

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Fernando Oliveira Tartarotti

**AVALIAÇÃO DA INTERFERÊNCIA MINERALÓGICA EM MÉTODOS DE ANÁLISE DE Zn EM
AMOSTRAS DE NATUREZA SILICATADA ORIUNDAS DA MINA E DA USINA DE VAZANTE – MG**

Belo Horizonte

2022

Fernando Oliveira Tartarotti

**AVALIAÇÃO DA INTERFERÊNCIA MINERALÓGICA EM MÉTODOS DE ANÁLISE DE Zn EM
AMOSTRAS DE NATUREZA SILICATADA ORIUNDAS DA MINA E DA USINA DE VAZANTE – MG**

Versão Final

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Andréia Bicalho
Henriques

Coorientador: Me. Fernando Lucas dos Santos
Peixoto de Villanova

Belo Horizonte

2022

T194a

Tartarotti, Fernando Oliveira

Avaliação da interferência mineralógica em métodos de análise de Zn em amostras de natureza silicatada oriundas da Mina e da Usina de Vazante – MG [recurso eletrônico] / Fernando Oliveira Tartarotti. – 2022.
1 recurso online (212 f.: il., color.): pdf.

Orientadora: Andréia Bicalho Henriques.

Coorientador: Fernando Lucas dos Santos Peixoto de Villanova.

Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 156-212.

Bibliografia: f. 23-39.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses.
3. Zinco - Teses. 4. Determinação mineralógica - Teses. 5. Zinco - Análise e química - Teses. I. Henriques, Andréia Bicalho. II. Villanova, Fernando Lucas dos Santos Peixoto de. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 622(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica,
Materiais e de Minas da UFMG – Mestrado
Profissional

UFMG

**AVALIAÇÃO DA INTERFERÊNCIA MINERALÓGICA EM
MÉTODOS DE ANÁLISE DE Zn EM AMOSTRAS DE
NATUREZA SILICATADA ORIUNDAS DA MINA E
DA USINA DE VAZANTE – MG**


FERNANDO OLIVEIRA TARTAROTTI

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em ENGENHARIA METALÚRGICA, MATERIAIS E DE MINAS/MP, como requisito para obtenção do grau de Mestre em ENGENHARIA METALÚRGICA, MATERIAIS E DE MINAS, área de concentração TECNOLOGIA MINERAL E MEIO AMBIENTE.

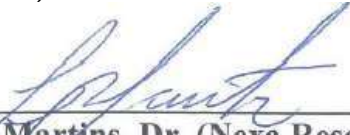
Aprovada em 16 de dezembro de 2022, pela banca constituída pelos membros:



Prof.^a Andreia Bicalho Henriques, Dr.^a (UFMG)
Orientadora




Fernando Lucas dos Santos Peixoto de Villanova, Me. (Nexa Resources) Coorientador



Lemyr Martins, Dr. (Nexa Resources)



Prof. Gilberto Rodrigues da Silva, Dr. (UFMG)



Eduardo Lyse Correa Netto Carvalho, Me. (Centro Tecnológico de Referência SulAmericano - CTRS)

“À minha esposa Andreza e às minhas filhas Maria Fernanda e Anna Luiza, por me mostrarem que algumas coisas podem ser infinitas, dentre elas o amor.”

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Andréia pela confiança, ensinamentos e sobretudo pela presença em tempos difíceis, motivando sempre.

Ao meu coorientador “Villanova”, pessoa e profissional que me inspiram a entregar o melhor sempre.

Aos meus Pais, Haroldo e Cida, e minha irmã Ariane, que me ensinaram que Educação e Trabalho são o único caminho para a Vitória, e pelo sacrifício feito para me proporcionar meios para obtenção de conhecimento durante toda minha vida.

Agradeço a Nexa Recursos Minerais, pela confiança e recursos e sobretudo ao ex-gerente Thiago Nunan e ao gerente Lemyr Martins, o primeiro pelo incentivo em reiniciar os estudos e o segundo pelo incentivo a nunca parar.

Agradeço a toda a Gerência de Processos da Nexa e Laboratório, Warlei, Bruna, Frederico, Eliandro e Marquinho, pelas conversas, conselhos e motivação e em especial aos Técnicos Químicos Willian, Adilson (“é Zebra”), João (JAF), Ricardo, Douglas, Ildeu, Igor e aos Técnicos de Processos, Operadores e Operadoras que compõem toda a equipe e que em algum momento ou outro realizaram algum trabalho com as amostras ou equipamentos utilizados.

Aos geólogos Thiago Nunes, Camilo, Vinicius, Kawina e ao Técnico Rondnell pelas discussões acerca de todo o trabalho e disponibilização das amostras e a equipe parceira do Beneficiamento, liderada pelo Arthur.

Aos membros da banca, Professor Dr. Gilberto e ao Especialista M. Sc Eduardo Lyse, que trouxeram visões distintas e importantes para a conclusão deste trabalho.

À Secretaria do DEMIN e ao Centro de Microscopia, pela atenção e atendimento preciso sempre.

Resumo

O Zinco, atualmente extraído a partir de diversos depósitos ao longo dos cinco continentes, tem sua principal origem em depósitos sulfetados, entretanto, depósitos silicatados como o de Vazante têm sido explorados com sucesso e apresentado significativa importância estratégica e econômica. Por se tratar de um depósito peculiar, as questões analíticas empregadas para caracterização, direcionamento de lavra, processamento e venda de produtos finais devem ser observadas com cuidado. Dois métodos de análise por via úmida, um consistindo em digestão ácida com $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$ e o outro com dois ácidos $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ e também o método de pastilha fundida e fluorescência de raios X foram testados após uma caracterização mineralógica detalhada. Nos ensaios variou-se também a massa de amostra utilizada em cada método analítico e cada determinação foi realizada em triplicata. As amostras, divididas em quatro grandes grupos, apresentaram diferenças mineralógicas sutis dentro de cada grupo e bastante significativa entre os grupos. Padrões de referência certificados internacionalmente construídos com a própria matriz foram empregados para auxiliar na avaliação de exatidão. Os resultados mais consistentes, de maneira geral, foram àqueles obtidos pelo método de digestão com quatro ácidos apesar de o método de fluorescência de raios X apresentar melhor precisão quando avaliado de maneira global.

Palavras-chave: zinco silicatado, caracterização mineral, análise química de zinco.

Abstract

Zinc, a metal currently mined from several deposits around the world, has its main occurrence in sulfide deposits, however, silicated deposits like Vazante have been successfully mined showing high relevance from a strategical and economical point of view. As a singular deposit, analytical questions must be observed with extreme detail, not only in exploration phases but also while mining processing and commercializing. Two analytical methods by wet route, one including four acids to digestion ($\text{HCl}+\text{HNO}_3+\text{HClO}_4+\text{HF}$) another including two acids ($\text{HCl}+\text{HNO}_3$) besides fused bead / x-ray fluorescence were considered after a detailed mineralogical characterization. In each method the weight of sample to be analyzed was changed and all determinations were conducted in triplicate. The samples, divided into four main groups, show small differences in mineralogical composition inside the groups but very significant differences among the groups. Certified reference material prepared by own matrix were applied to help evaluate the accuracy. The most consistent results were obtained from 4-acid digestion method despite x-ray fluorescence had presented low variability in a general way.

Keyword: silicated zinc, mineralogical characterization, Zn chemical analysis.

Lista de figuras

Figura 1.1 – Evolução do preço do Zn ao longo dos últimos anos. Fonte:lme.com.....	19
Figura 3.1 – Mapa geológico com os conjuntos minerais distribuídos na Falha de Vazante. Esse conjunto compõe o Depósito de Vazante. Fonte: Marinho, 2015.....	24
Figura 3.2 – Ocorrência de calamina na região do Depósito de Vazante. I – Afloramento em crista de minério oxidado de zinco (calamina), alinhado na direção 135°; II e III – Fotos de amostras de minério oxidado de zinco (calamina) composto por uma massa nodular contendo hidrozincita e smithsonita; IV – Fotomicrografia da amostra III mostrando agregado de hemimorfita (Hmf) fibro-radiada e smithsonita (Sth) em minério oxidado de zinco (luz transmitida, polarizadores cruzados). Fonte: Marinho, 2015.....	26
Figura 3.3 – Avaliação do intervalo de confiança para a média do teor em função da massa utilizada na análise química via AAS para minério de Cobre. Fonte: Carrasco (2005)	30
Figura 3.4 – Rota de análise para rochas silicatadas proposta por Gouveia, et al. (1986) (modificado).....	33
Figura 3.5 – Dissociação da willemita na rota de análises pelo método com digestão água régia e adição de NH ₃ /NH ₄ Cl. Fonte: Ding, et al. (2011) (modificado).....	36
Figura 3.6 – Comportamentos que um método analítico pode ter em relação a exatidão e precisão. Fonte: o autor.....	37
Figura 4.1 – Curva de distribuição dos teores de Zn na Mina de Vazante. Fonte: o autor.....	41
Figura 4.2 – Esquemático da curva de calibração inserida no espectrômetro FRX, contendo os MRC's (ponto representado pelo círculo verde) e as 59 blendagens (ponto representado pelo losango azul)	49
Figura 5.1 – Curvas de distribuição granulométrica para as amostras do Grupo A.....	57
Figura 5.2 – Curvas de distribuição granulométrica para as amostras do Grupo B.....	58
Figura 5.3 – Curvas de distribuição granulométrica para as amostras do Grupo C.....	58
Figura 5.4 – Curvas de distribuição granulométrica para as amostras do Grupo D.....	59
Figura 5.5 – Curvas de distribuição granulométrica para todas as amostras estudadas.....	59
Figura 5.6 – Partículas distintas na amostra A1: 1- franklinita, hematita e willemita interassociadas e 2-3-4- willemita.....	64
Figura 5.7 – Espectro obtido via EDS para as partículas P1 até P4 da amostra A1.....	65
Figura 5.8 – Partícula mista (5) observada para amostra A1 via EDS.....	66
Figura 5.9 – EDS obtido para partícula mista 5 da amostra A1.....	67
Figura 5.10 – Partículas distintas na amostra A2: 1-willemita (áreas mais claras), 2-4: dolomita e 3-franklinita/willemita.....	68
Figura 5.11 – EDS obtido para partículas de 1 a 4 na análise por imagens da amostra A2.....	69
Figura 5.12 – Análise por imagem das partículas em destaque para amostra A3: 1-willemita, 2-lizardita e 3-dolomita.....	70
Figura 5.13 – Espectros obtidos na varredura por EDS para partículas da amostra A3.....	71
Figura 5.14 – Visão geral de partículas da amostra A4.....	72
Figura 5.15 – EDS obtido de modo geral para a amostra A4.....	73
Figura 5.16 – Partículas de diferentes tonalidades e tamanhos analisados para a amostra B1....	74
Figura 5.17 – EDS obtido para varredura em diferentes partículas para amostra B1.....	75

Figura 5.18 – Partículas de diferentes minerais observadas com maior aproximação para amostra B1: 1-willemita, 2-franklinita e 3-4-dolomita.....	76
Figura 5.19 – EDS obtido para visão geral das partículas da amostra B1 com maior aproximação.....	77
Figura 5.20 – Partículas típicas dos principais minerais identificados para amostra B2: 1-2 willemita e 3-dolomita.....	78
Figura 5.21 – Destaque para partícula 2 com a superfície ampliada para realização de EDS.....	79
Figura 5.22 – Espectro obtido via EDS na análise da superfície da partícula 2 aproximada, para amostra B2.....	80
Figura 5.23 – Partícula mista 1 em destaque para amostra B3.....	81
Figura 5.24 – EDS realizado para a partícula mista 1, amostra B3.....	82
Figura 5.25 – Partículas de minerais típicos identificados na amostra B4: 1-willemita, 2-franklinita e 3-dolomita.....	83
Figura 5.26 – EDS obtido para a partícula mista 1 da amostra B4.....	84
Figura 5.27 – Partículas analisadas para amostra C1, indicando a presença de outro mineral de Zn que não willemita, provável franklinita.....	85
Figura 5.28 – EDS obtido para partículas cinzas típicas e para partículas mais claras, para mesma amostra C1.....	86
Figura 5.29 – Partículas da amostra C2 submetidas a varredura via BSED.....	87
Figura 5.30 – Presença de Zn e Si em regiões comuns para partículas da amostra C2.....	88
Figura 5.31 – Espectro obtido na análise via EDS das partículas da amostra C2.....	88
Figura 5.32 – Partículas da amostra C3 submetidas a varredura via BSED.....	89
Figura 5.33 – Presença de Zn e Si em regiões comuns para partículas da amostra C3.....	90
Figura 5.34 – Espectro obtido na análise via EDS das partículas da amostra C3.....	90
Figura 5.35 – Partícula da amostra C4 submetidas a varredura via BSED.....	91
Figura 5.36 – Presença de Zn e Si em regiões comuns para partículas da amostra C4.....	91
Figura 5.37 – Espectro obtido na análise via EDS das partículas da amostra C4.....	92
Figura 5.38 – Partículas da amostra D1 submetidas a varredura via BSED.....	93
Figura 5.39 – Presença de Zn e Si em regiões comuns para partículas da amostra D1.....	94
Figura 5.40 – Presença de Pb e S na amostra D1 nas regiões azul e roxo respectivamente.....	94
Figura 5.41 – Espectro obtido na análise via EDS das partículas da amostra D1.....	95
Figura 5.42 – Partículas da amostra D2 submetidas a varredura via BSED.....	96
Figura 5.43 – Presença de Zn e Si em regiões comuns para partículas da amostra D2.....	97
Figura 5.44 – Espectro obtido na análise via EDS das partículas da amostra D2.....	97
Figura 5.45 – Partículas da amostra D3 submetidas a varredura via BSED.....	98
Figura 5.46 – Presença de Zn e Si em regiões comuns para partículas da amostra D3.....	99
Figura 5.47 – Espectro obtido na análise via EDS das partículas da amostra D3.....	99
Figura 5.48 – Partículas da amostra D4 submetidas a varredura via BSED.....	100
Figura 5.49 – Presença de Zn e Si em regiões comuns para partículas da amostra D4.....	101
Figura 5.50 – Espectro obtido na análise via EDS das partículas da amostra D4.....	102
Figura 5.51 – Correlação entre Mineralogia Modal (MINSQ) e DRX.....	104
Figura 5.52 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra A1	109

Figura 5.53 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra A2.....	109
Figura 5.54 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra A3.....	110
Figura 5.55 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra A4.....	110
Figura 5.56 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra B1.....	111
Figura 5.57 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra B2.....	111
Figura 5.58 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra B3.....	112
Figura 5.59 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra B4.....	112
Figura 5.60 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra C1.....	113
Figura 5.61 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra C2.....	113
Figura 5.62 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra C3.....	114
Figura 5.63 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra C4.....	114
Figura 5.64 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra D1.....	115
Figura 5.65 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra D2.....	115
Figura 5.66 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra D3.....	116
Figura 5.67 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra D4.....	116
Figura 5.68 – Coeficientes de variação em função da massa para as 16 amostras analisadas no método de titulação por abertura com 4-ácidos.....	118
Figura 5.69 – Coeficientes de variação em função da massa para as 16 amostras analisadas no método de titulação por abertura com 2-ácidos.....	119
Figura 5.70 – Coeficientes de variação em função da massa para as 16 amostras analisadas no método de pastilha fundida / fluorescência de raios X.....	120
Figura 5.71 – Carta de controle para o padrão BRMVZSTD007 submetido aos três métodos em triplicata para cada condição de massa.....	126
Figura 5.72 – Carta de controle para o padrão BRMVZSTD002 submetido aos três métodos em triplicata para cada condição de massa.....	127
Figura 5.73 – Carta de controle para o padrão BRMVZSTD008 submetido aos três métodos em triplicata para cada condição de massa.....	128
Figura 5.74 – Carta de controle para o padrão BRMVZSTD009 submetido aos três métodos em triplicata para cada condição de massa.....	129

Figura 5.75 – Resultados do teste-T pareado (p-valor > 0,05) no comparativo entre os dois métodos de digestão ácida (4-ácidos X 2-ácidos) para as amostras do Grupo A.....	134
Figura 5.76 – Resultados do teste-T pareado (p-valor > 0,05) no comparativo entre os métodos de digestão ácida (4-ácidos) e pastilha fundida / FRX para as amostras do Grupo A.....	135
Figura 5.77 – Resultados do teste-T pareado no comparativo (p-valor > 0,05) entre os métodos de digestão ácida (2-ácidos) e pastilha fundida / FRX para as amostras do Grupo A.....	136
Figura 5.78 – Resultados do teste-T pareado no comparativo (p-valor < 0,05) entre os métodos de digestão ácida (2-ácidos) e pastilha fundida / FRX para as amostras do Grupo B.....	137
Figura 5.79 – Resultados do teste-T pareado no comparativo (p-valor > 0,05) entre os dois métodos de digestão ácida (4-ácidos X 2-ácidos) para as amostras do Grupo B.....	138
Figura 5.80 – Resultados do teste-T pareado no comparativo (p-valor > 0,05) entre o método de digestão ácida (4-ácidos) e o método de pastilha fundida / FRX para as amostras do Grupo B.....	139
Figura 5.81 – Resultados do teste-T pareado no comparativo (p-valor > 0,05) entre o método de digestão ácida (2-ácidos) e o método de pastilha fundida / FRX para as amostras do Grupo B.....	140
Figura 5.82 – Resultados do teste-T pareado no comparativo (p-valor > 0,05) entre os métodos de digestão ácida (4-ácidos X 2-ácidos) avaliados para as amostras do Grupo C.....	141
Figura 5.83 – Resultados do teste-T pareado no comparativo (p-valor > 0,05) entre os métodos de digestão ácida (4-ácidos) e pastilha fundida / FRX considerando neste último um aumento de massa, para as amostras do Grupo D.....	142
Figura 5.84 – Resultados do teste-T pareado no comparativo (p-valor > 0,05) entre os métodos de digestão ácida (4-ácidos X 2-ácidos) avaliados para as amostras do Grupo D.....	143
Figura 5.85 – Resultados do teste-T pareado no comparativo (p-valor < 0,05) entre os métodos de digestão ácida (2-ácidos) e pastilha fundida / FRX mesmo com aumento de massa avaliados para as amostras do Grupo D.....	144

