é a única fonte comercial de háfênio. Com alto ponto de fusão (2200 °C) e excelente resistência em uma variedade de ambientes corrosivos, tem sido utilizado em aplicações especiais que requerem essas propriedades (Garnar, 1994).

### 2.2.10 Padrões de qualidade

Concentrados de zircão devem ter as seguintes especificações (Garnar, 1994):  $ZrO_2+HfO_2$ : 65-66% (mínimo);  $Fe_2O_3$ : 0,02-0,10% (máximo);  $TiO_2$ : 0,10-0,35% (máximo);  $Al_2O_3$ : 0,2-2,0% (máximo). A distribuição granulométrica e a forma das partículas são importantes, dependendo das aplicações em fundição.

O concentrado de zircão de alta qualidade produzido na mina do Guaju tem a seguinte análise química típica:  $ZrO_2+HfO_2$ : 66,0%;  $Fe_2O_3$ : 0,11%;  $TiO_2$ : 0,06%;  $Al_2O_3$ : 0,8%;  $SiO_2$ : 32,2%;  $P_2O_5$ : 0,1% (Millennium).

## 2.3 METAMITIZAÇÃO EM ZIRCÕES

A extrema dureza do zircão e sua capacidade de resistir a múltiplos ciclos de erosão, intemperismo, deformação e metamorfismo sugerem que os cristais sejam particularmente resistentes, permanecendo impenetráveis durante aqueles mecanismos de desagregação (Lee & Tromp, 1995). Embora resistente à ação de forças externas, internamente ocorre um processo de alteração denominado metamitização, resultante da substituição de U e Th por Zr na rede cristalina do zircão (Garnar, 1994).

O decaimento natural da radioatividade do U e Th gera o denominado "*α-recoil*", ou recuo nuclear, fragmentação e excitação de raios  $\gamma$ . Esses processos provocam pontos de desordem na rede cristalina, caracterizados por átomos deslocados, vacâncias e átomos intersticiais. A energia de recuo (*recoil energy*) é da ordem de 100 keV. Isso não apenas cria um enorme dano estrutural, mas também resulta na ejeção de núcleos da rede cristalina do zircão. Assim, a metamitização provoca uma elevada expansão do volume da

rede cristalina, gerando pressões internas que causam fraturas no cristal (Ewing *et al.*, 1987; Matzke, 1982).

Como a concentração de U e Th não é uniforme no zircão, resultado das variações durante o crescimento do mineral, a expansão do volume na metamitização ocorre em diferentes taxas. Em geral, as zonas mais ricas em U e Th irão expandir muito mais rapidamente que as zonas pobres nesses elementos. Essas expansões heterogêneas criam pressões internas por todo o zircão, suficientes para fraturá-lo. As fraturas servem como um caminho potencial para a penetração de fluidos, permitindo a lixiviação dos elementos (Nasdala *et al.*, 1996; Lee & Tromp, 1995; Murakami *et al.*, 1991).

A substituição de  $U^{4+}$  e  $Th^{4+}$  por  $Zr^{4+}$  é limitada pela semelhança do raio iônico desses átomos (em torno de 1 Å). O  $Pb^{2+}$ , produto do decaimento do U, tem raio iônico maior (~1,3 Å), razão pela qual o Pb é excluído da estrutura do zircão, e o produto final da metamitização é uma massa vítrea, recristalizada e amorfa, de composição zirconítica (Wopenka *et al.*, 1996; Matzke, 1982).

As áreas com alto grau de metamitização geralmente contêm teores elevados de elementos-traço em relação às áreas próximas do mesmo cristal que não estão metamitizadas (Nasdala *et al.*, 1996).

Estudos de Hartmann *et al.* (2000) em zircões metamitizados do Granito Caçapava, no Rio Grande do Sul, com o objetivo de entender os resultados geocronológicos e as trocas químicas entre o zircão e o ambiente metamórfico, foram concentrados na verificação de U, Th, Pb, Hf, Y e Fe. A figura 4 mostra um zircão do Granito Caçapava, imagem obtida por BSE. A área marcada com um círculo mostra uma zona metamitizada (recristalizada), e os pontos assinalados (A até F) foram analisados por SHRIMP (*Sensitive High Resolution Ion Microprobe*). As análises determinaram que as partes metamitizadas estão fortemente enriquecidas em Fe (~100 vezes), entre outros elementos. A figura 5 mostra a quantidade de Fe nos pontos assinalados. É interessante observar as diferenças acentuadas de teores entre as áreas não metamitizadas (bandas claras do cristal na figura 4) e as metamitizadas (bandas escuras do mesmo cristal). Informalmente, o professor Hartmann (Instituto Geociências/UFRGS) comentou que a massa vítrea das bandas escuras pode conter até 10% de Fe.

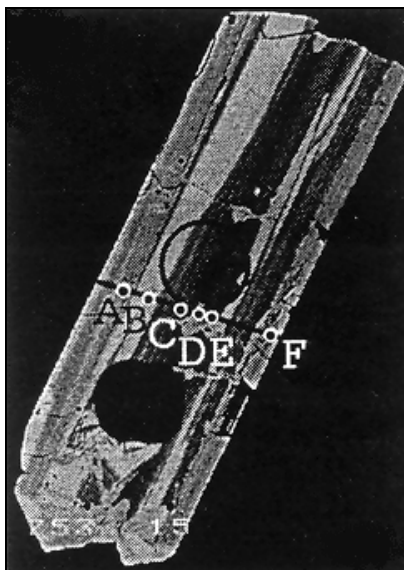


Figura 4: Zircão com o destaque de uma área metamitizada. Fonte: Hartmann *et al.* (2000).

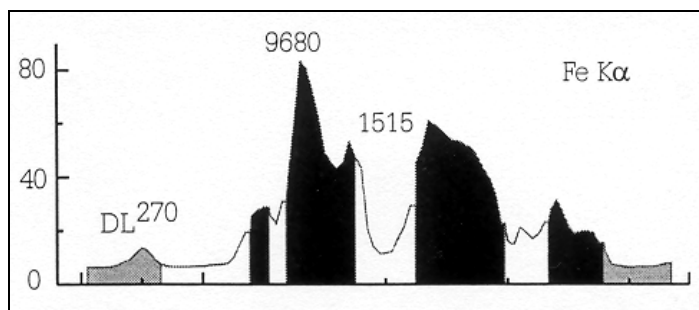


Figura 5: Gráfico dos teores de Fe correspondentes aos pontos assinalados na figura 4.

Fonte: Hartmann *et al.* (2000).

A análise de três populações de zircões do depósito de Thor Lake, no Canadá, realizada por Smith *et al.* (1991), ilustrou como a estrutura do zircão pode acomodar íons externos com o processo de metamitização. Cerca de 40% do Zr foi substituído por cátions, tais como Y, Terras Raras, Nb, U, Ca, etc., enquanto que somente uma baixa porcentagem de Si foi substituída por Al e P.

Krogh & Davis desenvolveram estudos relativos à geocronologia, usando zircões metamíticos. Em geral, os estudos mostraram que zircões ou partes de zircões que se

tornaram metamíticos são susceptíveis ao ataque por soluções que podem causar alterações, e que Ca, Al, Fe e H<sub>2</sub>O são introduzidos na estrutura dos cristais.

## 2.4 MICROONDAS

Microondas são radiações eletromagnéticas não-ionizadas cujas frequências dividem-se em três bandas: UHF (*ultra high frequency*), de 300 MHz a 3 GHz; SHF (*superhigh frequency*), de 3 a 30 GHz; EHF (*extremely high frequency*), de 30 a 300 GHz. A energia das microondas é derivada da energia elétrica com uma eficiência de conversão de aproximadamente 50% para 2450 MHz e 85% para 915 MHz (Haque, 1999).

O aquecimento por microondas oferece algumas vantagens sobre o aquecimento convencional: aquecimento rápido; transferência de energia ao invés de calor; aquecimento seletivo de material; aquecimento volumétrico; rápidos acionamento e parada; o aquecimento começa no interior do material; elevado nível de segurança e automação.

### 2.4.1 Conceito básico de aquecimento por microondas

O aquecimento de um material por microondas depende de sua constante dielétrica. A constante dielétrica é a medida da habilidade do material em retardar a energia das microondas que passam através dele. Nos metais, as microondas são refletidas e não o aquecem. Os metais em geral têm alta condutividade e são classificados como condutores. Materiais transparentes deixam passar as microondas e são classificados como isolantes. Materiais que absorvem as microondas são facilmente aquecidos e são classificados como dielétricos (Haque, 1999). A figura 6 indica essas propriedades.

### 2.4.2 O uso de microondas em tratamento mineral

Ford & Pei (1967), em Haque (1999), aplicaram a energia das microondas para o aquecimento de alguns compostos de óxidos e sulfetos. Os autores concluíram que os compostos de cores escuras aqueciam rapidamente em altas temperaturas (1000 °C), e que as taxas de aquecimento de compostos de cores escuras foram muito maiores do que aqueles de cores claras.

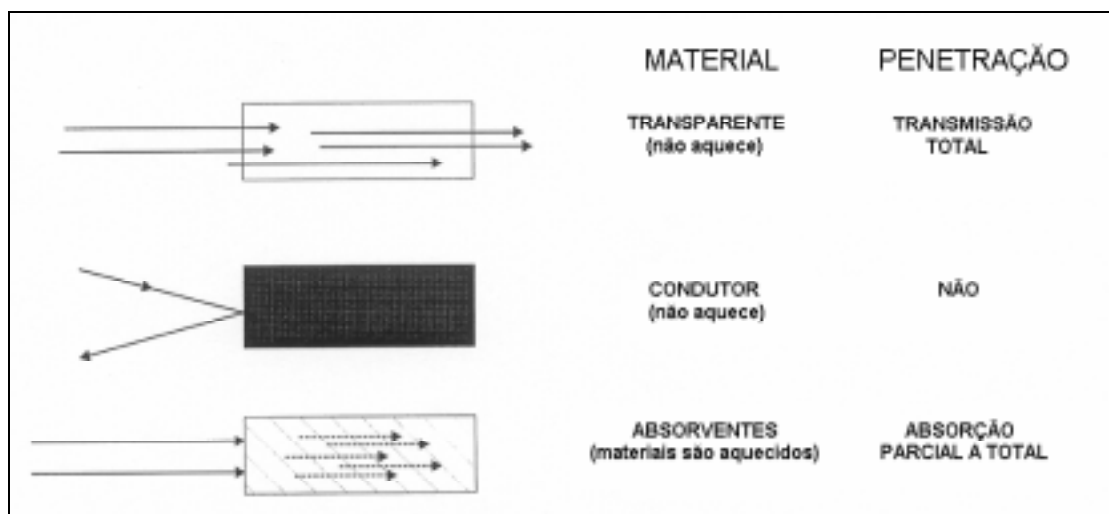


Figura 6: Interação de microondas com materiais. Fonte: Haque (1999), modificada.

Chen *et al.* (1984) publicaram os resultados sobre o aquecimento de 40 minerais em microondas, dividindo-os em dois grupos: (1) os minerais não aqueceram ou aqueceram pouco; (2) os minerais aqueceram bastante. Muitos silicatos, carbonatos, sulfatos e alguns óxidos e sulfetos caíram no primeiro grupo. Alguns óxidos metálicos, como hematita, magnetita e cassiterita aqueceram rapidamente e caíram no segundo grupo. O zircão foi um dos silicatos testados que caiu no primeiro grupo. Nos testes, os parâmetros de operação foram: (1) – frequência (2450 MHz), potência (150 W), tempo de exposição (5 minutos); (2) – frequência (2450 MHz), potência (30 a >150 W), tempo de exposição (3 a 5 minutos).

Walkiewicz *et al.* (1988), em Haque (1999), realizaram testes de aquecimento em minerais e compostos inorgânicos. A tabela 3 mostra alguns resultados. Este estudo também revelou que o aquecimento rápido de minérios de matriz transparente, em microondas, gera fadiga térmica de suficiente magnitude para criar microfaturas ao longo dos limites dos minerais. Isso melhora a eficácia nos processos de moagem ou lixiviação. Neste aspecto, Salsman *et al.* (1996) usaram um modelo numérico para determinar a resposta termodinâmica em rochas com calcita e pirita durante tratamento em microondas, indicando que ocorre uma redução no *work index* com o tratamento. Kingman & Rowson (1998) reportam que os minerais de corpos de minérios possuem propriedades mecânicas e térmicas diferentes. Quando a energia é aplicada, fadigas de diferentes magnitudes podem ser geradas na rede cristalina, seja por processos de resfriamento ou de aquecimento. Isso é devido às diferenças entre os coeficientes de expansão térmica das diferentes espécies minerais. A fadiga gera fraturas localizadas de natureza inter e transgranular. Fitzgibbon & Veasey (1990)

indicaram que essas fraturas levam a uma significativa redução da resistência à moagem e que a energia de microondas pode diminuir os custos dos processos.

Tabela 3: Temperaturas atingidas por minerais aquecidos em microondas.

| <b>MINERAL</b> | <b>COMP. QUÍMICA</b>              | <b>TEMP. (°C)</b> | <b>TEMPO (minutos)</b> |
|----------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| Hematita       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 182               | 7                      |
| Magnetita      | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>    | 1258              | 2,75                   |
| Pirita         | FeS <sub>2</sub>                  | 1019              | 6,76                   |
| Ortoclásio     | KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> | 67                | 7                      |
| Quartzo        | SiO <sub>2</sub>                  | 79                | 7                      |
| Zircão         | ZrSiO <sub>4</sub>                | 52                | 7                      |

Fonte: Haque (1999), modificada.

Chunpeng *et al.* (1990), em Haque (1999), também realizaram testes de aquecimento com microondas em vários óxidos, sulfetos e carbonatos, utilizando 50 gramas de amostras passantes na malha 0,074 mm, e os parâmetros 500 W de potência, 2450 MHz de frequência e 4 minutos de tempo de exposição. Os resultados indicaram que a maioria dos óxidos e sulfetos aqueceu rapidamente, atingindo altas temperaturas.

Standish *et al.* (1991), em Haque (1999), reportaram que o tamanho da partícula é um fator também importante, mas não necessariamente consistente para o aquecimento de materiais granulares em microondas. Segundo esses autores, por exemplo, o aquecimento de alumina de granulometria fina aquece mais rapidamente que a grossa, enquanto que a hematita de granulometria grossa aquece mais rápido que a fina.

## 2.5 ULTRA-SOM

O som percorre um fluido como uma onda de pressão em três dimensões, consistindo de ciclos alternados de compressão e rarefação. A frequência mais usada como força ultra-sônica varia entre 20 e 100 kHz. É a denominada baixa frequência e é utilizada em sonoquímica, biologia e limpeza. Frequências maiores do que 1 MHz são usadas para diagnósticos médicos, monitoração de processos industriais, alarmes, etc. Durante o ciclo de rarefação a pressão negativa desenvolvida pela força ultra-sônica é suficiente para vencer as forças intermoleculares relacionadas ao fluido, resultando na formação de microbolhas. O ciclo de compressão subsequente pode originar bolhas de desestruturação, quase

instantaneamente, liberando uma grande explosão localizada de energia. Esse processo é conhecido como cavitação, que pode ser definido como o fenômeno de formação, crescimento e colapso de microbolhas no meio submetido à ação das ondas ultra-sônicas. O fenômeno da cavitação acústica gera altas temperaturas ( $\sim 5000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), pressões ( $\sim 2000\text{ atm}$ ) microlocalizadas e geração de microjatos de alta velocidade, capazes de perfurar materiais sólidos (Farmer *et al.*, 2000a; Suslick, 1994). A figura 7 ilustra o processo.

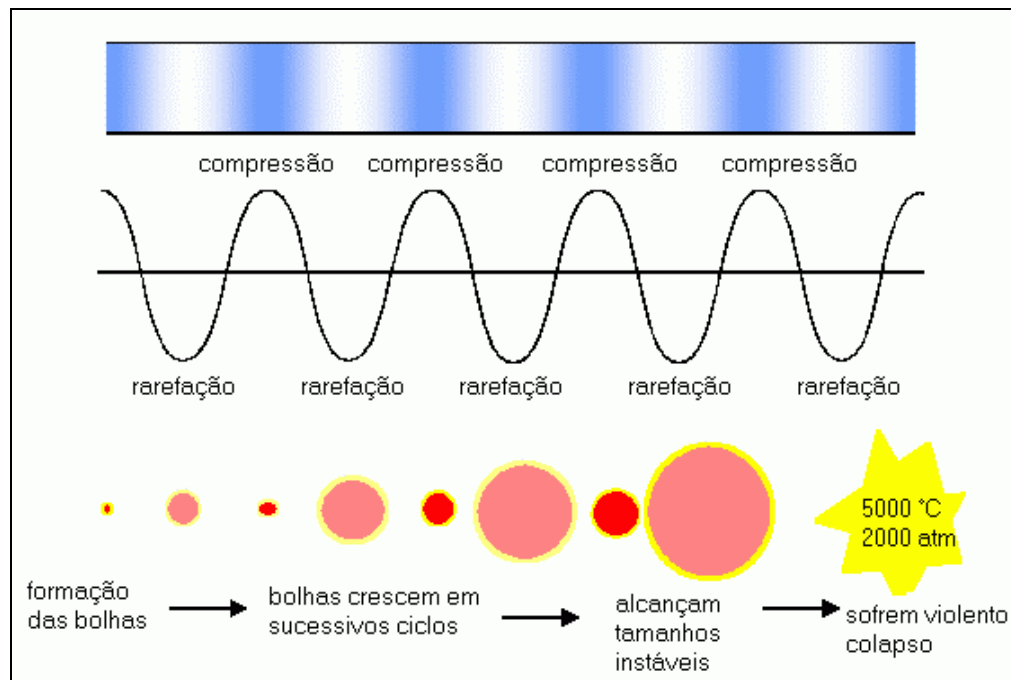


Figura 7: Fenômeno da cavitação acústica. Fonte: Suslick (1994), modificada.

### 2.5.1 O uso de ultra-som no tratamento de minérios

No tratamento mineral, a energia de cavitação tem sido utilizada em diversos processos. Gaete-Garretón *et al.* (2000) usaram ultra-som para cominuição de rochas duras, e concluíram que o processo originou produtos de alta qualidade e com menos gasto de energia do que os sistemas convencionais. Singh (1999) investigou o efeito das ondas sônicas na eficiência do desaguamento de carvão fino na filtragem à vácuo, e concluiu que o pré-tratamento com ultra-som tem potencial para aumentar a taxa de filtragem. Farmer *et al.* (2000a) aplicaram ultra-som para remover película de argilominerais e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  da superfície de areias quartzosas, que interfere na eficácia operacional de equipamentos eletrostáticos e magnéticos usados na purificação da sílica. Os resultados indicaram uma redução do teor de

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 0,025% para menos de 0,012%; a redução do teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  depende da potência sônica, enquanto que o uso de reagentes na polpa diminui o tempo de operação do equipamento.

Farmer *et al.* (2000b) aplicaram ultra-som em minerais pesados de depósitos de dunas da costa oeste da Austrália, também portadores de película argilo-ferruginosa. Segundo os autores, minerais pesados que tinham alta resistividade (não-condutores) eram também mais hidrofóbicos, enquanto que aqueles com baixas resistividades (condutores) eram hidrofílicos. Além disso, processos que produzem aumento na resistividade também produzem aumento na hidrofobicidade, e vice-versa. Os resultados mostraram que para os condutores (ilmenita, rutilo e leucoxeno) a sonificação na água aumentou tanto as propriedades condutoras como as hidrofílicas. Quando os mesmos testes foram realizados nos não-condutores (zircão) a sonificação na água aumentou a resistividade e a hidrofobicidade, como era esperado. A tabela 4 mostra os resultados dos testes aplicados.

Tabela 4: Efeito de ultra-som na resistividade de minerais pesados de dunas.

| Amostra          | RESISTIVIDADE $\rho$ ( $\Omega$ cm) |            |             |
|------------------|-------------------------------------|------------|-------------|
|                  | Zircão                              | Leucoxeno  | Ilmenita    |
| Não tratada      | 1,410E + 11                         | 1,09E + 11 | 8,133E + 10 |
| Ultra-som + água | 3,309E + 11                         | 3,70E + 10 | 2,977E + 10 |

Fonte: Farmer *et al.* (2000b), modificada.

Farmer *et al.* (2000a) compararam a performance entre os processos de atrição e ultra-som na redução de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de areias quartzosas. Com ultra-som, os testes foram realizados em polpas com ácido sulfúrico diluído, solução de hidróxido de sódio e solução de carbonato de sódio. A mesma amostra foi submetida a uma série de testes de atrição, sendo utilizado as mesmas concentrações das soluções. Na atrição, foram formadas polpas com 65% de sólidos e tempo de 4 minutos, enquanto que no ultra-som as polpas foram de 33% de sólidos e tempo de 2 minutos. A tabela 5 mostra que os melhores resultados foram obtidos no tratamento com ultra-som, em todas as soluções. Quanto ao uso destas, NaOH e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  promoveram as melhores performances.



Tabela 5: Comparação entre resultados de testes de atrição e ultra-som em areias quartzosas com película de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

| Processo                               | Concentração da solução (%) | Tempo (minutos) | Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%) |
|--|-----------------------------|-----------------|------------------------------------|-----------------------------|
| Amostra                                |                             |                 |                                    | 0,025                       |
| Digestão com água régia                |                             | 60              | 60                                 | 0,010                       |
| Atrição com $\text{H}_2\text{SO}_4$    | 0,01                        | 4               | 60                                 | 0,026                       |
| Ultra-som com $\text{H}_2\text{SO}_4$  | 0,01                        | 2               | 30                                 | 0,017                       |
| Atrição com $\text{H}_2\text{O}$       |                             | 4               | 60                                 | 0,024                       |
| Ultra-som com $\text{H}_2\text{O}$     |                             | 2               | 30                                 | 0,018                       |
| Atrição com $\text{NaOH}$              | 0,037                       | 4               | 60                                 | 0,017                       |
| Ultra-som com $\text{NaOH}$            | 0,03                        | 2               | 30                                 | 0,012                       |
| Atrição com $\text{Na}_2\text{CO}_3$   | 0,322                       | 4               | 20                                 | 0,019                       |
| Ultra-som com $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 0,2                         | 2               | 30                                 | 0,013                       |

Fonte: Farmer *et al.* (2000a), modificada.

O uso de ultra-som varia desde pequenas células de laboratório de 100 a 200 W, até grandes tanques industriais de vários kW.

## 2.6 ATRICÃO

São poucas as informações sobre operações de atrição em publicações relacionadas a tratamento mineral. Taggart (1945) descreve o processo, também conhecido como escrubagem, como sendo a operação onde ocorre a separação de grãos unidos por material argiloso, por precipitados salinos, ou por material semelhante, pela ação de forças relativamente fracas. O processo é o resultado do atrito entre os grãos de durezas elevadas, em polpa sob intensa agitação.

Hoyer *et al.* (2001) relatam a performance de um equipamento na remoção de uma película alumino-silicatada em grãos de concentrado de ilmenita de um depósito australiano, para otimizar a recuperação do concentrado. Neste estudo, os autores realizaram testes em escala de laboratório, obtendo sucesso na remoção da película sem afetar substancialmente a granulometria do material. Os parâmetros operacionais foram: atrição a seco e a úmido (80% de sólidos); rotação de 1200 rpm; tempos de 24, 49 e 98 segundos para atrição a úmido e 35, 70 e 140 segundos para atrição a seco; incrementos no consumo de energia de 5, 10 e 20 kW.h/t. Os resultados indicaram que a alumina e a sílica foram

removidas rapidamente com 5 kW.h/t. Posteriormente, os autores realizaram testes em planta piloto somente com atrição a úmido, com taxas de alimentação variando entre 0,4 e 1,5 t/h e tempos de operação variando entre 21 e 41 minutos. Os resultados foram muito similares aos testes de laboratório para a alumina, mas variável em relação à sílica, com o argumento de que poderia ter havido diferenças na quantidade de sílica livre nas duas amostras alimentadas na planta piloto. Numa terceira etapa de testes, os autores conduziram experimentos paralelos com lixiviação ácida nas mesmas amostras. Os resultados indicaram que a eficiência da atrição é comparável com a da lixiviação, porém os custos da primeira são substancialmente inferiores ao da segunda.

### **3 METODOLOGIA**

#### **3.1 ETAPAS E MATERIAIS**

O projeto de pesquisa foi elaborado para ser desenvolvido em duas etapas principais e consecutivas, onde os resultados da primeira etapa fundamentariam os procedimentos para a segunda. Na primeira etapa realizou-se uma série de investigações científicas no corpo de minério e nos minerais do concentrado de zircão, o que se denominou de avaliação tecnológica dos materiais. Na segunda etapa foram implementados variados processos de tratamento mineral no pré-concentrado de zircão e no concentrado de zircão, a fim de se definir uma rota alternativa ao atual fluxograma de beneficiamento de zircão na mina, com o objetivo de se gerar um produto mais puro, com qualidade superior ao concentrado de zircão originalmente pesquisado.

#### **3.2 AVALIAÇÃO TECNOLÓGICA DOS MATERIAIS**

A pesquisa na jazida e nos concentrados de zircão foi conduzida com o objetivo de se determinar as características físico-químicas de ambos materiais e avaliar as possíveis causas para a produção dos diferentes tipos de concentrados de zircão na mina.

Sob este enfoque, realizaram-se as seguintes investigações: caracterização mineralógica das dunas, caracterização mineralógica de testemunhos de sondagem, caracterização mineralógica do Concentrado de Zirconita B, análise das inclusões minerais nos zircões e metamitização nos zircões.

##### **3.2.1 Caracterização mineralógica das dunas**

Durante a primeira visita à mina do Guaju, vários afloramentos expostos pela lavra foram observados. No geral, apresentavam estruturas homogêneas, mas havia cores diferentes ao longo do perfil. A altura média das dunas era 30 metros e ocorriam pequenas lentes de argila vermelha aleatoriamente intercaladas nos sedimentos. Na base das dunas, as areias eram de cores avermelhadas; no topo, as cores variavam entre branca e amarela.

Considerando as diferenças nas cores do perfil, definiu-se pela coleta de duas amostras ROM para a caracterização mineralógica das dunas: uma, da base das dunas,

foi identificada como BASE; a outra, do topo das dunas, foi identificada como TOPO. Ambas pesaram cerca de 300 kg e cada amostra correspondeu a alíquotas coletadas de dez pontos distintos de uma frente de lavra.

Individualmente, as amostras BASE e TOPO foram homogeneizadas e submetidas a sucessivos quarteamentos, até atingirem alíquotas adequadas para as investigações. Posteriormente, cada alíquota ROM passou por sucessivas etapas de preparação para as análises, conforme fluxograma ilustrado na figura 8.

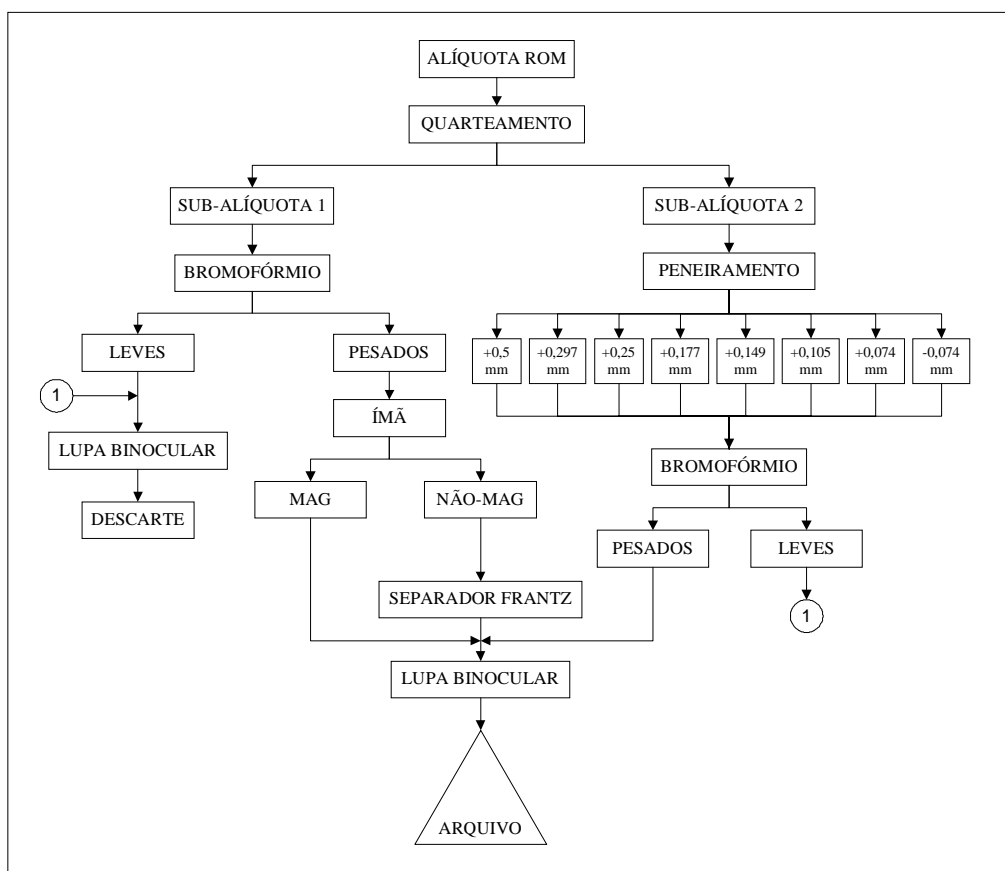


Figura 8: Fluxograma das etapas de preparação das alíquotas ROM para as análises.

A sub-alíquota 1 serviu para a identificação dos minerais leves e pesados do ROM e das características texturais de ambas frações, em lupa binocular. O bromofórmio foi o meio-denso utilizado para separar os minerais pesados da sub-alíquota. A fração dos pesados foi submetida ao separador isodinâmico Frantz, que separa os minerais conforme suas permeabilidades magnéticas, em faixas pré-determinadas de ampères, que facilitam a quantificação e a identificação dos mesmos. Iniciou-se a operação com 0,2 A e

incrementaram-se valores de 0,2 A, até 1,8 A. O uso de ímã, antes do separador Frantz, serviu para a retirada dos minerais magnéticos que não podem ser passados no equipamento.

A sub-alíquota 2 serviu para a mesma finalidade, porém em diferentes frações granulométricas.

### **3.2.2 Caracterização mineralógica de testemunhos de sondagem**

Os resultados da caracterização das dunas foram considerados relevantes para a empresa Millennium, porque alguns deles eram desconhecidos por seus técnicos, que trabalhavam com dados gerados há cerca de 20 anos, os quais não contemplavam algumas das características identificadas na atual pesquisa.

Como a empresa havia recentemente desenvolvido uma malha de sondagem para fins de cubagem, em bloco contíguo ao bloco em lavra, amostrado, os técnicos da empresa solicitaram a caracterização de testemunhos de sondagem de um furo, para ser verificada a continuidade, ou não, das características no bloco sondado. A empresa definiu os testemunhos do furo de sonda L2500-F1200, com profundidade de 53,05 m.

Como a cor foi um fator importante na caracterização das amostras da frente de lavra, decidiu-se que esse parâmetro também seria utilizado para separar os testemunhos em intervalos de análise. Assim, três intervalos foram definidos: 0 a 20,25 m; 20,25 a 31,5 m; 36,0 a 53,05 m. Nos respectivos intervalos as cores eram vermelha, amarela e vermelha clara. O intervalo 31,5 a 36,0 m não tinha testemunhos de sondagem. Os testemunhos de cada intervalo foram homogeneizados, originando três amostras para o estudo.

Para as análises, as amostras dos três intervalos foram submetidas aos mesmos procedimentos indicados no fluxograma da figura 8. Adicionalmente, aplicou-se ultra-som nas frações dos pesados, antes de submetê-las ao separador Frantz, porque se verificou que havia muita argila aderida aos minerais. O equipamento, fabricado pela empresa Thornton Inpec Eletrônica Ltda., foi operado na frequência de 40 kHz, na potência de 200 W e no tempo de 12 minutos. Na polpa, foi adicionada uma solução de hexametáfosfato de sódio para auxiliar a remoção da argila aderida aos grãos, procedimento que denotou eficiência na remoção. Antes disso, tentou-se agitação mecânica com turbulência em polpa, com a mesma solução química, mas a argila não foi removida por estar fortemente aderida aos grãos.

O uso de ultra-som neste trabalho restringiu-se à remoção da película argilo-ferruginosa nos concentrados de minerais pesados do citado furo de sonda. Apesar da eficácia do processo, não foi aplicado nos demais materiais, porque, segundo a empresa, não haveria uma aplicação prática do método no âmbito da mina, seja por ser uma tecnologia pouco conhecida, seja pelos custos elevados na aquisição de equipamentos. A empresa desejava um método mais barato, considerando que o zircão é uma matéria-prima de importância econômica secundária no beneficiamento mineral. Assim, nas pesquisas, deu-se preferência para o tratamento dos materiais usando-se a rota de atrição.

### **3.2.3 Caracterização mineralógica do Concentrado de Zirconita B**

A mina do Guaju produz seis tipos de concentrado de zircão. As qualidades variam conforme os teores de  $ZrO_2$  e de substâncias contaminantes, como  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $P_2O_5$ . O produto mais nobre é denominado Concentrado de Zirconita E (CZE), com alto teor de  $ZrO_2$  ( $\geq 66\%$ ) e teores abaixo do limite máximo permitidos para as demais substâncias contaminantes. O Concentrado de Zirconita B (CZB) é um produto de baixa qualidade (cerca de 64% de  $ZrO_2$ ) e contém as citadas substâncias contaminantes com teores considerados elevados.

Um dos objetivos deste estudo foi a identificação das causas que levam à formação do CZB que, em termos de qualidade, representa o valor 2 em uma escala de 1 a 6, onde o valor 6 é atribuído ao CZE. Em termos de massa, o CZE representa 50% dos concentrados de zircão produzidos na mina; o CZB representa 40%.

Quatro alíquotas do CZB foram analisadas em uma lupa binocular, em aumento de até 80 vezes, de onde se separou o zircão dos demais minerais considerados contaminantes do concentrado. Quanto à fração zirconítica, identificaram-se características, como grãos com e sem inclusões minerais, e grãos de cor amarela, transparentes ou opacos. A fração dos demais minerais foi separada em subfrações contendo ilmenita, rutilo, estauroлита e monazita, que são os principais minerais contaminantes do CZB. Outros minerais, que aparecem em quantidades menores, também foram separados em uma subfração à parte.

Uma quinta alíquota do CZB foi separada em sete faixas granulométricas (+0,297 mm, -0,297+0,25 mm, -0,25+0,177 mm, -0,177+0,149 mm, -0,149+0,105 mm,

-0,105+0,074 mm e -0,074 mm) para se obter a distribuição e as características texturais dos minerais nas faixas.

### **3.2.4 Análise das inclusões minerais nos zircões**

Durante a caracterização do CZB verificou-se que muitos zircões continham inclusões minerais de dimensões e cores variadas. Para se determinar a natureza das mesmas, cerca de 300 grãos de zircão com inclusões minerais foram selecionados de uma amostra do CZB. Este estudo foi realizado no Instituto de Mineralogia da Universidade de Aachen. Após serem selecionados em uma lupa binocular, os grãos foram colados em uma lâmina de vidro e foram desgastados, expondo 68 inclusões minerais, que foram analisadas em um microscópio óptico e em uma microsonda analítica, sendo parte delas fotografada.

### **3.2.5 Metamitização nos zircões**

No decorrer da pesquisa, verificou-se que amostras de CZB tratadas e purificadas apresentavam teores ainda elevados de Fe, enquanto que os teores das demais substâncias contaminantes haviam baixado significativamente. Este dado parecia incompatível, porque não se detectava estauroлита nem ilmenita no produto purificado, que são os minerais portadores de Fe em suas estruturas, e que são os principais minerais contaminantes do CZB.

Consultando o Professor Léo Afrâneo Hartmann, que é um especialista em zircões, do Instituto de Geociências, da UFRGS, obteve-se a informação que o zircão é um mineral muito pesquisado por geocientistas nas datações rochosas, e que o processo de metamitização é um dos temas intensamente discutidos nessas pesquisas. O Professor Hartmann comentou que nesse processo ocorrem recristalizações e substituições químicas na estrutura do zircão, com enriquecimento de elementos como Al, Fe, Y e Th, entre outros. Diante dessa informação, decidiu-se fazer um estudo similar nos grãos do CZB, com o uso de uma microsonda eletrônica da marca Cameca, modelo SX50, do Instituto de Geociências da UFRGS.

Para este estudo foram coletados, aleatoriamente, 800 grãos de zircão do CZB, os quais foram colados em uma lâmina de vidro e posteriormente desgastados e polidos para a análise na microsonda. Todos os grãos foram avaliados para se identificar a presença

ou não dos metamitos. Foram escolhidos três grãos com metamitos, procedendo-se a uma varredura com raios x e obtendo-se os mapas de três elementos (Fe, Th e Zr), com procedimentos semelhantes aos desenvolvidos por Hartmann *et al.* (2000), em zircões do Granito Caçapava, no Estado do Rio Grande do Sul.

### 3.3 BENEFICIAMENTOS NO CONCENTRADO DE ZIRCONITA B

A avaliação tecnológica do CZB indicou as principais características responsáveis pela baixa qualidade do produto pesquisado: ocorrência de cobertura argilo-ferruginosa fortemente aderida aos grãos do CZB, inclusões minerais e metamitização nos zircões. Os resultados indicaram a necessidade de uma série de experimentos de beneficiamento mineral, com os objetivos de eliminar ou reduzir as causas acima relacionadas, associadas à baixa qualidade do produto, e possibilitar a indicação de uma rota alternativa para se chegar a um produto mais purificado.

Os experimentos foram realizados, basicamente, em duas sub-etapas: na primeira, foram desenvolvidos testes de atrição nos laboratórios de duas universidades brasileiras: UFRGS e Universidade de São Paulo (USP); na segunda, os demais testes foram desenvolvidos no laboratório Aufbereitung Mineralischer Rohstoffe (AMR), da Universidade Tecnológica de Aachen (RWTH), Alemanha, durante o período de estudos de doutorado-sanduiche, entre dezembro/2002 e março/2003. A figura 9 mostra o fluxograma das atividades realizadas no AMR.

#### 3.3.1 Atrição em polpa

O tratamento de atrição em polpa, também conhecido como escrubagem, foi a alternativa definida para a remoção da cobertura argilo-ferruginosa. Foram desenvolvidas duas escalas de experimentos: uma em bancada de laboratório e outra em equipamento semipiloto. Nesta última, considerando os resultados da etapa de caracterização, definiu-se por testes em um material denominado Pré-Concentrado de Zircão, que é um produto rejeitado do beneficiamento industrial da ilmenita, e que gera os concentrados de zircão.



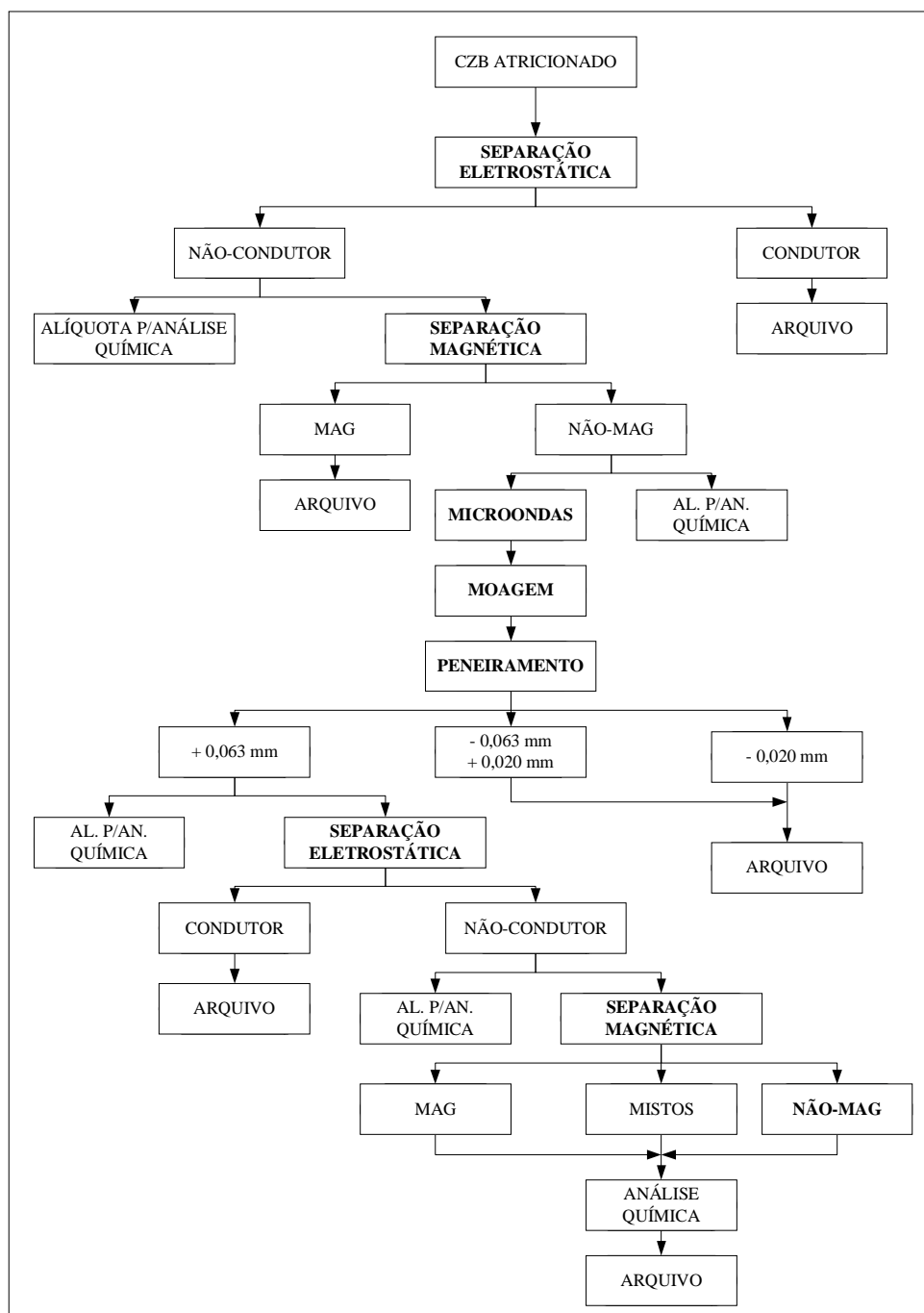


Figura 9: Fluxograma das atividades desenvolvidas no AMR, em Aachen.

### 3.3.1.1 Atrição do CZB em bancada de laboratório

A célula de atrição foi construída na UFRGS, especialmente para os testes. Consiste de um sistema fechado formado por um cilindro com tampa, de aço inoxidável, com capacidade volumétrica para 1500 cm<sup>3</sup> de polpa. Contém quatro aletas para a intensificação

da agitação, que é obtida com duas hélices (uma com palhetas invertidas em relação a da outra), acopladas em um eixo de ferro, e este acoplado em um agitador eletro-mecânico, para altas rotações. Esse sistema é mostrado na figura 10.



Figura 10: Célula de atrição usada em bancada de laboratório.

O processo teve duas etapas: na primeira, as amostras foram processadas sem o uso de reagentes químicos; na segunda, novas amostras foram atricionadas com o uso de hidróxido de sódio e ácido sulfúrico. Em ambas etapas, cada teste correspondeu a duas amostras atricionadas, separadamente, com os mesmos parâmetros operacionais. A figura 11 mostra o fluxograma das operações de atrição em bancada de laboratório.

Na operação sem reagentes químicos, os parâmetros fixos foram: massa de amostra: 1500 g; volume de água natural: 375 ml. Os parâmetros variáveis foram: velocidade de rotação: 800, 1000, 1500, 2000, 2500 e 3000 rpm; tempo de agitação: 20 e 40 minutos. Após a atrição, cada amostra foi peneirada em malha  $-0,053$  mm, para separar a lama do material atricionado. A lama foi re-peneirada em malha  $-0,044$  mm, porque se verificou, em lupa binocular, que o passante em malha  $0,053$  mm continha muitos fragmentos e microcristais dos materiais processados. Esse procedimento permitiu a formação de uma lama com granulometria mais uniforme. Lama e material atricionado foram secados em estufas, depois foram pesados e embalados para as análises.

Na operação com reagentes químicos os parâmetros fixos foram: massa de amostra: 1500 g; volume de água natural: 375 ml; massa de NaOH: 0,75 g; volume de  $H_2SO_4$

diluído a 25%: 0,03 ml. Os parâmetros variáveis foram os mesmos da operação sem reagentes químicos. Inicialmente, formou-se a polpa com NaOH e seguiu-se a operação com os parâmetros relacionados. Após cada operação, o material foi peneirado em  $-0,053$  mm, secado, re-empulpado com  $H_2SO_4$ , e novamente atricionado durante 20 minutos, na velocidade de rotação do teste correspondente. A operação com o ácido permite a remoção do íon  $OH^-$  que adere à superfície do grão durante a operação com soda; o pH da polpa ficou entre 3 e 4.

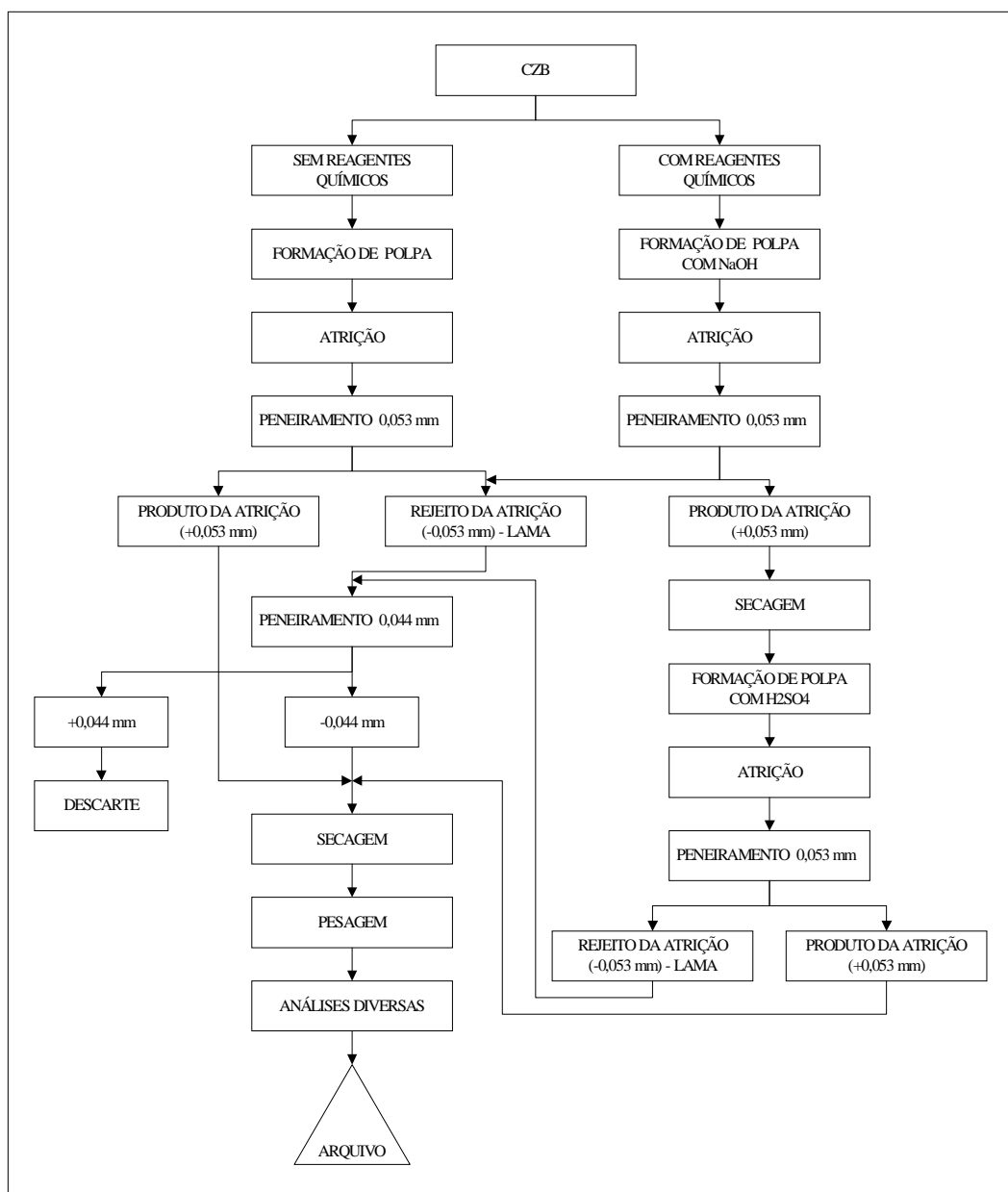


Figura 11: Fluxograma das operações de atrição no CZB, em bancada de laboratório.

Em todas as fases das operações foram coletadas alíquotas para análises químicas, que foram realizadas no laboratório químico da mina, na empresa Millennium, em um espectrômetro de raios x da marca Philips, modelo PW 1660, onde foram analisados os óxidos  $ZrO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $P_2O_5$ .

As análises mineralógicas de algumas amostras de rejeitos da atrição do CZB foram realizadas em um difratômetro de raios x da marca Siemens, modelo D500, do Instituto de Geociências, da UFRGS, e em uma lupa binocular, que permite aumentos de até 80 vezes o tamanho natural dos grãos. Na difração, três métodos foram aplicados: natural (ou pó total), orientada e calcinada. No primeiro, a amostra é pulverizada e analisada; no segundo, a amostra é empalpada e secada ao tempo, para a sedimentação (orientação) dos minerais filossilicatados, o que permite uma análise mais apurada; no terceiro, a amostra pulverizada é calcinada em um forno mufla para a eliminação dos filossilicatados.

O rejeito da atrição também foi analisado em um granulômetro à difração laser da marca Cilas, modelo 1064, para se verificar a distribuição granulométrica de algumas amostras.

As amostras do produto da atrição foram avaliadas quimicamente, através do espectrômetro de raios x, e visualmente, através de uma lupa binocular.

O consumo de energia do sistema também foi medido por um amperímetro de alicate, com avaliações nas diversas rotações da célula operando em vazio, somente com água e posteriormente com polpa, nos tempos de 20 e 40 minutos, e uma tensão medida de 211 V.

### *3.3.1.2 Atrição do PCZ em equipamento semipiloto*

O Pré-Concentrado de Zircão (PCZ) é um produto gerado no beneficiamento da ilmenita. Contém zircão (> 80%) e outros minerais, como ilmenita, rutilo, cianita e monazita, entre outros. É beneficiado, em bateladas, em mesas concentradoras e separadores eletrostáticos e magnéticos, gerando os variados tipos de concentrados de zircão. Por ser a fonte desses concentrados, decidiu-se que a atrição deveria ser realizada no PCZ considerando que a presença da cobertura argilo-ferruginosa nos seus minerais influencia a performance operacional dos equipamentos eletrostáticos e magnéticos. Isto é, minerais com permeabilidades elétricas e magnéticas, portadores da cobertura, não estariam sendo removidos nos equipamentos correspondentes, e seguiriam com o zircão, que é um mineral

não-condutor e não-magnético, gerando, conseqüentemente, concentrados de zircão de baixa qualidade.

Além disso, os testes em equipamento semipiloto também serviriam para verificar a similaridade, ou não, das performances operacionais entre esses testes e os otimizados em bancada de laboratório.

A empresa Millennium preparou uma amostra *bulk* do PCZ, com cerca de 500 kg, e a enviou ao Laboratório de Tratamento Mineral, do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica, da USP, onde os testes foram desenvolvidos, com o acompanhamento do engenheiro de minas Luiz Sérgio Araújo, da Millennium. O laboratório escolhido era o único, na época, que tinha um equipamento adequado e disponível para os testes.

Foi utilizado um aparato composto por uma célula de base quadrada (31 cm de lado) e 51 cm de altura, revestida internamente com borracha, acoplada a um motor de 2 HP, que girava um eixo com dupla hélice (com posições invertidas), a uma rotação fixa de 1000 rpm. A figura 12 ilustra o aparato.



Figura 12: Célula de atrição semipiloto.

Foram realizados 12 testes, onde os parâmetros operacionais de referência foram similares aos utilizados por Sabedot & Sampaio (2001), que otimizaram ensaios de atrição em laboratório: concentração de sólidos em polpa, concentração de NaOH na polpa e tempo de agitação da polpa. O teste 1 foi realizado sem NaOH, porque a empresa Millennium desejava obter informações sobre a performance do processo sem o reagente químico, por questões de gestão ambiental na mina. As alíquotas atricionadas tinham 40 kg. A tabela 6 mostra os parâmetros operacionais em cada teste.