Lista de tabelas

Tabela 3.I – Análises representativas por microsonda (%) e valores calculados para cátions para amostras minerais do depósito de Vazante. Fonte: Monteiro et al. (2006) (modificado).....	27
Tabela 3.II – Análises representativas por microsonda (%) para Clorita do depósito de Vazante. Fonte: Monteiro et al. (2006) (modificado).....	28
Tabela 3.III – Composição média dos elementos minoritários na esfalerita de Vazante. Fonte: Monteiro et al. (2006) (modificado).....	28
Tabela 3.IV – Principais grupos funcionais dissolvidos pelos diversos ácidos passíveis de serem utilizados em um método de digestão química. Fonte: SGS (modificado) e https://lct.poli.usp.br/metodos/icp (modificado).....	34
Tabela 4.I – Padrões de calibração obtidos a partir de produtos e subprodutos da mina e da usina de Vazante.....	47
Tabela 4.II – Materiais de referência certificados inseridos na curva de calibração do método de pastilha fundida / FRX juntamente com as blendagens de amostras de natureza silicatada. Resultados expressos em %.....	49
Tabela 4.III – Bias máximo calculado para cada amostra considerando menor e maior valor....	51
Tabela 5.I – Análise granulométrica realizada para as amostras do Grupo A.....	54
Tabela 5.II – Análise granulométrica realizada para as amostras do Grupo B.....	55
Tabela 5.III – Análise granulométrica realizada para as amostras do Grupo C.....	55
Tabela 5.IV – Análise granulométrica realizada para as amostras do Grupo D.....	56
Tabela 5.V – Análise semiquantitativa pelo método de Rietveld para amostras do Grupo A....	61
Tabela 5.VI – Análise semiquantitativa pelo método de Rietveld para amostras do Grupo B...61	
Tabela 5.VII – Análise semiquantitativa pelo método de Rietveld para amostras do Grupo C...62	
Tabela 5.VIII – Análise semiquantitativa pelo método de Rietveld para amostras do Grupo D.62	
Tabela 5.IX – Concentrações mineralógicas calculadas a partir de mineralogia modal.....	103
Tabela 5.X – Elementos e minerais com a presença detectada pelos métodos de caracterização apresentados e por mineralogia modal.....	105
Tabela 5.XI – Resultados em triplicata obtidos para as variações de massa do método de digestão por 4 ácidos. Teor de Zn expresso em %.....	106
Tabela 5.XII – Resultados em triplicata obtidos para as variações de massa do método de digestão por 2 ácidos. Teor de Zn expresso em %.....	107
Tabela 5.XIII – Resultados em triplicata obtidos para as variações de massa do método de espectrometria de fluorescência de raios X. Teor de Zn expresso em %.....	107
Tabela 5.XIV – Resultados para os teores de Zn, teor médio (\bar{X}) e coeficiente de variação (cv) expressos em % a partir de triplicatas para os três métodos (digestão 4-ácidos, digestão 2-ácidos e FRX).....	108
Tabela 5.XV – Resultados obtidos na análise dos materiais de referência certificados internacionalmente aplicando o método de titulação por digestão com 4-ácidos.....	122
Tabela 5.XVI – Resultados obtidos na análise dos materiais de referência certificados internacionalmente aplicando o método de titulação por digestão com 2-ácidos.....	123
Tabela 5.XVII – Resultados obtidos na análise dos materiais de referência certificados internacionalmente aplicando o método pastilha fundida / fluorescência de raios X.....	124

Tabela 5.XVIII – p-Valores obtidos a partir da análise de variância aninhada para cada amostra.....	130
Tabela 5.XIX – Contribuições para a variância obtidos para os fatores considerados na ANOVA.....	132

Lista de abreviaturas

AA	Espectrometria de Absorção Atômica
ANA	Análise de Nêutron Ativado
CPRM	Companhia de Pesquisas e Recursos Minerais – Serviço Geológico do Brasil
DRX	Espectrometria de Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Raios X
EDTA	(Ethylenediamine tetraacetic acid) ou Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético
EM	Espectrometria de Massa
FRANK	Franklinita
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
GA	Liga Especial de Zn produzida pela Nexa na Unidade de Três Marias
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HCl	Ácido Clorídrico
HClO ₄	Ácido Perclórico
HF	Ácido Fluorídrico
HMF	Hemimorfita
HNO ₃	Ácido Nítrico
ICP	Espectrometria de Plasma Indutivamente Acoplado
ISSO	International Organization for Standardization
LIBS	Laser Induced Breakdown System
LME	London Metal Exchange ou Bolsa de Metal de Londres
MASA	Mineração Areiense S.A.
MAG	Magnetita
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MLA	Mineral Liberation Analyzer
MRC	Material de Referência Certificado
NE	Nordeste
NW	Noroeste
pH	Potencial Hidrogeniônico
ppm	Partes por Milhão
QA/QC	Quality assurance / Quality control
ROM	<i>Run of Mine</i> ou Saída ou Produção da Mina
SE	Sudeste
SHG	Special High Grade
STH	Smithsonita
Ti	Tempo de Irradiação
USGS	United States Geological Survey
v.a.	Virtualmente Ausente
Wt%	% massa/massa para a concentração de um analito ou mineral
WILL	Willemita
ZAMAC	Liga especial de Zn produzida pela Nexa na Unidade de Três Marias
Φ	Fluxo de nêutrons

Sumário

1 INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 Formação geológica e variabilidade mineralógica	23
3.2 Caracterização prévia de amostras do minério de Vazante e Extremo Norte	26
3.2.1 Vazante	26
3.2.2 Extremo Norte	29
3.3 Amostragem e análise	29
3.4 Estudos analíticos para Zn	33
3.5 Avaliação dos dados Analíticos	36
3.5.1 Erros Aleatórios	38
3.5.2 Erros Sistemáticos	38
4. METODOLOGIA	40
4.1 Escolha das amostras	40
4.2 Amostragem	42
4.3 Preparação Física	42
4.4 Caracterização	43
4.5 Granulometria	44
4.6 Metodologias Analíticas	45
4.6.1 Método de digestão ácida por quatro ácidos (HCl + HNO ₃ + HClO ₄ + HF) seguido de detecção por titulação com EDTA	45
4.6.2 Método de digestão ácida por água régia (HCl + HNO ₃) seguido de titulação com EDTA	46
4.6.3 Método de pastilha fundida com detecção via espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)	47
4.7 Critérios de comparação e análise estatística	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
5.1 Granulometria	54
5.2 Caracterização mineralógica das amostras por difratometria de raios X	60
5.3 Caracterização mineralógica das amostras por MEV/EDS	63
5.3.1 Amostra A1	63
5.3.2 Amostra A2	67
5.3.3 Amostra A3	69
5.3.4 Amostra A4	72
5.3.5 Amostra B1	73
5.3.6 Amostra B2	77
5.3.7 Amostra B3	80
5.3.8 Amostra B4	82

5.3.9	Amostra C1	84
5.3.10	Amostra C2	86
5.3.11	Amostra C3	89
5.3.12	Amostra C4	91
5.3.13	Amostra D1	92
5.3.14	Amostra D2	95
5.3.15	Amostra D3	98
5.3.16	Amostra D4	100
5.4	Mineralogia Modal	102
5.5	Análises Químicas	106
5.6	Análises Estatísticas	130
5.6.1	Anova Aninhada	130
5.6.2	Testes comparativos para as médias	133
6.	DISCUSSÕES GERAIS	145
7.	CONCLUSÕES	149
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	151
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	152
10.	ANEXOS	156
10.1	Padrões utilizados na difratometria de raios X utilizando método de Rietveld	156
10.2	Curvas analíticas e correções aplicadas na calibração do FRX	171
10.3	Certificados dos padrões de referência utilizados	177
10.4	Difratogramas de raios X	185
10.5	Mapas BSED para elementos secundários para as amostras de C2 até D4	193
10.6	Resultados da Anova Aninhada	200
10.7	Resultados do teste-T pareado	210

1. INTRODUÇÃO

O zinco (Zn), metal do grupo dos não ferrosos, ocorre em abundância na crosta terrestre. A fonte mais comum é o zinco proveniente de depósitos sulfetados, entretanto, depósitos silicatados como o que ocorre na Mina de Vazante, em Minas Gerais, também são relevantes para a geração desta *commodity*. Os principais minerais dos quais se extraem o zinco são: calamina (mistura de smithsonita ($ZnCO_3$) com hemimorfita $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$, esfalerita (ZnS), franklinita ($(Zn,Fe,Mn)_2O_4$) ou $(Zn,Fe,Mn,Zn)_3O_4$), hidrozincita ($2ZnO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$), smithsonita, willemita (Zn_2SiO_4), wurtzita (Zn,Fe)S e zincita (ZnO).

As reservas mundiais de zinco ultrapassam a casa dos 480 milhões de toneladas de zinco contido segundo *United States Geological Survey* (USGS) e encontram-se distribuídas nos cinco continentes, embora apenas Austrália, China, Estados Unidos, Cazaquistão e Canadá detenham mais de 70% dessas reservas. Segundo o USGS os recursos de zinco identificados no mundo somam 1,9 bilhão de toneladas.

Já a produção de concentrado de zinco, em termos de metal contido, está distribuída por cerca de cinquenta países somando mais de 12 mil toneladas anuais. Os cinco maiores produtores, China, Austrália, Peru, Estados Unidos e Canadá respondem por quase 70% desse quantitativo, segundo *International Lead and Zinc Study Group* (ILZSG). Assim como a produção, o consumo de zinco refinado está também concentrado no continente asiático (57%). China, Japão, Coréia do Sul e Índia são os principais consumidores seguidos por Estados Unidos, Alemanha, Bélgica e Itália.

As reservas brasileiras representam 1,2% das reservas mundiais de zinco, sendo da ordem de 6,5 milhões de toneladas de zinco contido. Desse total, o minério silicatado se destaca, correspondendo a 5,6 milhões de toneladas, ainda de acordo com o ILZSG.

Em Vazante (MG) encontra-se a mais importante jazida de zinco do Brasil. O minério é lavrado na forma silicatada e os minerais que participaram predominantemente da

mineralização são a willemita e a calamina. O processo de exploração iniciou-se em mina a céu aberto sendo hoje unicamente conduzido a partir de mina subterrânea, a exemplo dos minérios sulfetados de zinco de Paracatu (MG) e Rio Branco (MT).

A Nexa Recursos Minerais é a única produtora de zinco eletrolítico do país, sendo hoje uma empresa de capital aberto. A empresa possui moderno sistema de gestão, sendo certificada nas normas da ISO - International Standardization Organization: ISO's 9001 (Gestão da Qualidade) e 14001 (Gestão Ambiental). A produção nacional de zinco a cargo da empresa provém das minas Vazante e Morro Agudo e em breve de Aripuanã, enquanto o zinco refinado é obtido nas usinas de Três Marias e Juiz de Fora. A Nexa no Brasil é uma organização totalmente integrada na produção de zinco, desde a mineração e obtenção do concentrado até a metalurgia de produtos de zinco (Zinco SHG em lingotes, liga de zinco GA, liga de zinco ZAMAC, óxido de zinco e pó de zinco) sendo que toda a produção de concentrados de zinco destina-se a empresas do mesmo grupo.

Avaliando o período atual (2022) e o histórico dos últimos anos, observamos uma tendência de estabilidade no preço do zinco na casa dos US\$3,000.00/ton conforme dados oficiais da London Metal Exchange (LME), compilados no gráfico exibido na Figura 1.1, abaixo.

A quantificação do Zn nos depósitos minerais em empresas de capital aberto é usualmente realizada por laboratórios químicos externos e independentes, ficando restrito ao laboratório da mina a análise de amostras oriundas do fluxo de beneficiamento mineral (pilhas, alimentação de usina, rejeitos finais, concentrados intermediários e concentrados finais) e a emissão de laudos (Certificados de Análises) atestando a qualidade de cada lote de produção expedido ou comercializado.

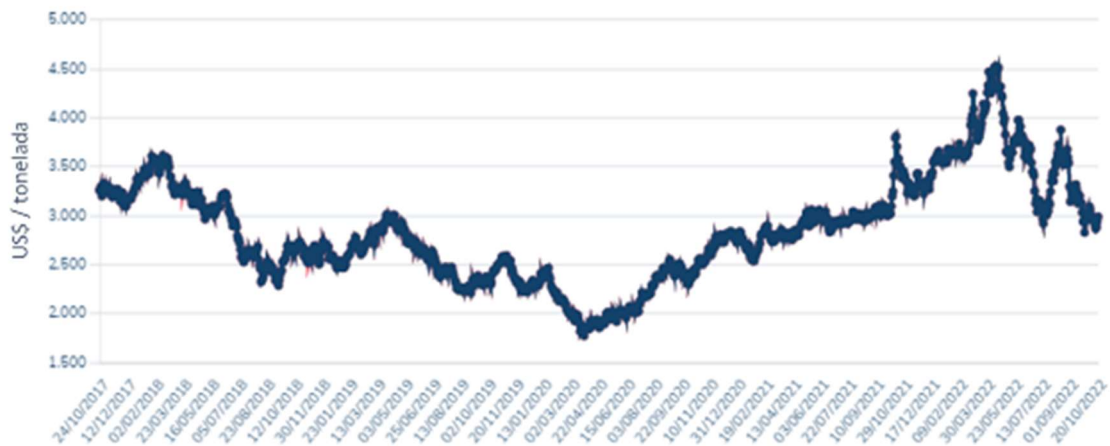


Figura 1.1 – Evolução do preço do Zn ao longo dos últimos anos. Fonte:lme.com

Diversos métodos analíticos podem ser encontrados no mercado e aplicados para obtenção da concentração deste metal, em diferentes faixas, que vão da ordem de 0,1% a 60%, a depender do tipo de amostra: estéril, rejeito, alimentação ou Rom-of-mine (ROM) ou concentrados, sempre em amostras de natureza sólida.

Métodos de via úmida, tais como digestão ácida seguida de determinação via espectrometria de plasma indutivamente acoplado são comumente empregados por laboratórios para os teores de alimentação e rejeito. Já para concentrados, o método clássico de titulação é ainda considerado referência na determinação de zinco por se tratar de método primário baseado somente na ocorrência de reações químicas evidenciadas normalmente por meio do uso de indicadores, não requerendo uso de curvas analíticas ou curvas de calibração.

Dependendo dos ácidos utilizados, o ataque é parcial deixando um resíduo sólido que é separado da etapa seguinte por meio de uma filtração, acarretando risco de perda de Zn não digerido ou reabsorvido, isto é, que foi solubilizado e ficou ocluso na estrutura de algum composto precipitado. Alguns dos métodos utilizados promovem a combinação de água régia com diversos sais na tentativa de aumentar a solubilidade de alguns dos compostos de interesse, tais como adição de cloreto de amônio (NH_4Cl) e persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) com correção de potencial hidrogeniônico – (pH) para que ocorra a formação de ácido perclórico (HClO_4) e também a precipitação de compostos que não são de interesse no caso de

determinação de zinco. Quando o ataque é dito “total”, riscos de perda de Zn na detecção final são ausentes.

Ainda na via úmida, é encontrado também o método de ataque por decomposição, na qual uma massa conhecida de amostra é fundida e a pérola obtida contendo os elementos de interesse é então submetida a um ataque ácido para posterior quantificação.

Já a quantificação por via seca através da espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), emprega métodos de preparação de amostras como pó solto, pastilhas prensadas e pastilhas fundidas, esta última diminuindo significativamente a ocorrência do indesejado efeito matriz e considerado um método de abertura total, inclusive para minerais refratários como os exemplificados anteriormente e ditos parcialmente solúveis mesmo no método de digestão multiácido.

Desde que a Nexa passou a conduzir um cross-check entre laboratórios internos e externos avaliando diferentes metodologias, há cerca de dois anos, foram observadas divergências entre resultados obtidos por métodos analíticos distintos para o concentrado da Usina de Vazante. Isto sinaliza que pode haver uma causa química ou mineralógica para essa diferença.

As concentrações de Zn nos resíduos de métodos de digestão ácida são normalmente compatíveis ou pelo menos da mesma ordem de grandeza das diferenças entre os métodos analíticos que não geram resíduos. Este fato sugere que os métodos analíticos mais confiáveis seriam o método de digestão ácida com 4 ácidos ou o método via fusão / FRX requerendo, entretanto, um estudo para se quantificar o real impacto de cada método na determinação de Zn, seja em concentrados ou em amostras oriundas da Mina de Vazante, considerando variações mineralógicas naturais do depósito.

Deve-se ressaltar que o impacto financeiro ocasionado por erros ou diferenças em resultados analíticos entre laboratórios de fornecedor e cliente é imenso e mais notável ainda

quando ocorre afetando a exatidão do número final. Para um concentrado de zinco com teor de 40,0% de Zn, um viés de 0,2% entre dois laboratórios, mesmo sendo um viés totalmente aceitável dentro de qualquer protocolo de Quality Assurance / Quality Control (QA/QC), implica ao final de um mês de produção em cerca de 6000 toneladas de concentrado de Zn, acarretando diferenças da ordem de 200 toneladas de concentrado de zinco por dia de produção. Do ponto de vista financeiro, isto equivale a centenas de milhares de dólares, sendo impossível de se medir o desgaste aplicado durante processos de dirimências e auditorias no confronto entre clientes e fornecedores.

Normalmente as maiores divergências ou os maiores conflitos são observadas nas análises químicas empregadas para os concentrados, que têm notadamente sua composição mineral definida pela variabilidade dos minerais presentes na alimentação da usina e consistem em produto de usinas de beneficiamento e em matéria-prima para o processo de obtenção de zinco metálico.

Desta forma a presente pesquisa contribui como uma referência inicial para estudantes, pesquisadores e profissionais em geral que desejam aprofundar nas questões analíticas frente as peculiaridades deste minério/concentrado. O estudo possibilita um embasamento maior no momento de se avaliar resultados analíticos que podem ser providos por diversos laboratórios no Brasil e no mundo ou ainda no momento de se definir a metodologia analítica apropriada para cada caso em termos de composição mineralógica. Ademais, a pesquisa visa estabelecer também uma referência comparativa entre diferentes métodos levando em conta todas as dificuldades e potenciais interferências observadas.

2. OBJETIVOS

Na medida em que o objetivo geral é aprofundar na discussão de como os métodos analíticos de via úmida, digestão com água-régia, digestão multiácida e pastilha fundida/FRX sofrem ou não interferência mineralógica em alguma etapa de sua execução, os objetivos do projeto são:

- Caracterizar amostras de Willemita com diferentes associações encontradas na Mina de Vazante (hematita, carbonatos, argilominerais) a serem utilizadas no estudo;
- Comparar a resposta de cada método analítico a ser testado frente a métodos considerados primários com solubilização/decomposição total de amostras e o impacto da massa de amostra para redução significativa do erro amostral na determinação final.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Formação geológica e variabilidade mineralógica

O Distrito Zincífero de Vazante possui um conjunto de depósitos, ocorrências e indícios de zinco e tem como depósito típico o depósito de Vazante. Esse depósito se desenvolveu associado a um complexo de minas subterrâneas e a céu aberto e é condicionado à uma zona de brecha hidrotermal tectonizada associada à Falha de Vazante (Figura 3.1) e são denominadas: Masa Sul (Cava Cinco) e Masa Norte (Cava Seis), Lumiadeira, Mineira/Bocaina e Sucuri. As minas subterrâneas estão representadas pelas rampas de acesso e são denominadas Extremo Norte, Lumiadeira, Morro da Usina e Sucuri, de acordo com Oliveira (2013) e Slezak *et al.* (2014).

A Falha de Vazante foi a estrutura condicionante da percolação do fluido hidrotermal mineralizante do depósito de Vazante. Essa falha possui aproximadamente 12km de extensão e tem direção NE-SW azimute 50° com mergulho de 50°- 70° para NW de acordo com Dantas (1986); Rigobello *et al.* (1988) e Monteiro (2002). Segundo Oliveira (2013), o minério é contínuo ao longo da direção da falha e existem níveis mineralizados em profundidade até a cota 100m. Abaixo dessa cota, a zona de brecha hidrotermal é estéril, menos espessa e composta por dolomita barroca.

A zona de brecha hidrotermal é caracterizada por dolomita rica em ferro, ankerita, siderita e sílica, que persistem por até 150m na capa da falha e 50m na lapa, conforme Hitzman *et al.* (2003). Dentro da zona mineralizada, veios compostos por sílica e hematita e veios ricos em willemita cortam a dolomita rica em ferro conforme Pinho (1990) e Hitzman *et al.* (2003).

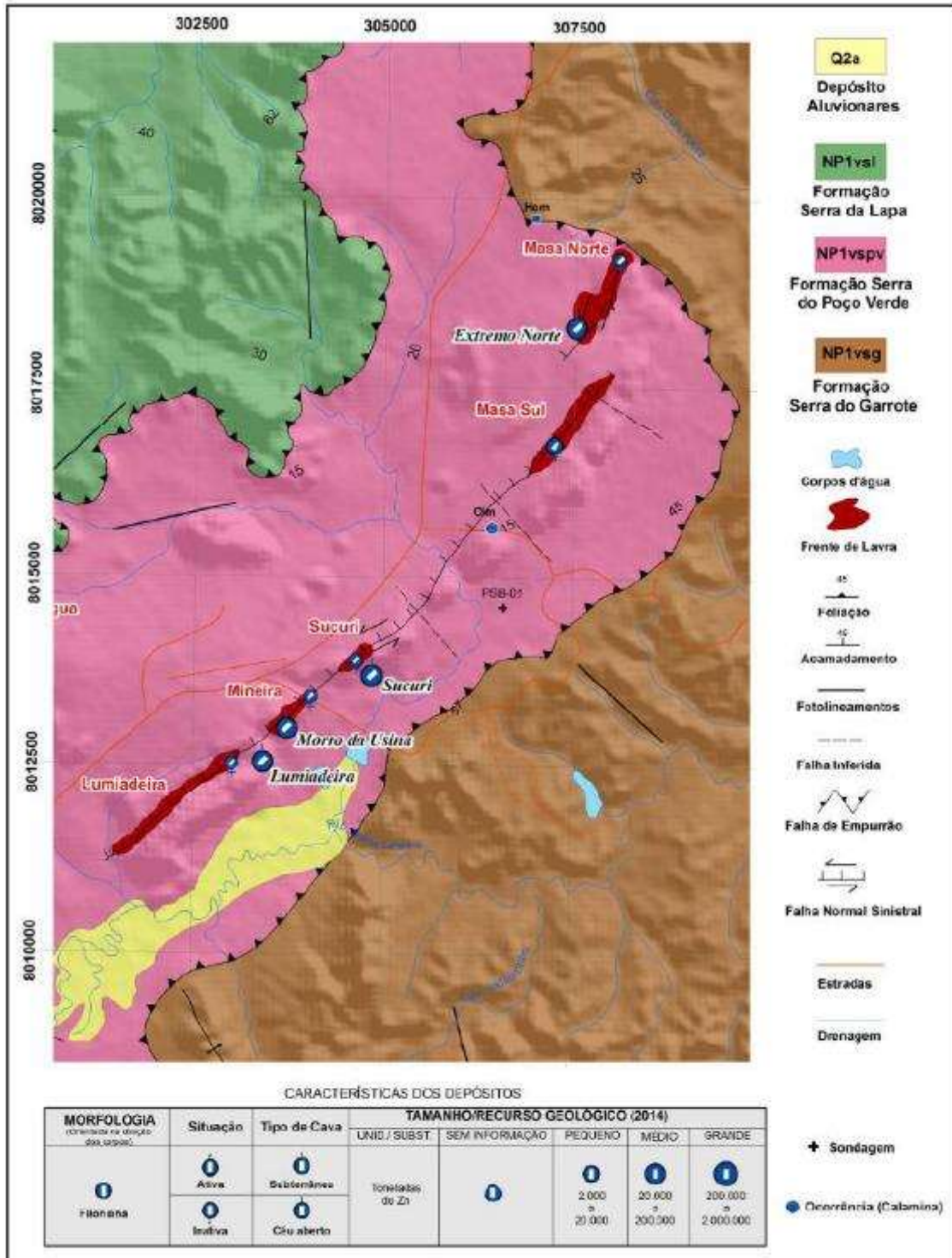


Figura 3.1 – Mapa geológico com os conjuntos minerais distribuídos na Falha de Vazante. Esse conjunto compõe o Depósito de Vazante. Fonte: Marinho, 2015.

A mineralização primária no depósito de Vazante é composta por willemita (50% a 70%), com ganga de dolomita (10% a 30%), siderita (10% a 20%), quartzo (10% a 15%),

hematita (5% a 10%), clorita rica em Zn (5% a 10%), barita (< 5%), franklinita (< 5%), zincita (< 5%), além de concentrações subordinadas de magnetita e apatita, de acordo com Amaral (1968), Pinho (1990) e Monteiro *et al.* (2006). Pequenos corpos de minério sulfetado são compostos essencialmente por esfalerita e galena, com willemita podendo estar presente de acordo com Pinho (1990) e Monteiro *et al.* (2007). Eles cortam os corpos de minério silicatado, mostrando uma evolução de fluidos após a deformação principal. A oxidação tardia do minério primário está associada a processos supergênicos, relacionados a fraturas espaçadas com direção NW-SE e carstificação. O minério secundário, chamado de calamina (Figura 3.2), formou-se em até 100 metros de profundidade e é composto principalmente por hidrozinco e smithsonita, além de outros óxidos de zinco, algo estudado por vários autores como Rigobelo *et al.* (1988), Amaral (1968), Dantas (1986); Pinho (1990); Slezak *et al.* (2012) e Slezak *et al.* (2014).

Existem diversos trabalhos na literatura que tratam dos fluidos hidrotermais relacionados à mineralização do Depósito de Vazante. Para alguns autores a gênese da mineralização é atribuída à mistura de fluidos na zona da Falha de Vazante como é o caso de Monteiro (1997) e Monteiro (2002), Monteiro *et al.* (2006) e Monteiro *et al.* (2007), Lemos (2011); Slezak (2012) e Slezak *et al.* (2014). A partir de modelagem experimental, Appold *et al.* (2009) demonstram que a mistura de um fluido com temperatura superior a 200 °C, salinidade moderada, baixo pH, baixo conteúdo de enxofre metalífero, com fluido frio, diluído, básico e pobre em metais pode produzir uma associação mineral semelhante à observada na Mina de Vazante.

Assim a precipitação de willemita pode estar associada à mistura de um fluido bacinal ascendente, quente, ácido e metalífero, com um fluido meteórico descendente frio e básico. O estudo das inclusões fluidas contidas na willemita mostrou a presença de inclusões aquosas monofásicas e bifásicas, com salinidade variando a 3% a 15% eq. peso NaCl e temperatura de homogeneização compreendida entre 65°C e 180°C de acordo com Dardenne *et al.* (1998) e Dardenne *et al.* (1999). Temperaturas mais elevadas foram registradas por Monteiro (1997), baseadas em isótopos estáveis (O, C e S), obtendo valores entre 294°C e 206°C para formação do minério willemítico e 330°C a 246°C para sulfetos presentes no depósito.

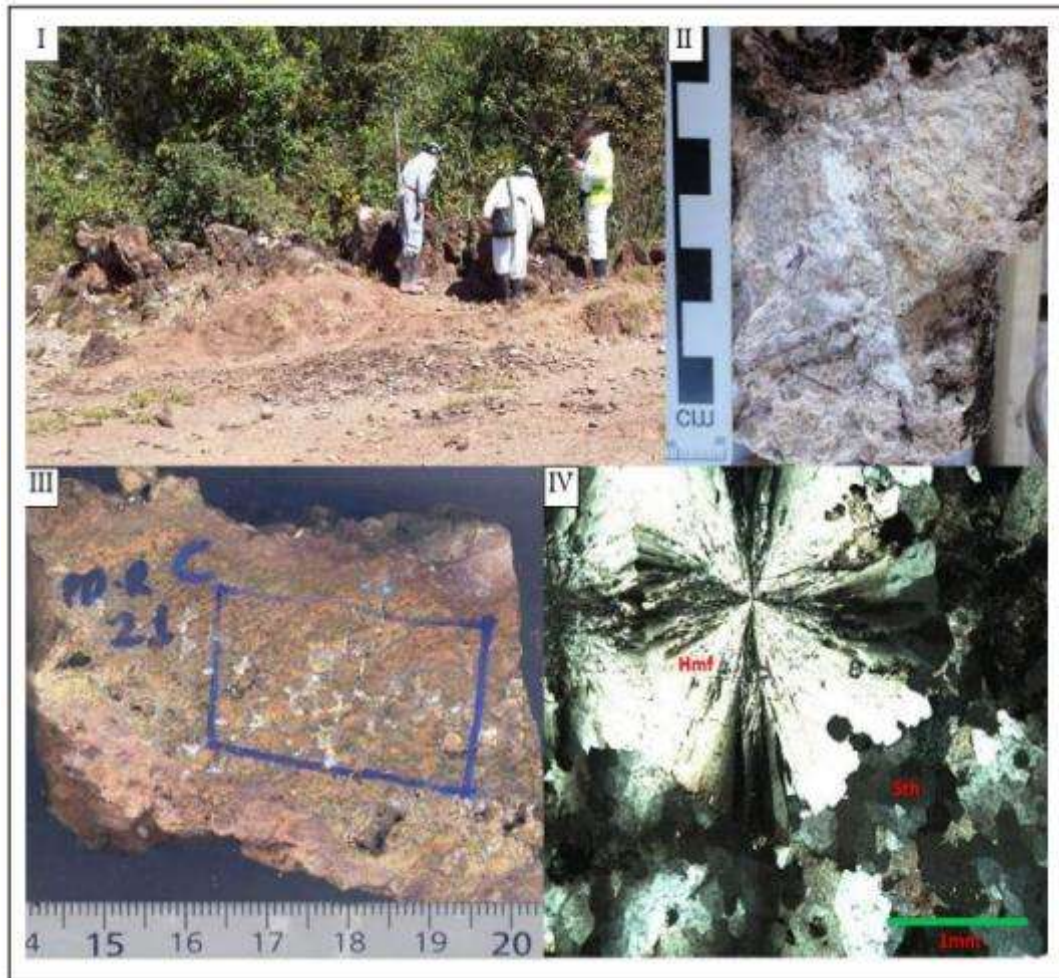


Figura 3.2 – Ocorrência de calamina na região do Depósito de Vazante. I – Afloramento em crista de minério oxidado de zinco (calamina), alinhado na direção 135°; II e III – Fotos de amostras de minério oxidado de zinco (calamina) composto por uma massa nodular contendo hidrozincita e smithsonita; IV – Fotomicrografia da amostra III mostrando agregado de hemimorfita (Hmf) fibro-radiada e smithsonita (Sth) em minério oxidado de zinco (luz transmitida, polarizadores cruzados). Fonte: Marinho, 2015.

3.2 Caracterização prévia de amostras do minério de Vazante e Extremo Norte

3.2.1 Vazante

Amostra de willemita encontrada na forma maciça ou disseminada, já foi detalhadamente estudada apontando para variações estequiométricas negligenciáveis na fórmula estequiométrica a seguir, o que denota elevado grau de pureza da principal espécie mineral fornecedora de Zn de acordo com Monteiro *et al.* (2006):



O intercrescimento de Magnetita e Franklinita pode levar a uma estrutura inversa na Franklinita de Vazante o que apontaria para a seguinte fórmula estrutural:

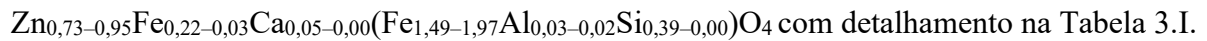


Tabela 3.I – Análises representativas por microsonda (%) e valores calculados para cátions para amostras minerais do depósito de Vazante. Fonte: Monteiro *et al.* (2006) (modificado).

	Minério Willemítico			Brecha Cataclástica	
	Will	Frank	Hmf	Will	Hmf
SiO ₂	27,28 a 28,15	10,71	0,13	27,34	0,04
Al ₂ O ₃	0,00 a 0,01	0,52	0,08	0,00	0,03
MgO	0,01 a 0,05	0,01	0,06	0,09	0,03
CaO	0,02 a 0,13	0,02	0,00	0,01	0,00
MnO	0,00 a 0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	0,29	7,23		0,10	
Cr ₂ O ₃		0,13			
Fe ₂ O ₃		54,93	99,22		99,78
ZnO	72,59 a 73,17	27,48	0,66	74,36	0,10
Total	100,36 a 100,65	100,93	100,15	101,88	100,12

A hematita analisada apresenta elevado grau de substituição de Fe²⁺ por Zn²⁺. A hematita contendo Zn ocorre como inclusões alongadas com a esfalerita de Vazante. A hematita associada com o minério willemítico incluindo brechas cataclásticas mostra a menor quantidade de Zn quando comparada com hematitas de outras ocorrências. Clorita em veios que cortam willemita em brechas cataclásticas foi caracterizada devido ao conteúdo atípico de Zn (até 19,7% de ZnO) previamente reportado por Monteiro (1997). De acordo com a nomenclatura para clorita por Bayliss (1975), trata-se de um clinocloro zincífero. A clorita hidrotermal da metabásica de Vazante, conforme demonstrado na Tabela 3.II, é também classificada como clinocloro, porém com menores concentrações de Zn (até 0,5% de ZnO).

Tabela 3.II – Análises representativas por microsonda (%) para Clorita do depósito de Vazante. Fonte: Monteiro *et al.* (2006) (modificado).

	Brecha cataclásistica / minério willemítico			Metabásica	
SiO ₂	28,11	28,56	28,07	33,83	33,78
MgO	20,28	20,57	20,46	30,72	30,11
Al ₂ O ₃	16,70	16,36	16,86	13,74	15,09
K ₂ O	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00
TiO ₂	0,69	0,02	0,19	0,00	0,00
FeO	3,00	2,97	2,63	7,91	8,10
Cr ₂ O ₃	0,01	0,03	0,04	0,02	0,03
NiO	0,03	0,04	0,03	0,04	0,00
CaO	0,14	0,56	0,23	0,05	0,11
MnO	0,00	0,00	0,05	0,09	0,13
ZnO	19,68	18,99	19,10	0,16	0,41
Total	88,64	88,10	87,67	86,59	87,75

A esfalerita encontrada no minério silicatado de Vazante, em concentrações da ordem de ppm ou baixos percentuais, é caracterizada pela baixa concentração de Fe incluso (em média 0,09%) e relativamente alta de Cd (em torno de 8410 ppm) e apresenta pequena variação composicional, de acordo com a Tabela 3.III.

Tabela 3.III – Composição média de elementos minoritários na esfalerita de Vazante. Fonte: Monteiro *et al.* (2006) (modificado).

Esfalerita	Fe	Cd	Ge	Ag	Cu
Vazante	0,09%	8410ppm	130ppm	120ppm	240ppm

Já a galena, presente também em concentrações da ordem de ppm ou baixos percentuais, contém presença elevada de Zn, em média 3920ppm. Neste mineral destaca-se também a presença incomum de Ga e Ge, sendo que correlações marcantes entre Cu, Zn, Ga e Ag foram observadas. Este comportamento, de acordo com Monteiro *et al.* (2006) sugere que fases minerais portadoras finamente disseminadas tais como carnevallita [Cu(Ga,Zn,Fe)S₂] ou gallita (CuGaS₂) estejam presentes como inclusões ou substituições responsáveis pela incorporação de Ga, Zn, Cu e Ag.

3.2.2 Extremo Norte

A mina de Extremo Norte contém quatro zonas de brechas (Slezak *et al.*, 2014):

- Brecha tipo 1: rica em dolomita, contendo baixos teores de FeO e ZnO em seus veios (1,29% e 0,13% respectivamente);
- Brecha tipo 2: contém clastos de dolomita angulares com alterações hematíticas, apresentando entre 1,5% a 3,3% de FeO e 0,3 a 0,25% ZnO;
- Brecha tipo 3: rica em hematita, entre 40% a 75%;
- Brecha tipo 4: rica em willemita, também ocorre como cristais em forma de ripa e pequenos veios descontínuos em forma de clastos na zona de brecha, substituída localmente por carbonatos bem como clastos e cristais de quartzo. A composição de willemita varia pouco. Hematita ocorre como agregados na forma de grãos finos nos espaços entre clastos ou disseminados por grandes cristais substituindo willemita ou carbonatos. Alguns cristais de hematita são também cortados por willemita e por veios de sulfetos. Franklinita é mais comumente encontrada em pequenas inclusões associadas com hematita em domínios ricos em willemita. Já os veios ricos em galena cortam o corpo mineral de willemita e contém pequenas quantidades de esfalerita, estromeyerita, calcocita e covellita. Galena é massiva dentro dos veios e aparece alterada para anglesita (PbSO_4) nas margens dos veios. A esfalerita, nestes veios, é rica em Cd e pobre em Fe a exemplo do que ocorre no Depósito Vazante.

3.3 Amostragem e análise

Carrasco (2005) correlacionou métodos analíticos diferentes, tais como absorção atômica e método eletrogravimétrico para o analito cobre após ter estudado a massa e a sub-

amostragem para tomada de alíquota para análise química. O autor utilizou, inclusive, o teste proposto por Ingamells *et al.* (1986) para determinar a massa correta para determinação química de Cu via absorção atômica, sendo possível avaliar o intervalo de confiança para a média do teor em função da massa da alíquota utilizada para análise, conforme Figura 3.3.

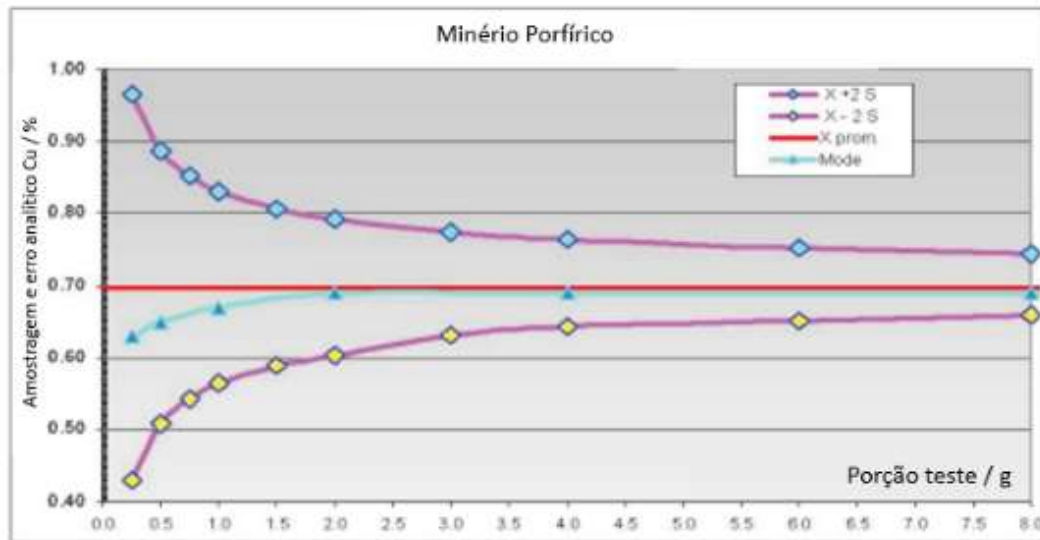


Figura 3.3 – Avaliação do intervalo de confiança para a média do teor em função da massa utilizada na análise química via AAS para minério de Cobre. Fonte: Carrasco (2005).

A definição do tamanho de amostra está relacionada com o número de incrementos e com a massa, mesmo em escala laboratorial. Ser representativo a partir da massa considerada e usando de boas práticas na tomada de alíquotas para análise química, no momento da pesagem, são fatores que podem minimizar vários dos erros de amostragem, segundo Gy (1979) e Pitard (1993). Alguns dos erros enumerados na Teoria da Amostragem de Gy, e enumerados por Góes *et al.* (2004), são:

- Erro fundamental, resultante de heterogeneidade de constituição do material. Depende fundamentalmente da massa da amostra e, em menor instância, do material amostrado. Fatores como tamanho de partícula também são contabilizados no cálculo deste erro. É o erro que se comete quando o material é amostrado em condições ideais, ou seja, quando todos os erros anteriores são eliminados;
- Erro de segregação, resultante da heterogeneidade de distribuição localizada do material;

- Erro de integração, resultante da heterogeneidade de distribuição de partículas, a longo prazo do material ou dos materiais;
- Erro de delimitação, resultante de uma configuração incorreta na delimitação da definição da dimensão (tamanho e número) dos incrementos;
- Erro de extração, resultante da operação de tomada de incrementos;
- Erro de ponderação, resultante da não uniformidade da densidade ou da vazão do material e
- Erro de periodicidade, resultante de eventuais variações periódicas da característica de interesse do material.