Tabela 6: Parâmetros operacionais dos testes de atrição em equipamento semipiloto.

| <b>TESTE</b> | <b>POLPA</b><br>(% sólidos) | <b>NaOH</b><br>(g/t polpa) | <b>TEMPO</b><br>(minuto) |
|--------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 1            | 80                          | 0                          | 20                       |
| 2            | 80                          | 400                        | 20                       |
| 3            | 80                          | 400                        | 40                       |
| 4            | 80                          | 500                        | 20                       |
| 5            | 80                          | 600                        | 20                       |
| 6            | 70                          | 500                        | 20                       |
| 7            | 70                          | 600                        | 20                       |
| 8            | 80                          | 500                        | 30                       |
| 9            | 80                          | 600                        | 30                       |
| 10           | 70                          | 500                        | 30                       |
| 11           | 70                          | 600                        | 30                       |
| 12           | 80                          | 600                        | 10                       |

Alíquotas dos produtos atricionados foram analisadas em lupa binocular e qualificadas de forma subjetiva, considerando-se a presença de grãos com película aderida. Deste modo, a performance dos ensaios foi qualificada como *regular*, *boa* ou *ótima*.

Análises químicas por fluorescência de raios x também foram realizadas nas amostras atricionadas, para se verificar, objetivamente, a influência da argila e da película aderidas aos grãos. Entretanto, os resultados não foram conclusivos, porque a atrição gera baixa quantidade de massa argilosa (rejeito), comparada à massa do produto atricionado. Como a remoção da argila teve um efeito mínimo nos resultados das análises químicas nos produtos da atrição, foi necessário o uso de um outro método para a avaliação objetiva desses testes.

O método escolhido foi o da colorimetria, com a realização de medições do espectro de reflectância, usando-se um espectrofotômetro da marca Minolta, modelo CM 508d, e o acessório OJ Holder, em três amostras: PCZ (sem atrição), teste 7 e teste 11 da atrição (tabela 6). Cada amostra foi medida 11 vezes e, posteriormente, foi realizado um tratamento estatístico, correspondente ao Teste T (Walpole & Myers, 1993), para a determinação das diferenças entre duas médias, considerando a mesma variância para as amostras, num nível de confiança de 95%. Considerando que a película argilo-ferruginosa denota uma cor vermelha na superfície dos grãos, os quais adquirem um aspecto opaco, a remoção da película provoca a alteração da cor do material atricionado, alterando, por consequência, os valores dos parâmetros colorimétricos avaliados na amostra, antes e depois da atrição.

A performance dos processos com e sem NaOH foi verificada nas amostras atricionadas (testes 1 e 5 da tabela 6), em equipamentos eletrostático e magnético, nesta seqüência de operação, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), na USP. O separador eletrostático foi o da marca Carpco, modelo HT (15,25,36) 111-15, rolo induzido com 14 polegadas de diâmetro. O separador magnético via úmida a tambor foi o da marca Inbras/Eriez, modelo 4L, com matriz 2 x 4 mm, operando em *gap* fechado com 17000 Gaus de intensidade magnética. As análises químicas do PCZ e dos produtos processados foram realizadas em um espectrofotômetro de raios x, no laboratório da empresa Millennium.

### **3.3.2 Separação eletrostática**

O CZB atricionado foi passado no separador eletrostático tipo Corona, de laboratório, da marca Krupp (figura 13). Os parâmetros operacionais foram tensão elétrica de 30 kV e rotação do rolo de 100 rpm. O equipamento permite a separação em seis frações: uma não-condutora, duas mistas e três condutoras. Como a fração de interesse era a não-condutora, as demais foram consideradas condutoras e foram arquivadas. O separador eletrostático foi utilizado para a retirada dos minerais com condutividade elétrica, liberados (principalmente rutilo), que contaminam o CZB.

### **3.3.3 Separação magnética**

Foram testados quatro tipos de separadores magnéticos (Jones, PermRoll, Cross Belt e de Rolo Induzido Carpco), a fim de se identificar o que apresentasse a melhor

performance operacional para a retirada das substâncias contaminantes do CZB atricionado. O separador magnético de rolo induzido da marca Carpco foi o equipamento escolhido para a continuidade dos trabalhos.



Figura 13: Separador eletrostático do tipo Corona.

A fração não-condutora da separação eletrostática foi passada em um separador magnético de rolo induzido, da marca Carpco, modelo MIH-13.111-5, série 159-84 (figura 14), para a retirada dos minerais magnéticos, principalmente a ilmenita. O equipamento foi regulado com sua máxima intensidade magnética e com a velocidade do rolo em 33 rpm. Neste equipamento, a massa alimentada foi separada em fração magnética e fração não-magnética, esta última de interesse para a continuidade da pesquisa.

### 3.3.4 Forno de microondas

A fração não-magnética da operação anterior foi aquecida em um forno de microondas de laboratório, com os seguintes parâmetros operacionais: potência: 500 W; tempo de aquecimento: 7 minutos; massa de amostra por batelada: 600 gramas.

O uso de forno de microondas para o aquecimento da fração não-condutora e não-magnética do CZB foi considerado devido às discussões de Haque (1999) e Kingman & Rowson (1998), nas revisões sobre a energia das microondas nos processos de tratamento mineral. Segundo esses pesquisadores, o aquecimento dos minerais varia conforme suas



composições químicas e propriedades físicas. Em geral, minerais metálicos, como a pirita, atingem altas temperaturas ( $> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) sob a ação das microondas com o tempo de 7 minutos. Os não-metálicos e transparentes, como o quartzo, atingem temperaturas em torno de  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , no mesmo tempo. Ainda segundo os citados autores, o aquecimento rápido com as microondas é importante para a liberação de minerais econômicos associados a uma ganga mineral. Devido à diferença entre os coeficientes de dilatação dos minerais, as microondas atuam de forma a provocar um fraturamento nas zonas de contato entre os diferentes minerais, facilitando, numa etapa posterior de britagem/moagem, a separação entre eles.



Figura 14: Separador magnético de rolo induzido. Fonte: Catálogo Carpcó.

Como um dos objetivos da pesquisa no CZB era a liberação das inclusões minerais dos zircões (o zircão é um mineral transparente), o forno de microondas foi utilizado para provocar o fraturamento nas zonas de contato do mineral com as inclusões contaminantes.

### 3.3.5 Moagem

O processo de moagem foi implementado com o objetivo de provocar a quebra dos zircões portadores de inclusões, previamente fraturados com a ação das microondas, para liberar ou expor as inclusões. Foi utilizado um moinho de impacto com alimentação e saída contínuas, para evitar a cominuição demasiada do material.

O produto da moagem foi peneirado em três frações: +0,063 mm, -0,063 +0,020 mm e -0,020 mm. A malha da primeira fração foi considerada como sendo a granulometria de tamanho mínimo para a continuidade dos experimentos. As demais frações foram arquivadas para futuras pesquisas: a fração -0,063 +0,020 mm para pesquisa com flotação; a fração -0,020 mm para pesquisa em equipamento de separação magnética *cryofilter*.

### **3.3.6 Re-uso dos separadores eletrostático e magnético**

A fração +0,063 mm foi submetida novamente aos separadores eletrostático e magnético, para a remoção das inclusões condutoras e/ou magnéticas liberadas e/ou expostas nos zircões quebrados. Os parâmetros operacionais foram os mesmos citados nos itens 3.3.2 e 3.3.3.

Na maioria das fases dos processos acima citados foram coletadas alíquotas para as análises químicas, que foram realizadas no espectrômetro de raios x do laboratório da empresa Millennium, que forneceu os resultados em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{ZrO}_2$ .

## 4 RESULTADOS

### 4.1 AVALIAÇÃO TECNOLÓGICA DOS MATERIAIS

#### 4.1.1 Caracterização mineralógica das dunas

As amostras ROM, identificadas como BASE e TOPO, submetidas a ensaios de afunda-flutua com bromofórmio puro, apresentaram distribuições mássicas de minerais leves e pesados conforme os dados da tabela 7.

Tabela 7: Distribuição mássica de minerais leves e pesados em amostras ROM.

| AMOSTRA | % LEVES ( $\rho < 2,7 \text{ g/cm}^3$ ) | % PESADOS ( $\rho > 2,7 \text{ g/cm}^3$ ) |
|---------|---|---|
| TOPO    | 94,07                                   | 5,93                                      |
| BASE    | 98,46                                   | 1,54                                      |

Os minerais na fração dos leves de ambas amostras são essencialmente quartzo, com os grãos apresentando as seguintes características: anédricos; arestas angulosas; cores amarelas ou incolores; alguns contendo pequenas inclusões minerais de cor preta; parcialmente revestidos com uma película argilo-ferruginosa. Na amostra BASE, 98% dos grãos são opacos devido à película e 2% têm brilho vítreo; na amostra TOPO, 95% têm brilho vítreo e 5% têm superfícies opacas.

Os minerais pesados (MP) são constituídos basicamente por ilmenita/leucóxeno e secundariamente por zircão. Esses minerais somam 91,1% da massa de MP. A massa restante é formada por uma variedade de minerais com frequências pouco significativas. Na amostra BASE, cerca de 90% dos grãos de ilmenita encontram-se em variados graus de alteração para leucóxeno, e cerca de 70% dos grãos de zircão apresentam superfícies opacas devido à película. Na amostra TOPO, cerca de 20% dos grãos de ilmenita estão alterados ou em processo de alteração para leucóxeno; cerca de 80% dos zircões têm brilho vítreo. Em geral, observam-se muitas inclusões minerais nas diversas espécies minerais transparentes das duas amostras. Nos zircões, 28% dos grãos, em média, possuem inclusões de natureza e dimensões variadas.

A distribuição mineralógica na fração dos pesados é mostrada na tabela 8. Na tabela 9 estão indicadas as distribuições granulométricas do ROM e dos MP; a figura 15

ilustra os histogramas relativos aos dados da tabela 9. A tabela 10 indica a distribuição granulométrica da ilmenita (principal mineral da fração pesados), do zircão (mineral objeto da pesquisa) e dos demais minerais, nas duas amostras.

Tabela 8: Distribuição mineralógica dos principais MP do ROM.

| <b>MINERAL</b>     | <b>BASE (%)</b> | <b>TOPO (%)</b> |
|--------------------|-----------------|-----------------|
| Ilmenita/Leucoxeno | 64,1            | 72,2            |
| Zircão             | 25,9            | 18,9            |
| Rutilo             | 1,9             | 0,5             |
| Cianita            | 0,1             | 0,5             |
| Turmalina          | 3,9             | 5,3             |
| Estauroлита        | 1,9             | 1,2             |
| Outros             | 2,2             | 1,4             |
| <b>SOMA</b>        | <b>100</b>      | <b>100</b>      |

Tabela 9: Distribuição granulométrica do ROM e dos MP.

| <b>MALHA<br/>(mm)</b> | <b>BASE</b>    |                 | <b>TOPO</b>    |                 |
|-----------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
|                       | <b>ROM (%)</b> | <b>MP (%) *</b> | <b>ROM (%)</b> | <b>MP (%) *</b> |
| +0,5                  | 3,39           | 0,14            | 5,88           | 0,26            |
| -0,5 +0,297           | 47,72          | 8,74            | 51,35          | 5,10            |
| -0,297 +0,25          | 27,78          | 15,27           | 23,24          | 10,78           |
| -0,25 +0,177          | 16,42          | 30,31           | 12,85          | 28,97           |
| -0,177 +0,149         | 2,02           | 12,67           | 2,33           | 14,55           |
| -0,149 +0,105         | 1,51           | 23,22           | 2,71           | 26,93           |
| -0,105 +0,074         | 0,73           | 9,26            | 1,36           | 13,17           |
| -0,074                | 0,43           | 0,39            | 0,29           | 0,25            |
| <b>SOMA</b>           | <b>100</b>     | <b>100</b>      | <b>100</b>     | <b>100</b>      |

\* Relativa aos MP total na amostra.

Tabela 10: Distribuição granulométrica dos principais minerais pesados.

| <b>MALHA<br/>(mm)</b> | <b>BASE</b>     |               |               | <b>TOPO</b>     |               |               |
|-----------------------|-----------------|---------------|---------------|-----------------|---------------|---------------|
|                       | <b>Ilmenita</b> | <b>Zircão</b> | <b>Outros</b> | <b>Ilmenita</b> | <b>Zircão</b> | <b>Outros</b> |
| +0,5                  | 5,3             | 42,1          | 52,6          | 40,4            | 24,2          | 35,4          |
| -0,5 +0,297           | 59,5            | 19,7          | 20,8          | 64,2            | 16,0          | 19,8          |
| -0,297 +0,25          | 69,8            | 20,1          | 10,1          | 75,8            | 15,0          | 9,2           |
| -0,25 +0,177          | 71,6            | 11,9          | 16,5          | 73,7            | 17,7          | 8,6           |
| -0,177 +0,149         | 74,7            | 17,7          | 7,6           | 67,4            | 29,5          | 3,1           |
| -0,149 +0,105         | 80,3            | 13,9          | 5,8           | 77,1            | 20,9          | 2,0           |
| -0,105 +0,074         | 56,6            | 40,8          | 2,6           | 50,4            | 46,9          | 2,7           |
| -0,074                | 40,0            | 50,0          | 10,0          | 40,0            | 45,0          | 15,0          |

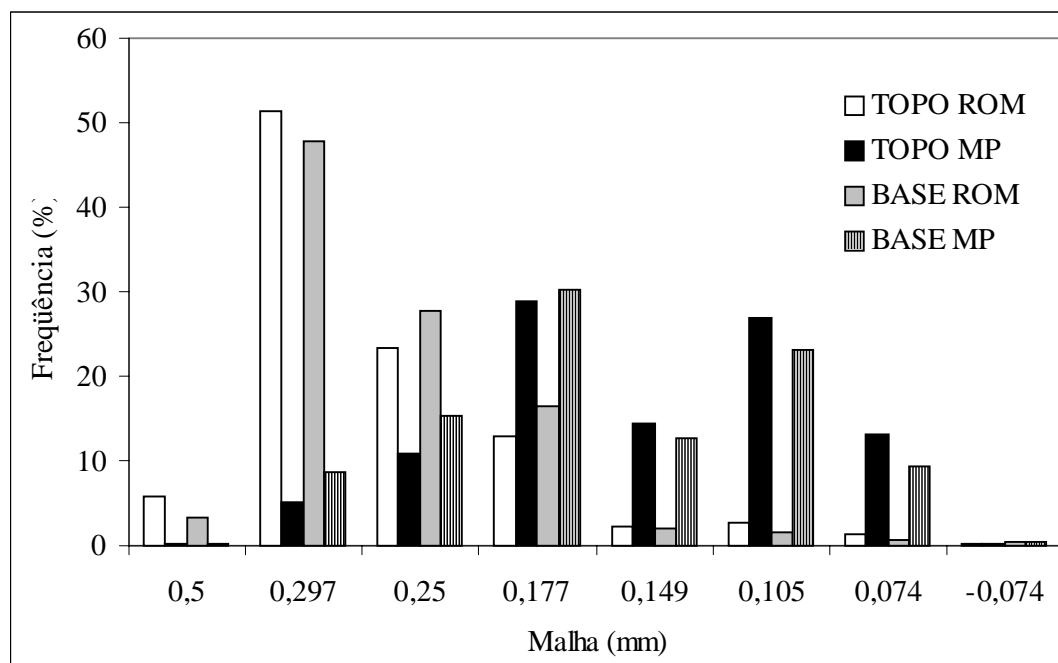


Figura 15: Histogramas das distribuições granulométricas do minério ROM e dos MP nas amostras BASE e TOPO, relativas aos dados da tabela 9.

#### 4.1.2 Caracterização mineralógica de testemunhos de sondagem

A tabela 11 ilustra as informações sobre as massas dos minerais leves e pesados do ROM, nos intervalos de sondagem considerados.

Tabela 11: Distribuição da massa mineral do ROM nos intervalos de sondagem.

| INTERVALO<br>(m) | MASSA DE MINERAIS (%) |         |
|------------------|-----------------------|---------|
|                  | LEVES                 | PESADOS |
| 0 – 20,25        | 98,24                 | 1,76    |
| 20,25 – 31,5     | 98,74                 | 1,26    |
| 36,0 – 53,05     | 99,04                 | 0,96    |

As distribuições granulométricas do ROM e dos MP nos intervalos considerados estão ilustradas na tabela 12. A figura 16 mostra os histogramas da distribuição granulométrica do ROM nos três intervalos, e a figura 17 idem, dos MP. As figuras 18, 19 e 20 mostram os histogramas das distribuições do ROM e dos MP, em cada intervalo de sondagem.

Tabela 12: Distribuições granulométricas do ROM e dos MP nos intervalos de sondagem.

| MALHA<br>(mm) | INTERVALO DE SONDAGEM (m) |           |              |           |              |           |
|---------------|---------------------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|
|               | 0 – 20,25                 |           | 20,25 – 31,5 |           | 36,0 – 53,05 |           |
|               | ROM<br>(%)                | MP<br>(%) | ROM<br>(%)   | MP<br>(%) | ROM<br>(%)   | MP<br>(%) |
| +0,5          | 5,6                       | 1,1       | 6,4          | 0,3       | 2,4          | 0,6       |
| -0,5 +0,297   | 55,4                      | 13,9      | 43,4         | 5,8       | 43,9         | 5,4       |
| -0,297 +0,25  | 21,7                      | 14,0      | 28,0         | 15,3      | 31,9         | 9,5       |
| -0,25 +0,177  | 11,4                      | 27,6      | 16,4         | 36,4      | 15,4         | 23,0      |
| -0,177 +0,149 | 1,6                       | 11,0      | 1,8          | 15,0      | 1,4          | 10,1      |
| -0,149 +0,105 | 1,9                       | 23,8      | 2,1          | 24,3      | 2,2          | 39,0      |
| -0,105 +0,074 | 0,7                       | 4,8       | 0,7          | 2,7       | 0,8          | 11,6      |
| -0,074        | 1,7                       | 3,8       | 1,2          | 0,2       | 2,0          | 0,8       |
| SOMA          | 100                       | 100       | 100          | 100       | 100          | 100       |

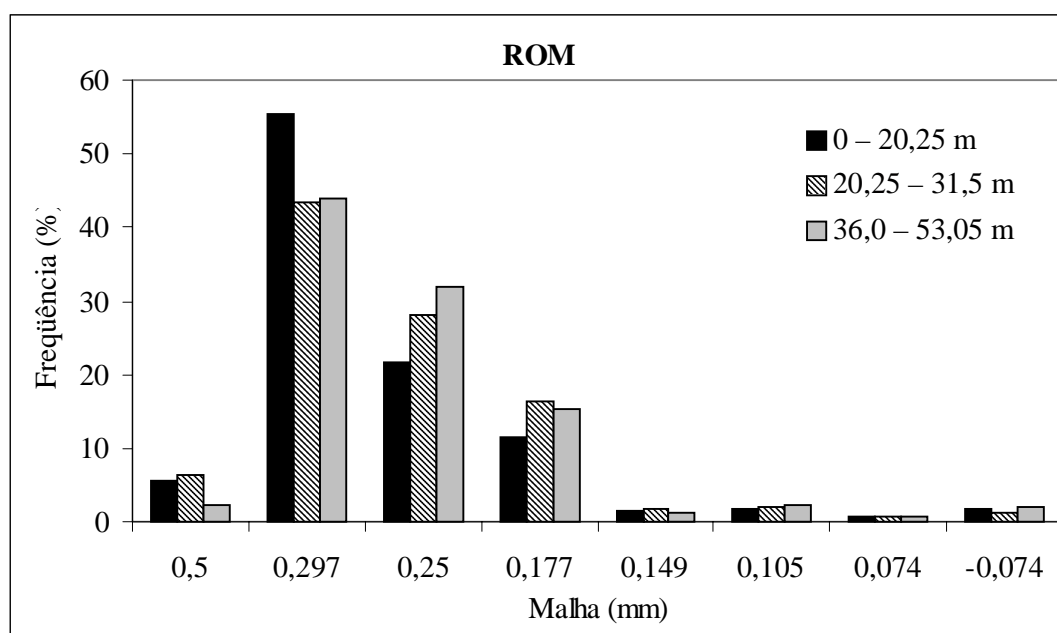


Figura 16: Histogramas da distribuição granulométrica do ROM nos intervalos de sondagem.

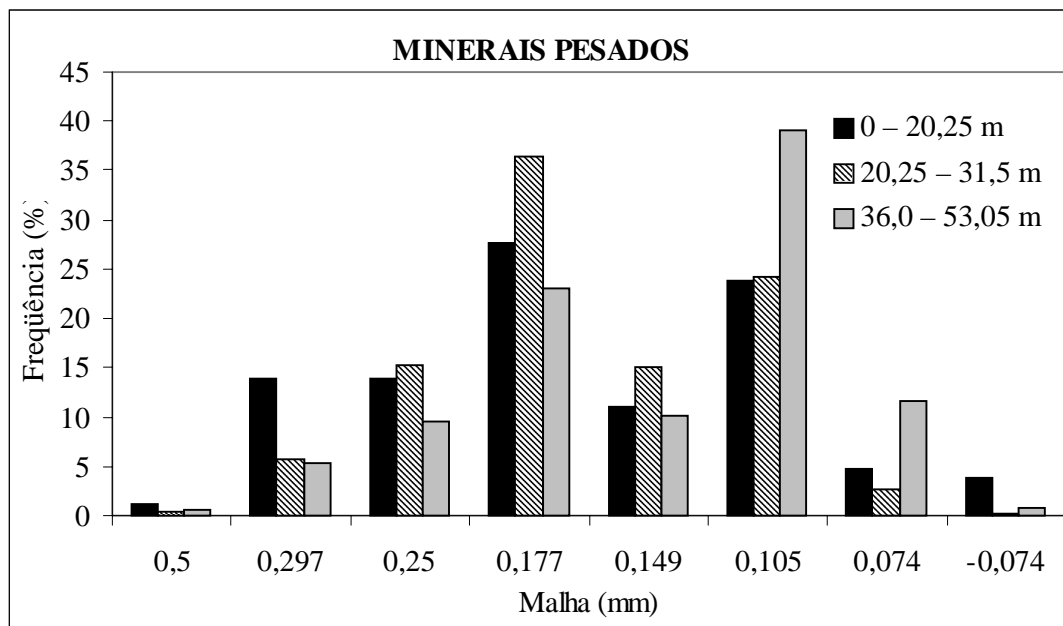


Figura 17: Histogramas da distribuição granulométrica dos MP nos intervalos de sondagem.

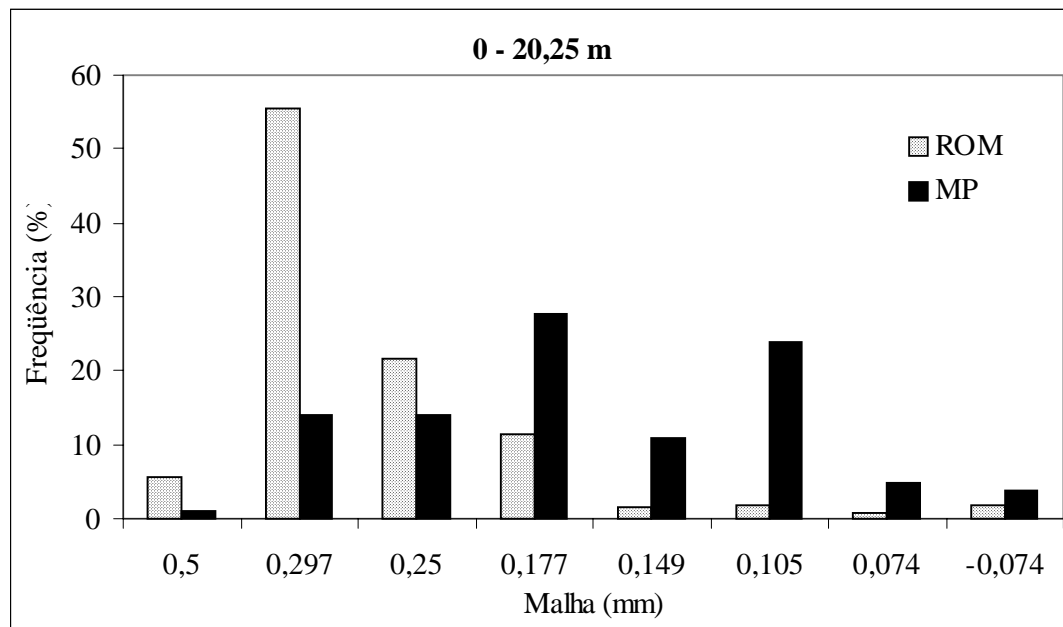


Figura 18: Histogramas da distribuição granulométrica do ROM e dos MP - 0 a 20,25 m.

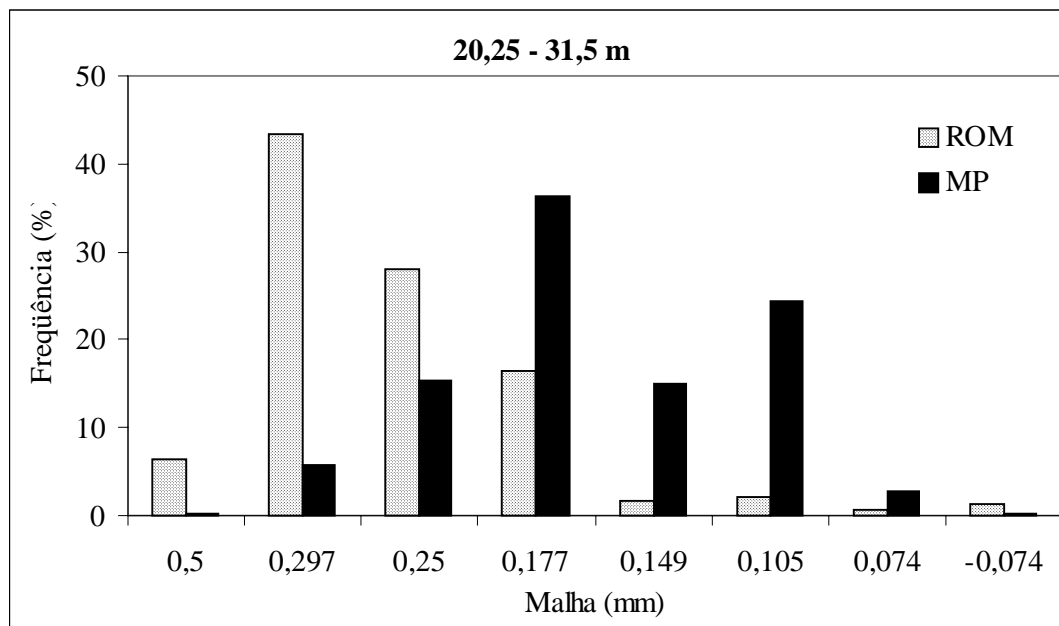


Figura 19: Histogramas da distribuição granulométrica do ROM e dos MP – 20,25 a 31,5 m.