O erro fundamental, s_{FSE}^2 por Gy (1979) pode ser calculado por:

$$s_{FSE}^2 = c f g l d^3 \left(\frac{1}{M_S} - \frac{1}{M_L} \right) = I H_L \left(\frac{1}{M_S} - \frac{1}{M_L} \right)$$

Onde:

C (fator de teor), f (fator de forma), g (fator de tamanho ou granulometria) e l (fator de liberação) são os fatores de heterogeneidade que juntos com d (tamanho máximo da partícula) compõem o $I H_L$, fator constante de heterogeneidade constitucional. M_S e M_L são respectivamente a massa do lote e a massa constitucional.

O erro total de amostragem contempla os erros acima acrescidos de erros de preparação, o que não será objeto de estudo neste trabalho, uma vez que as amostras submetidas para os ensaios e análises terão sofrido uma etapa de preparação única e comum.

O Laboratório de Vazante já teve alguns dos protocolos de amostragem e preparação física avaliados seguindo a equação acima, conforme relatórios APChaves (2015) – Avaliação e Otimização de Procedimentos, Equipamentos e Protocolos de Amostragem e HDA (2018) – Avaliação da Confiabilidade dos Teores de Zinco Produzido e Análise Variográfica da Formação das Pilhas.

No passado distante alguns autores propuseram rotas de caracterização combinando métodos clássicos com métodos instrumentais para análise de rochas silicatadas como é o caso de Gouveia *et al.* (1986), utilizando métodos de via úmida com detecção por absorção atômica e complexometria e método de ativação de nêutrons. O autor propôs fluxogramas cujo conceito é utilizado até hoje, onde se observam rotas de análises diferentes para cada espécie ou mineral a ser quantificado, conforme Figura 3.4.

Na questão analítica existem autores que estudaram calibrações otimizadas para análise de minérios de natureza silicatada utilizando técnicas de pastilha fundida / FRX, tais como Lezzerini (2014).

Para métodos de via seca, comparações entre métodos de pastilha fundida e de pó prensado são mais comuns de serem encontrados, sendo que as maiores vantagens no uso do primeiro são a possibilidade de se trabalhar com massas mínimas de amostras e a supressão de qualquer efeito mineralógico na pastilha fundida, conforme estudou Enzweiler *et al.* (1996). Este efeito já foi apontado como a principal diferença entre essas formas de preparo de pastilha por outros estudiosos como Lezzerini *et al.* (2013) ressaltando, inclusive, as dificuldades em se obter boa correlação pelo método da pastilha prensada. Já o método via pastilha fundida apresenta a vantagem de ser mais facilmente calibrado e validado, a partir do uso de materiais de referência certificados internacionalmente, conforme Khrisna *et al.* (2016) e Lezzerini *et al.* (2014).

Alguns minerais de ganga já foram também identificados espectroscopia Mössbauer e infravermelho conforme Imbernon (2011). A willemita já foi também identificada com sucesso através de microanálises em depósitos do Marrocos de acordo com Choulet por outras técnicas, tais como a clorita identificada em solos de natureza sulfetada por *et al.* (2017).

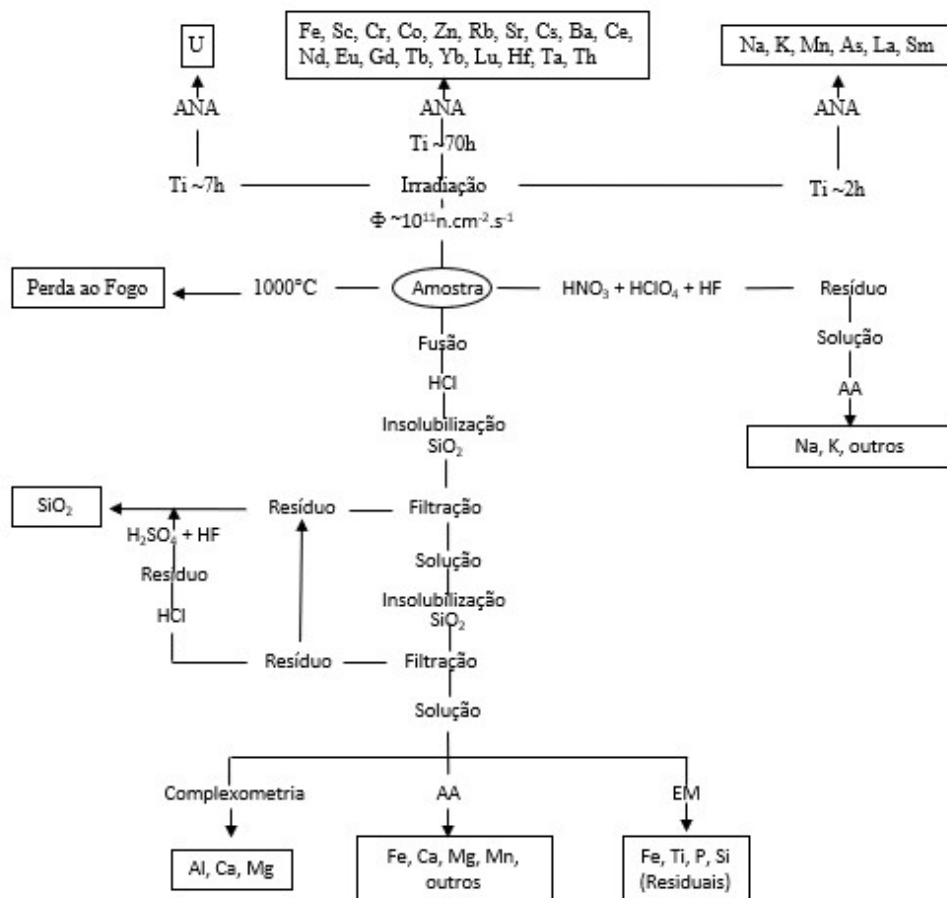


Figura 3.4 – Rota de análise para rochas silicatadas proposta por Gouveia, *et al.* (1986) (modificado).

Para elementos traços é comum o método de caracterização química por via úmida com detecção final via ICP, cujos limites de detecção típicos são da ordem de ppm, de acordo com Canet (2004).

3.4 Estudos analíticos para Zn

De acordo com o conhecimento difundido por vários laboratórios¹, na via úmida a natureza do método de ataque químico pode variar a partir do uso de diferentes combinações

¹ www.sgsgroup.com.br/pt-br/mining/analytical-services/geochemistry/digestion-and-fusion/multi-acid-4acid-digestions;
[www.bureauveritas.africa/pt/mercados-servicos/utilidades-e-agricultura/geoquimica-de-explora%C3%A7ao.](http://www.bureauveritas.africa/pt/mercados-servicos/utilidades-e-agricultura/geoquimica-de-explora%C3%A7ao)

no número e na força de ácidos empregados, sendo os mais comuns: 1) ataque com água régia ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$), que solubiliza carbonatos, sulfetos, óxidos, alguns metais, principalmente os metais nobres e ligas, e 2) método multiácido ou 4-ácidos (HCl , HNO_3 , HClO_4 e HF), que solubiliza um amplo leque de minerais metálicos inclusive silicatos e só não é considerando um método de abertura total pois alguns materiais refratários não apresentam decomposição completa, tais como zirconita, cassiterita, ilmenita, etc. A Tabela 3.IV abaixo apresenta os grupos dissolvidos pelos ácidos mencionados.

Diversos autores estudaram também a ordem de ataque ou a sequência de combinação destes ácidos durante ataques objetivando dissolução de amostras, como é o caso de Yu et. al (2000).

Tabela 3.IV – Principais grupos funcionais dissolvidos pelos diversos ácidos passíveis de serem utilizados em um método de digestão química. Fonte: SGS (modificado) e <https://lct.poli.usp.br/metodos/icp> (modificado).

Ácido	Função
HNO_3 (nítrico)	Dissolver materiais oxidáveis, tais como matéria ou compostos orgânicos
HF (fluorídrico)	Quebrar silicatos insolúveis nos demais ácidos
HClO_4 (perclórico)	Dissolver minerais metálicos, exceto silicatos
HCl (clorídrico)	Dissolver carbonatos, sulfetos, óxidos, sais em geral. No ataque com água régia normalmente forma NOCl , que facilita a dissolução de metais nobres.
H_2SO_4 (sulfúrico)	Dissolver minerais como zircônia e minerais acessórios em granito, de acordo com Yu (2000).

Já Langmyhr e Sveen (1964) estudaram a dissolubilidade de silicatos rochosos frente a ataques contendo ácido fluorídrico e as vantagens de se utilizar a combinação ácido fluorídrico + ácido perclórico para dissolver na totalidade uma série de minerais distintos tais como quartzo, plagioclásio, magnetita, etc. em condições não tão severas de temperatura (95 °C).

Slezak *et al.* (2014) ao analisar amostras do Extremo Norte, em Vazante, identificaram a willemita como fase majoritária e sugeriram o método de digestão multiácida para abertura de amostras utilizando quatro ácidos (HCl, HNO₃, HClO₄ e HF) devido a capacidade de digerir metais base e silicatos frente a importância do mineral Willemita para o estudo realizado e para a Mina de Extremo Norte e Vazante.

O comportamento de concentrados de Zn em meios ácidos foi estudado por Dhawan *et al.* (2011), sendo que para algumas das espécies minerais presentes, como por exemplo a smithsonita, ZnCO₃, condições brandas de digestão como temperatura de 45°C, HCl na concentração de 1,5mol.L⁻¹, proporção amostra/ácido de 25 g.L⁻¹, agitação de 30min, granulometria entre -180µm / +150µm são suficientes para solubilizar 95% do Zn presente na forma deste mineral, o que ainda é indesejável do ponto de vista financeiro.

Ding *et al.* (2011) estudaram aspectos cinéticos da dissociação da Willemita para pH entre 0 e 14 em uma solução contendo amônia / cloreto de amônio (NH₃/NH₄Cl) o que possibilitou a obtenção de um diagrama de espécies de Zn para willemita no meio citado, conforme apresentado na Figura 3.5.

O comportamento de algumas espécies em meio ácido foi estudado por Vielma *et al.* (2018) em parte pelo impacto nos processos hidrometalúrgicos para obtenção de Zn metálico a partir de lixiviação ácida de concentrados de willemita de onde se obtém algumas das reações do mineral (1) e de outras fontes geradoras de sílica, tais como a smithsonita (2) em meio ácido.

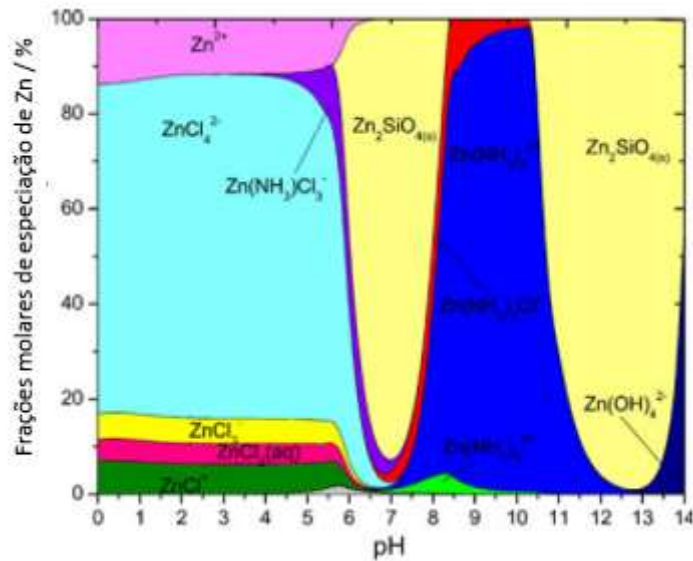
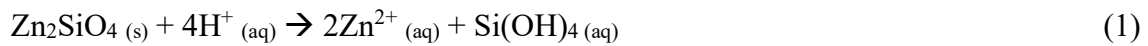
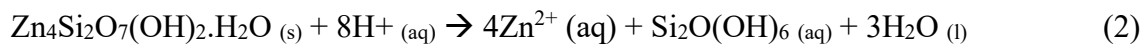


Figura 3.5 – Dissociação da willemita na rota de análises pelo método com digestão água régia e adição de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$. Fonte: Ding, *et al.* (2011) (modificado).

Na primeira reação, a Willemita se dissocia, em meio ácido, liberando zinco na forma solúvel e formando um composto também solúvel denominado ácido ortossilícico:



Na segunda reação, a dissociação da smithsonita a partir de sua solubilização em meio ácido leva também à liberação de íons zinco solúveis e à formação de metassilicatos, em meio aquoso:



3.5 Avaliação dos dados Analíticos

Segundo Skoog (2002), dois termos são amplamente empregados na discussão sobre a confiabilidade dos dados, precisão e exatidão.

A precisão descreve a reprodutibilidade dos resultados, ou seja, a concordância entre valores numéricos para duas ou mais medidas realizadas exatamente da mesma forma, enquanto a exatidão descreve o quão correto é um resultado experimental. Espera-se que um método analítico seja preciso e exato, mas pode ocorrer do mesmo ser preciso e não exato, ou pouco exato, quando todos os valores obtidos estão próximos entre si, porém longe do alvo ou do valor correto e também o contrário, pouco preciso, porém exato, o que ocorre quando os valores obtidos por repetições estão distantes entre si, porém a média deles se aproxima do valor correto. Tais comportamentos podem ser observados na Figura 3.6.

Ainda em relação ao termo “exatidão”, Skoog (2002) aponta que este é um termo relativo porque o que é um método exato ou inexato depende muito da necessidade do cientista e da dificuldade do problema analítico. Estritamente falando, o único tipo de medida que pode ser completamente exato é o que envolve contagem de objetos. Todas as outras medidas contêm erros e são somente uma aproximação da verdade.



Figura 3.6 – Comportamentos que um método analítico pode ter em relação a exatidão e precisão. Fonte: o autor.

Normalmente, há dois tipos de erros que impactam na exatidão: erros aleatórios (ou indeterminados) e sistemáticos (ou determinados). Um terceiro grupo, atribuído a descuido, inabilidade, incapacidade, ou mesmo má sorte do pesquisador pode ser considerado: o dos erros grosseiros. Exemplo de fontes de erros grosseiros são: erros de transcrição, derramamento de amostras, introdução acidental de contaminante etc.

3.5.1 Erros Aleatórios

São aqueles observados quando as medidas analíticas são repetidas com uma mesma amostra, nas mesmas condições. A distribuição dos erros aleatórios a partir de várias repetições para uma dada medida é mais facilmente observada se os dados forem organizados em grupos de dados contíguos de igual tamanho, ou classes. A frequência relativa de ocorrência em cada classe é então representada em um gráfico de barras chamado de histograma, sendo que uma das características deste tipo de erro é possibilitar a obtenção de uma “curva gaussiana” ou “curva de erro normal”, com as seguintes características:

- O resultado mais frequentemente observado é a média do conjunto de dados;
- Os resultados estão agrupados simetricamente em torno do valor médio;
- Pequenas divergências do valor central são encontradas mais frequentemente do que grandes divergências e
- Na ausência de erros sistemáticos, a média de um conjunto grande de dados aproxima-se do valor verdadeiro.

Normalmente os termos estatísticos utilizados para se trabalhar com este erro são a média, desvio-padrão, variância ou ainda a obtenção de intervalos de confiança, associados à população (número de repetições tendendo ao infinito) ou da amostra (número finito de dados ou repetições).

3.5.2 Erros Sistemáticos

Os erros sistemáticos têm um valor definido, têm uma causa determinável e são de mesmo sinal ou magnitude para cada repetição da medida realizada do mesmo modo. Os erros sistemáticos levam à “tendência” ou “viés”. Podem ser de três tipos, instrumentais, pessoais e metodológicos.

Os erros instrumentais são aqueles que derivam por exemplo de efeitos de temperatura na detecção, erros na balança (pesagem) e são facilmente corrigidos mediante calibrações com padrões adequados.

Já os erros pessoais (sistemáticos) são aqueles introduzidos em uma medida pelas apreciações do experimentador e pelas decisões que ele pode tomar, tais como erro na leitura da posição de um ponteiro entre duas marcações de uma escala, erro de determinação de cor de uma solução na determinação de um ponto final de titulação etc. Normalmente se requer cuidado e autodisciplina para minimizar este tipo de erro. Checagens duplas ou a repetição por um outro experimentador também contribuem para a minimização deste erro, assim como o investimento em instrumentação ou sistemas automatizados.

Por fim tem-se os erros metodológicos, que são os mais difíceis de se detectar e são associados pelo comportamento não ideal, físico e químico, dos reagentes e das reações nas quais a análise está baseada. As fontes possíveis incluem lentidão ou não-efetivação completa das reações químicas, perdas por volatilização, adsorção do analito em sólidos, instabilidade dos reagentes, contaminantes e interferências químicas. Para se quantificar este erro, recomenda-se sempre que possível o uso de materiais de referência certificados (MRC), com valores referência obtidos por órgãos ou institutos credenciados ou ainda de acordo com normas ISO para tal finalidade. Os MRCs escolhidos, sempre que possível, devem ter características próximas a das amostras estudadas, em termos de teor, matriz, granulometria etc.

4. METODOLOGIA

4.1 Escolha das amostras

A complexidade de um depósito cujas minas apresentam características mineralógicas distintas, conforme explanado na seção anterior, foi um fator considerado no momento de definição e escolha das amostras a serem estudadas dentro do presente projeto. Visando obter um mínimo de representatividade no momento de se avaliar o efeito mineralógico na resposta de métodos analíticos para teores críticos, um histograma de distribuição de teores e probabilidade acumulada foi considerado como instrumento na definição de parte das amostras ou dos grupos de amostras.

O primeiro grupo selecionado foi aquele que representa o teor alvo de alimentação da Usina atualmente, e que aparece como “B” na Figura 4.1. Essa região no gráfico aparece como uma das inflexões da curva de distribuição de teores, o que pode ser justificado por meio de variações na composição mineralógica entre as amostras com os teores próximos aos delimitados.

Um segundo grupo de amostras, representando o teor de corte da mina, também foi considerado justamente pelo fato de ser uma região bastante crítica para a tomada de decisões futuras. Esta região aparece como “A” na Figura 4.1.

Ainda com base no histograma mencionado, uma região de amostras contendo teores naturalmente próximos àqueles obtidos no processo de concentração empregado na usina, e que aparece como “C” no referido gráfico, também foi considerada. Apesar de que dificilmente este grupo alimentará a usina isoladamente, pode eventualmente ser utilizado em blends para elevar o teor combinando-se com material obviamente mais pobre.