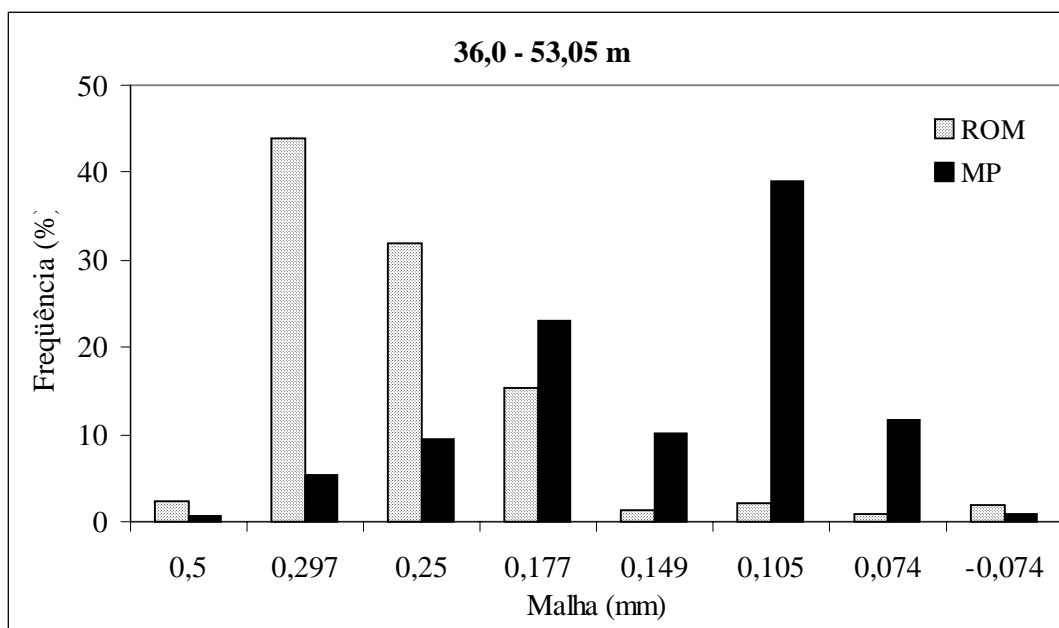


Figura 20: Histogramas da distribuição granulométrica do ROM e dos MP – 36,0 a 53,05 m.



A fração de minerais leves nos três intervalos de sondagem é, essencialmente, quartzo. São grãos transparentes, incolores, anédricos, com arestas angulosas e com baixo grau de arredondamento. Cerca de 2% dos grãos possuem pequenas inclusões minerais, ou são mistos com fragmentos de rocha. No intervalo 0 a 20,25 m, cerca de 60% dos grãos têm argila aderida, recobrando-os ou preenchendo suas cavidades; nos demais intervalos, os grãos de quartzo não apresentam esta característica.

A distribuição mássica dos MP, nos três intervalos, está ilustrada na tabela 13, sendo que “diversos” refere-se aos minerais hornblenda, monazita, olivina, magnetita, hematita, silimanita, apatita, coríndon, anatásio, berilo e grãos mistos.

Tabela 13: Distribuição mássica dos minerais pesados, nos intervalos de sondagem.

| Mineral            | Distribuição mássica por intervalo de sondagem (%) |                |                |
|--------------------|--|----------------|----------------|
|                    | 0 – 20,25 m  | 20,25 – 31,5 m | 36,0 – 53,05 m |
| Ilmenita/Leucóxeno | 65,3   | 62,6           | 57,0           |
| Zircão             | 15,5   | 8,4            | 11,0           |
| Turmalina          | 10,7   | 17,1           | 19,4           |
| Cianita            | 1,4  | 1,9            | 1,9            |
| Estaurolita        | 2,6  | 3,2            | 2,6            |
| Rutilo             | 1,0  | 0,7            | 0,5            |
| Diversos           | 3,5  | 6,1            | 7,6            |
| Soma               | 100  | 100            | 100            |

A maioria dos MP no intervalo 0 a 20,25 m apresenta argila aderida às cavidades dos grãos, notadamente na ilmenita, devido a sua textura irregular que favoreceu a fixação da argila; nos demais intervalos, a fixação da argila foi uma característica pouco observada nos grãos. Cerca de 10% da ilmenita encontra-se parcial ou totalmente alterada para leucóxeno. Cerca de 30% dos grãos de zircão possuem inclusões minerais de dimensões variadas. As inclusões também ocorrem nos demais minerais transparentes.

#### 4.1.3 Caracterização mineralógica do Concentrado de Zirconita B

A tabela 14 mostra a distribuição granulométrica das alíquotas de CZB analisadas. Na tabela 15 são mostradas as relações de massa entre zircão e minerais contaminantes do CZB. A tabela 16 mostra a distribuição dos minerais contaminantes no

CZB. A tabela 17 indica características, como grãos de zircão com inclusões, transparência e cores.

Tabela 14: Distribuição granulométrica do CZB.

| Malha (mm)    | Alíquota 1 | Alíquota 2 | Alíquota 3 | Alíquota 4 | Média |
|---------------|------------|------------|------------|------------|-------|
| +0,297        | 0          | 0,01       | 0,01       | 0,01       | 0,01  |
| -0,297 +0,25  | 0,19       | 0,10       | 0,12       | 0,10       | 0,13  |
| -0,25 +0,177  | 6,87       | 4,92       | 5,53       | 4,39       | 5,43  |
| -0,177 +0,149 | 6,82       | 7,48       | 7,78       | 8,36       | 7,60  |
| -0,149 +0,105 | 37,51      | 30,94      | 29,67      | 29,27      | 31,85 |
| -0,105 +0,074 | 47,04      | 54,75      | 55,10      | 55,93      | 53,20 |
| -0,074        | 1,57       | 1,80       | 1,79       | 1,94       | 1,78  |
| Soma          | 100        | 100        | 100        | 100        | 100   |

Tabela 15: Massas de zircão e minerais contaminantes no CZB.

| Alíquota     | Zircão (%)  | Outros minerais (%) |
|--------------|-------------|---------------------|
| 1            | 99,3        | 0,7                 |
| 2            | 99,4        | 0,6                 |
| 3            | 98,7        | 1,3                 |
| 4            | 98,9        | 1,1                 |
| <b>Média</b> | <b>99,1</b> | <b>0,9</b>          |

Tabela 16: Distribuição das massas (%) dos minerais contaminantes do CZB.

| Alíquota     | Ilmenita    |             | Rutilo      |             | Estaurolita |            | Monazita    |            | Outros*     |            |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
|              | MT          | MC          | MT          | MC          | MT          | MC         | MT          | MC         | MT          | MC         |
| 1            | 0,34        | 49,7        | 0,22        | 33,1        | 0,09        | 13,3       | 0,01        | 1,7        | 0,04        | 2,2        |
| 2            | 0,31        | 50,0        | 0,21        | 33,3        | 0,06        | 10,0       | 0,02        | 3,3        | 0,02        | 3,4        |
| 3            | 0,51        | 39,5        | 0,51        | 39,5        | 0,08        | 5,9        | 0,08        | 5,9        | 0,12        | 9,2        |
| 4            | 0,72        | 66,5        | 0,18        | 16,6        | 0,07        | 6,7        | 0,07        | 6,7        | 0,06        | 3,5        |
| <b>Média</b> | <b>0,47</b> | <b>51,4</b> | <b>0,28</b> | <b>30,6</b> | <b>0,07</b> | <b>9,0</b> | <b>0,05</b> | <b>4,4</b> | <b>0,06</b> | <b>4,6</b> |

\*: turmalina, cianita, anfibólio, mistos.

MT: em relação à massa total da amostra.

MC: em relação à massa de contaminantes.

Tabela 17: Distribuição de massas (%) de zircões, relativas a inclusões, transparência e cores.

| Alíquota     | Com inclusões | Sem inclusões | Transparente |           | Opaco *  |
|--------------|---------------|---------------|--------------|-----------|----------|
|              |               |               | Incolor      | Amarelo   |          |
| 1            | 27            | 73            | 62           | 28        | 10       |
| 2            | 28            | 72            | 65           | 28        | 7        |
| 3            | 35            | 65            | 50           | 45        | 5        |
| 4            | 22            | 78            | 72           | 17        | 11       |
| <b>Média</b> | <b>28</b>     | <b>72</b>     | <b>62</b>    | <b>30</b> | <b>8</b> |

\* : branco, vermelho claro e castanho.

Observados em lupa, os grãos do CZB, distribuídos conforme a tabela 14, indicaram variabilidade entre 70 e 90% deles com o problema da película argilo-ferruginosa.

A avaliação em microsonda permitiu identificar zircões de origem ígnea, como ilustrado na figura 21, e de origem metamórfica, como ilustrado na figura 22. Neste estudo não se verificou qual das origens predomina no CZB. A avaliação em microsonda foi mostrada ao Professor Hartmann, do IG, da UFRGS, que informou, verbalmente, serem os zoneamentos de crescimentos, caracterizados por bandas euédricas de tonalidades distintas (figura 21), típicos de zircões de origem ígnea. Halden & Hawthorne (1993) indicam que esse zoneamento oscilatório, comum nos cristais de origem ígnea, reflete as mudanças físicas e químicas do magma onde o zircão cristalizou e cresceu. Vazios intracristalinos, segundo o Prof. Hartmann, podem ocorrer tanto nos zircões ígneos, como nos metamórficos. Entretanto, em excesso, como ilustrado na figura 22, caracterizam origem metamórfica, que nessa figura é reforçada pelos alongamentos de vazios e de inclusões minerais.

#### 4.1.4 Inclusões minerais nos zircões

A figura 23 ilustra alguns grãos de zircão separados do CZB contendo inclusões minerais de tamanhos variados, as quais podem ocupar um volume significativo da massa mineral, conforme a figura 24, que ilustra grãos individuais do mineral.

O estudo das inclusões minerais nos zircões, realizado no Instituto de Mineralogia da Universidade de Aachen, indicou os resultados mostrados na tabela 18. As inclusões são diversificadas quanto à natureza dos minerais. As figuras 25, 26 e 27 mostram zircões com inclusões, selecionados de uma amostra de CZB, e fotografados em um microscópio óptico.

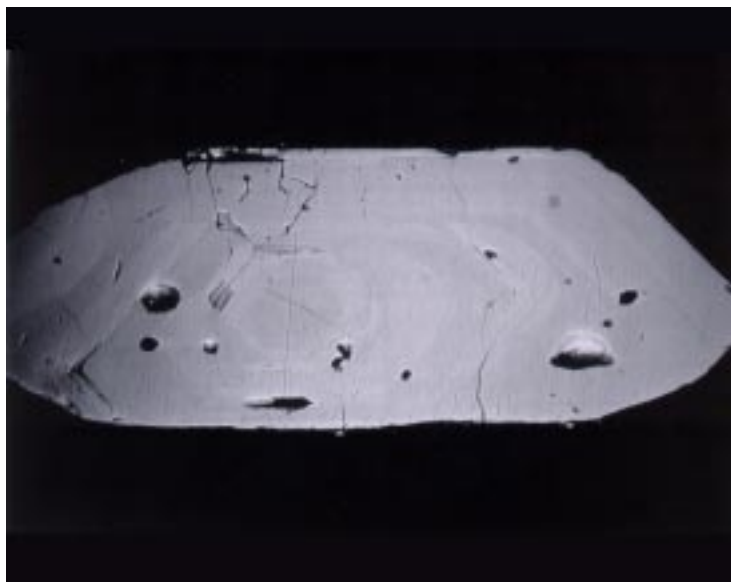


Figura 21: Imagem BSE de zircão de origem ígnea.



Figura 22: Imagem BSE de zircão de origem metamórfica.

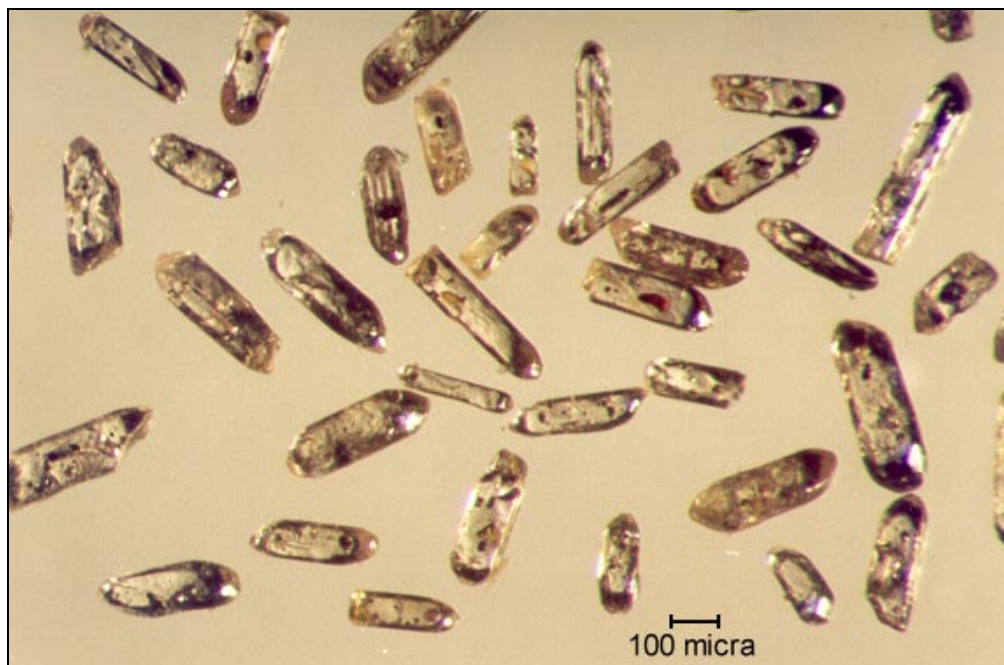


Figura 23: Grãos de zircão com inclusões minerais, separados de uma amostra de CZB.

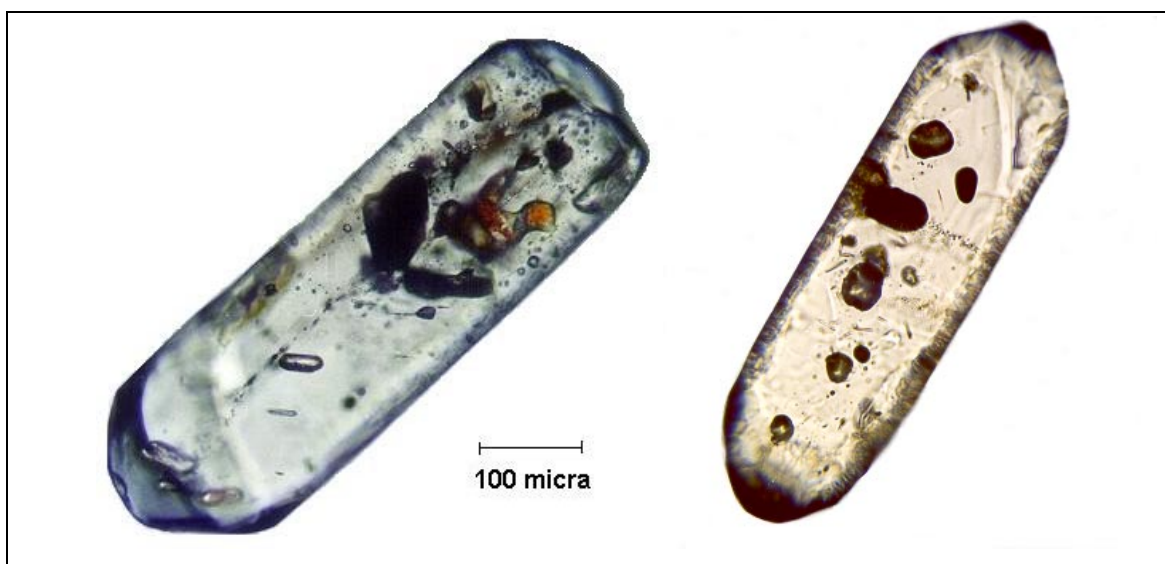


Figura 24: Zircões separados do CZB, com massas significativas de inclusões minerais.

Tabela 18: Inclusões minerais nos zircões, identificadas em microsonda analítica.

| INCLUSÕES MINERAIS | QUANTIDADE | % GRÃOS |
|--------------------|------------|---------|
| Pirrotita          | 14         | 21      |
| Biotita            | 13         | 19      |
| Quartzo            | 10         | 15      |
| Ilmenita           | 7          | 10      |
| Apatita            | 6          | 9       |
| Óxido Te – Ti      | 4          | 6       |
| Feldspatos         | 4          | 6       |
| Plagioclásios      | 3          | 4       |
| Titanita           | 2          | 3       |
| Limonita           | 2          | 3       |
| Minerais de Cobre  | 2          | 3       |
| Anfibólio          | 1          | 1       |
| Soma               | 68         | 100     |

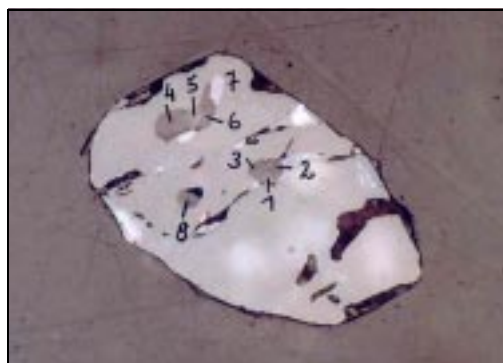


Figura 25: Zircão com inclusões. Anfibólio (1 e 5); apatita (2 e 6); quartzo (3 e 8); biotita (4); pirrotita (7).

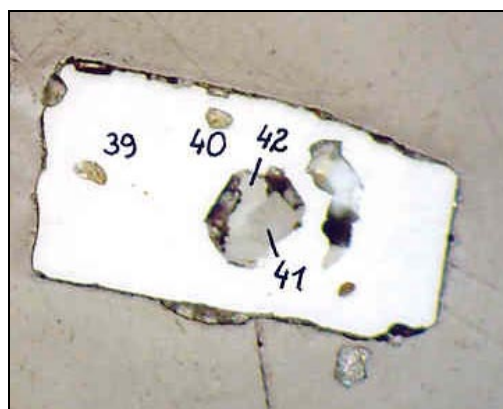


Figura 26: Zircão com inclusões. Almandina (39 e 40); quartzo (41); anfibólio (42).

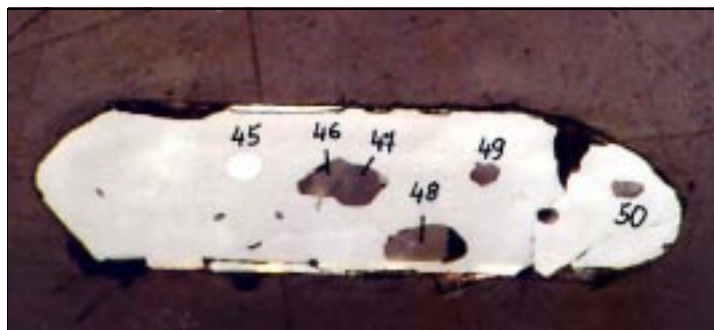


Figura 27: Zircão com inclusões. Pirrotita (45); quartzo (46); apatita (47, 48); feldspato alcalino (49 e 50).

A tabela 19 mostra os resultados analíticos, obtidos em microsonda analítica, em cinco inclusões de pirrotita. A tabela 20 mostra os resultados em quatro inclusões de apatita. A tabela 21 mostra os resultados das demais inclusões minerais.

Tabela 19: Resultados analíticos (%) em cinco inclusões de pirrotita.

| Inclusão     | As       | S            | Au          | Fe          | Ag       | Ni          | Cu       |
|--------------|----------|--------------|-------------|-------------|----------|-------------|----------|
| 1            | 0        | 38,19        | 0           | 59,97       | 0        | 0,01        | 0        |
| 2            | 0        | 37,77        | 0,05        | 60,87       | 0        | 0           | 0        |
| 3            | 0        | 38,35        | 0           | 59,89       | 0        | 0,03        | 0,01     |
| 4            | 0        | 38,25        | 0,11        | 59,99       | 0        | 0,28        | 0        |
| 5            | 0,01     | 38,7         | 0           | 60,29       | 0        | 0,09        | 0,01     |
| <b>Média</b> | <b>0</b> | <b>38,25</b> | <b>0,03</b> | <b>60,2</b> | <b>0</b> | <b>0,08</b> | <b>0</b> |

Tabela 20: Resultados analíticos (%) em quatro inclusões de apatita.

| Inclusão     | F           | CaO          | Cl          | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|--------------|-------------|--------------|-------------|-------------------------------|
| 1            | 3,01        | 54,47        | 0,08        | 41,22                         |
| 2            | 4,47        | 54,33        | 0,02        | 41,12                         |
| 3            | 4,15        | 53,58        | 0,08        | 40,73                         |
| 4            | 3,4         | 53,94        | 0,08        | 40,82                         |
| <b>Média</b> | <b>3,76</b> | <b>54,08</b> | <b>0,06</b> | <b>40,97</b>                  |

#### 4.1.5 Metamitização nos zircões

A metamitização nos zircões é identificada pela alternância de bandas escuras (metamitos) e claras (não-metamitos) no mineral, conforme ilustrações bem caracterizadas nas figuras 28, 29, 30 e 31. Dos 800 grãos verificados, constatou-se que em apenas 15% deles ocorre metamitização.

Nas figuras 29, 30 e 31, o alinhamento AB corresponde a varreduras do feixe de elétrons da microsonda, cruzando bandas escuras metamitizadas e bandas claras não metamitizadas. As figuras 32, 33 e 34 mostram a distribuição de Fe, Th e Zr nas respectivas varreduras. Nos três espectros, observa-se o aumento dos teores de Fe e Th e a diminuição do teor de Zr nas bandas escuras, correspondentes aos metamitos. Nas bandas claras, observa-se a diminuição dos teores de Fe e Th e o aumento do teor de Zr.

Tabela 21: Resultados analíticos (%) em variadas inclusões minerais.

| Inclusão                         | Na <sub>2</sub> O | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | MnO          | SiO <sub>2</sub> | CaO          | MgO          | FeO          |
|----------------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|------------------|--------------|------------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>Biotita</b><br>(5 grãos)      | 0,05              | 13,85                          | 5,14             | 9,29             | 0,24         | 34,6             | 0            | 0,9          | 30,8         |
|                                  | 0,07              | 14,38                          | 2,34             | 9,46             | 0,02         | 34,17            | 0            | 1,5          | 29,77        |
|                                  | 0,13              | 14,73                          | 3,52             | 8,83             | 0,27         | 33,77            | 0,01         | 0,5          | 31,89        |
|                                  | 0,2               | 13,78                          | 5,08             | 8,03             | 0,22         | 33,02            | 0            | 0,6          | 32,07        |
|                                  | 0,18              | 15,12                          | 3,84             | 8,7              | 0,2          | 37,69            | 0,03         | 1,12         | 26,27        |
| <b>Média</b>                     | <b>0,13</b>       | <b>14,37</b>                   | <b>3,98</b>      | <b>8,86</b>      | <b>0,19</b>  | <b>34,65</b>     | <b>0,01</b>  | <b>0,92</b>  | <b>30,16</b> |
| <b>Quartzo</b><br>(5 grãos)      | 0                 | 0                              | 0,01             | 0                | 0,01         | 100              | 0            | 0            | 0,18         |
|                                  | 0                 | 0                              | 0,02             | 0                | 0,02         | 99,34            | 0            | 0            | 0,04         |
|                                  | 0,01              | 0,3                            | 0                | 0,11             | 0,01         | 99,34            | 0,05         | 0,05         | 0,24         |
|                                  | 0                 | 0                              | 0,02             | 0                | 0            | 99,57            | 0,01         | 0            | 0            |
|                                  | 0,01              | 0                              | 0                | 0                | 0            | 98,94            | 0            | 0,01         | 0,06         |
| <b>Média</b>                     | <b>0</b>          | <b>0,06</b>                    | <b>0,01</b>      | <b>0,02</b>      | <b>0,01</b>  | <b>99,46</b>     | <b>0,01</b>  | <b>0,01</b>  | <b>0,1</b>   |
| <b>Ilmenita</b><br>(5 grãos)     | 0                 | 0,02                           | 41,3             | 0                | 2,54         | 0,01             | 0            | 0,02         | 51,23        |
|                                  | 0,01              | 0                              | 52,66            | 0                | 7,54         | 0,04             | 0            | 0,01         | 39,38        |
|                                  | 0                 | 0,01                           | 49,9             | 0                | 1,17         | 0,07             | 0            | 0,02         | 45,89        |
|                                  | 0                 | 0                              | 50,12            | 0                | 1,4          | 0,01             | 0            | 0,03         | 46,97        |
|                                  | 0                 | 0                              | 51,27            | 0                | 0,86         | 0,03             | 0,04         | 0            | 46,95        |
| <b>Média</b>                     | <b>0</b>          | <b>0,01</b>                    | <b>49,05</b>     | <b>0</b>         | <b>2,7</b>   | <b>0,03</b>      | <b>0,01</b>  | <b>0,02</b>  | <b>46,08</b> |
| <b>Feldspato</b><br>(4 grãos)    | 0,06              | 18,25                          | 0                | 16,48            | 0            | 66,44            | 0            | 0            | 0,01         |
|                                  | 0,21              | 18,05                          | 0                | 16,27            | 0            | 63,91            | 0            | 0            | 0,04         |
|                                  | 0,56              | 18,36                          | 0,01             | 15,72            | 0,05         | 64,4             | 0            | 0            | 0,07         |
|                                  | 0,3               | 18,45                          | 0,01             | 16,61            | 0,02         | 63,63            | 0,01         | 0            | 0,02         |
|                                  | <b>Média</b>      | <b>0,28</b>                    | <b>18,28</b>     | <b>0,01</b>      | <b>16,27</b> | <b>0,02</b>      | <b>64,59</b> | <b>0</b>     | <b>0</b>     |
| <b>Plagioclásio</b><br>(3 grãos) | 8,13              | 23,77                          | 0,02             | 0,14             | 0            | 62,2             | 5,04         | 0            | 0,01         |
|                                  | 9,03              | 21,86                          | 0                | 0,41             | 0            | 65,29            | 2,72         | 0            | 0,03         |
|                                  | 9,4               | 21,02                          | 0                | 0,09             | 0,01         | 66,98            | 2,29         | 0            | 0,06         |
|                                  | <b>Média</b>      | <b>8,86</b>                    | <b>22,22</b>     | <b>0,01</b>      | <b>0,21</b>  | <b>0</b>         | <b>64,82</b> | <b>3,35</b>  | <b>0</b>     |
| <b>Titanita</b><br>(2 grãos)     | 0,06              | 3,88                           | 33,11            | 0                | 0,08         | 30,34            | 28,58        | 0            | 1,03         |
|                                  | 0,01              | 3,33                           | 34,01            | 0,07             | 0,2          | 30,2             | 27,8         | 0            | 1,52         |
|                                  | <b>Média</b>      | <b>0,04</b>                    | <b>3,6</b>       | <b>33,58</b>     | <b>0,03</b>  | <b>0,14</b>      | <b>30,27</b> | <b>28,19</b> | <b>0</b>     |
| <b>Anfibólio</b>                 | <b>2,32</b>       | <b>9,2</b>                     | <b>0,78</b>      | <b>1,57</b>      | <b>0,58</b>  | <b>40,4</b>      | <b>9,98</b>  | <b>3,2</b>   | <b>29,0</b>  |



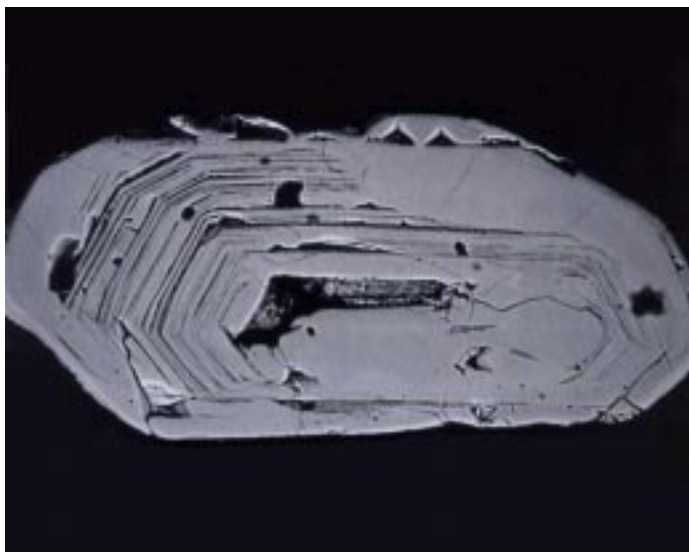


Figura 28: Imagem BSE de zircão metamitizado.  
As bandas escuras no mineral correspondem aos metamitos.