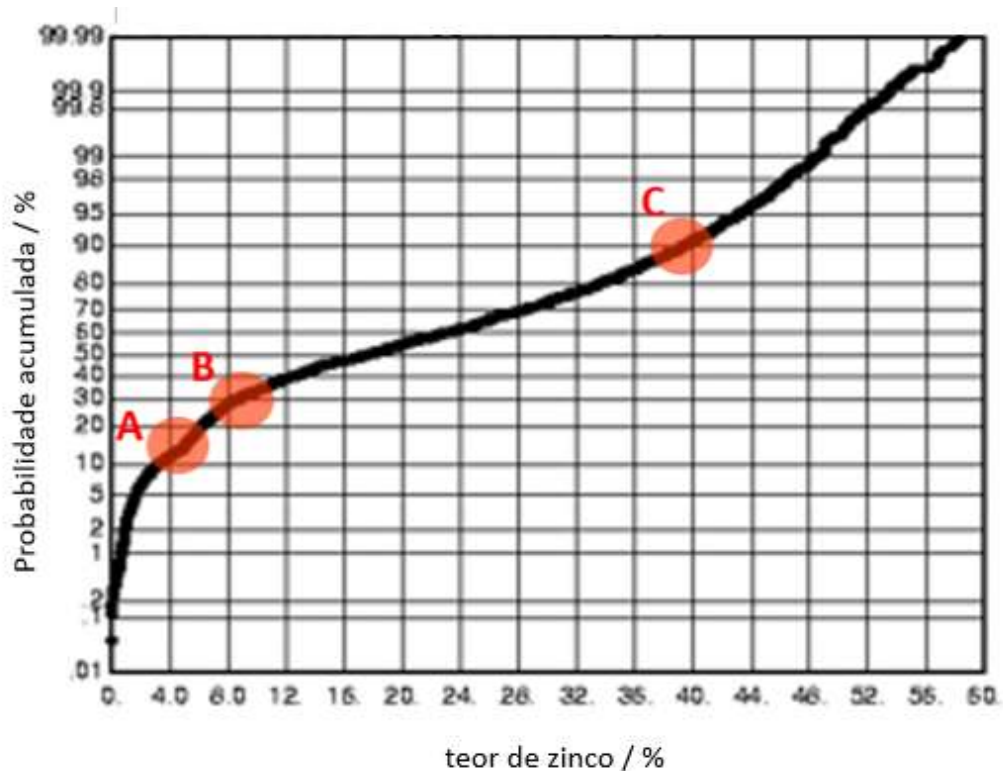


Figura 4.1 – Curva de distribuição dos teores de Zn na Mina de Vazante. Fonte: o autor.

A possibilidade de comparar a resposta para métodos analíticos nesta região com a resposta para aquele que consiste no quarto grupo, o grupo da willemita obtido por concentração a partir do processo de flotação também é algo notável. Este quarto grupo foi designado como “D”, e por se tratar de um concentrado e não de uma amostra natural da mina de Vazante não aparece na Figura 4.1.

Uma das respostas que se busca nessa discussão é se a willemita presente no concentrado pode ter sofrido alguma alteração ou ter a resposta analítica impactada por algum interferente gerado a partir do beneficiamento do minério na planta.

Dessa forma, o compilado de amostras para o trabalho experimental é originário dos quatro grupos abaixo, obtidos por furos de sonda e testemunhos previamente enviados para análise química em laboratórios externos homologados para declaração de reserva:

- Grupo A: Teor de corte da mina (de 4% a 6% Zn);
- Grupo B: Alimentação atual da Usina, ou simplesmente Alimentação atual (de 8% a 10% Zn);
- Grupo C: Alto teor (de 38% a 42% Zn)
- Grupo D: Concentrado atual (de 38% a 42% Zn).

4.2 Amostragem

Amostras de furo de sonda e/ou de testemunhos de sondagem, com massa próxima a 5kg, foram consideradas neste trabalho. Essas amostras foram totalmente submetidas ao protocolo de preparação física a seguir e, com o cuidado de ao tomar alíquotas para qualquer ensaio analítico, utilizar uma espátula de laboratório com a extremidade plana medindo aproximadamente 1,0cm X 0,5cm. Esta espátula foi pequena o suficiente para permitir a tomada de amostra em um número elevado de incrementos, tendo se trabalhado com a orientação de “sub-amostrar” o maior número de incrementos possíveis dentro dos pacotes ou frascos nos quais a amostra pulverizada estava contida.

4.3 Preparação Física

Em se tratando de preparação de amostras, os furos de sonda, tão logo recebidos no laboratório da Nexa em Vazante, foram submetidos ao protocolo abaixo:

- Secagem a temperatura branda (60°C por 12h);
- Britagem em britador de mandíbulas primário e secundário, até granulometria 80% < 2mm, obedecendo recuperação de massa de no mínimo 95%, em ambos os equipamentos;
- Divisão em divisor rotativo para obtenção de 12 sub-amostras, de onde se retirou 2 delas para caracterizações químicas e mineralógica;
- Pulverização da sub-amostra destinada às análises químicas em moinho de panelas até atingir granulometria 85% < 200#, obedecendo novamente à recuperação de massa de no mínimo 95%;

- Para as caracterizações XRD e MEV uma alíquota da amostra tal qual e uma alíquota da amostra foram consideradas.

4.4 Caracterização

Para efeitos de caracterização mineralógica, foram empregadas as seguintes técnicas:

- Identificação de fases via espectrometria de difração de raios X (DRX): Os testes foram realizados em difratômetro PHILIPS (PANALYTICAL), sistema X'Pert-APD, controlador PW 3710/31, gerador PW 1830/40, goniômetro PW 3020/00, tubo de anodo de cobre. Identificação de fases (minerais); semiquantificação pelo método de Rietveld, com apoio de análise química quantitativa no Laboratório da UFMG utilizando os padrões listados no Anexo 10.1;
- Microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de energia de raios X - MEV/EDS: foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura com software MLA, permitindo aplicar uma tensão de aceleração de até 25KV. As amostras foram preparadas via embutimento em resina, seguido de polimento mecânico com lixa e pasta de diamante e recobertas por uma película de carbono. A preparação das seções polidas e caracterização foi realizada no Centro de Microscopia da UFMG.

A microsonda eletrônica (MSE) é um acessório acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV), tendo como partes essenciais um cristal analisador e um detetor, ambos móveis, e/ou por um detetor e um analisador multicanal, ambos imóveis. Estes instrumentos, ditos de microanálise, foram usados para identificar e quantificar, na escala microscópica, os elementos químicos presentes na amostra. Assim tornou-se possível detectar e quantificar os raios-X gerados pela amostra. A composição química de partículas de microestruturas distintas foi analisada semiquantitativamente por espectroscopia de energia de raios-X no microscópio eletrônico. Esta técnica não analisa de forma semiquantitativa elementos leves tais como nitrogênio (N), carbono (C) e boro (B). Os elementos de número atômico maiores ou iguais a 8, oxigênio (O), são analisados qualitativamente e semiquantitativamente. Os resultados são

obtidos pela normalização do espectro de contagens de raios-X versus energia. Nota-se que o oxigênio tem uma contagem baixa porque é um elemento leve, portanto mais difícil de detectar. A detecção do oxigênio é afetada pelo efeito topográfico. A radiação do oxigênio, que tem baixa energia, sofre atenuação devido ao efeito topográfico, já a radiação do ferro, que tem alta energia, consegue vencer a barreira topográfica, por isso existe uma defasagem em relação ao teor real de oxigênio na amostra.

Em alguns casos uma imagem via mapeamento BSED foi registrada, com caráter meramente qualitativo, para se demonstrar ocorrências de elementos distintos em uma mesma região da partícula.

Na tentativa de identificar minerais presentes nas amostras, utilizando as informações obtidas pela caracterização inicial via FRX, DRX e MEV, um cálculo de mineralogia modal foi empregado seguindo metodologia de uso de planilha eletrônica MINSQ proposto por Herrmann 2002. Informações mineralógicas do banco de dados webmineral.com, ver Barthelmy 2007, foram utilizados na construção da planilha eletrônica MINSQ.

4.5 Granulometria

Um ensaio simples de granulometria foi realizado com cada amostra para obtenção de uma curva de distribuição granulométrica a ser utilizada de forma complementar na avaliação dos resultados, utilizando as peneiras de abertura: 2,00mm; 1,18mm; 0,500mm; 0,212mm; 0,150mm; 0,075mm e 0,045mm e um peneirador suspenso vibratório marca Brastorno, com peneiras redondas de 8 X 2” e tela de nylon.

4.6 Metodologias analíticas

Para o presente estudo foi considerado o uso dos métodos analíticos descritos abaixo. Com o intuito de eliminar uma potencial fonte de variabilidade, um único profissional foi empregado para conduzir os ensaios e as variações de massa em cada uma das metodologias avaliadas:

4.6.1 Método de digestão ácida por quatro ácidos (HCl + HNO₃ + HClO₄ + HF) seguido de detecção por titulação com EDTA

Um método utilizando ataque ácido com quatro ácidos, baseado em métodos de dissolução encontrados na literatura, inclusive no uso simultâneo dos ácidos perclórico e fluorídrico envolvendo retomadas para aumentar a efetividade da solubilização dos compostos de interesse foi empregado. Neste método, a titulação com EDTA se dá de forma imediata após a conclusão da digestão ácida. A proporção de amostra / ácido foi mantida constante, mesmo nos casos em que se praticou o aumento de massa de amostra para se avaliar ganhos de representatividade. Por questões de confidencialidade a proporção de amostra / ácidos será apresentada abaixo, porém a sequência exata de adição dos ácidos será preservada:

- Para a massa de $0,2500\text{g} \pm 0,0005\text{g}$ de amostra (M1), utilizou-se um volume total de 4mL de HNO₃, 4mL de HClO₄, 5mL de HF e 6mL de HCl;
- Para a massa de $0,5000\text{g} \pm 0,0005\text{g}$ de amostra (M2), utilizou-se um volume total de 8mL de HNO₃, 8mL de HClO₄, 10mL de HF e 12mL de HCl e
- Para a massa de $1,000\text{g} \pm 0,0005\text{g}$ de amostra (M3), utilizou-se um volume total de 16mL de HNO₃, 16mL de HClO₄, 20mL de HF e 24mL de HCl.
-

Todas as amostras digeridas foram avolumadas para um mesmo volume final e tituladas com EDTA para se obter a concentração de Zn.

4.6.2 Método de digestão ácida por água-régia (HCl + HNO₃) seguido de titulação com EDTA

Um método interno validado conforme os critérios da Nexa Vazante foi empregado para digestão com os ácidos clorídrico e nítrico, para solubilização parcial das amostras com metais tais como Ferro (Fe), Manganês (Mn) e Alumínio (Al) sendo precipitados com hidróxido de amônio (NH₄OH) e o Zn solubilizado sendo titulado a partir de uma reação de complexação com ácido etilenodiaminotetracético (EDTA).

Neste método são empregados usualmente $0,2500\text{g} \pm 0,0005\text{g}$ de amostra para uma proporção de 30mL de HCl e de 10mL de HNO₃, sendo esta portanto a primeira condição de massa testada (M1). Para a massa de $0,5000\text{g} \pm 0,0005\text{g}$ (M2) de amostra trabalhou-se com um volume total de 60mL de HCl e de 20mL de HNO₃ enquanto para a massa de $1,000\text{g} \pm 0,0005\text{g}$ (M3) de amostra utilizou-se um volume total de 120mL de HCl e 80mL de HNO₃. Por questões de confidencialidade os detalhes de temperatura e cinética de reação bem como as etapas de remoção de metais interferentes por meio da precipitação com NH₄OH serão preservados.

As determinações foram obtidas em triplicata para a massa de amostra de 0,2500g (original do método) e para as massas de 0,5000g e 1,000g mantendo-se as proporções de amostra / ácidos estabelecidas no método original Nexa. O método envolveu duas etapas de adição dos ácidos: primeiramente ácido clorídrico, com aquecimento e redução de volume e posteriormente ácido nítrico também com aquecimento e redução de volume.

Na sequência de aplicação do método, após a separação do precipitado formado acima, a solução contendo Zn solubilizado tem o pH acidificado com adição de ácido sulfúrico (H₂SO₄) monitorado pela viragem do indicador alaranjado xilenol de vermelho para amarelo, adição de acetato de sódio em excesso até o retorno da coloração vermelha e finalmente titulação com solução padronizada de EDTA até viragem de vermelho para amarelo.

4.6.3 Método de pastilha fundida com detecção via espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

Três cenários de massa de amostra foram considerados, em triplicata, para se avaliar potencial de redução de erro amostral e eventualmente ganhos em exatidão, 0,15g, 0,30g e 0,60g. A massa de fundente foi mantida constante ao longo de todo o trabalho, como sendo de 8,000g de tetraborato de lítio / metaborato de lítio (66,17%:33,33%) contendo 0,5% de desmoldante brometo de lítio na formulação.

A curva de calibração existente no Laboratório da Nexa em Vazante – MG foi construída com a própria matriz, conforme alguns estudos encontrados na literatura e citados na seção 3. Revisão Bibliográfica. Tal prática consiste em aproximar ao máximo as características de matriz da curva de calibração para com as amostras de rotina no método de fluorescência de raios X a partir da leitura utilizando pastilhas fundidas. Para isto, amostras com características distintas de teor e mineralogia (alimentação da usina, rejeito, estéril da mina, concentrados finais e willemita de alta pureza) foram coletadas aleatoriamente e caracterizadas individualmente para permitir gerar padrões de calibração povoando todo o range da curva analítica. Os padrões criados com a própria matriz estão listados na Tabela 4.I a seguir.

Tabela 4.I – Padrões de calibração obtidos a partir de produtos e subprodutos da mina e da usina de Vazante.

Blend	Zn	Pb	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Cu	S
NXC-P01	0,21	0,05	1,06	28,45	20,35	8,44	1,81	0,63	0,00	0,10
NXC-P02	0,42	0,06	1,21	28,29	20,24	8,46	1,80	0,62	0,00	0,09
NXC-P03	0,75	0,06	1,44	28,06	20,07	8,48	1,77	0,61	0,00	0,09
NXC-P04	1,30	0,08	1,83	27,67	19,79	8,52	1,74	0,59	0,00	0,09
NXC-P05	1,85	0,09	2,22	27,28	19,50	8,55	1,70	0,56	0,00	0,09
NXC-P06	2,95	0,12	3,00	26,50	18,94	8,63	1,62	0,52	0,00	0,08
NXC-P07	4,60	0,16	4,17	25,33	18,09	8,75	1,51	0,45	0,01	0,08
NXC-P08	1,93	0,23	11,00	25,10	18,00	5,03	1,10	0,18	0,00	0,00
NXC-P09	4,16	0,27	10,74	24,03	17,23	5,79	1,06	0,16	0,00	0,03
NXC-P10	6,56	0,31	10,46	22,87	16,39	6,60	1,01	0,15	0,00	0,05
NXC-P11	7,59	0,33	10,34	22,38	16,04	6,95	0,99	0,15	0,00	0,06
NXC-P12	13,43	0,44	9,65	19,57	14,01	8,93	0,89	0,12	0,01	0,13
NXC-P13	15,67	0,48	9,39	18,50	13,24	9,69	0,85	0,11	0,01	0,16
NXC-P14	16,87	0,50	9,25	17,92	12,82	10,09	0,83	0,11	0,01	0,17
NXC-P15	19,10	0,55	8,99	16,85	12,05	10,85	0,79	0,10	0,01	0,20
NXC-P16	18,11	0,27	8,89	16,58	12,23	12,17	1,21	0,18	0,00	0,09
NXC-P17	20,99	0,28	8,52	15,06	11,21	13,44	1,23	0,18	0,00	0,10

Blend	Zn	Pb	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Cu	S
NXC-P18	23,51	0,29	8,19	13,74	10,31	14,55	1,25	0,18	0,00	0,12
NXC-P19	18,83	0,28	8,80	16,20	11,97	12,49	1,21	0,18	0,00	0,09
NXC-P20	19,91	0,28	8,66	15,63	11,59	12,97	1,22	0,18	0,00	0,10
NXC-P21	21,71	0,29	8,43	14,68	10,95	13,76	1,24	0,18	0,00	0,11
NXC-P22	25,31	0,30	7,96	12,79	9,67	15,35	1,26	0,18	0,00	0,13
NXC-P23	28,19	0,31	7,58	11,27	8,64	16,62	1,28	0,18	0,00	0,14
NXC-P24	30,71	0,31	7,26	9,95	7,74	17,73	1,30	0,18	0,00	0,16
NXC-P25	33,22	0,32	6,93	8,62	6,85	18,84	1,32	0,18	0,00	0,17
NXC-P26	35,38	0,33	6,65	7,49	6,08	19,79	1,33	0,18	0,00	0,18
NXC-P27	37,90	0,34	6,32	6,16	5,18	20,90	1,35	0,19	0,00	0,20
NXC-P28	41,51	0,14	8,72	5,42	3,86	19,88	0,27	0,04	0,04	0,03
NXC-P29	43,84	0,14	8,58	4,26	3,02	20,75	0,23	0,03	0,04	0,03
NXC-P30	46,17	0,13	8,45	3,10	2,19	21,63	0,18	0,02	0,04	0,03
NXC-P31	48,50	0,13	8,32	1,95	1,36	22,50	0,13	0,02	0,04	0,03
NXC-P32	43,67	0,12	7,59	4,60	3,26	21,09	0,30	0,08	0,04	0,04
NXC-P33	11,20	0,34	8,85	20,65	14,70	9,21	1,06	0,19	0,02	0,05
NXC-P34	11,46	2,59	8,64	19,76	14,07	9,24	1,03	1,18	0,02	0,46
NXC-P35	11,72	4,84	8,44	18,87	13,43	9,27	1,01	0,18	0,02	0,88
NXC-P36	12,24	9,34	8,02	17,09	12,17	9,34	0,95	0,17	0,01	1,71
NXC-P37	12,76	13,84	7,61	15,31	10,90	9,41	0,90	0,16	0,01	2,54
NXC-P38	13,28	18,34	7,19	13,53	9,63	9,48	0,85	0,15	0,01	3,37
NXC-P39	13,80	22,84	6,78	11,75	8,37	9,55	0,80	0,15	0,01	4,20
NXC-P40	14,06	25,09	6,57	10,86	7,73	9,58	0,77	0,14	0,01	4,61
NXC-P41	14,32	27,34	6,37	9,97	7,10	9,62	0,74	0,14	0,01	5,03
NXC-P42	14,58	29,59	6,16	9,08	6,46	9,65	0,72	0,13	0,01	5,44
NXC-P43	14,84	31,85	5,95	8,19	5,83	9,69	0,69	0,13	0,01	5,86
NXC-P44	15,10	34,10	5,75	7,30	5,20	9,72	0,66	0,13	0,00	6,27
NXC-P45	15,36	36,35	5,54	6,41	4,56	9,76	0,64	0,12	0,00	6,69
NXC-P46	15,62	38,60	5,33	5,52	3,93	9,79	0,61	0,12	0,00	7,10
NXC-P47	16,14	43,10	4,92	3,74	2,66	9,86	0,56	0,11	0,00	7,93
NXC-P48	16,40	45,35	4,71	2,85	2,03	9,90	0,53	0,11	0,00	8,35
NXC-P49	12,90	0,23	43,65	9,42	6,54	10,90	0,45	0,04	1,27	0,00
NXC-P50	11,63	0,21	39,39	11,32	7,92	10,65	0,58	0,10	1,14	0,01
NXC-P51	10,36	0,19	35,13	13,22	9,30	10,41	0,72	0,16	1,02	0,02
NXC-P52	9,09	0,18	30,87	15,13	10,68	10,16	0,85	0,22	0,89	0,03
NXC-P53	7,82	0,16	26,61	17,03	12,06	9,92	0,99	0,28	0,76	0,04
NXC-P54	5,92	0,13	20,22	19,88	14,14	9,55	1,20	0,36	0,57	0,05
NXC-P55	4,65	0,11	15,96	21,79	15,52	9,30	1,33	0,42	0,44	0,06
NXC-P56	3,67	0,11	11,24	23,68	16,89	9,04	1,46	0,47	0,29	0,07
NXC-P57	11,91	0,29	23,47	15,93	11,27	9,92	0,80	0,12	0,54	0,03
NXC-P58	11,44	0,32	13,72	19,08	13,56	9,44	0,97	0,16	0,19	0,04
NXC-P59	27,18	7,06	17,28	6,64	5,12	16,25	0,96	0,13	0,38	1,36

A validação destes 59 padrões se deu por meio do uso simultâneo de 15 padrões de referência certificados internacionalmente (MRC's – material de referência certificado), descritos na Tabela 4.II abaixo. Os resultados de todos os padrões foram inseridos em uma mesma curva de calibração, sendo que a cada proporção de massa de amostra / fundente estudada a curva de calibração foi novamente preparada na nova condição.

Tabela 4.II – Materiais de referência certificados inseridos na curva de calibração do método de pastilha fundida / FRX juntamente com as blendagens de amostras de natureza silicatada. Resultados expressos em %.

MRC	Zn	Pb	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Cu	S
AMIS0144	17,36	0,0025	3,41	1,45	1,16	49,86	7,35	2,74	0,08	0,03
AMIS0145	12,7	0,0035	3,27	0,78	1,16	61,48	7,29			0,08
AMIS0147	30,17	3,32	6,98	8,83	5,22	8,3	1,26	0,44	0,64	20,06
AMIS0149	15,6	1,71	3,91	4,98	3,01	49,8	1,05	0,34	0,38	10,26
AMIS0153	8,9	1,02	3,06	3,54	2,23	67,26	1,56	0,67	0,199	6,07
AMIS0157	3,06	0,34	1,98	1,95	1,3	83,1	1,68	0,7		2,12
GBM398-1	0,51	1,17	6,7	2,15				3,505	0,38	
CPB1	4,42	64,74	12,05						0,254	
CPB2	6,04	63,52	10,094	0,108		0,652	0,074	0,024	0,12	17,82
CZN-3	50,92	0,113	14,250	0,081	0,085				0,685	31,6
MP-1b	16,67	2,091	11,71	3,46	0,04	35,77	6,53		3,069	13,79
KC-1	20,07	6,87	22,876	0,419	0,083	23,47	1,51	0,24	0,112	28
SG_055	17,36	0,49	19,57	12,99	9,14		0,96			
SG_056	45,82	0,891	7,85	3,62		19,3	0,124			
SG_057	21,8	0,647	6,105	16,4	10,52	10,33	0,407			

Desta forma, graficamente, a rastreabilidade da curva de calibração obtida pode ser representada pelo tipo de gráfico apresentado na Figura 4.2 abaixo que apresenta o alinhamento dos MRC's com as blendagens geradas para compor a curva.

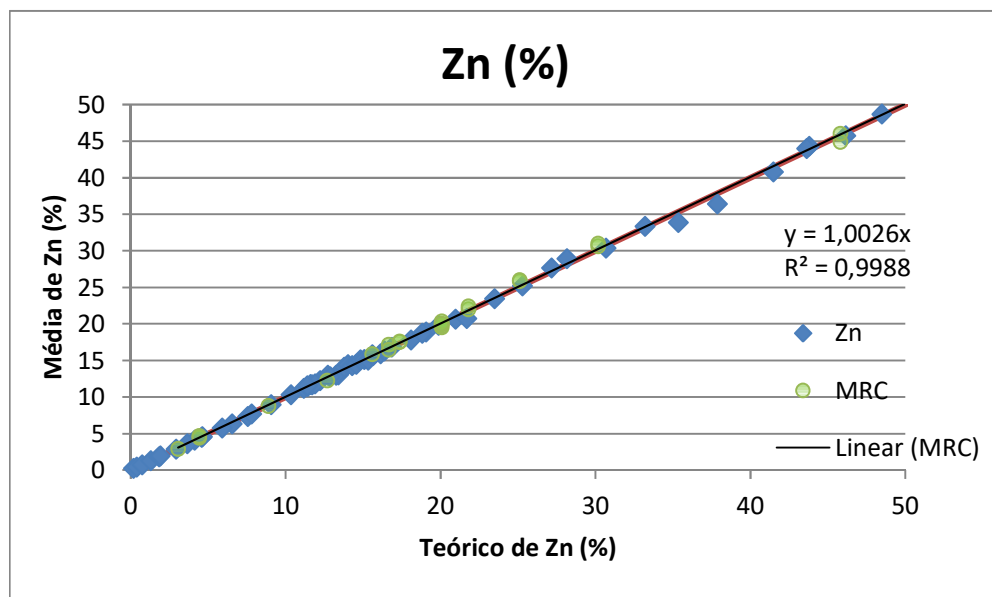


Figura 4.2 – Esquemático da curva de calibração inserida no espectrômetro FRX, contendo os MRC's (ponto representado pelo círculo verde) e as 59 blendagens (ponto representado pelo losango azul).

Exatamente as mesmas correções multi-elementares e de efeito matriz foram aplicadas na construção da curva analítica para cada proporção de amostra / fundente avaliadas, conforme apresentado no Anexo 10.2. Além disto, em cada nova aplicação criada foram checados os ângulos de leitura de cada elemento e a resolução (PHD) relacionada à performance dos detectores em função das intensidades liberadas pelo fenômeno de fluorescência de raios X, mantendo-se estes parâmetros dentro dos ranges recomendados pelo próprio fabricante do equipamento.

4.7 Critérios de comparação e análise estatística

Para tecer comentários a respeito da interferência mineralógica em cada método analítico estudado, é importante ter em mente algumas informações como o *bias* ou viés aceitável entre métodos analíticos e o erro oriundo de cada método. É sabido que o resultado de um método analítico não deve ser considerado individualmente, ou seja, sem que sua incerteza de medição seja fornecida juntamente com o mesmo (resultado \pm incerteza), conforme definido na JCGM100:2008:

A incerteza do resultado de uma medição reflete a falta de conhecimento exato do valor do mensurando. O resultado de uma medição, após correção dos efeitos sistemáticos reconhecidos, é ainda e tão somente uma estimativa do valor do mensurando oriunda da incerteza proveniente dos efeitos aleatórios e da correção imperfeita do resultado para efeitos sistemáticos.

Códigos internacionais ou consenso de mercado preveem que uma pessoa qualificada (*competent person*) julgue o que seria aceitável, caso-a-caso, para critérios de aceitação em caso de comparativos entre diferentes métodos analíticos. Nem mesmo a Comissão Brasileira de Recursos e Reservas estabelece critérios numéricos para aceitação ou comparativos envolvendo a prática de QA/QC, prevendo somente o uso deste tipo de protocolo para amostragem e análises químicas utilizadas em declarações de recursos ou reservas minerais, Guia da CBRR COMISSÃO BRASILEIRA DE RECURSOS E RESERVAS, 2016.

Na Nexa há um protocolo de QA/QC em curso, elaborado por um profissional com este perfil, que define números para aceitação do bias em casos de comparativo de métodos iguais ou semelhantes (exemplo ICP versus AAS) em laboratórios distintos, como sendo: bias < 5% excelente e 5% < bias < 10% aceitável (atenção) para padrões e cross-check externos (laboratórios diferentes, métodos semelhantes). Em um cenário extremo, considerando todo o conjunto de dados obtidos individualmente para esta avaliação independente da natureza do método analítico e independente até mesmo da massa utilizada para ensaio, sendo a massa uma condição alterada intencionalmente dentro de cada método estudado, o bias foi calculado considerando os dois valores extremos (maior e menor valor) para cada amostra, conforme equação abaixo:

$$bias\% = 1 - \frac{maior\ valor}{menor\ valor} \times 100$$

Os valores individuais obtidos para cada método e condição de massa avaliados estão sumarizados seção seguinte. A tabela 4.III abaixo apresenta o bias calculado conforme descrito acima para cada amostra, considerando os extremos entre os valores individuais e também os extremos entre as médias obtidas para cada condição de peso de amostra para cada método.

Tabela 4.III – Bias máximo calculado para cada amostra considerando menor e maior valor.

Amostra	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4	D1	D2	D3	D4
Bias-individual	8%	7%	9%	9%	8%	10%	16%	8%	6%	9%	9%	11%	7%	7%	7%	5%
Bias-média	6%	6%	4%	4%	6%	6%	6%	6%	6%	8%	8%	9%	5%	6%	6%	4%

Utilizando de forma análoga o critério existente para padrões ou cross-check externo, observa-se que somente duas das amostras estariam com o resultado do bias fora do limite de aceitação de até 10% e que as demais estariam com o bias na região entre 5% e 10%, o que seria um ponto de atenção. Esta avaliação tem o intuito de ressaltar o quão próximo os resultados estão, em termos analíticos, mesmo em condições tão distintas e alteradas de modo induzido e mesmo considerando-se os valores individuais, e não as médias obtidas em cada caso. Destaca-se mesmo que aparentemente pequenas ou até insignificantes, estas diferenças causam grande impacto quando multiplicadas por toneladas de reservas ou produção ou ainda

quando se busca elevada exatidão em cálculos de reconciliação de mina e reservas, o que contribuiu com a importância do estudo já mencionada.

Alterações de patamar nos gráficos que serão apresentados a seguir, magnitude de barras ou colunas ou distância entre pontos deverão ser observados sempre com cuidado, portanto, analisando criticamente a escala do eixo resposta. Em função do exposto e da maior representatividade, a média das triplicatas serão tomadas como referência para as discussões a respeito do comportamento observado em cada método, caracterização etc.

O método via úmida de abertura total deve ser considerado como referência para os demais métodos estudados, a partir do qual serão medidos os desvios e erros para cada amostra e/ou mistura submetidos ao estudo.

Para avaliação da média entre os grupos oriundos de um mesmo ensaio com variação de massa ou mesmo de ensaios distintos, o comparativo entre diferentes métodos de análises para uma mesma amostra, a análise de variância, ANOVA, foi utilizada. A ANOVA, segundo o MINITAB, testa a hipótese de que as médias de duas ou mais populações são iguais. A ANOVA permite avaliar a importância de um ou mais fatores, comparando as médias das variáveis de resposta nos diferentes níveis de fator. A hipótese nula afirma que todas as médias da população (médias de nível de fator) são iguais, enquanto a hipótese alternativa afirma que pelo menos uma é diferente. O procedimento funciona através da comparação da variância entre as médias de grupos versus a variância dentro dos grupos como maneira de determinar se os grupos são todos partes de uma população maior ou populações distintas com características diferentes.

No trabalho em questão considerou-se sempre um intervalo de confiança de 95%. Desta forma o P-valor foi calculado e comparado então com o α de 0,05. O P-valor é uma medida da força da evidência dos dados utilizados contra a hipótese nula. Em geral, quanto menor for o P-valor, a evidência da amostra é mais forte para rejeitar a hipótese nula. Mais especificamente, o P-valor é o menor valor que resulta na rejeição da hipótese nula. Para qualquer valor do P-

valor $> \alpha$, a hipótese nula não é rejeitada e para qualquer valor do P-valor $< \alpha$ a hipótese nula é rejeitada.

Nos casos de P-valor inferiores ao α de 0,05, os intervalos de confiança para a média de cada teste avaliado foram considerados para permitir avaliar, par a par, os casos de sobreposição (médias equivalentes) ou não (médias diferentes). Desta maneira, cada condição testada foi comparada a todas as outras, gerando um relatório detalhado discriminando os casos de diferenças.

Em alguns casos um Teste t pareado foi empregado para determinar se a média das diferenças entre duas amostras pareadas é diferente de 0. O teste t pareado é útil para analisar o mesmo conjunto de itens que foram medidos sob duas condições diferentes, as diferenças nas medições feitas sobre o mesmo assunto antes e depois de um tratamento, ou diferenças entre dois tratamentos dados ao mesmo assunto. No teste t pareado as diferenças entre as observações emparelhadas são calculadas e em seguida um teste t para uma das amostras é realizado sobre as diferenças. No teste t, compara-se o t observado com o t crítico proveniente do intervalo de confiança e dos graus de liberdade em questão para se definir se as diferenças estão ou não dentro das regiões críticas de curvas de distribuição de probabilidades.

Para finalizar a avaliação acerca do desempenho dos métodos analíticos, no que tange a exatidão, quatro materiais de referência certificados internacionalmente construídos com a própria matriz (material oriundo da Mina de Vazante) foram também analisados. Aplicou-se na análise dos padrões as mesmas variações de massa em cada método de análise testado, comparando os resultados obtidos com o valor referência apresentado nos certificados que constam do Anexo 10.3.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Granulometria

As Tabelas de 5.I a 5.IV abaixo apresentam os resultados dos ensaios granulométricos, agrupados respectivamente para as amostras dos Grupos A, B, C e D. Importante ressaltar que foi com esta granulometria que as amostras foram submetidas aos ensaios de caracterização por imagens MEV/EDS, com um P80 aproximado de 2,0 mm para os três primeiros grupos e de 150 μm para o último grupo.

Tabela 5.I – Análise granulométrica realizada para as amostras do Grupo A.

Abertura (mm) / Amostra	Massa Retida (g)				Retido Simples (%)				Retido Acumulado (%)				Passante Acumulado (%)			
	A1	A2	A3	A4	A1	A2	A3	A4	A1	A2	A3	A4	A1	A2	A3	A4
2000	25,1	21,3	23,3	20,5	25,1	21,3	23,3	20,5	25,1	21,3	23,3	20,5	74,9	78,7	76,7	79,5
1180	16,3	18	17,1	16,2	16,3	18,0	17,1	16,2	41,4	39,3	40,4	36,7	58,6	60,7	59,6	63,3
500	25,2	24,5	26,6	24,8	25,2	24,5	26,6	24,8	66,6	63,8	67,0	61,5	33,4	36,2	33,0	38,5
212	4,1	5,6	4,6	4,9	4,1	5,6	4,6	4,9	70,7	69,4	71,6	66,4	29,3	30,6	28,4	33,6
150	3,1	3,2	3,1	3,9	3,1	3,2	3,1	3,9	73,8	72,6	74,7	70,3	26,2	27,4	25,3	29,7
75	4,8	4,5	4,2	6,2	4,8	4,5	4,2	6,2	78,6	77,1	78,9	76,5	21,4	22,9	21,1	23,5
45	3,2	3	2,3	4,7	3,2	3,0	2,3	4,7	81,8	80,1	81,2	81,2	18,2	19,9	18,8	18,8
-45	18,2	19,9	18,8	18,8	18,2	19,9	18,8	18,8	100,0	100,0	100,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela 5.II – Análise granulométrica realizada para as amostras do Grupo B.

Abertura (mm) / Amostra	Massa Retida (g)				Retido Simples (%)				Retido Acumulado (%)				Passante Acumulado (%)			
	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4
2000	28,2	34,4	24,7	36,5	28,2	34,4	24,7	36,5	28,2	34,4	24,7	36,5	71,8	65,6	75,3	63,5
1180	20,3	21,1	16	18,2	20,3	21,1	16,0	18,2	48,5	55,5	40,7	54,7	51,5	44,5	59,3	45,3
500	25,4	27,2	29,6	21,8	25,4	27,2	29,6	21,8	73,9	82,7	70,3	76,5	26,1	17,3	29,7	23,5
212	4,9	3,3	3,6	4,9	4,9	3,3	3,6	4,9	78,8	86,0	73,9	81,4	21,2	14,0	26,1	18,6
150	3,6	2,3	3,1	3,9	3,6	2,3	3,1	3,9	82,4	88,3	77,0	85,3	17,6	11,7	23,0	14,7
75	3,9	2,9	3,2	4,2	3,9	2,9	3,2	4,2	86,3	91,2	80,2	89,5	13,7	8,8	19,8	10,5
45	2,5	1,5	2,3	4,7	2,5	1,5	2,3	4,7	88,8	92,7	82,5	94,2	11,2	7,3	17,5	5,8
-45	11,2	7,3	17,5	5,8	11,2	7,3	17,5	5,8	100,0	100,0	100,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela 5.III – Análise granulométrica realizada para as amostras do Grupo C.

Abertura (mm) / Amostra	Massa Retida (g)				Retido Simples (%)				Retido Acumulado (%)				Passante Acumulado (%)			
	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4
2000	17,9	18,8	16,3	17,5	17,9	18,8	16,3	17,5	17,9	18,8	16,3	17,5	82,1	81,2	83,7	82,5
1180	15,5	21,1	16,8	15,7	15,5	21,1	16,8	15,7	33,4	39,9	33,1	33,2	66,6	60,1	66,9	66,8
500	28,3	29,5	27,5	32,3	28,3	29,5	27,5	32,3	61,7	69,4	60,6	65,5	38,3	30,6	39,4	34,5
212	4,2	6,7	4,6	5,6	4,2	6,7	4,6	5,6	65,9	76,1	65,2	71,1	34,1	23,9	34,8	28,9
150	6,8	2,7	4,1	3,8	6,8	2,7	4,1	3,8	72,7	78,8	69,3	74,9	27,3	21,2	30,7	25,1
75	6,4	3,9	5,2	6,1	6,4	3,9	5,2	6,1	79,1	82,7	74,5	81,0	20,9	17,3	25,5	19,0
45	3,4	4,5	8	3,6	3,4	4,5	8,0	3,6	82,5	87,2	82,5	84,6	17,5	12,8	17,5	15,4
-45	17,5	12,8	17,5	15,4	17,5	12,8	17,5	15,4	100,0	100,0	100,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela 5.IV – Análise granulométrica realizada para as amostras do Grupo D.

Abertura (mm) / Amostra	Massa Retida (g)				Retido Simples (%)				Retido Acumulado (%)				Passante Acumulado (%)			
	D1	D2	D3	D4	D1	D2	D3	D4	D1	D2	D3	D4	D1	D2	D3	D4
2000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	100,0	100,0	100,0
1180	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	100,0	100,0	100,0
500	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	100,0	100,0	100,0
212	1,3	0,7	1,1	4,5	1,3	0,7	1,1	4,5	1,3	0,7	1,1	4,5	98,7	99,3	98,9	95,5
150	10,2	16,5	17,23	18,69	10,2	16,5	17,2	18,7	11,5	17,2	18,3	23,2	88,5	82,8	81,7	76,8
75	16	13,1	8,6	9	16,0	13,1	8,6	9,0	27,5	30,3	26,9	32,2	72,5	69,7	73,1	67,8
45	23	16,3	18,56	13,99	23,0	16,3	18,6	14,0	50,5	46,6	45,5	46,2	49,5	53,4	54,5	53,8
-45	49,5	53,4	54,51	53,82	49,5	53,4	54,5	53,8	100,0	100,0	100,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0

As Figuras 5.1 a 5.4 abaixo apresentam as curvas de distribuição granulométrica respectivamente para as amostras dos Grupos A, B, C e D e a Figura 5.5 apresenta uma visão unificada das curvas plotadas em um mesmo gráfico.

De maneira esperada pode-se observar que as curvas granulométricas das amostras do Grupo D refletem um afinamento maior no tamanho das partículas quando comparadas com as amostras dos demais grupos. Este fato é devido à natureza das amostras, em se tratando de concentrado de usina as mesmas já passaram por uma moagem industrial e por etapas de concentração.

Para as amostras dos Grupos A, B e C as curvas de distribuição granulométrica seguem um mesmo padrão, e ocorre delas estarem intercaladas entre si, ou seja, não ocorrendo um comportamento padrão isolado para cada grupo conforme foi observado para o Grupo D, acima. Isto de certa maneira também era esperado, já que a composição mineralógica majoritária permanece a mesma entre os grupos, variando-se basicamente as concentrações de cada mineral, algo que será discorrido adiante.