Figura 29: Imagem BSE de zircão metamitizado.  
AB corresponde à varredura de elétrons em microsonda.



Figura 30: Imagem BSE de zircão metamitizado.  
AB corresponde à varredura de elétrons em microsonda.

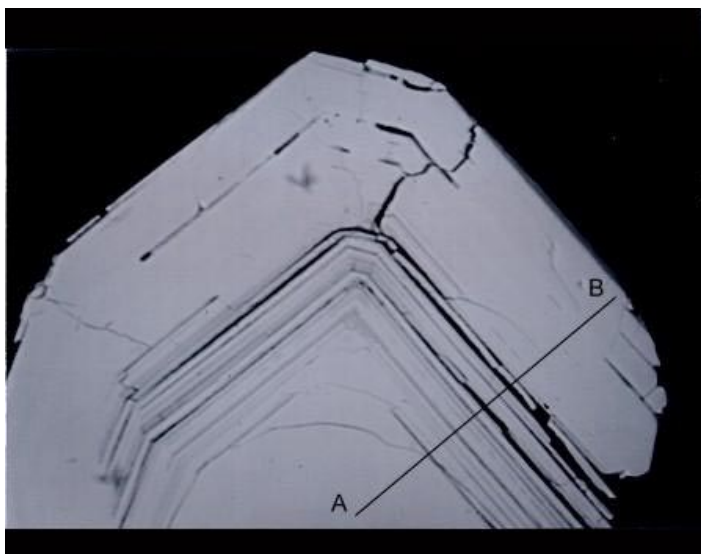


Figura 31: Imagem BSE de zircão metamitizado.  
AB corresponde à varredura de elétrons em microsonda.

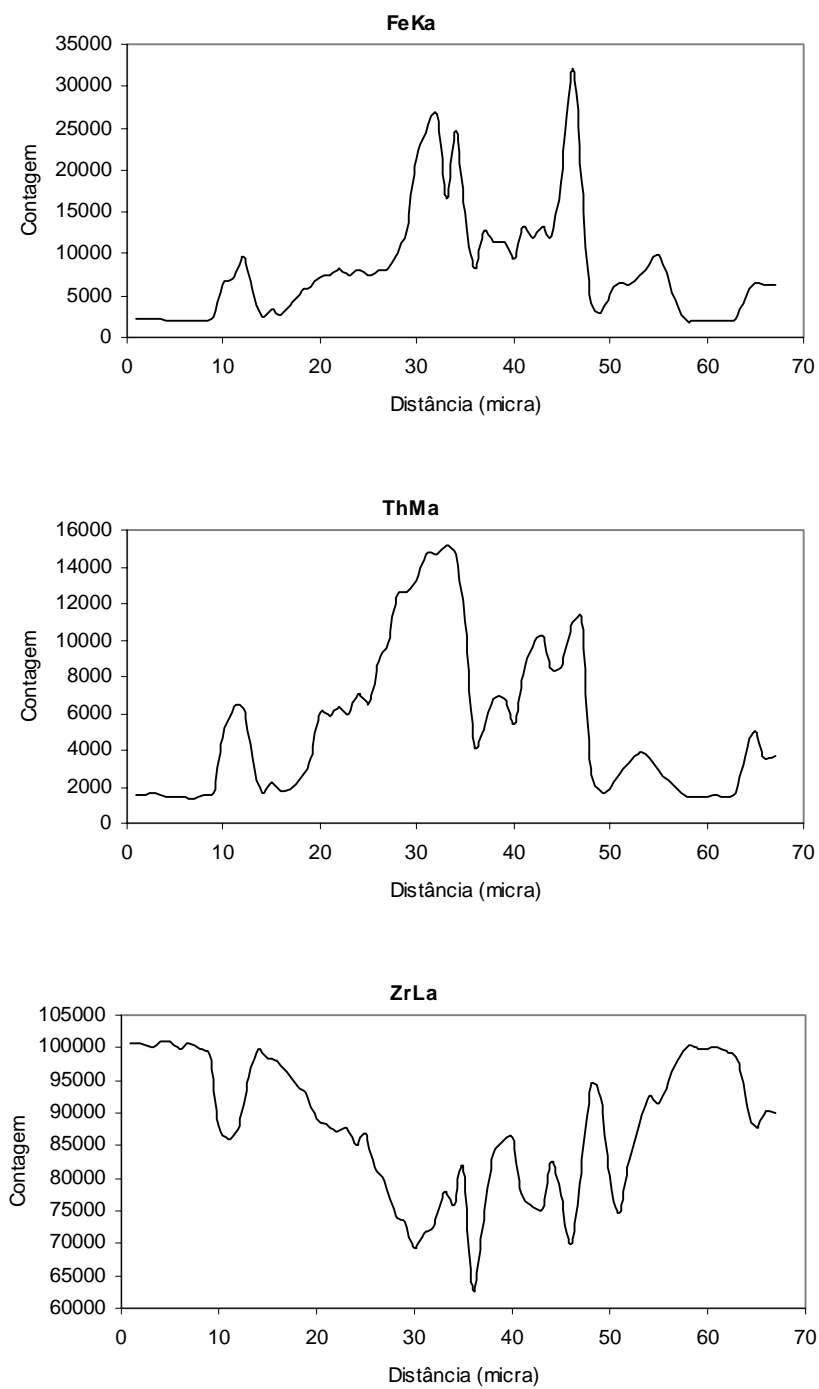


Figura 32: Espectros da distribuição de Fe, Th e Zr, obtidos em microsonda eletrônica, correspondentes à varredura AB mostrada na figura 29.

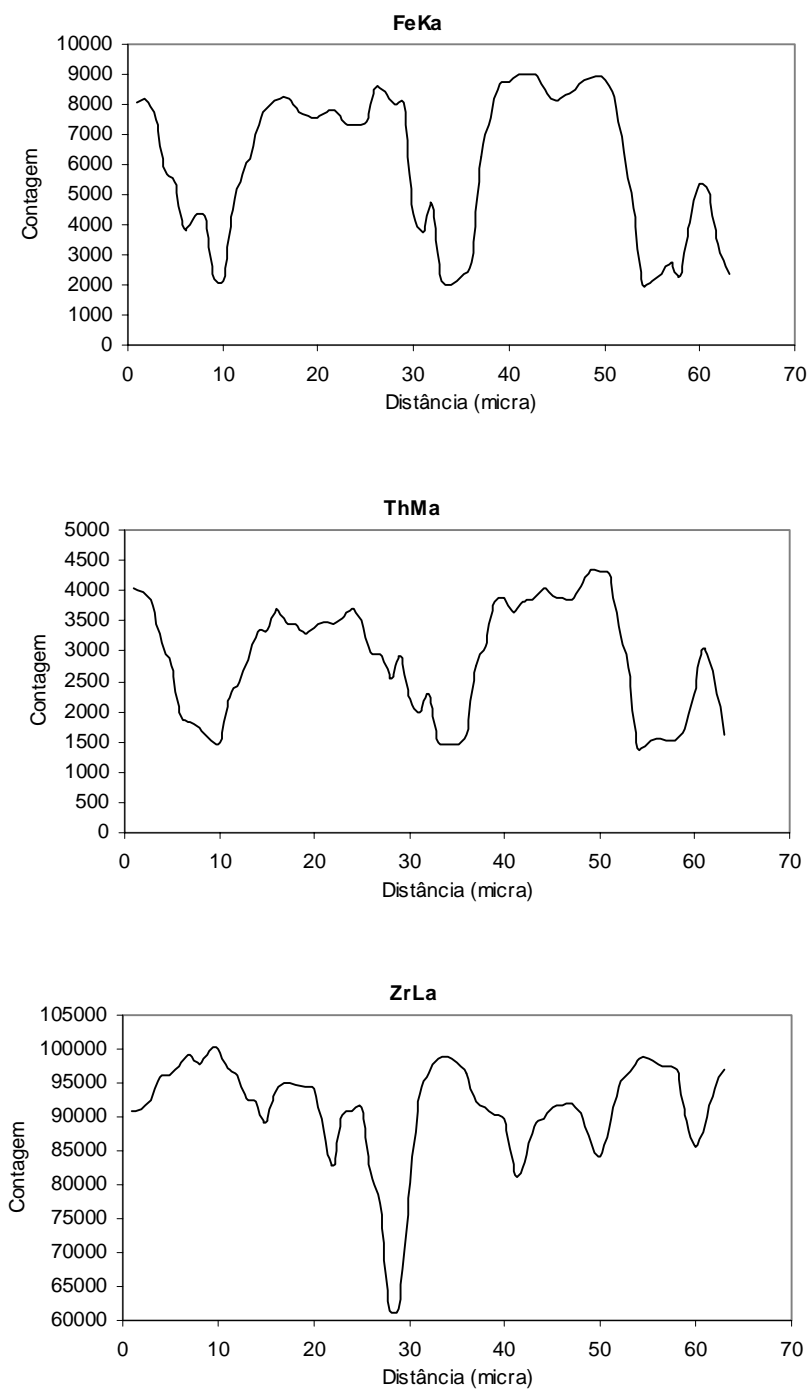


Figura 33: Espectros da distribuição de Fe, Th e Zr, obtidos em microsonda eletrônica, correspondentes à varredura AB mostrada na figura 30.

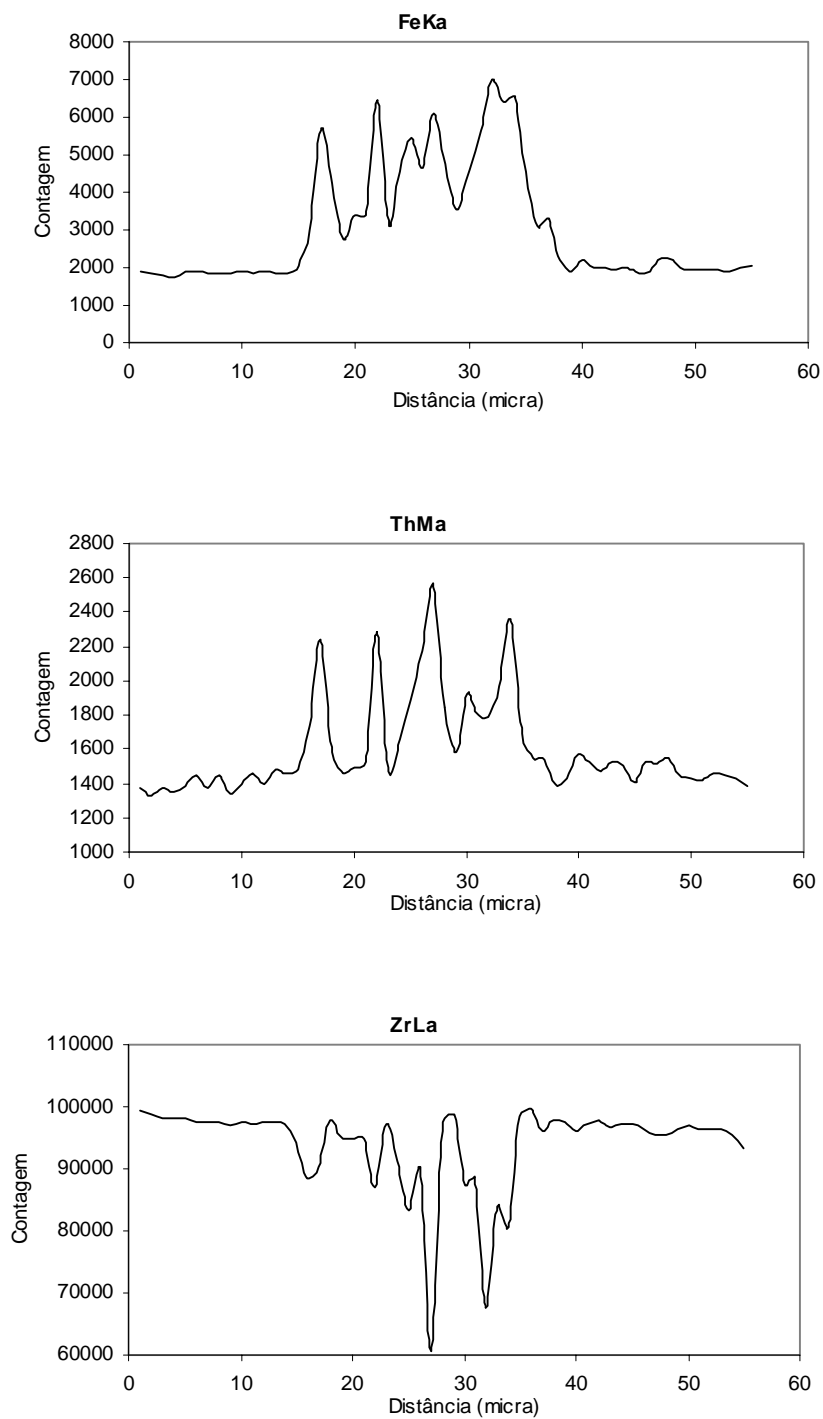


Figura 34: Espectros da distribuição de Fe, Th e Zr, obtidos em microsonda eletrônica, correspondentes à varredura AB mostrada na figura 31.

## 4.2 BENEFICIAMENTOS NO CONCENTRADO DE ZIRCONITA B

### 4.2.1 Atrição em polpa

#### 4.2.1.1 Atrição do CZB em bancada de laboratório

O processo gerou dois materiais que foram denominados produto da atrição e rejeito da atrição. O primeiro é o CZB desprovido da película argilo-ferruginosa; o segundo é o material removido da superfície dos minerais do CZB durante o processo.

Cada teste de atrição representou duas amostras atricionadas e os resultados dos testes representam as médias aritméticas dos valores obtidos nas duas amostras.

O produto da atrição foi avaliado em lupa binocular e também através de análises químicas por fluorescência de raios x. A análise na lupa, considerada subjetiva, foi importante porque permitiu visualizar se a operação foi eficaz na remoção da película. A análise química, objetiva, permitiu considerações sobre a influência da película nos teores das substâncias do CZB atricionado.

Na lupa, verificou-se que as melhores performances na remoção da película foram obtidas nos testes com reagentes químicos. Os testes sem reagentes químicos apresentaram boa performance apenas nas altas rotações (2500 e 3000 rpm), nos dois tempos de operação, cujas amostras não apresentaram evidências de película aderida aos minerais. Nas rotações inferiores, em ambos tempos de operação, os testes sem reagentes químicos foram parcialmente eficazes na remoção da película e da argila aderida às cavidades e microcavidades dos minerais. Nos testes com reagentes químicos a boa performance foi atingida já no teste a 800 rpm de rotação e no tempo de 40 minutos de operação. Neste, os grãos ficaram completamente limpos e desprovidos da argila aderida às cavidades. Os grãos, em geral, ficaram com superfícies brilhantes e sem a opacidade verificada nos grãos do CZB original. No teste a 800 rpm com reagentes químicos e no tempo de 20 minutos a eficácia do processo também foi boa, com os minerais apresentando superfícies completamente desprovidas da película, mas foram observados alguns grãos com argila aderida às cavidades e irregularidades de suas faces.

A tabela 22 mostra os resultados das análises químicas nos produtos da atrição do CZB, sob os diversos parâmetros operacionais.

Tabela 22: Resultados (%) das análises químicas nos produtos da atrição no CZB.

| <b>Amostra</b> | <b>Tempo (minuto)</b> | <b>Rotação (rpm)</b> | <b>TiO<sub>2</sub></b> | <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> | <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>ZrO<sub>2</sub></b> |
|----------------|-----------------------|----------------------|------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------|
| CZB original   | -                     | -                    | 0,56                   | 0,31                               | 0,14                              | 2,47                               | 63,01                  |
| Sem NaOH       | 20                    | 800                  | 0,55                   | 0,30                               | 0,13                              | 2,34                               | 63,33                  |
|                |                       | 1000                 | 0,51                   | 0,28                               | 0,13                              | 1,96                               | 63,69                  |
|                |                       | 1500                 | 0,52                   | 0,27                               | 0,13                              | 2,05                               | 63,65                  |
|                |                       | 2000                 | 0,55                   | 0,29                               | 0,15                              | 2,39                               | 63,41                  |
|                |                       | 2500                 | 0,51                   | 0,26                               | 0,14                              | 1,97                               | 63,84                  |
|                |                       | 3000                 | 0,51                   | 0,26                               | 0,14                              | 1,99                               | 64,02                  |
|                | 40                    | 800                  | 0,57                   | 0,30                               | 0,14                              | 2,46                               | 63,12                  |
|                |                       | 1000                 | 0,51                   | 0,28                               | 0,13                              | 1,87                               | 63,90                  |
|                |                       | 1500                 | 0,53                   | 0,27                               | 0,13                              | 2,13                               | 63,54                  |
|                |                       | 2000                 | 0,54                   | 0,27                               | 0,14                              | 2,31                               | 63,60                  |
|                |                       | 2500                 | 0,54                   | 0,27                               | 0,15                              | 2,27                               | 63,72                  |
|                |                       | 3000                 | 0,48                   | 0,24                               | 0,14                              | 1,90                               | 64,16                  |
| Com NaOH       | 20                    | 800                  | 0,57                   | 0,31                               | 0,14                              | 2,60                               | 62,94                  |
|                |                       | 1000                 | 0,60                   | 0,30                               | 0,14                              | 2,65                               | 62,72                  |
|                |                       | 1500                 | 0,58                   | 0,29                               | 0,14                              | 2,73                               | 62,72                  |
|                |                       | 2000                 | 0,55                   | 0,27                               | 0,13                              | 2,40                               | 63,22                  |
|                | 40                    | 800                  | 0,54                   | 0,28                               | 0,14                              | 2,22                               | 63,32                  |
|                |                       | 1000                 | 0,52                   | 0,29                               | 0,13                              | 2,25                               | 63,14                  |
|                |                       | 1500                 | 0,56                   | 0,28                               | 0,13                              | 2,45                               | 63,06                  |
|                |                       | 2000                 | 0,52                   | 0,25                               | 0,13                              | 2,13                               | 63,34                  |

O rejeito da atrição correspondeu a uma lama que, seca, caracterizou-se como uma massa argilosa de cor marrom. A tabela 23 mostra os valores das massas geradas sob os diversos parâmetros operacionais. A figura 35 ilustra as representações gráficas correspondentes.

Algumas amostras do rejeito da atrição foram analisadas por difração de raios x. As figuras 36, 37 e 38 ilustram os espectros da amostra referente ao teste com NaOH, 2000 rpm e 20 minutos, respectivamente, pelos métodos natural, orientada e calcinada. Os espectros das demais amostras foram muito semelhantes, nos três métodos.

Tabela 23: Massas do rejeito da atrição geradas sob variados parâmetros operacionais.

| NaOH | Tempo (minuto) | Rotação (rpm) | Massa (g) |
|------|----------------|---------------|-----------|
| Sem  | 20             | 800           | 1,172     |
|      |                | 1000          | 1,319     |
|      |                | 1500          | 2,094     |
|      |                | 2000          | 3,060     |
|      |                | 2500          | 4,441     |
|      |                | 3000          | 7,698     |
|      | 40             | 800           | 1,307     |
|      |                | 1000          | 1,535     |
|      |                | 1500          | 2,614     |
|      |                | 2000          | 4,465     |
|      |                | 2500          | 7,179     |
|      |                | 3000          | 12,260    |
| Com  | 20             | 800           | 2,437     |
|      |                | 1000          | 2,691     |
|      |                | 1500          | 3,752     |
|      |                | 2000          | 5,414     |
|      | 40             | 800           | 2,902     |
|      |                | 1000          | 3,226     |
|      |                | 1500          | 4,630     |
|      |                | 2000          | 6,542     |

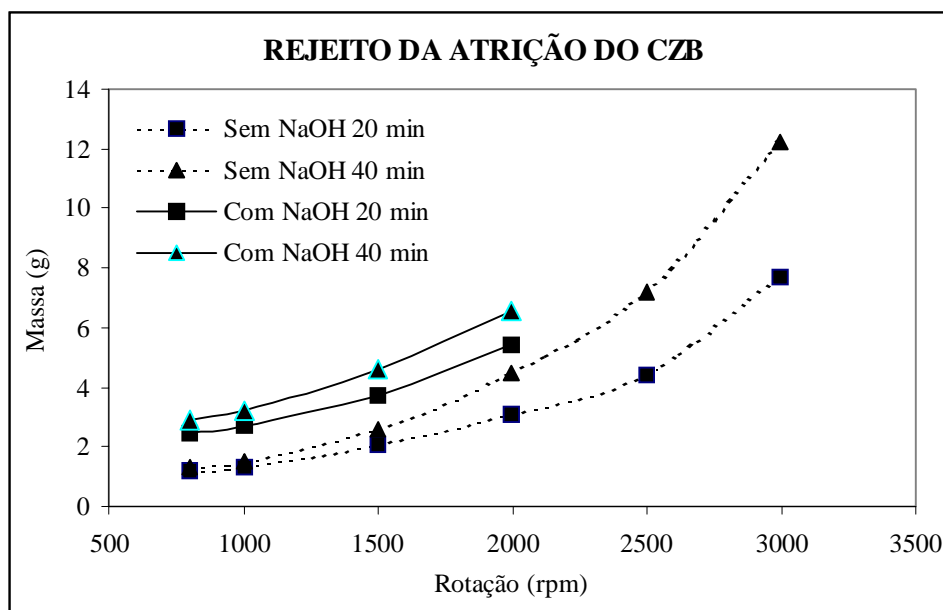


Figura 35: Massa de rejeito gerada na atrição do CZB.



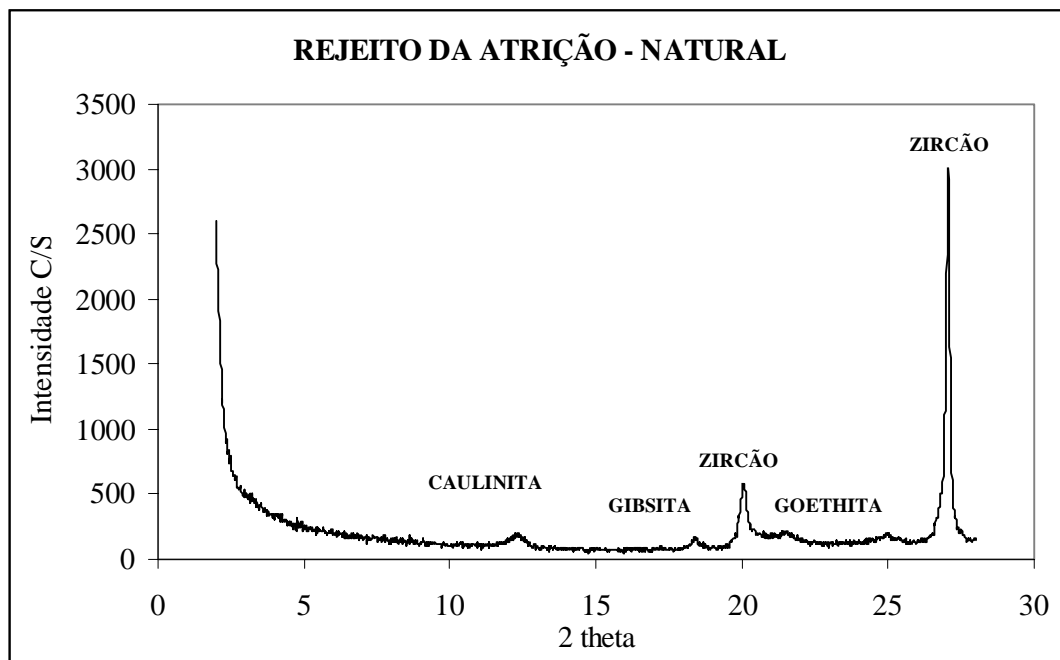


Figura 36: Espectro da difração do rejeito da atrição, método amostra natural.