O comportamento individual de cada amostra, juntamente com os dados da caracterização mineralógica deverá, entretanto, servir de base para as discussões que vêm a

seguir principalmente em relação aos resultados de análise química obtidos por meio de cada método estudado.

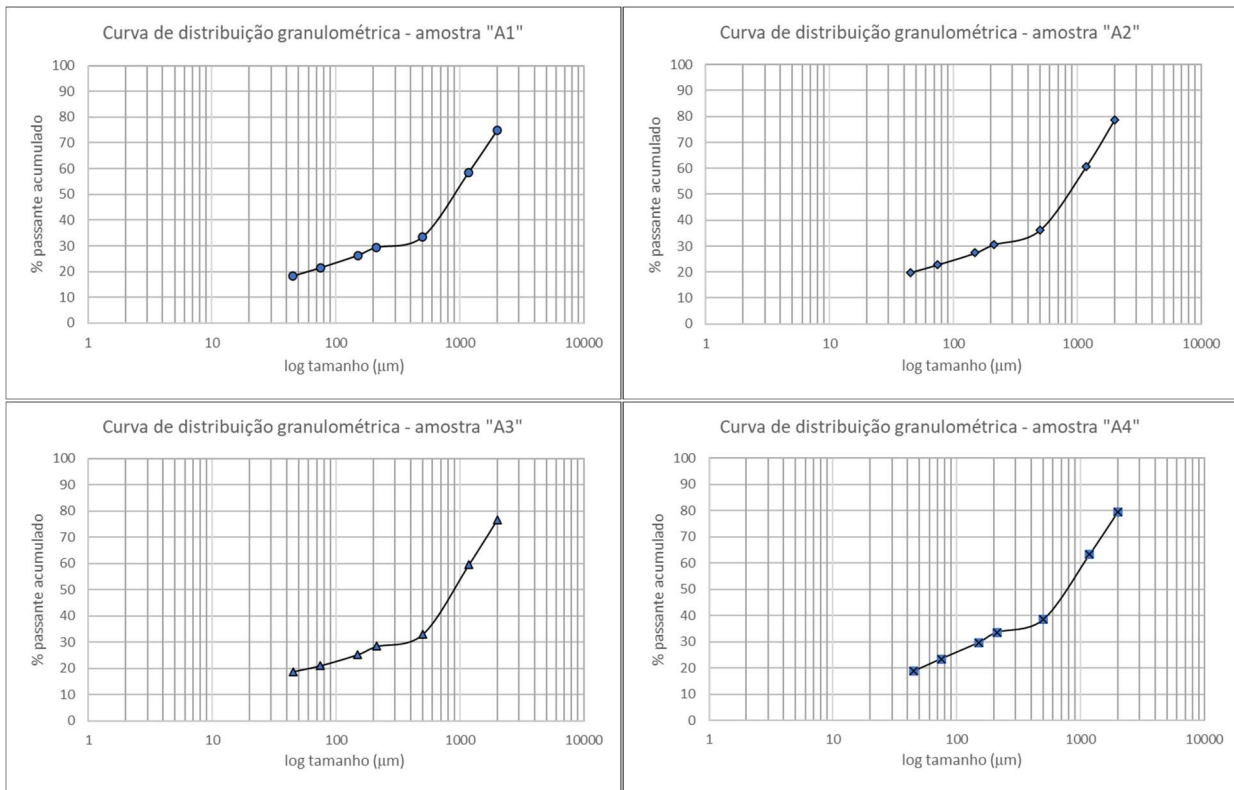


Figura 5.1 – Curvas de distribuição granulométrica para as amostras do Grupo A.

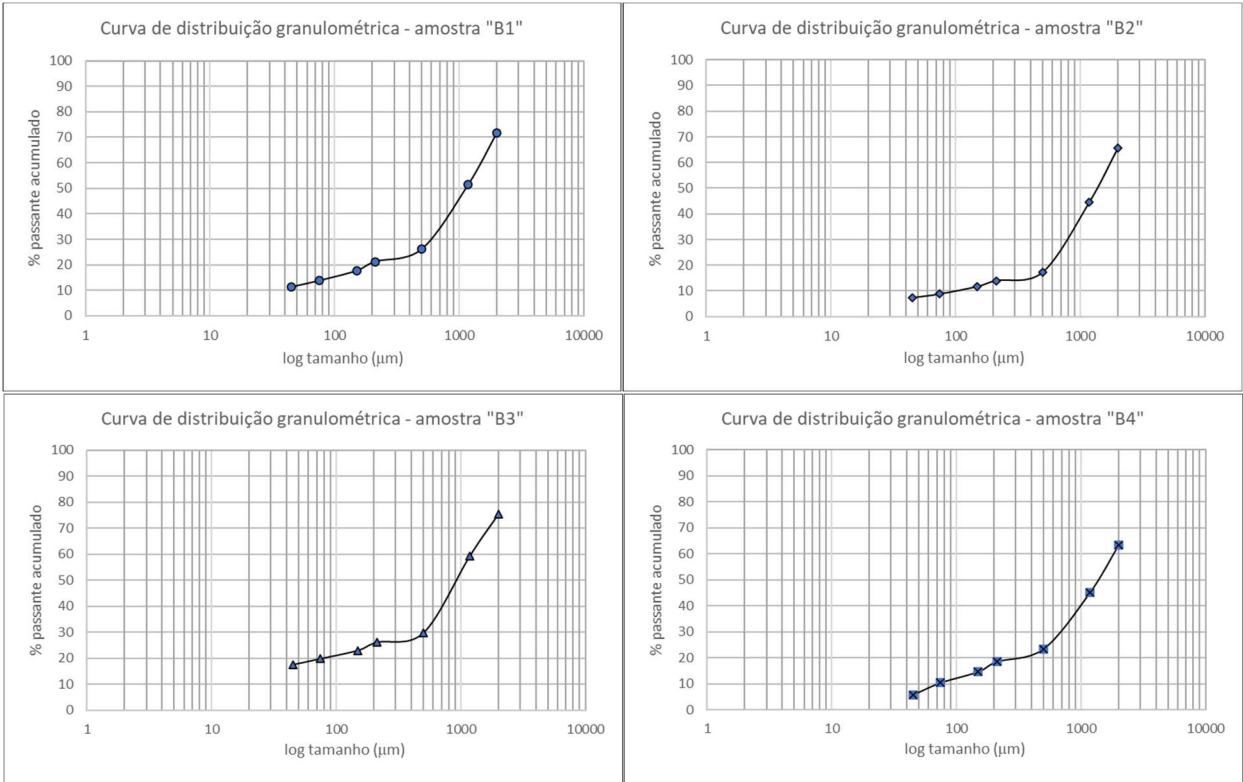


Figura 5.2 – Curvas de distribuição granulométrica para as amostras do Grupo B.

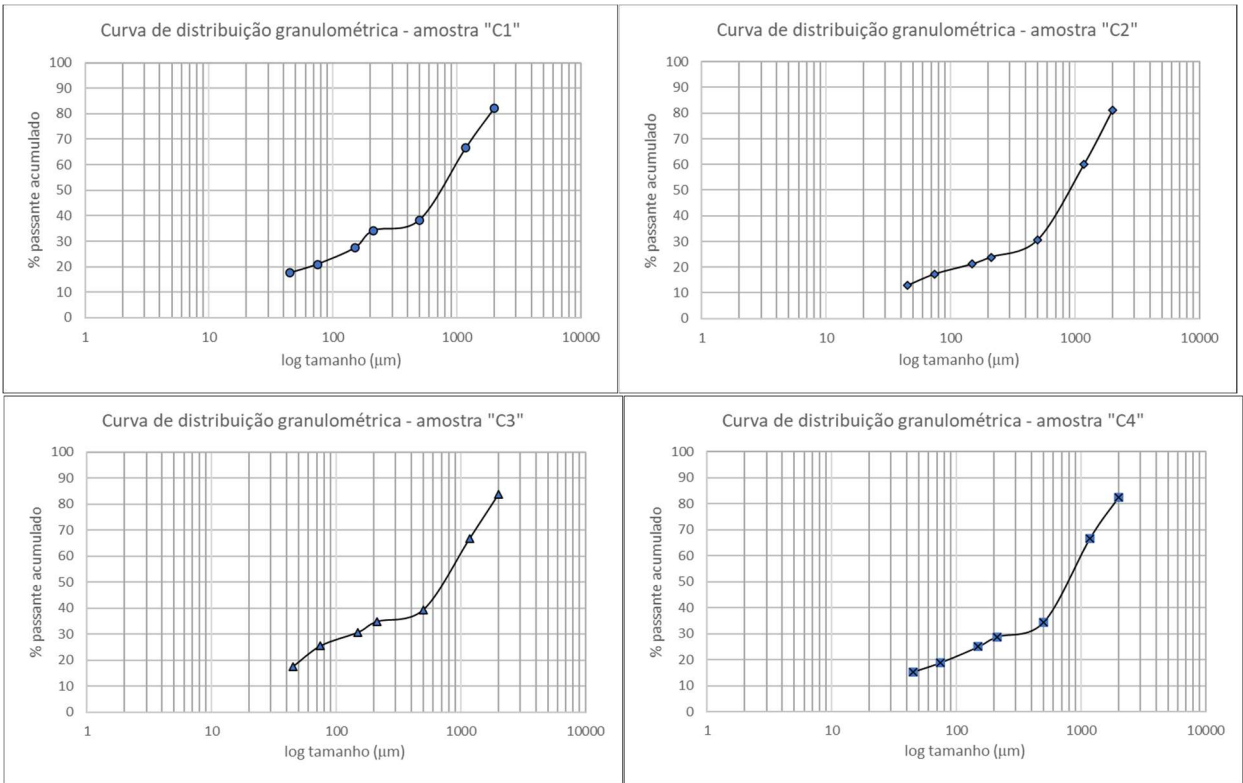


Figura 5.3 – Curvas de distribuição granulométrica para as amostras do Grupo C.

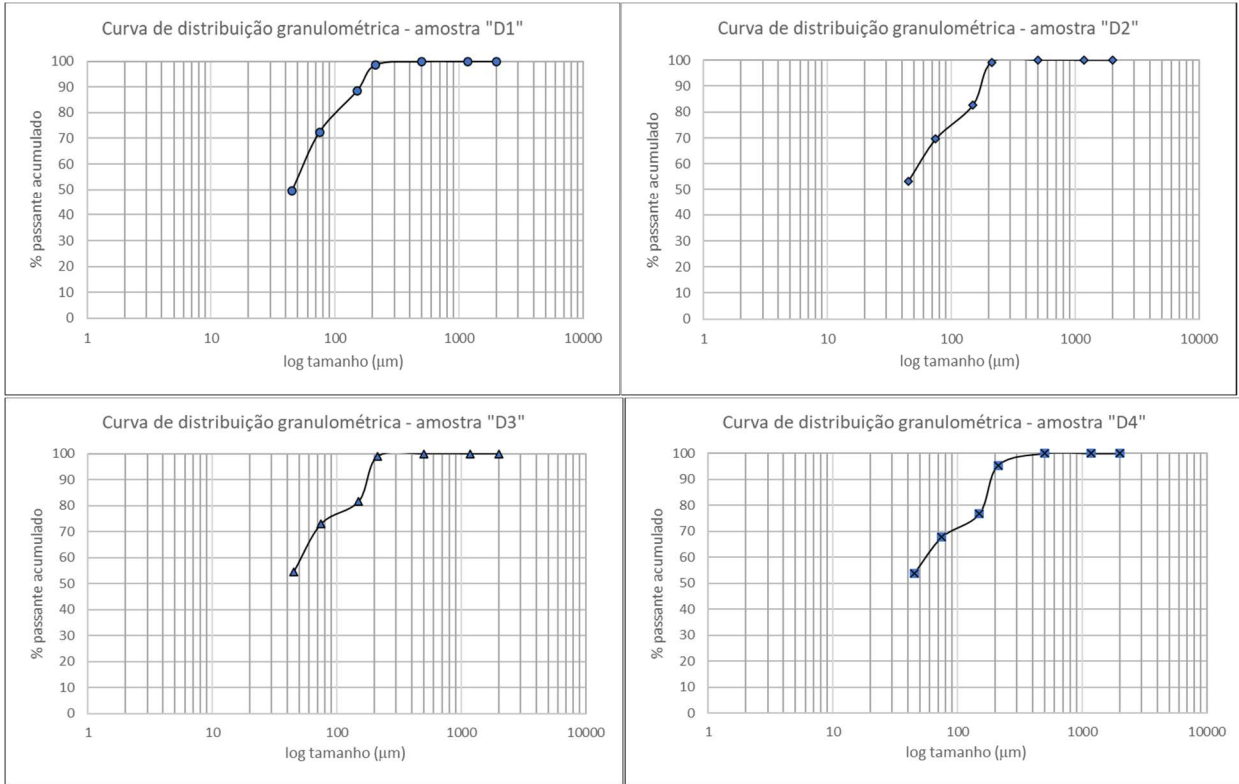


Figura 5.4 – Curvas de distribuição granulométrica para as amostras do Grupo D.

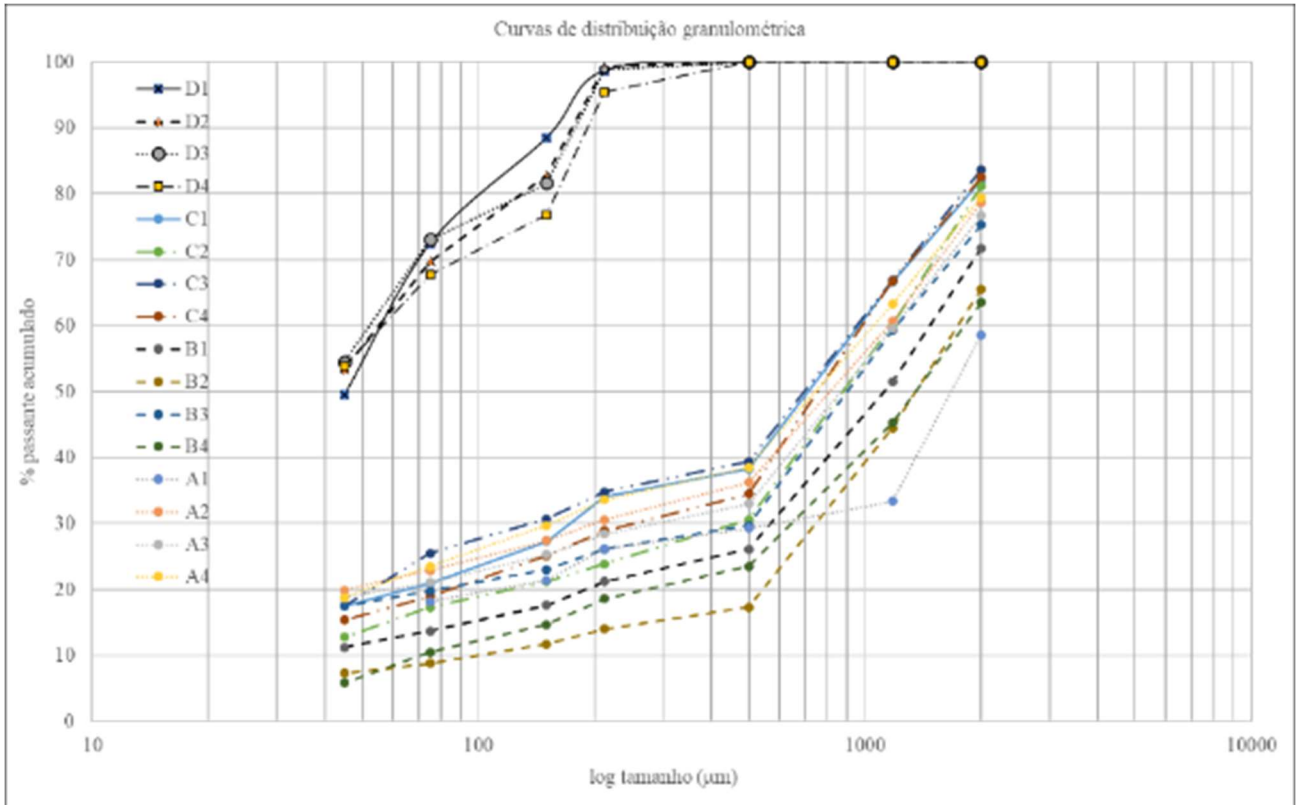


Figura 5.5 – Curvas de distribuição granulométrica para todas as amostras estudadas.

Ressalta-se, entretanto, que para fins de análises químicas todas as amostras foram submetidas a etapas de quarteamento e pulverização até se obter uma granulometria mínima de $85\% < 200\#$ ($75\mu\text{m}$). Esta granulometria foi suficiente para não apresentar resíduos ou sólidos não digeridos no método de digestão com 4-ácidos e também para não ocasionar qualquer imperfeição nas pastilhas fundidas obtidas para a avaliação por fluorescência de raios X. Em relação ao método de 2-ácidos, esta granulometria definida em procedimentos internos validados é suficiente para fazer com que não haja perdas por não-extração nesta condição.

5.2 Caracterização mineralógica das amostras por difratometria de raios X

As Tabelas de 5.V a 5.VIII apresentam os resultados da aplicação do método de Rietveld para análise semiquantitativa de identificação de fases minerais, para os quatro grupos amostras e suas sub-amostras submetidas ao estudo, sendo que o limite de quantificação para a técnica analisada sendo de cerca de 2% conforme Relatório emitido pelo Laboratório de Caracterização de Minérios e Materiais da Escola de Engenharia da UFMG. Os difratogramas obtidos para a caracterização de cada uma das amostras constam do Anexo 10.4.

Em linhas gerais as amostras do Grupo A são majoritariamente constituídas por dolomita, willemita, hematita e quartzo podendo eventualmente serem encontrados minerais tais como calcita com exceção da amostra A1 e lizardita nas amostras A3 e A4. Este mineral pode ser descrito como um silicato hidratado de magnésio e ferro pertencente ao grupo das serpentinas². A presença deste mineral, ainda que em baixas concentrações ou eventualmente até em níveis traço é uma observação inédita para o Depósito de Vazante.

² Fonte: Sigep – Comissão Brasileira de Sítios Geológicos e Paleobiológicos - <http://sigep.cprm.gov.br/glossario/verbete/lizardita.htm>

Tabela 5.V – Análise semiquantitativa pelo método de Rietveld para amostras do Grupo A.

Mineral (fase)	% em massa	% em massa	% em massa	% em massa
	Amostra A1	Amostra A2	Amostra A3	Amostra A4
Dolomita	89,4	84,4	83,2	80,9
Willemita	7,1	8,3	9,6	9,7
Hematita	1,0	4,3	3,0	2,8
Quartzo	2,5	2,2	2,0	4,1
Calcita	v.a.	0,8	1,2	1,5
Lizardita	v.a.	v.a.	1,0	1,0

Já as amostras do Grupo B apresentaram uma heterogeneidade um pouco maior, como por exemplo a amostra B3 tendo de modo grosseiro quase que o dobro da presença de dolomita do que a amostra B4. Esta última, a amostra mais rica em willemita do grupo, apresentou também um teor mais elevado de hematita e também uma concentração significativa de calcita, conforme Tabela 5.VI a seguir.

Tabela 5.VI – Análise semiquantitativa pelo método de Rietveld para amostras do Grupo B.