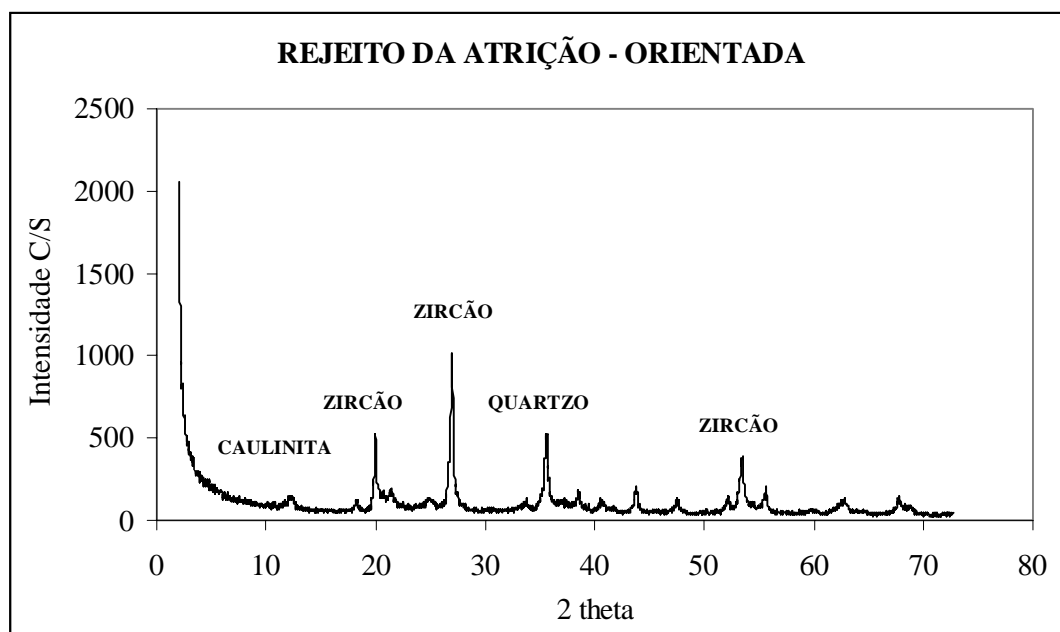


Figura 37: Espectro da difração do rejeito da atrição, método amostra orientada.

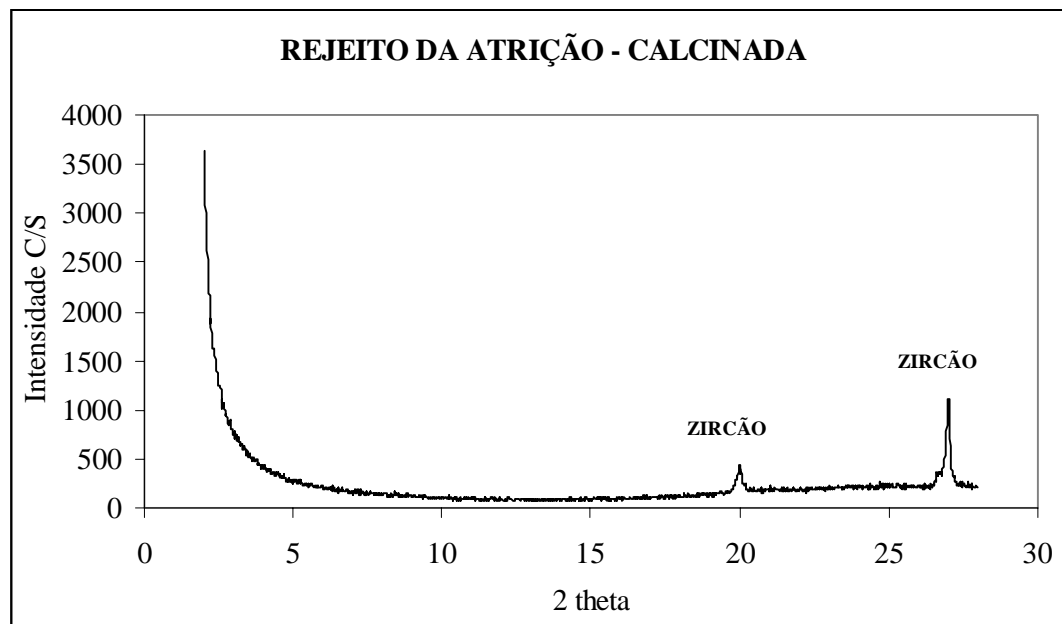


Figura 38: Espectro da difração do rejeito da atrição, método amostra calcinada.

O rejeito da atrição também foi analisado na lupa binocular. Foram observados dois tipos de materiais: uma massa argilosa de cor marrom, que corresponde à película argilo-ferruginosa, à argila aderente às cavidades e irregularidades superficiais dos grãos e ao próprio zircão pulverizado pela atrição entre os grãos; uma massa microcristalina, correspondente a diversos minerais e fragmentos de minerais originados durante a atrição, de granulometria inferior a 44  $\mu\text{m}$ .

A análise granulométrica do rejeito da atrição, da amostra correspondente ao teste com NaOH, 800 rpm e 40 minutos de operação, indicou a distribuição granulométrica ilustrada na figura 39. Pode-se considerar que é uma distribuição padrão desse material, porque as amostras dos demais testes apresentaram configuração muito semelhante à mostrada na figura 39. Em geral, os diâmetros médios ( $D_{50}$ ) são menores nas amostras em que os testes tiveram rotações mais elevadas.

A tabela 24 mostra os resultados das análises químicas das amostras do rejeito da atrição do CZB, sob diversos parâmetros operacionais. A figura 40 ilustra o consumo de energia do sistema de atrição.

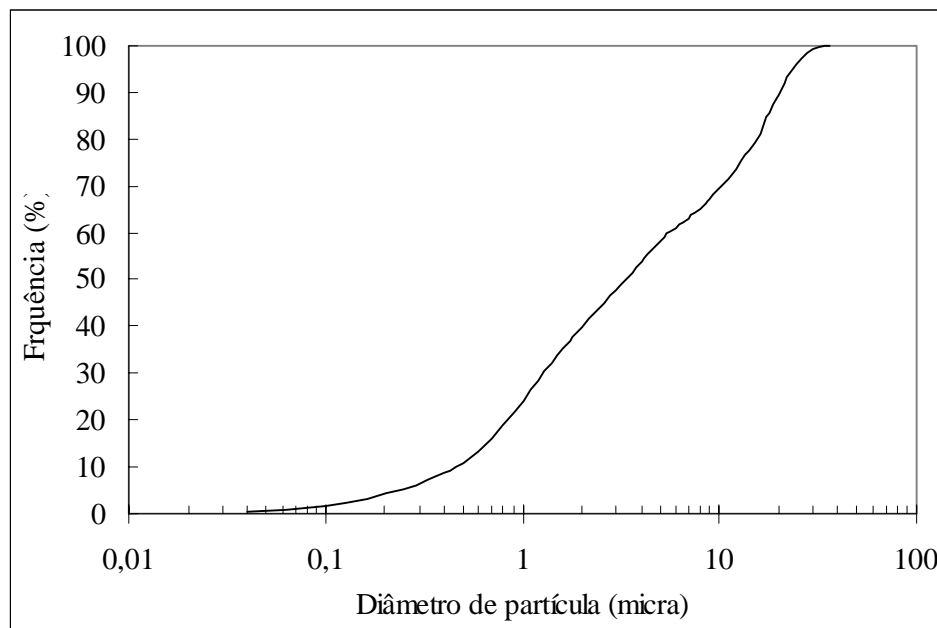


Figura 39: Distribuição granulométrica de uma amostra de rejeito da atrição.

Tabela 24: Resultados (%) de análises químicas de amostras de rejeito de atrição do CZB.

| NaOH | Tempo (min) | Rotação (rpm) | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZrO <sub>2</sub> |
|------|-------------|---------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|
| Sem  | 20          | 2000          | 3,42             | 12,66                          | 0,14                          | 17,03                          | 24,23            |
|      |             | 2500          | 3,24             | 10,32                          | 0,14                          | 13,76                          | 30,42            |
|      |             | 3000          | 3,04             | 6,78                           | 0,14                          | 9,70                           | 39,85            |
|      | 40          | 2000          | 3,29             | 10,88                          | 0,14                          | 14,60                          | 29,17            |
|      |             | 2500          | 3,15             | 7,73                           | 0,14                          | 10,83                          | 37,59            |
|      |             | 3000          | 2,85             | 4,77                           | 0,13                          | 7,15                           | 45,69            |
| Com  | 40          | 2000          | 3,48             | 11,06                          | 0,24                          | 16,43                          | 40,71            |

#### 4.2.1.2 Atrição do PCZ em equipamento semipiloto

Uma alíquota da amostra *bulk* foi passada no separador isodinâmico Frantz. As frações originadas nesse equipamento foram observadas em lupa binocular. Mediante estas avaliações, a alíquota apresentou as seguintes características:

- massa mineral: zircão (86%); rutilo (5%); ilmenita (3%); cianita (2%); outros (4%);
- cerca de 10% dos grãos continham argila aderida em cavidades e irregularidades de diversos minerais;

- a maioria dos grãos apresentou brilho vítreo; cerca de 5% dos minerais transparentes apresentaram uma cor levemente amarelada e brilho opaco, indicando a presença da cobertura argilo-ferruginosa que adere aos grãos.

A avaliação subjetiva das amostras dos testes de atrição em equipamento semipiloto, em lupa binocular, é importante, porque nesta forma de avaliação se observa se os minerais estão com superfícies brilhantes ou opacas, identificando-se, assim, a eficácia do processo na liberação da película e da argila aderente aos grãos.

Neste contexto, a avaliação do processo, considerando-se os resultados da análise visual, foi rotulada como *regular*, *boa* ou *ótima*. A avaliação *regular* indicou a presença de grãos com argila aderida em cavidades rasas e profundas, bem como vestígios de película e opacidade nos grãos; a avaliação *boa* indicou argila aderida apenas em algumas cavidades profundas e grãos com superfícies brilhantes; a avaliação *ótima* indicou que não havia argila aderida e os minerais encontravam-se com superfícies completamente brilhantes. A tabela 25 mostra os resultados da avaliação subjetiva.

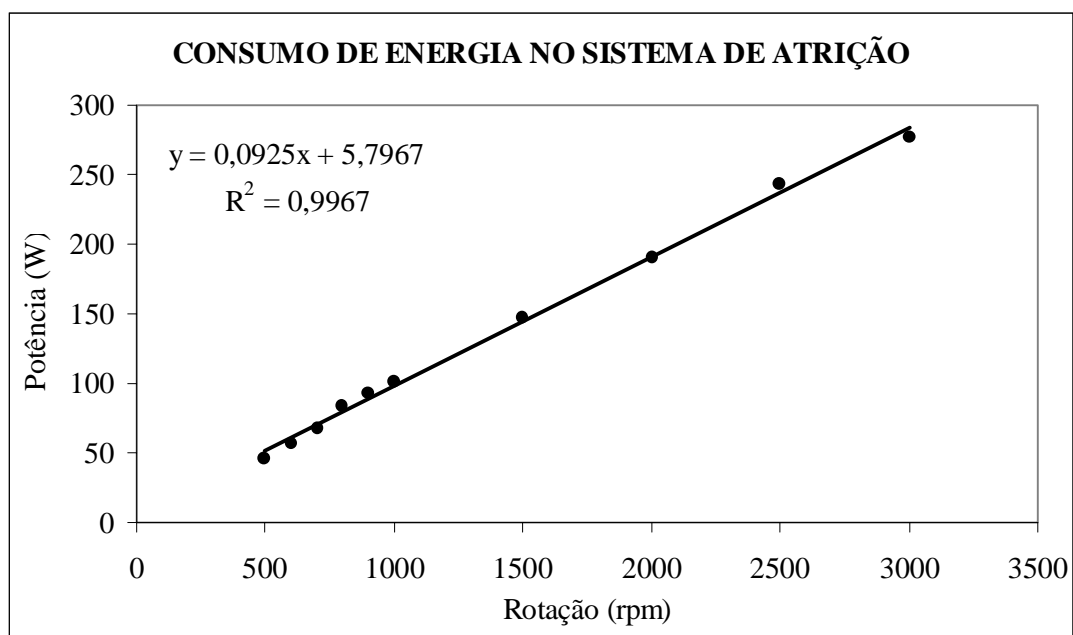


Figura 40: Consumo de energia no sistema de atrição em laboratório.

Tabela 25: Avaliação subjetiva dos testes de atrição no PCZ, em equipamento semipiloto.

| <b>TESTE</b> | <b>POLPA</b><br>(% sólidos) | <b>NaOH</b><br>(g/t polpa) | <b>TEMPO</b><br>(minuto) | <b>AVALIAÇÃO</b> |
|--------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|------------------|
| 1            | 80                          | 0                          | 20                       | REGULAR          |
| 2            | 80                          | 400                        | 20                       | BOA              |
| 3            | 80                          | 400                        | 40                       | BOA              |
| 4            | 80                          | 500                        | 20                       | BOA              |
| 5            | 80                          | 600                        | 20                       | BOA              |
| 6            | 70                          | 500                        | 20                       | REGULAR          |
| 7            | 70                          | 600                        | 20                       | BOA              |
| 8            | 80                          | 500                        | 30                       | ÓTIMA            |
| 9            | 80                          | 600                        | 30                       | ÓTIMA            |
| 10           | 70                          | 500                        | 30                       | BOA              |
| 11           | 70                          | 600                        | 30                       | ÓTIMA            |
| 12           | 80                          | 600                        | 10                       | REGULAR          |

A tabela 26 mostra os resultados das análises químicas dos produtos da atrição no equipamento semipiloto. Como esses resultados mostraram-se inadequados para a avaliação objetiva dos testes, utilizou-se o método colorimétrico, cujo resumo dos resultados estatísticos encontra-se na tabela 27. Nesta tabela estão listados os valores das médias e desvio-padrão para os parâmetros alvura e amarelamento (calculados através das normas ISO 2470 e ASTM E313, respectivamente), referentes ao tratamento estatístico das amostras PCZ, teste 7 e teste 11.

Tabela 26: Resultados (%) de análises químicas dos produtos da atrição semipiloto e do PCZ original.

| <b>TESTE</b> | <b>TiO<sub>2</sub></b> | <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> | <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>ZrO<sub>2</sub></b> |
|--------------|------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------|
| 1            | 7,52                   | 1,53                               | 0,18                              | 1,30                               | 57,75                  |
| 2            | 7,97                   | 1,53                               | 0,18                              | 1,34                               | 58,38                  |
| 3            | 7,24                   | 1,44                               | 0,20                              | 1,21                               | 57,80                  |
| 4            | 8,11                   | 1,58                               | 0,16                              | 1,36                               | 57,44                  |
| 5            | 7,74                   | 1,47                               | 0,18                              | 1,23                               | 58,26                  |
| 6            | 8,85                   | 1,71                               | 0,16                              | 1,50                               | 56,46                  |
| 7            | 8,87                   | 1,63                               | 0,17                              | 1,70                               | 56,72                  |
| 8            | 7,80                   | 1,45                               | 0,18                              | 1,30                               | 57,24                  |
| 9            | 6,99                   | 1,47                               | 0,20                              | 1,07                               | 57,78                  |
| 10           | 6,99                   | 1,36                               | 0,20                              | 1,07                               | 58,27                  |
| 11           | 7,37                   | 1,37                               | 0,18                              | 1,19                               | 58,12                  |
| 12           | 7,10                   | 1,38                               | 0,19                              | 1,10                               | 58,44                  |
| PCZ original | 7,46                   | 1,49                               | 0,19                              | 1,31                               | 58,36                  |

Tabela 27: Resumo estatístico comparativo das medições de parâmetros colorimétricos.

|               | ALVURA |         |          | AMARELAMENTO |         |          |
|---------------|--------|---------|----------|--------------|---------|----------|
|               | PCZ    | Teste 7 | Teste 11 | PCZ          | Teste 7 | Teste 11 |
| Média         | 16,77  | 17,31   | 17,75    | 28,91        | 26,24   | 26,82    |
| Desvio-padrão | 0,34   | 0,32    | 0,42     | 0,90         | 1,60    | 1,38     |
| <i>t</i>      |        | 3,87    | 5,98     |              | 4,84    | 4,23     |
| Valor P       |        | 0,041%  | 0,001%   |              | 0,01%   | 0,096%   |

A empresa Millennium, considerando seu Sistema de Gestão Ambiental, não tem interesse em utilizar reagentes químicos na rota de processamento mineral. Por isso, solicitou que se realizasse um teste de atrição semipiloto com o PCZ, sem o uso de NaOH. No teste 1, o processo foi realizado sem a substância química. Em lupa, observou-se que a eficácia do processo sem NaOH foi apenas *regular* na avaliação subjetiva. Necessitava-se de um parâmetro objetivo para comprovar a eficácia da substância na atrição. Para isso, escolheu-se uma amostra (teste 5) que teve uma avaliação subjetiva *boa* na atrição semipiloto, e submeter ambas (teste 1 e teste 5) a processos de separação eletrostática e magnética, semelhante ao que ocorre com o PCZ originado na mina e que dá origem aos concentrados de zircão. O produto final (não-condutor e não-magnético) de cada amostra foi analisado por fluorescência de raios x. A tabela 28 mostra os resultados.

Tabela 28: Resultados (%) das análises químicas dos produtos não-condutor e não-magnético.

| Amostra            | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZrO <sub>2</sub> |
|--------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|
| PCZ original       | 7,46             | 1,49                           | 0,19                          | 1,31                           | 58,36            |
| Teste 1 – sem NaOH | 0,65             | 0,24                           | 0,12                          | 1,09                           | 66,17            |
| Teste 5 – com NaOH | 0,3              | 0,28                           | 0,11                          | 1,07                           | 66,03            |

#### 4.2.2 Processos físicos realizados no AMR–Aachen

A tabela 29 mostra o resumo dos resultados obtidos nos processos físicos a que foram submetidos o CZB, no AMR–Aachen. Os dados referem-se às recuperações obtidas nos processos e às análises químicas correspondentes.

A figura 41 ilustra alguns grãos de zircão quebrados, retirados do produto magnético (da separação magnética final), com inclusões minerais expostas, indicando que o processo tem eficácia na remoção de grãos com grandes inclusões minerais.

Tabela 29: Resumo dos resultados obtidos com os processos físicos, no AMR–Aachen.

| Processo                | Produto                | Massa (%) |             | Análise Química (%) |                                |                               |                                |                  |
|-------------------------|------------------------|-----------|-------------|---------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|
|                         |                        | Absoluta  | Relativa    | TiO <sub>2</sub>    | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZrO <sub>2</sub> |
| Atrição                 | CZB atricionado        | 100       | 100         | 0,54                | 0,28                           | 0,14                          | 2,22                           | 63,32            |
| Separação Eletrostática | <b>Condutor</b>        | 6,0       | <b>6,0</b>  | -                   | -                              | -                             | -                              | -                |
|                         | Não-condutor           | 94,0      | 94,0        | 0,38                | 0,23                           | 0,13                          | 1,54                           | 65,01            |
| Separação Magnética     | <b>Magnético</b>       | 13,1      | <b>12,3</b> | 0,51                | 0,29                           | 0,22                          | 1,53                           | 63,98            |
|                         | Não-magnético          | 86,9      | 81,7        | 0,26                | 0,19                           | 0,11                          | 1,55                           | 64,94            |
| Peneiramento            | +0,063 mm              | 85,2      | 69,6        | 0,2                 | 0,17                           | 0,08                          | 1,32                           | 64,56            |
|                         | <b>-0,063+0,020 mm</b> | 12,5      | <b>10,2</b> | 0,12                | 0,24                           | 0,13                          | 1,01                           | 64,56            |
|                         | <b>-0,020 mm</b>       | 2,3       | <b>1,9</b>  | 0,19                | 2,62                           | 0,25                          | 1,62                           | 62,68            |
| Separação Eletrostática | <b>Condutor</b>        | 5,9       | <b>4,1</b>  | -                   | -                              | -                             | -                              | -                |
|                         | Não-condutor           | 94,1      | 65,5        | 0,16                | 0,17                           | 0,08                          | 1,16                           | 65,29            |
| Separação Magnética     | <b>Magnético</b>       | 30,7      | <b>20,1</b> | 0,22                | 0,21                           | 0,1                           | 1,32                           | 65,15            |
|                         | <b>Mistos</b>          | 4,3       | <b>2,8</b>  | 0,64                | 0,45                           | 0,19                          | 2,6                            | 63,0             |
|                         | <b>Não-magnético</b>   | 65,0      | <b>42,6</b> | 0,1                 | 0,15                           | 0,06                          | 0,97                           | 65,94            |



Figura 41: Zircões quebrados durante a moagem, com inclusões minerais expostas.

## 5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 5.1 AVALIAÇÃO TECNOLÓGICA DOS MATERIAIS

#### 5.1.1 Caracterização mineralógica das dunas

Os dados da tabela 7 mostram que a parte superior dos sedimentos da jazida é a de maior importância econômica. Ainda que os MP estejam disseminados ao longo do perfil, as maiores concentrações ocorrem nos sedimentos superiores, numa proporção próxima a 4 x 1, relativa aos MP dos sedimentos da base da jazida. Além disso, no topo, a proporção de ilmenita, que é a matéria-prima de interesse econômico na empresa, é maior que na base, conforme os dados da tabela 8.

As distribuições granulométricas (tabela 9 e figura 15) de ambos compartimentos sedimentares (base e topo) têm características semelhantes, compatível com a origem eólica dos mesmos. Entretanto, as distribuições dos MP mostram que, em ambas, a fração economicamente mais interessante está abaixo de 0,297 mm. Nessa fração, no topo, estão 94,64% dos MP e 42,77% do ROM; na base, estão 91,12% dos MP e 48,89% do ROM. Como a empresa processa toda a jazida, em cerca de 55% do ROM tratado (grãos de diâmetro > 0,297 mm) é recuperado apenas cerca de 6% dos MP. Dado à natureza da jazida e a quantidade de minério tratado/dia, para a empresa é mais econômico e operacionalmente mais viável processar toda a jazida, que proceder a um corte granulométrico naquela fração.

A distribuição granulométrica dos principais MP (tabela 10) indica que as amostras BASE e TOPO têm distribuições de MP uniformes, predominando a ilmenita seguida do zircão, na maioria das frações.

Além do teor de MP, há outras diferenças entre as amostras BASE e TOPO, relacionadas às características mineralógicas. A principal relaciona-se com a película argilo-ferruginosa aderente aos grãos, que está presente em 98% dos grãos da amostra BASE e em apenas 5% nos grãos da amostra TOPO. Esta característica é importante durante o tratamento do ROM, porque é uma das causas da formação de concentrados de zircão de baixa qualidade. Se o PCZ resultar de uma área-fonte onde predominam os sedimentos da base da jazida, a maioria de seus MP vai apresentar o problema da argila ou película aderentes; mas se a área-fonte for os sedimentos do topo, a maioria dos MP não apresentará o problema. No primeiro



caso, a batelada de PCZ vai gerar concentrados de zircão de baixa qualidade; no segundo, vai gerar concentrados de alta qualidade.

Caso o zircão fosse a principal matéria-prima de interesse econômico, a produção de concentrados de alta e de baixa qualidade seria controlada pela seletividade na lavra. Como o zircão é um co-produto, e como a argila aderente aparentemente não afeta a qualidade do concentrado de ilmenita, a seletividade não é uma estratégia considerada na operação. E se duas ou mais frentes estiverem operando em níveis diferentes na jazida, sedimentos do topo e da base serão enviados para a planta de tratamento, indistintamente.

O PCZ é um produto enriquecido em zircão (> 80% da massa) que contém uma variedade de minerais considerados contaminantes: rutilo, ilmenita, cianita e estauroilita, entre outros. Esse produto passa por um conjunto de separadores eletrostáticos e magnéticos que remove os contaminantes para concentrar o zircão (mineral não-condutor e não-magnético). Os equipamentos não atuam com eficácia nos minerais portadores da película argilosa. Como consequência, parte dos contaminantes segue incorporada à massa zirconítica que forma o concentrado final de zircão. A qualidade dessa matéria-prima é, então, determinada pela massa de contaminantes nela disseminada.

A alteração da ilmenita para leucoxeno foi outra característica observada, e que difere entre os sedimentos da base e do topo da jazida. Na base, cerca de 90% dos grãos de ilmenita encontram-se completamente alterados ou em vias de alteração para leucoxeno, enquanto que no topo apenas 20% dos grãos de ilmenita encontram-se nesse processo. Segundo Lener (1997), no leucoxeno ( $(\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{9+x/2})$  onde  $x \leq 2$ ) ocorre enriquecimento de Ti e diminuição de Fe, que é lixiviado pela água.

Embora não tenha sido pesquisado com detalhe, mas inferido pelas evidências geológicas locais e regionais, atribui-se ao lençol freático tanto a formação da película argilosa nos minerais da base da jazida, como a alteração da ilmenita para leucoxeno mais acentuada nesses sedimentos. Lentes de argilominerais são comuns e encontram-se intercaladas ao longo do perfil das dunas. A água das chuvas infiltra-se rapidamente nas dunas, levando consigo os íons lixiviados das lentes argilosas das partes mais altas, depositando-os nas partes mais baixas. Regionalmente, as dunas assentam-se discordantemente sobre um pacote de laterita, que atua como uma camada impermeável, favorecendo a circulação do lençol freático na base das dunas. Nesse processo, os íons em

solução aquosa aderem-se às superfícies dos minerais e acumulam-se nas suas cavidades e irregularidades. Relacionado ao mesmo processo, o ambiente constantemente encharcado na base das dunas é mais eficaz na alteração da ilmenita em leucoxeno que nas camadas superiores, menos úmidas.

### **5.1.2 Caracterização mineralógica de testemunhos de sondagem**

Este estudo particular não teve o objetivo de caracterizar o bloco de minério, pois um furo de sondagem é insuficiente para esta finalidade. Conhecendo as características da jazida, seja pela experiência em mais de 20 anos em lavra, seja pelo conhecimento adquirido do bloco sondado, através dos testemunhos da malha de sondagem, os técnicos da empresa consideram que a jazida, em geral, tem características semelhantes e, por isso, consideraram que o estudo em apenas um furo seria suficiente para indicar, ao menos, a questão da película argilo-ferruginosa.

Na época em que o estudo foi realizado, a lavra ocorria por desmonte mecânico, através de tratores de esteiras, e o bloco em lavra – denominado norte – correspondia ao das amostras BASE e TOPO, focalizadas nesta tese. Atualmente, o minério é desmontado por uma draga do tipo *bucket wheel*, do bloco – denominado sul – cujo furo de sonda foi escolhido para o estudo em questão. Na época do estudo, estava em andamento o planejamento para a implantação da draga no bloco sul, e os técnicos foram alertados sobre o problema da película. Caso se confirmasse que o problema persistiria no bloco sul, teriam que considerar uma operação de atrição no minério desse bloco.

A análise das amostras dos três intervalos escolhidos, em lupa binocular, indicou que a película e a argila aderente eram eventos importantes, incorporados à superfície dos minerais do intervalo superficial (0 a 20,25 m); nos demais intervalos essas características ocorriam em uma massa pouco significativa de grãos. Por este motivo, apenas a amostra do intervalo superficial foi escolhida para os testes de remoção da película e da argila.

A massa de MP da amostra de sondagem era insuficiente para a atrição em bancada de laboratório. Considerando as pesquisas de Farmer *et al.* (2000a), para a remoção da película de argilominerais e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aderida à superfície de areias quartzosas, decidiu-se pela aplicação de ultra-som. Havia-se tentado, antes disso, agitação mecânica com turbulência em polpa, com e sem o uso de uma solução de hexametáfosfato de sódio, que é um produto

auxiliar na dispersão de partículas muito finas, principalmente as argilosas. Os testes com a agitação mecânica resultaram ineficazes, constatando-se que a argila continuava aderida aos grãos, apesar das variações de rotação e tempo de agitação.

Com o equipamento de ultra-som e o uso da solução dispersante na polpa, obteve-se grãos completamente liberados da película e da argila aderentes, demonstrando a eficácia desse equipamento e identificando uma alternativa operacional para casos semelhantes.

Quanto às características mineralógicas, os testemunhos de sondagem indicaram resultados semelhantes aos das amostras do bloco norte. A tabela 11 indica teores de MP consideravelmente inferiores aos da amostra TOPO, mas indica a tendência de diminuição da massa de MP com a profundidade, que parece ser típica da jazida, informação corroborada pelos técnicos da empresa.

As distribuições granulométricas do ROM nos três intervalos (tabela 12 e figura 16) são semelhantes entre si e semelhantes às distribuições verificadas nas amostras BASE e TOPO (figura 15). As distribuições dos MP também mostram as mesmas tendências às semelhanças (figuras 17, 18, 19 e 20).

Quanto à ocorrência dos MP (tabela 13), ilmenita/leucóxeno continuam sendo os minerais predominantes, mas o zircão diminui consideravelmente abaixo dos 20,25 metros, tornando-se o terceiro mineral em ocorrência, onde a turmalina ocupa a segunda posição, invertendo-se as posições indicadas na tabela 8.

Tendo sido identificado que a película era um fator a ser considerado no beneficiamento mineral do bloco sul, os técnicos da empresa desenvolveram testes pré-operacionais, os quais indicaram a necessidade de implantação do equipamento de atrição no beneficiamento. Atualmente, o pré-concentrado gerado pela lavra do bloco sul passa por um separador magnético a úmido. O produto não-magnético é atricionado e posteriormente passa por conjuntos de mesa vibratória e num separador magnético a seco, operações que geram pré-concentrados de zircão, rutilo e cianita. A atrição, que está definitivamente incorporada à rota industrial, é fundamental para a formação de concentrados de zircão, rutilo e cianita mais puros.

### 5.1.3 Caracterização mineralógica do Concentrado de Zirconita B

Os dados da tabela 14 indicam que o zircão é um dos minerais pesados de menor granulometria da jazida, pois apesar de ser o segundo mineral pesado em termos de ocorrência, se concentra nas frações mais finas, notadamente na fração  $-0,105 +0,074$  mm, a qual retém cerca de 53% da massa zirconítica.

A massa de minerais contaminantes do CZB (tabela 15) é elevada – 0,9% –, caracterizando que o produto é de baixa qualidade. Os principais minerais contaminantes são a ilmenita e o rutilo (tabela 16). Esses minerais deveriam ser removidos nos separadores eletrostáticos e magnéticos durante o tratamento do PCZ. Naturalmente, a eficácia dos equipamentos não é total e uma pequena porcentagem de minerais não é removida, seguindo com o zircão, e formando, mesmo assim, concentrados com qualidade superior, como ocorre com o Concentrado de Zirconita E (CZE). Entretanto, a alta porcentagem de minerais contaminantes no CZB devia-se ao fato de o PCZ oriundo do minério da base da jazida não ser previamente atricionado quando submetido aos equipamentos eletrostático e magnético. As susceptibilidades elétricas e/ou magnéticas dos minerais contaminantes ficam reduzidas ou anuladas pela ocorrência da película argilo-ferruginosa.

Conforme já informado, o PCZ é o produto-fonte dos concentrados de zircão que, tratado em bateladas por processos úmidos (classificadores hidráulicos, espirais e mesas concentradoras) e secos (separadores eletrostáticos e magnéticos), gera diversos subprodutos, entre os quais os tipos de concentrado de zircão (Zirconita F, Zirconita B, Zirconita 3, Zirconita 2, Zirconita 1 e Zirconita E (a qualidade aumenta do tipo F ao E)). Considerando as observações de campo, de processos industriais e de laboratório, bem como os resultados dos processos desenvolvidos neste trabalho, atribui-se à origem do PCZ a variabilidade da produção desses tipos. Isto é, se o minério que dá origem ao PCZ for extraído dos sedimentos da base da jazida, onde a maioria dos minerais está envolta pela película argilo-ferruginosa, haverá formação de concentrados de zircão com qualidades mais baixas. O inverso ocorrerá se o minério for extraído dos sedimentos do topo da jazida, onde a maioria dos minerais não contém a película.

O método de lavra, não seletivo, aliado à importância secundária do zircão na produção mineral da empresa, impossibilita uma separação mais criteriosa para o PCZ. Além disso, este produto, estocado indistintamente, alimentava a planta industrial via úmida,

onde inicia o processo de recuperação do zircão. Neste ciclo, não havia como otimizar a produção de concentrados mais nobres. Uma solução prática para esta finalidade seria a aplicação do tratamento de atrição no PCZ, para a eliminação da película, antes de alimentá-lo na planta via úmida, o que já está sendo feito.

A tabela 17 indica que a quantidade de zircões portadores de inclusões minerais é significativa (28%); como será comentado no item a seguir, as inclusões também influenciam na qualidade dos concentrados.

A tabela 17 também indica que os zircões são variáveis quanto à transparência e cores, denotando a variabilidade das rochas-fonte na formação das dunas locais. As observações de campo, de laboratório e a análise dos resultados, em geral, não indicam que essas características influenciem na qualidade dos concentrados de zircão produzidos na mina do Guaju.

#### **5.1.4 Inclusões minerais nos zircões**

Cerca de 28% dos zircões do CZB exibem uma quantidade significativa de inclusões minerais, conforme ilustrado na figura 23. Os minerais mostrados nas figuras 24, 25, 26 e 27 mostram que as inclusões podem ocupar um volume considerável do grão.

O estudo mineralógico das inclusões (tabela 18) identificou uma variedade de minerais, na qual a pirrotita, a biotita, o quartzo e a ilmenita são as inclusões mais abundantes. Esses minerais, fora o quartzo, representam 50% da massa de inclusões. A análise de cinco inclusões de pirrotita (tabela 19) mostra que 60,2% de suas massas, em média, correspondem ao elemento Fe. Na tabela 21, as inclusões biotita e ilmenita têm, respectivamente, em média, 30,2% e 46,1% da substância FeO em suas massas. Também merece destaque a substância  $P_2O_5$ , que ocupa 41% da massa de apatita (tabela 20), que é a quinta variedade mineral em quantidade de inclusões, e a substância  $Al_2O_3$ , presente nas inclusões minerais biotita, feldspato e plagioclásio (tabela 21).

As inclusões minerais representam uma parcela significativa dos teores elevados de algumas substâncias contaminantes do CZB, e podem justificar o fato de que, mesmo purificado, o concentrado de zircão poderá conter altos teores para  $Fe_2O_3$ ,  $P_2O_5$  e  $Al_2O_3$ . A tabela 16 mostra os principais minerais contaminantes do CZB. Dentre os citados,

ilmenita e estaurolita possuem Fe em suas estruturas; estaurolita possui Al e monazita possui P. Amostras de CZB atricionadas e passadas em separadores eletrostático e magnético não contêm os minerais contaminantes nas proporções indicadas na tabela 16; raros cristais de ilmenita, estaurolita, cianita ou monazita são identificados quando as amostras são observadas em lupa binocular, não justificando os teores ainda altos de substâncias contaminantes (principalmente com Fe) na matéria-prima atricionada. Ou seja, o fato de não haver minerais liberados contendo essas substâncias nas amostras tratadas, indica que as mesmas encontram-se nas inclusões minerais nos zircões, o que é corroborado pelos resultados das análises em microsonda eletrônica, mostrados nas tabelas 19, 20 e 21.

### **5.1.5 Metamitização nos zircões**

Por ser um evento relacionado à estrutura mineral, a metamitização nos zircões da mina do Guaju aparentemente não afeta a performance dos equipamentos eletrostáticos e magnéticos na formação de concentrados de zircão. Mas a dinâmica interna do processo provoca alterações que influem na composição química do mineral. Isso ocorre de duas formas: pela transformação dos elementos da rede cristalina durante a metamitização, e pelas alterações posteriores provocadas por soluções que penetram no mineral através das fraturas originadas durante aquele processo.

As figuras 32, 33 e 34 mostram os espectros dos elementos Fe, Th e Zr da estrutura de três grãos de zircão aleatoriamente escolhidos para a avaliação do processo. Em cada grão, os espectros mostram que nas bandas escuras (áreas metamitizadas do mineral) as concentrações de Fe e Th são altas, enquanto que a concentração de Zr é baixa; nas bandas claras (áreas não metamitizadas) ocorre o inverso, isto é, as concentrações de Fe e Th são baixas e a de Zr é alta.

Esta avaliação não permite determinar os valores absolutos das alterações na concentração dos elementos dentro do grão. Mas os espectros permitem inferir que devem ser significativas. Por exemplo, o zircão da figura 32: a contagem do Fe nas bandas claras passa de um valor de cerca de 2500 para um valor de 32000 nas bandas escuras; para o Th, a contagem de cerca de 2000 passa para um valor de 15000; e para o Zr, o valor que é de 100000 nas bandas claras diminui para cerca de 63000 nas escuras.

Os espectros também indicam, nos três grãos, uma variabilidade de valores entre 60000 e 100000 na contagem do Zr. Entretanto, nos espectros de Fe e Th a variabilidade da contagem é diferente nos mesmos. Essas diferenças devem estar relacionadas com a intensidade do processo de metamitização e a posterior percolação de fluidos no interior do grão, que provoca maior ou menor alteração do Zr para outros elementos. Nas figuras 32, 33 e 34 estão ilustrados os espectros de Fe e Th, mas outros elementos também estão presentes no processo. Essas performances confirmaram as observações de Hartmann *et al.* (2000) e Nasdala *et al.* (1996), que concluíram: “áreas de zircões com alto grau de metamitização geralmente contêm grandes quantidades de elementos-traço e são caracterizadas por maiores variações na concentração desses elementos, que nas áreas vizinhas, não metamitizadas”.

As fraturas nos zircões são estruturas relacionadas ao processo de metamitização, conforme Nasdala *et al.* (1996). As expansões heterogêneas durante o processo criam pressões internas por todo o mineral, suficientes para fraturá-lo. As fraturas servem como um caminho potencial para a penetração de fluidos, permitindo a lixiviação dos elementos. As figuras 21, 28, 29, 30 e 31 mostram algumas fraturas, comuns em zircões analisados em microsonda eletrônica.

Conforme o acima exposto, e considerando que 15% dos zircões do CZB contêm metamitos, atribui-se também ao processo de metamitização, um fator responsável pelos altos teores de substâncias contaminantes, notadamente de Fe.

## 5.2 BENEFICIAMENTOS NO CONCENTRADO DE ZIRCONITA B

### 5.2.1 Atrição em polpa

#### 5.2.1.1 Atrição do CZB em bancada de laboratório

A avaliação do produto da atrição em lupa binocular propiciou uma análise mais criteriosa do que os resultados das análises químicas. As massas de película aderida à superfície dos grãos, e de argila aderida às cavidades dos mesmos, representam valores pouco significativos, comparados ao valor da massa zirconítica. A remoção da película e da argila não representa um ganho de qualidade no produto final atricionado. A tabela 22 mostra os resultados das análises químicas nos produtos da atrição sob diversos parâmetros

operacionais. Os valores, comparados aos do CZB original, têm pouca variação, e as diferenças estão mais relacionadas à margem de erro do método analítico.

Mas a análise dos grãos em lupa binocular permitiu considerações mais concretas sobre a eficácia da atrição no CZB. Nos testes sem reagentes químicos, as amostras observadas em lupa apresentaram vestígios de argila aderida às cavidades, em todas as combinações de parâmetros (rotação e tempo); quanto à película, apenas nas altas rotações (2500 e 3000 rpm) a atrição a removeu. Nos testes com reagentes químicos, entretanto, todas as amostras estavam completamente liberadas da película, e apenas a amostra do teste a 800 rpm e 20 minutos de atrição, correspondente aos parâmetros de menor intensidade do processo, apresentou vestígios de argila aderida às cavidades de alguns grãos.

Salientando que apenas a base da jazida possui o problema da argila, apenas o PCZ gerado daqueles sedimentos precisaria de atrição. Como o acúmulo de PCZ independe dessa característica, seria importante que a implementação da atrição ocorresse antes de conduzi-lo à planta via seca, onde passa nos separadores eletrostáticos e magnéticos. Considerando os resultados, o ideal seria uma operação a 800 rpm e tempo de 40 minutos. Mas acredita-se que um tempo de 20 minutos, na mesma rotação, e com o uso de reagentes químicos, seja uma operação mais viável, porque eliminaria a película argilo-ferruginosa, a principal causa da formação de concentrados de zircão de baixa qualidade. A argila remanescente nas cavidades de alguns grãos não seria problema na planta via seca. Com o tempo menor haverá economia de energia e menor desgaste no equipamento.

Quanto ao rejeito da atrição, a tabela 23 e a figura 35 mostram os valores das massas geradas no processo em bancada. Nas baixas rotações (800 e 1000 rpm) as diferenças entre as massas geradas nas operações com e sem reagentes químicos é significativa nos dois tempos de operação, denotando a importância dos reagentes químicos para a remoção da película argilo-ferruginosa no processo com baixa rotação. Isso ficou nítido não apenas com os valores, mas também durante a análise em lupa binocular, conforme acima comentado. Nas médias e altas rotações, mesmo sem reagentes químicos, o atrito favorece a remoção da película e também promove o maior desgaste nas arestas e nos vértices dos grãos. A figura 39 é a curva da distribuição granulométrica obtida por difração laser. A fração grossa, na curva, representa os fragmentos dos minerais gerados durante a atrição. Quanto maior a rotação, maior é a massa de fragmentos. Isso deixa o rejeito da atrição com maior concentração de  $ZrO_2$ , conforme valores mostrados na tabela 24.



As análises por difração de raios x nas amostras do rejeito da atrição indicam que a película argilo-ferruginosa é formada por caulinita, gibsitita e goethita, conforme os picos mostrados na figura 36, que representa o difratograma da análise da amostra natural. Estes minerais são produtos típicos de processos de alteração que ocorrem nos sedimentos submetidos à percolação do lençol freático, como os da base da mina do Guaju. A análise pelo método orientado é mais precisa para a definição dos minerais filossilicatados. A figura 37 representa o difratograma de uma amostra analisada sob este método, que confirma a presença dos citados minerais. Quando a amostra é calcinada, esses minerais são eliminados e os picos correspondentes no difratograma também desaparecem (figura 38). Assim, o método da amostra calcinada confirma os resultados obtidos nos métodos das amostras natural e orientada.

A presença dos citados minerais na película também foi confirmada nos resultados das análises químicas no rejeito da atrição (tabela 24), cujos valores mostram altos teores para os óxidos de ferro e alumínio. Os altos valores para o óxido de titânio representam a pulverização dos minerais ilmenita e rutilo, presentes no CZB, que devem se fragmentar mais facilmente que o zircão durante a atrição, devido às suas menores durezas.

A figura 40 ilustra o gráfico do consumo de energia no sistema de atrição em laboratório. Trata-se de valores estimativos, considerando que não foi levado em conta o rendimento da máquina elétrica utilizada. Para uma medição mais precisa a energia consumida teria que ser medida através do torque do eixo do agitador. Tentando diminuir as fontes de erro foi descontada a energia consumida pelo agitador operando em vazio nas diversas rotações.

#### 5.2.1.2 Atrição do PCZ em equipamento semipiloto

A coluna “avaliação” da tabela 25 indica a performance dos testes nos variados parâmetros operacionais. Em princípio, as melhores condições de operação relacionam-se aos testes 8, 9 e 11, rotulados como *ótima*. Entretanto, a condição *boa* verificada nos testes 2, 3, 4, 5, 7 e 10, devido à presença de argila aderida apenas em cavidades profundas de alguns grãos, mas sem a película superficial, indica que os parâmetros desses testes seriam mais adequados para a operação industrial, notadamente os testes 2, 4, 5 e 7, por apresentarem menor tempo de operação. Considerando que a menor dosagem de NaOH representa economia de reagente, e diminui um eventual impacto ambiental pelo seu uso, item

fundamental para a empresa, os parâmetros do teste 2 podem ser considerados como os mais adequados para a operação industrial.

Os testes 1, 6 e 12 foram rotulados como *regular*, por não removerem com eficácia a argila aderida aos grãos. O teste 1, sem o uso de NaOH, demonstrou que a operação sem o reagente não é eficaz, comprovando os resultados obtidos nos testes de atrição em bancada de laboratório. No teste 6, a menor concentração de sólidos na polpa e a menor dosagem de NaOH (comparada com a dosagem do teste 7, que teve performance *boa*) parece ser a indicação da baixa performance no processo. No teste 12, a baixa performance indica que o tempo de 10 minutos não é adequado para o processo.

As análises químicas foram uma tentativa de se avaliar a performance dos testes de forma objetiva. Porém, esta tática mostrou-se inadequada pelos mesmos motivos comentados no primeiro parágrafo do item anterior (5.2.1.1), sobre os resultados das análises químicas no produto da atrição. Como observado na tabela 22, os resultados da tabela 26, relativos à análise química no produto da atrição do PCZ, pouco esclarecem sobre a performance dos testes semipiloto.

A análise colorimétrica foi o procedimento escolhido que se mostrou cientificamente adequado para a avaliação dos testes semipiloto. O tratamento estatístico das leituras incluiu um teste T de comparação de médias entre as amostras teste 7 e teste 11, em relação à amostra PCZ. Os valores de  $t$  e as probabilidades associadas podem igualmente ser encontradas na tabela 27. Tanto os valores de  $t$  superiores ao valor crítico de 1,83 (para um intervalo de confiança de 95%), quanto os valores de P inferiores a 5%, comprovam, segundo Walpole & Myers (1993), que ambos tratamentos foram efetivos tanto na elevação da alvura quanto na diminuição do amarelamento das amostras atricionadas.

A importância do uso da substância NaOH no processo também foi comprovada nos ensaios com os separadores eletrostático e magnético. A amostra *bulk* do PCZ, usada nos testes de atrição semipiloto, continha apenas 5% dos minerais com o problema da película. Uma amostra com mais grãos contendo o problema da película seria mais indicada para os testes, onde, certamente, os resultados dos processos e análises mostrariam discrepâncias maiores entre os valores da amostra original e as tratadas. Apesar da baixa incidência de grãos com a película, os testes sem e com NaOH mostraram resultados que indicaram a importância da substância na atrição. Os produtos não-condutor e não-

magnético das amostras teste 1 (atricionada sem NaOH) e teste 5 (atricionada com NaOH) foram submetidos à análise química. Os resultados encontram-se na tabela 28. Rutilo e ilmenita são os principais minerais contaminantes do PCZ. Ambos contêm Ti, mas só a ilmenita contém Fe. Quanto maior a eficácia do processo de atrição na remoção da película, maior a eficácia dos equipamentos eletrostáticos e magnéticos na remoção dos minerais susceptíveis àqueles campos. Mesmo com baixa ocorrência de minerais com película, a remoção dos contaminantes com Ti foi significativamente mais eficaz na amostra atricionada com NaOH; o valor para  $TiO_2$  nesta amostra (0,3%) é mais de 50% inferior ao da amostra atricionada sem NaOH.

### **5.2.2 Processos físicos realizados no AMR–Aachen**

O objetivo principal da aplicação dos processos físicos no CZB, realizados no laboratório do AMR-Aachen, foi a liberação das inclusões minerais dos grãos de zircão. Tendo sido verificado que 28% dos grãos continham inclusões, e que as mesmas afetam a qualidade da matéria-prima, decidiu-se que seria interessante a aplicação de alguns testes para verificar a possibilidade de removê-las. A tabela 29 mostra um balanço de massas relativo aos processos aplicados no CZB e as análises químicas nos produtos deles decorrentes. O processo “peneiramento” foi no produto não-magnético (da separação magnética inicial), após sua moagem. Os valores marcados em negrito nas colunas “produto” e “massa relativa” são os produtos e massas finais resultantes da aplicação dos processos.

O produto condutor da separação eletrostática corresponde a três frações condutoras (1,5% da massa original) mais as duas frações mistas (4,5% da massa original) do separador Corona. Em lupa binocular, observou-se que as três frações condutoras continham uma quantidade considerável de rutilo; nas mistas foram identificados raros cristais de rutilo; a fração condutora não continha rutilo. A fim de permitir uma pureza mais elevada para o produto não-condutor, optou-se por não incorporar as duas frações mistas ao mesmo. Essa opção resultou na subtração de 4,5% da massa original. Numa operação industrial, com um equipamento de características semelhantes ao separador Corona, seria aconselhável incorporar as frações mistas ao produto não-condutor, evitando-se, assim, perda de massa, e considerando que a baixa incidência de grãos de rutilo não afetaria a performance de purificação nos demais processos. Esses raros grãos de rutilo ainda poderiam ser removidos na repassagem do material pelo separador eletrostático, após moagem.

O separador magnético Carpcó gerou um produto magnético cuja massa absoluta (13,1%) é considerada demasiada. Esta operação visava à remoção da ilmenita do CZB. Apesar de terem sido testadas amostras com variados valores de parâmetros operacionais (intensidade de campo, velocidade do rolo, taxa de alimentação), todas as operações geraram massas demasiadas do produto magnético, com mais de 95% de zircão. Em lupa binocular, verificou-se que a operação não foi plenamente eficaz, tendo sido identificados alguns grãos de ilmenita no produto não-magnético. Ainda que os diversos equipamentos eletromagnéticos do AMR tivessem sido testados, e mesmo com a melhor performance do separador Carpcó, é possível que o equipamento também não seja adequado para o CZB, considerando suas características granulométricas e mineralógicas.

A moagem do produto não-magnético foi considerada satisfatória por gerar pouca massa de finos. Como o objetivo era fragmentar os zircões com inclusões, para liberação ou exposição destas, era importante que fosse gerado um mínimo de massa fina, pois há limitação de granulometria para as operações nos equipamentos eletrostático e magnético. Não se encontrou uma forma adequada para se avaliar a eficácia do uso do forno de microondas como auxiliar na moagem. Em lupa binocular, não se observaram evidências de fraturas nas zonas de contato dos zircões com suas inclusões, após aquecimento em forno de microondas. O que se observou foi a ocorrência de muitos grãos quebrados, a maioria deles liberada de inclusões, alguns com inclusões aderidas, mas expostas, como os grãos mostrados na figura 41. Em geral, as alíquotas observadas da amostra moída apresentaram poucos zircões com grandes inclusões, porém há muitos grãos com pequenas inclusões que continuaram incorporadas ao mineral. Essas características evidenciam que o aquecimento sob microondas pode ter sido importante para a liberação das grandes inclusões, mas nem tanto para as pequenas. Os resultados de análises químicas no produto  $-0,020$  mm do peneiramento (tabela 29) também dão uma indicação positiva para a eficácia das operações aquecimento/moagem: os elevados teores de  $Fe_2O_3$  e  $P_2O_5$  no referido produto. As análises das inclusões minerais em microsonda analítica revelaram que a maioria das inclusões é formada por minerais que contêm Fe e, secundariamente, P. Liberadas do zircão pelo aquecimento/moagem, essas inclusões teriam se concentrado na fração  $-0,020$  mm.

O produto  $+0,063$  mm do peneiramento, passado no separador eletrostático, também gerou um produto condutor, que corresponde às três frações condutoras (1,5% da massa original), mais duas frações mistas (4,4% da massa original). A performance operacional foi semelhante à obtida no produto não moído. Também são pertinentes as

mesmas considerações feitas anteriormente, quanto à incorporação da fração mista ao produto condutor e à subtração de massa.

A separação magnética do produto condutor da fração +0,063 mm gerou um produto magnético cuja massa é considerada muito alta (30,7% da massa alimentada). Nessa operação podem ser considerados os mesmos comentários feitos para a operação antes da moagem, quanto à eficácia do equipamento. Porém há um fato a mais a ser considerado na operação após moagem: a granulometria. Com a diminuição do  $D_{50}$  da massa tratada, devido à moagem, o equipamento, cuja operação já não tinha sido eficaz com grãos mais grossos, certamente teve sua performance reduzida com uma massa de grãos mais finos. Este seria o fato que condicionou a geração de muita massa, se comparada com a massa gerada no processo anterior, antes da moagem, de valor 13,1% da massa alimentada. Ainda quanto à eficácia da operação, verificou-se haver zircões com inclusões expostas e aderidas ao mineral, tanto no produto magnético como nos mistos e no não-magnético, indicando uma operação de eficácia média, seja devido ao equipamento, à granulometria do material, ou a ambos.

O produto não-magnético corresponde ao produto final principal. Em termos de massa, o valor 42,6%, relativo à massa original, é considerado baixo. As baixas performances nas operações de separação magnética, que geraram massas excessivas de produtos magnéticos, foram a principal causa desse valor. A incorporação das frações mistas da separação eletrostática às massas dos produtos não-condutores, proporcionaria, também um aumento no valor relativo da massa do produto não-magnético final.

Quanto à qualidade, as análises químicas no produto não-magnético final indicaram que o mesmo tem características intermediárias aos concentrados denominados Zirconita E e Zirconita I (tabela 30). Porém, como não atingiu as especificações do produto de qualidade superior, pode-se compará-lo ao produto Zirconita I, que representa um valor 5 numa escala de 1 a 6, sendo que 6 corresponde ao concentrado de mais alta qualidade produzido na mina do Guaju. Assim, os tratamentos implementados no CZB permitiram que a matéria-prima tivesse um acréscimo de 3 pontos em termos de qualidade, significando um ganho considerável de qualidade e valor comercial. O produto não atingiu a qualidade máxima devido aos teores das substâncias contaminantes, que ficaram levemente superiores aos da matéria-prima mais nobre produzida na mina. A substância  $ZrO_2$ , entretanto, teve um valor final quase 1% absoluto acima do mínimo necessário. A tabela 30 mostra os valores aceitáveis para os tipos de concentrados de zircão comercializados pela empresa Millennium.

Para a substância  $ZrO_2$  são os valores mínimos; para as demais substâncias são os valores máximos. A tabela também mostra os teores da matéria-prima utilizada para a pesquisa (CZB inicial) e os teores do produto final (CZB final) resultante dos processos implementados na pesquisa.

Tabela 30: Teores (%) dos concentrados de zircão comercializados pela empresa Millennium.

| <b>Matéria-prima</b> | <b>Qualidade</b> | <b>TiO<sub>2</sub></b> | <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> | <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>ZrO<sub>2</sub></b> |
|----------------------|------------------|------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------|
| Zirconita E          | 6                | 0,08                   | 0,12                               | 0,1                               | 0,8                                | 65,0                   |
| <b>CZB final</b>     | <b>5</b>         | <b>0,1</b>             | <b>0,15</b>                        | <b>0,06</b>                       | <b>0,97</b>                        | <b>65,94</b>           |
| Zirconita I          | 5                | 0,2                    | 0,16                               | 0,15                              | 1,0                                | 64,5                   |
| Zirconita II         | 4                | 0,4                    | 0,25                               | 0,15                              | 1,5                                | 64,0                   |
| Zirconita III        | 3                | 0,25                   | 0,2                                | 0,15                              | 3,5                                | 61,0                   |
| Zirconita B          | 2                | 0,55                   | 0,35                               | 0,15                              | 1,5                                | 63,0                   |
| <b>CZB inicial</b>   | <b>2</b>         | <b>0,56</b>            | <b>0,31</b>                        | <b>0,14</b>                       | <b>2,47</b>                        | <b>63,01</b>           |
| Zirconita F          | 1                | 1,5                    | 0,6                                | 0,15                              | 3,5                                | 59,6                   |

### 5.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE A VIABILIDADE PARA A IMPLANTAÇÃO DE UMA ROTA INDUSTRIAL ALTERNATIVA

A pesquisa evoluiu vinculada a características científicas, porém com o objetivo de viabilizar uma rota industrial de processamento mineral alternativa para a obtenção de concentrados de zircão mais puros.

Nos contatos iniciais com os técnicos da empresa a idéia era pesquisar uma alternativa técnica e economicamente viável para a produção de uma matéria-prima de qualidade superior a partir de um concentrado de baixa qualidade denominado Concentrado de Zirconita B (ou CZB). Acreditava-se que o CZB tivesse características, cuja identificação pudesse indicar uma rota de processos para melhorar a sua qualidade.

Na medida em que as análises de campo e de laboratório evoluíram, verificou-se que o problema da geração de concentrados de baixa qualidade estava relacionado principalmente a características físico-químicas da jazida e, secundariamente, à gênese dos zircões. Diante das características identificadas, foi planejada uma rota para ser implementada em duas etapas: na primeira, com a atribuição; na segunda, com processos inéditos para o tratamento do mineral.

A avaliação conjunta dos resultados de todos os trabalhos realizados permite algumas considerações sobre a viabilidade para a implantação de uma rota industrial alternativa, para a produção de massas mais significativas de concentrados de zircão com qualidade superior, reduzindo, conseqüentemente, a formação de tipos de concentrados de baixas qualidades.

O primeiro fator a se considerar é a jazida. Duas características são marcantes para a qualidade do zircão: o minério da base, cujos minerais contêm a película argilo-ferruginosa, e as inclusões minerais nos zircões. O segundo fator relaciona-se à extração do minério; uma lavra seletiva entre os dois tipos de minério resolveria parte do problema. O terceiro fator relaciona-se à complexidade dos processos para a remoção das inclusões minerais.

Os fatores jazida e extração de minério estão inter-relacionados. Como a ilmenita é a principal matéria-prima extraída do minério, a lavra seletiva é inviável e desnecessária. Se fosse realizada, a seletividade na extração dos dois tipos de minério conduziria à formação de dois tipos de PCZ: um, formado pelo processamento do minério do topo, sem película; outro, pelo processamento do minério da base, com película. Ambos deveriam ser armazenados separadamente. O PCZ do topo seria conduzido diretamente à planta via úmida, seguindo o fluxo nos processos usuais aplicados nesta e na planta via seca, para a produção de concentrados de zircão de boa qualidade. O PCZ da base seria atricionado antes de ser conduzido à planta via úmida. Sem a película, removida pela atrição, os minerais contaminantes seriam removidos nos processos subseqüentes, possibilitando, também, a formação de concentrados de zircão de boa qualidade.

A qualidade dos concentrados dependeria da outra característica do zircão: as inclusões minerais. Esse é um fator aleatório, porque se relaciona à gênese do mineral que, considerando os processos geológicos, não mantém qualquer vinculação com a sua atual distribuição nas dunas. Observações em campo e em amostras de sondagem não indicaram evidências que permitissem especulações sobre a possibilidade de blocos da jazida comportarem zircões com maior ou menor quantidade de inclusões minerais.

Com exceção da separação magnética, os processos implementados no CZB, para a remoção das inclusões minerais, foram considerados técnica e operacionalmente viáveis em bancada de laboratório. Mas a complexidade de algumas operações, associada a

critérios econômicos, inviabiliza a implementação de uma rota industrial para a remoção das inclusões minerais dos concentrados de zircão produzidos na mina do Guaju. O problema mais relevante relaciona-se à granulometria média dos concentrados, considerada baixa para o processo de moagem. Mesmo com a otimização deste, os processos eletrostático e magnético subsequentes teriam suas performances comprometidas, seja pela elevada geração de massas de produtos “condutor” e “magnético”, seja pela ineficácia das operações na remoção das diminutas inclusões liberadas e/ou expostas em grãos de zircão quebrados. Isso foi verificado nos processos em bancada de laboratório.

Quanto ao aspecto econômico, apesar de não terem sido investigados os valores para os investimentos e custos de aquisição, instalação, operação, manutenção e consumo de energia dos equipamentos, considera-se que o valor financeiro seja elevado, inviabilizando a implantação de uma rota industrial alternativa para a remoção das inclusões minerais, com as características avaliadas nesta pesquisa, principalmente devido à baixa produtividade atual da matéria-prima, mas, também, a sua importância secundária no contexto econômico do complexo da mina do Guaju.

Os fatos e os resultados acima discutidos, as observações de campo e de laboratório, e levando-se em conta as operações de lavra e processos na mina do Guaju permitem que se sugira uma rota alternativa simples e viável, fundamentada no processo de atrição, para a empresa produzir massas maiores de concentrados de zircão mais puros, com a consequente diminuição da produção dos tipos menos puros. Como não ocorre a seletividade na lavra, o processo deverá ser implementado no produto PCZ, antes de ser alimentado na planta via úmida zirconita.

Para os testes de atrição industrial sugere-se que sejam iniciados com os parâmetros definidos neste estudo, durante os testes com o PCZ em planta semipiloto: polpa a 80% de sólidos, 400 g de NaOH/t polpa e 20 minutos de operação. O equipamento deverá operar com uma velocidade de rotação entre 800 e 1000 rpm.

Também é sugerida a realização de testes com re-atrição do produto em uma nova polpa contendo uma solução de  $H_2SO_4$  (diluído a 25% e 80 ml/m<sup>3</sup> água), nos mesmos parâmetros operacionais da primeira atrição, mas sem NaOH; o pH da polpa deverá estar entre 3 e 4. Essa sugestão partiu dos técnicos da empresa Carpc (EUA), do Grupo Outokumpu, em consulta no início da pesquisa. Segundo eles, a re-atrição com a solução



ácida remove o íon  $\text{OH}^-$  que adere à superfície dos grãos durante a atrição com a soda, o que favorece a remoção dos minerais condutores e magnéticos, quando o produto é passado nos equipamentos eletrostáticos e magnéticos para concentrar o zircão.

#### 5.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE ALGUNS ASPECTOS ECONÔMICOS

O interesse mútuo do pesquisador e dos técnicos da empresa nos resultados da pesquisa permitiu o intercâmbio de idéias, dados e informações durante a mesma. A empresa assumiu os custos com remessas de amostras, análises físico-químicas e algumas viagens e estadias do pesquisador, disponibilizando, ao mesmo tempo, o acesso irrestrito às instalações de lavra e processos na mina do Guaju, e liberando muitos dados técnico-operacionais. Essa sistemática contribuiu muito para o êxito da pesquisa.

A empresa avaliou os resultados sobre os testes de atrição em laboratório e em equipamento semipiloto, e decidiu que seria viável a implantação da atrição na rota industrial. Informou que o equipamento foi adquirido recentemente e já estão em andamento os testes com o produto não-magnético da separação magnética a úmido inicial, seguindo os critérios e sugestões indicadas neste estudo. Ainda não há dados definitivos sobre os mesmos.

Quanto aos testes para a remoção das inclusões minerais, a empresa ainda não se manifestou a respeito. Em princípio, as chances para a adoção de uma rota industrial semelhante a que foi avaliada neste estudo são mínimas, considerando os comentários feitos no item anterior.

Independente das questões e dos custos operacionais, e do valor dos investimentos, fez-se um exercício meramente ilustrativo sobre os valores de venda possíveis para os seguintes produtos finais (marcados em negrito na tabela 29), considerando os teores das substâncias e os preços comercializados pela empresa: magnético (pós-atricção),  $-0,063+0,020$  mm, magnético (pós-peneiramento), mistos e não-magnético final. A tabela 31 mostra um resumo comparativo desses produtos com o CZB.

O produto magnético (pós-atricção) tem teores muito próximos aos da Zirconita B (tabela 30) e poderia ser comercializado como tal. O produto  $-0,063+0,020$  mm do peneiramento tem teores que o caracterizariam como Zirconita II (tabela 30), devido ao alto teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O produto magnético (pós-peneiramento) tem teores que também o

caracterizariam como Zirconita II, devido aos altos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O produto misto tem teores compatíveis com o produto Zirconita F (tabela 30). E o produto não-magnético final tem teores que o qualificariam como Zirconita I (tabela 30). Os valores comerciais dos produtos (tabela 31) referem-se aos produtos correspondentes, comercializados pela empresa Millennium, fonte da informação. Os valores de venda desses produtos totalizariam US\$295,71, representando 76,02% sobre o valor de venda do CZB. Com exceção do produto magnético (pós-atrição), os demais produtos poderiam ter seus valores acrescidos devido à moagem, que agrega valor comercial.

Tabela 31: Possíveis valores de venda para os produtos obtidos com os processos.

| <b>Produto</b>               | <b>Valor comercial</b><br>(US\$/t) | <b>Massa</b><br>(%) | <b>Valor de venda</b><br>(US\$) |
|------------------------------|------------------------------------|---------------------|---------------------------------|
| CZB                          | 168,00                             | 100                 | 168,00                          |
| Magnético (pós-atrição)      | 168,00                             | 12,3                | 20,66                           |
| -0,063+0,020 mm              | 358,40                             | 10,2                | 36,56                           |
| Magnético (pós-peneiramento) | 358,40                             | 20,1                | 72,04                           |
| Mistos                       | 151,00                             | 2,8                 | 4,23                            |
| Não-magnético final          | 380,80                             | 42,6                | 162,22                          |

## 6 CONCLUSÕES

- A jazida do Guaju, no Município de Mataraca, PB, corresponde a um pacote de sedimentos constituídos basicamente de areia de origem eólica, inconsolidado, que contém diversos minerais pesados disseminados. O pacote pode ser dividido em dois compartimentos, devido a algumas características distintas em cada um: o superior, que neste trabalho foi denominado TOPO, e o inferior, denominado BASE.
- O TOPO possui teor de minerais pesados quatro vezes superior que a BASE. No primeiro, o teor médio é 5,93%; no segundo, é 1,54%. Em ambos compartimentos a ilmenita é o principal mineral, seguido pelo zircão, que são os principais minerais produzidos na mina do Guaju. A paragênese mineral é variada, mas além dos citados minerais, rutilo e cianita também têm importância econômica na jazida. Cerca de 20% da ilmenita do TOPO têm variados graus de alteração para leucoxeno, enquanto que na BASE esta alteração ocorre em 90% da ilmenita.
- No TOPO, 95% dos grãos têm brilho vítreo e 5% são opacos; na BASE, 98% dos grãos são opacos e apenas 2% têm brilho vítreo. A opacidade é causada pela presença de uma película argilo-ferruginosa que envolve os grãos. A película é decorrente da aderência dos minerais goethita, gíbsita e caulinita, formados pela alteração de minerais pré-existentes, devido à percolação da água subterrânea nos sedimentos da BASE.
- O zircão é um co-produto do processamento mineral na mina do Guaju, a qual produz variados tipos de concentrado do mineral. Um deles é o Concentrado de Zirconita B (CZB), considerado de baixa qualidade, devido à presença de substâncias contaminantes em excesso. Um estudo detalhado indicou que há muitos minerais contaminantes nesse concentrado. Além disso, 28% dos zircões possuem inclusões minerais variadas, que ocupam até 20% do volume do grão; em cerca de 15% dos zircões do concentrado observou-se o desenvolvimento do processo de metamitização.
- Os principais minerais contaminantes do CZB, que ocupam cerca de 0,93% da massa zirconítica, são: ilmenita, rutilo, estauroлита e monazita, entre outros. Esses minerais, com permeabilidades elétricas e/ou magnéticas, não são removidos quando a massa pré-zirconítica (PCZ) passa nos equipamentos eletrostáticos e magnéticos para a sua purificação, devido à película argilo-ferruginosa que interfere nas remoções. Como

conseqüência, aqueles minerais seguem com o zircão, que é um mineral não-condutor e não-magnético, contaminando o concentrado e constituindo uma das causas da baixa qualidade da matéria-prima.

- As inclusões minerais nos zircões foram analisadas em microsonda analítica. Os principais minerais identificados foram: pirrotita, biotita, quartzo, ilmenita e apatita. Cerca de 50% da massa de inclusões são minerais que contêm o elemento Fe. As substâncias  $P_2O_5$  e  $Al_2O_3$  também são identificadas nas variedades minerais. Os resultados revelados na microsonda analítica indicam, claramente, que as inclusões minerais também são as responsáveis pela baixa qualidade do CZB.
- O processo de metamitização, que provoca uma desordem na rede cristalina, também promove a substituição do elemento Zr por diversos elementos químicos. Análises de natureza qualitativa, em microsonda eletrônica, determinaram que as regiões metamitizadas (metamitos) de vários zircões do CZB estão enriquecidas com os elementos Fe e Th, que substituíram o Zr na rede cristalina. Mesmo sem uma indicação quantitativa, atribui-se aos metamitos a terceira causa da baixa qualidade do CZB.
- Além de se identificarem as causas que determinam a baixa qualidade do CZB, um dos objetivos da pesquisa era o desenvolvimento de processos de tratamento mineral para promover a melhoria da qualidade da matéria-prima. Tendo-se identificado que a película argilo-ferruginosa era uma das causas, processos de atrição (escrubagem) foram implementados tanto no CZB, como no Pré-Concentrado de Zircão (PCZ), produto que gera os diversos tipos de concentrados de zircão na mina do Guaju. Os resultados parciais da pesquisa indicavam que a formação de concentrados de zircão de baixa qualidade estava vinculada, principalmente, à presença da película. Esta, por sua vez, estava fortemente relacionada com os sedimentos da BASE da jazida. Como a lavra é não-seletiva, isto é, ambos compartimentos (TOPO e BASE) são lavrados indistintamente, o PCZ pode conter percentagens distintas de minerais com o problema da película, dependendo do bloco da jazida que esteja em lavra. Portanto, o problema, em si, não estava no CZB, mas no PCZ.
- A atrição foi um processo eficaz na remoção da película, tanto no CZB, como no PCZ. Este, em princípio, deve ser o produto a ser atricionado. Se houvesse seletividade na lavra, o PCZ originado dos sedimentos do TOPO não precisaria ser atricionado, porque contém

baixa quantidade de minerais opacos, isto é, envoltos pela película. Como a seletividade não é viável, seja por questões operacionais e/ou econômicas atribuídas pela empresa, a atrição deve ser aplicada no PCZ em geral, independente da sua origem na jazida. Este procedimento, que deve ser aplicado antes do produto ser submetido aos equipamentos eletrostáticos e magnéticos, vai tender à formação de massas maiores de concentrados de zircão de qualidade superior, diminuindo, conseqüentemente, a formação de massas de baixa qualidade.

- Mesmo com a atrição, haverá formação de concentrados de zircão de baixa qualidade, porém por motivos diferentes. Um deles, relaciona-se à eficácia operacional dos equipamentos eletrostáticos e magnéticos. Durante as visitas à mina, foram observados problemas com a alimentação do material nestes equipamentos: excesso de material alimentado, distribuição heterogênea do material nas correias de alimentação e correias defeituosas, com superfícies irregulares. O outro motivo relaciona-se às inclusões minerais nos zircões. Não há evidências, na jazida, que permitam identificar setores com maior ou menor quantidade de zircões com inclusões minerais. É um fator aleatório que, aparentemente, não pode ser controlado.
- O problema das inclusões minerais foi abordado nesta pesquisa. Julgou-se conveniente pesquisar alternativas para removê-las, porque a diferença entre os valores comerciais dos produtos de baixa e alta qualidade é significativa, justificando a investigação. Em laboratório, definiu-se uma rota contemplando aquecimento do CZB em forno de microondas, moagem, separação granulométrica, separação eletrostática e separação magnética. Apesar da granulometria média do CZB ser baixa, em laboratório foi possível, tecnicamente, remover parte das inclusões minerais e obter um produto de boa qualidade, muito próximo às características químicas do produto de qualidade superior. Industrialmente, os desafios serão: granulometria fina dos concentrados de zircão; baixa produtividade de concentrados de zircão; avaliar investimentos e custos operacionais x benefícios.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHEN, T.T. *et al.* The relative transparency of minerals to microwave radiation. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v.23, n.3, p.349-351, 1984.

CHUNPENG, L.; YOUSHENG, X.; YIXIN, H. Application of microwave radiation to extractive metallurgy (1990), In: HAQUE, K.E. Microwave energy for mineral treatment processes – a brief review, **International Journal of Mineral Processing**, n.57 p.1-24, 1999.

DANA, J.D. **Manual de Mineralogia**. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos Editora S/A, 1978. 642p.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. **Rock-forming minerals**. v.1A, 2ed. London: Longmans, 1982, Orthosilicates, 919p.

DNPM. Departamento Nacional da Produção Mineral. **Sumário Mineral Brasileiro**. Brasília, 2002.

EWING, R.C. *et al.* The metamict state. **MRS Bulletin**, n.12, p.58-66, 1987.

FARMER, A.D.; COLLINGS, A.F.; JAMESON, G.J. Effect of ultrasound on surface cleaning of silica particles. **International Journal of Mineral Processing**, n.60, p.101-113, 2000a.

FARMER, A.D.; COLLINGS, A.F.; JAMESON, G.J. The application of power ultrasound to the surface cleaning of silica and heavy mineral sands. **Ultrasonics Sonochemistry**, n.7, p.243-247, 2000b.

FITZGIBBON, K.E.; VEASEY, T.J. Thermally assisted liberation – a review. **Minerals Engineering**, v.3, n.1/2, p.181-185, 1990.

FORD, J.F.; PEI, D.C.T. High temperature chemical processing via microwave absorption (1967), In: HAQUE, K.E. Microwave energy for mineral treatment processes – a brief review, **International Journal of Mineral Processing**, n.57 p.1-24, 1999.

GAETE-GARRETÓN, L.F.; VASGAS-HERMÁNDEZ, Y.P.; VELASQUEZ-LAMBERT, C. Application of ultrasound in comminution. **Ultrasonics**, n.38, p.345-352, 2000.

GARNAR, T.E. **Industrial Minerals and Rocks**. 6ed. New York: Donald D. Carr Senior Editor. Zirconium and hafnium minerals, p.1159-1165, 1994.

GORZ, H. Microprobe studies of inclusion and compilation of minor and trace elements in zircons from the literature. **Chemie der Erde**, n.33, p.326-357, 1974.

GORZ, H.; WHITE, E.W. Minor and trace elements in HF soluble zircons. **Contrib Mineral Petrol**, n.29, p.180-182, 1970.

HALDEN, N.M.; HAWTHORNE, F.C. The fractal geometry of oscillatory zoning in crystals: application to zircon. **American Mineralogist**, n.78, p.1113-1116, 1993.

HAQUE, K.E. Microwave energy for mineral treatment processes – a brief review. **International Journal of Mineral Processing**, n.57, p.1-24, 1999.

HARTMANN, L.A. *et al.* Advances in SHRIMP geochronology and their impact on understanding the tectonic and metallogenic evolution in southern Brazil. **Australian Journal of Earth Sciences**, n.47, p.829-844, 2000.

HARTMANN, L.A. *et al.* Fracture sealing in zircon as evaluated by electron microprobe analyses and back-scattered electron imaging. **Chem Geol**, n.141, p.67-72, 1997.

HEAMAN, L.M.; BOWINS, R.; CROCKET, J. The chemical composition of igneous zircon suites: implications for geochemical tracer studies. **Geochim Cosmochim Acta**, n.55, p.1597-1607, 1990.

HEAMAN, L.M.; PARRISH, R. U-Pb geochronology of accessory minerals. In: HEAMAN L.; LUDDEN J.N. Applications of radiogenic isotope systems to problems in geology, **Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook**, n.19, p.59-102, 1991.

HEDRICK, J.B. Zirconium and Hafnium. **United States Geological Survey Minerals Yearbook**, p.86.1-86.10, 2001.

HOYER, D.I.; MULVIHILL, B.M.; YOUNG, G.J.C. Hicom attritioning to remove alumina-silicate coatings on ilmenita sand grains. **Minerals Engineering**, v.14, n.7, p.723-731, 2001.

HUHEEY, J.E.; KEITER, E.A.; KEITER, R.L. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**. 4 ed. New York: Harper Collins, 1993.

KINGMAN, S.W.; ROWSON, N.A. Microwave treatment of minerals – a review. **Minerals Engineering**, v.11, n.11, p.1081-1087, 1998.

KOPPEL, V.; SOMMERAUER, J. Trace elements and the behavior of the U-Pb system in inherited and newly formed zircons. **Contrib Mineral and Petrol**, n.42, p.71-82, 1974.

KROGH, T.E.; DAVIS, G.L. Alteration in zircons and differential dissolution of altered and metamict zircon. **Carnegie Institution**, Geophysical Laboratory, p.619-623.

LEE, J.K.W.; TROMP, J. Self-induced fracture generation in zircon, **Journal of Geophysical Research**, v.100, n.B9, p.17.753-17.770, 1995.

LENER, E.F. **Mineral chemistry of heavy minerals in the Old Hickory Deposit**, Sussex and Dinwiddie Counties, Virginia. 1997. Thesis degree Master of Science, Geological Sciences Department, URN.

MATZKE, H. Radiation damage in crystalline insulators oxides and ceramic nuclear fuels. **Rad Eff**, n.64, p.3-33, 1982.

MILLENNIUM INORGANIC CHEMICALS. **Specification Zircon-E**. João Pessoa, catálogo, 2p.

MINERAÇÃO COCAL LTDA. **Pesquisa Mineralógica na RIB**. Relatório Interno. João Pessoa, 1992, 38p.

MUIJEN, H.V.; MASSEE, R.A. Modern mineral sands mining – An overview. In: NATIONAL MEETING FOR MINERAL PROCESSING AND EXTRACTIVE METALLURGY, XVII, Águas de São Pedro, SP. **Apêndice**, 1998.



MURAKAMI, T. *et al.* Alpha-decay event damage in zircon. **American Mineralogist**, v.76, p.1510-1532, 1991.

NASDALA, L.; PIDGEON, R.T.; WOF D. Heterogeneous metamictization of zircon on a microscale. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.60, n.6, p.1091-1097, 1996.

PIDGEON, R.T. Recrystallization of oscillatory zoned zircon: some geochronological and petrological implications. **Contrib Mineral Petrol**, n.110, p.463-472, 1992.

PUPIN, J.P.; TURCO, G. Tipologie du zircon accessoire dans les roches plutoniques dioritiques, granitiques et syenitiques: facteurs essentiels déterminant les variations typologiques. **Petrologie**, n.1, p.139-156, 1972.

RIB – Rutilo Ilmenita do Brasil S/A. **Relatório Conclusivo da Pesquisa**. Interno, para o DNPM, 1975.

SABEDOT, S.; SAMPAIO, C.H. Aplicação de um processo de atrição para otimizar a recuperação de concentrados de zircão. **VI Encontro do Hemisfério Sul Sobre Tecnologia Mineral/XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, Brasil, v.3, p.79-82, 2001.

SALSMAN, J.B. *et al.* Short pulse microwave treatment of disseminated ores. **Minerals Engineering**, v.9 n.1, p.43-54, 1996.

SINGH, B.P. Technical note – Ultrasonically assisted rapid solid-liquid separation of fine clean coal particles. **Minerals Engineering**, v.12, n.4, p.437-443, 1999.

SMITH, D.G.W. *et al.* Zonally metamictized and other zircons from Thor Lake, Northwest Territories. **Canadian Mineralogist**, v.29, p.301-309, 1991.

STANDISH, N.; WORNER, H.K.; OBUCHOWSKI, D.Y. Particle size in microwave heating of granular materials (1991). In: HAQUE, K.E. Microwave energy for mineral treatment processes – a brief review, **International Journal of Mineral Processing**, n.57 p.1-24, 1999.

SUSLICK, K.S. **The chemistry of ultrasound**. The Yearbook of Science & the Future 1994. Chicago: Encyclopaedia Britannica, p.138-155, 1994.

TAGGART, A.F. **Handbook of mineral dressing**. New York: John Wiley & Sons. V.I, p.10.01-10.16, 1945.

USGS – United States Geological Survey. **Annual Review: Zirconium and hafnium**, Mineral Industry Surveys 1997, 1998, 7 p.

VAVRA, G. A guide to quantitative morphology of accessory zircon. **Chem Geol**, n.110, p.15-28, 1993.

WALKIEWICZ, J.W.; KAZONICH, G.; MCGILL, S.L. Microwave heating characteristics of selected minerals and compounds (1988). In: HAQUE, K.E. Microwave energy for mineral treatment processes – a brief review, **International Journal of Mineral Processing**, n.57 p.1-24, 1999.

WALPOLE, R.E.; MYERS, R.R. **Probability and Statistics for Engineers and Scientists**. 5ed. New York: MacMillann Publishing Company, 1993, 765p.

WAYNE, D.M.; KRISHNA SINHA, A. Physical and chemical response of zircons to deformation. **Contrib Mineral Petrol**, n.98, p.109-121, 1988.

WOPENKA, B. *et al.* Trace elements zoning and incipient metamictization in a lunar zircon: application of three microprobe techniques. **American Mineralogist**, n.81, p.902-912, 1996.

ZIRGER, T.F. *et al.* Zircon in polydeformed and metamorphosed Precambrian granitoids from the White Sea Tectonic Zone, Russia: Morphology, CL, and U-Pb chronology. **International Geology Reviews**, n.38, p.57-73, 1996.