Mineral (fase)	% em massa	% em massa	% em massa	% em massa
	Amostra B1	Amostra B2	Amostra B3	Amostra B4
Dolomita	65,8	64,4	75,2	40,9
Willemita	15,1	15,4	17,1	18,3
Hematita	14,7	18,9	7,7	32,3
Quartzo	4,4	1,3	v.a.	1,6
Calcita	v.a.	v.a.	v.a.	6,9

Dentre as amostras do Grupo C, a ordem de grandeza das concentrações de dolomita, willemita e hematita é muito próxima para todas elas. Destaca-se também a presença de franklinita em concentração significativa para a amostra C2, conforme Tabela 5.VII abaixo.

Tabela 5.VII – Análise semiquantitativa pelo método de Rietveld para amostras do Grupo C.

Mineral (fase)	% em massa	% em massa	% em massa	% em massa
	Amostra C1	Amostra C2	Amostra C3	Amostra C4
Dolomita	10,5	11,4	10,1	7,9
Willemita	60,2	58,6	65,9	67,3
Hematita	22,7	20,3	20,5	23,3
Quartzo	4,1	0,8	1,0	1,0
Calcita	v.a	v.a	v.a	0,5
Franklinita	2,5	8,9	2,5	v.a.

Já a Tabela 5.VIII apresentada abaixo permite visualizar para as amostras do Grupo D uma concentração de willemita bastante próxima das amostras do Grupo C, conforme intencionalmente previsto, porém as amostras do grupo dos concentrados da Usina apresentam também maior presença de willemita quando comparadas com as amostras originalmente ricas em willemita oriundas da Mina de Vazante. Em contrapartida, apresentam menor teor de hematita, na mesma comparação. Destaca-se novamente a presença de franklinita em todas as amostras dos concentrados analisadas no Grupo D.

Tabela 5.VIII – Análise semiquantitativa pelo método de Rietveld para amostras do Grupo D.

Mineral (fase)	% em massa	% em massa	% em massa	% em massa
	Amostra D1	Amostra D2	Amostra D3	Amostra D4
Dolomita	22,7	22,4	23,2	20,7
Willemita	65,6	67,5	67,2	68,9
Hematita	7,5	7,2	6,3	6,6
Quartzo	2,3	1,5	1,4	2,0
Calcita	0,8	v.a	v.a.	1,0
Franklinita	1,1	1,4	1,9	0,8

5.3 Caracterização mineralógica das amostras por MEV/EDS

5.3.1 Amostra A1

A amostra A1 na caracterização por difratometria de raios X teve somente os minerais majoritários identificados, o que está em consonância com as observações do MEV/EDS na maioria dos casos. Em uma mesma imagem para diferentes partículas foram observados sempre a ocorrência dos átomos dos compostos de interesse, como é o caso das imagens mostradas na Figura 5.6 abaixo juntamente com o EDS das quatro partículas apresentadas, apresentado na Figura 5.7.

As principais partículas observadas podem ser identificadas como:

- Partícula 1: franklinita, hematita e willemita interassociadas;
- Partícula 2, 3 e 4: willemita

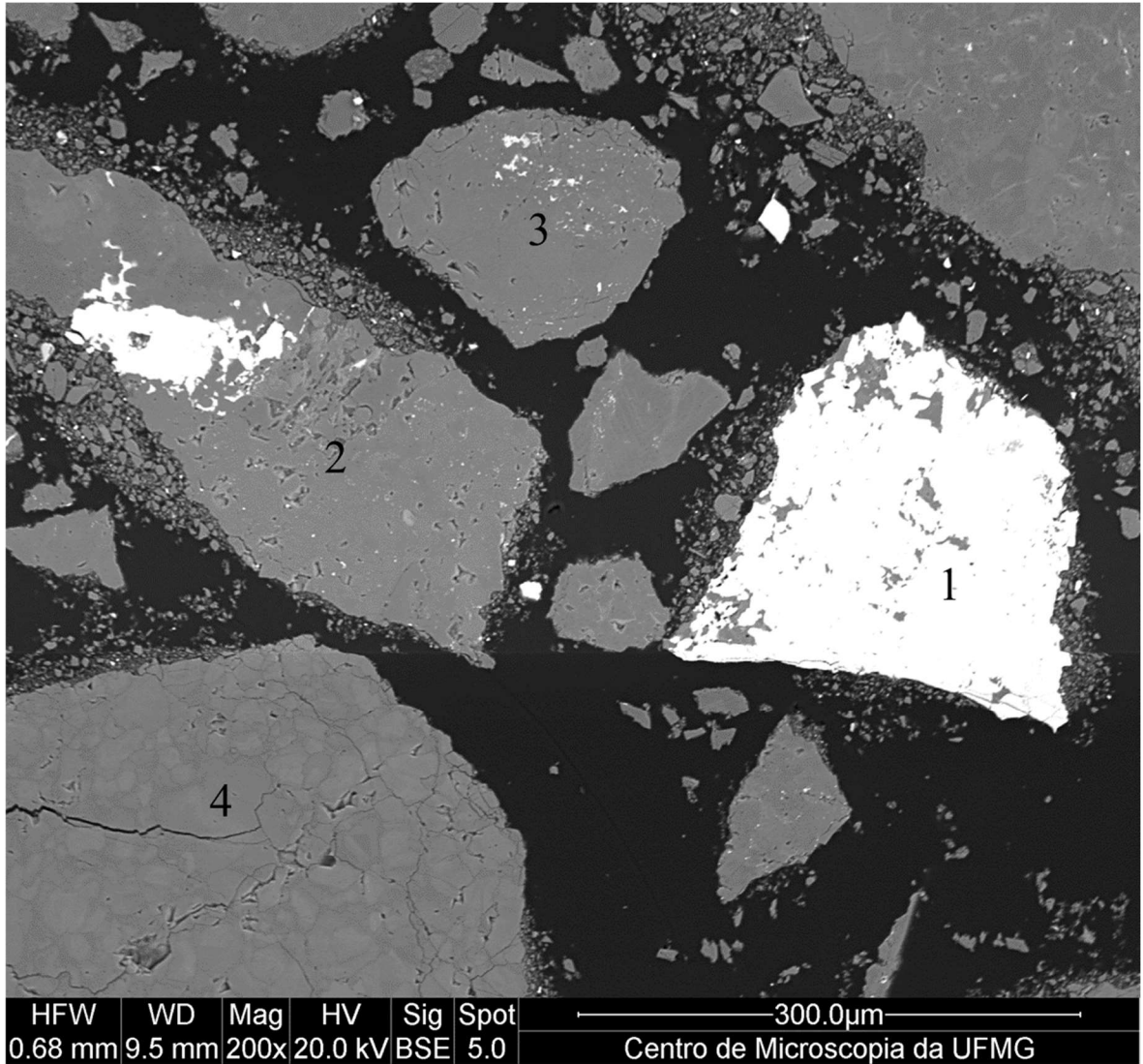


Figura 5.6 – Partículas distintas na amostra A1: 1- franklinita, hematita e willemita interassociadas e 2-3-4- willemita.

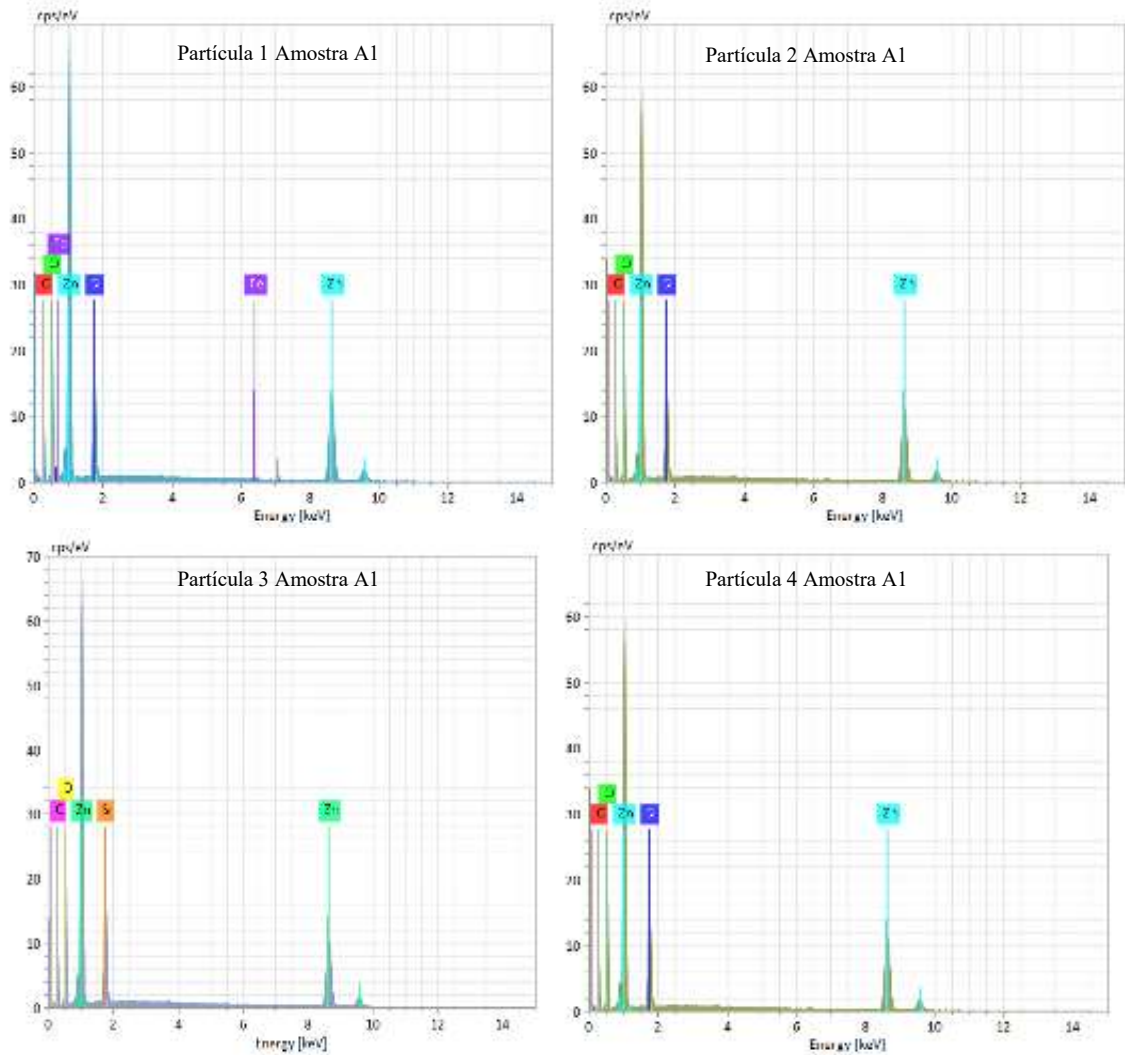


Figura 5.7 – Espectro obtido via EDS para as partículas P1 até P4 da amostra A1.

Ainda em se tratando da amostra A1 interessante observar na partícula mista 5 em destaque na imagem apresentada na Figura 5.8 abaixo a ocorrência de átomos diversos, o que sugere a presença de minerais minoritários ou traços em concentrações que não podem ser identificadas por DRX. Entre estes elementos, o EDS apresentado na Figura 5.9 aponta a presença de: Zn, Fe, O, C, Al e Ti, típicos na estrutura de clorita ou gahnita, e que no contexto estariam presentes intercalados com os minerais majoritários e naturalmente de maior interesse.

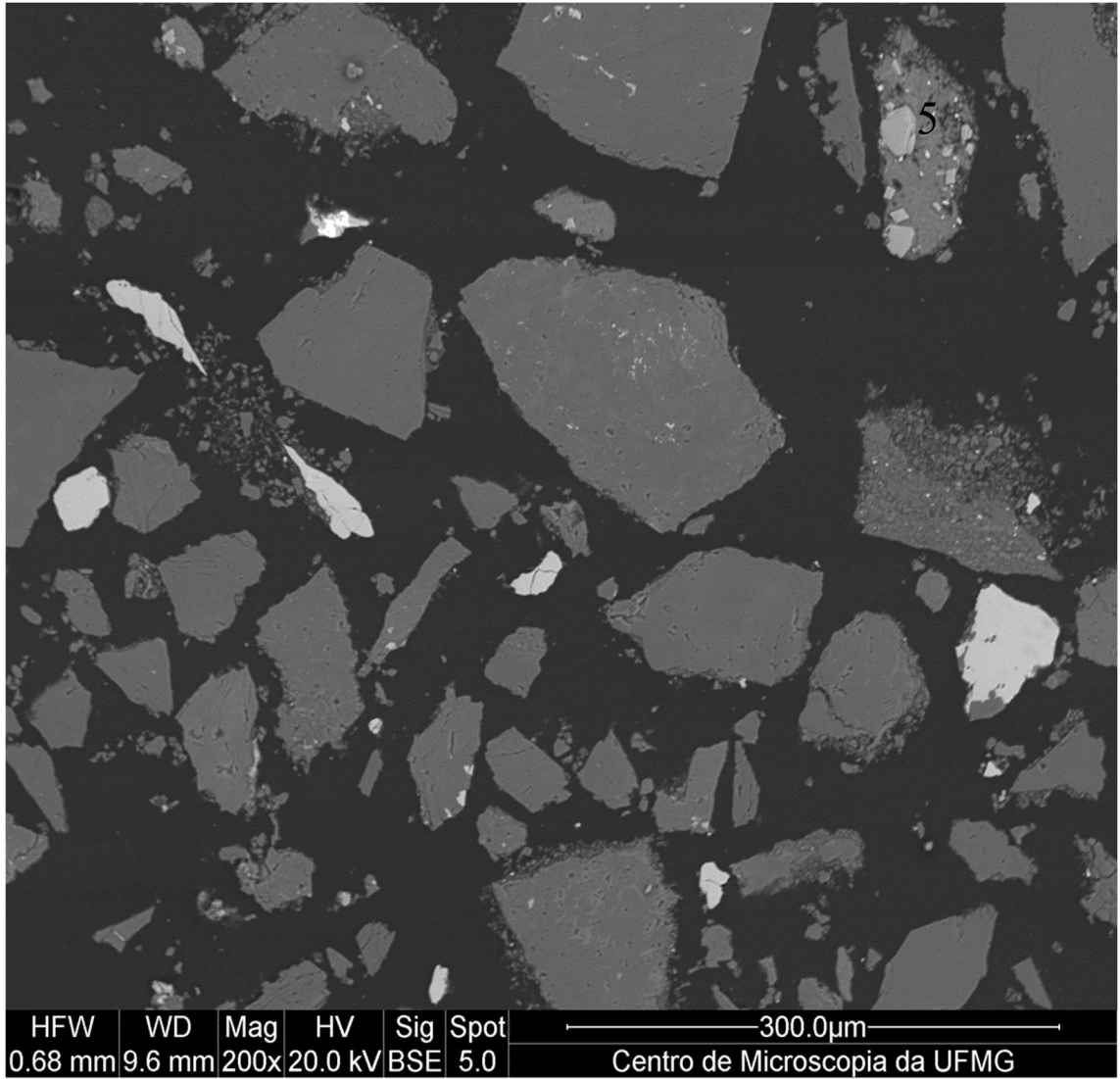


Figura 5.8 – Partícula mista (5) observada para amostra A1 via EDS.

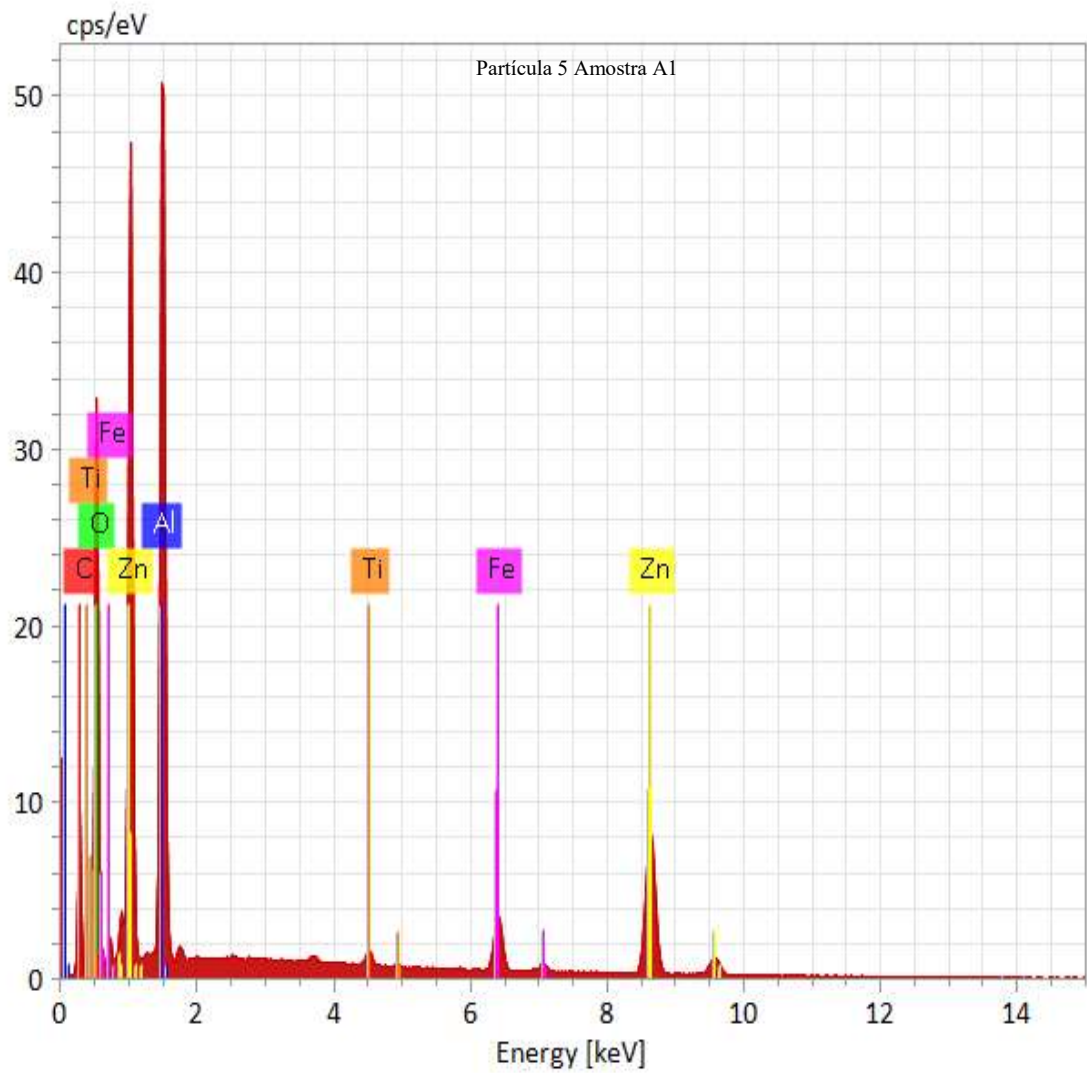


Figura 5.9 – EDS obtido para partícula mista 5 da amostra A1.

5.3.2 Amostra A2

Para a amostra A2, de modo geral se observa na imagem apresentada na Figura 5.10 abaixo, os seguintes minerais:

- Partícula 1: willemita (áreas mais claras);
- Partícula 2 e partícula 4: dolomita e
- Partícula 3: franklinita/willemita (áreas brancas), em matriz dolomita.

A identificação foi realizada com auxílio dos espectros obtidos via EDS, apresentados na Figura 5.11. Interessante notar que em todas as partículas há intercorrências de mais de uma espécie mineral na superfície heterogênea e provavelmente também em profundidade. Elementos característicos de cada um dos minerais acima foram encontrados em todas as partículas, variando-se as intensidades dos picos e conseqüentemente as concentrações.

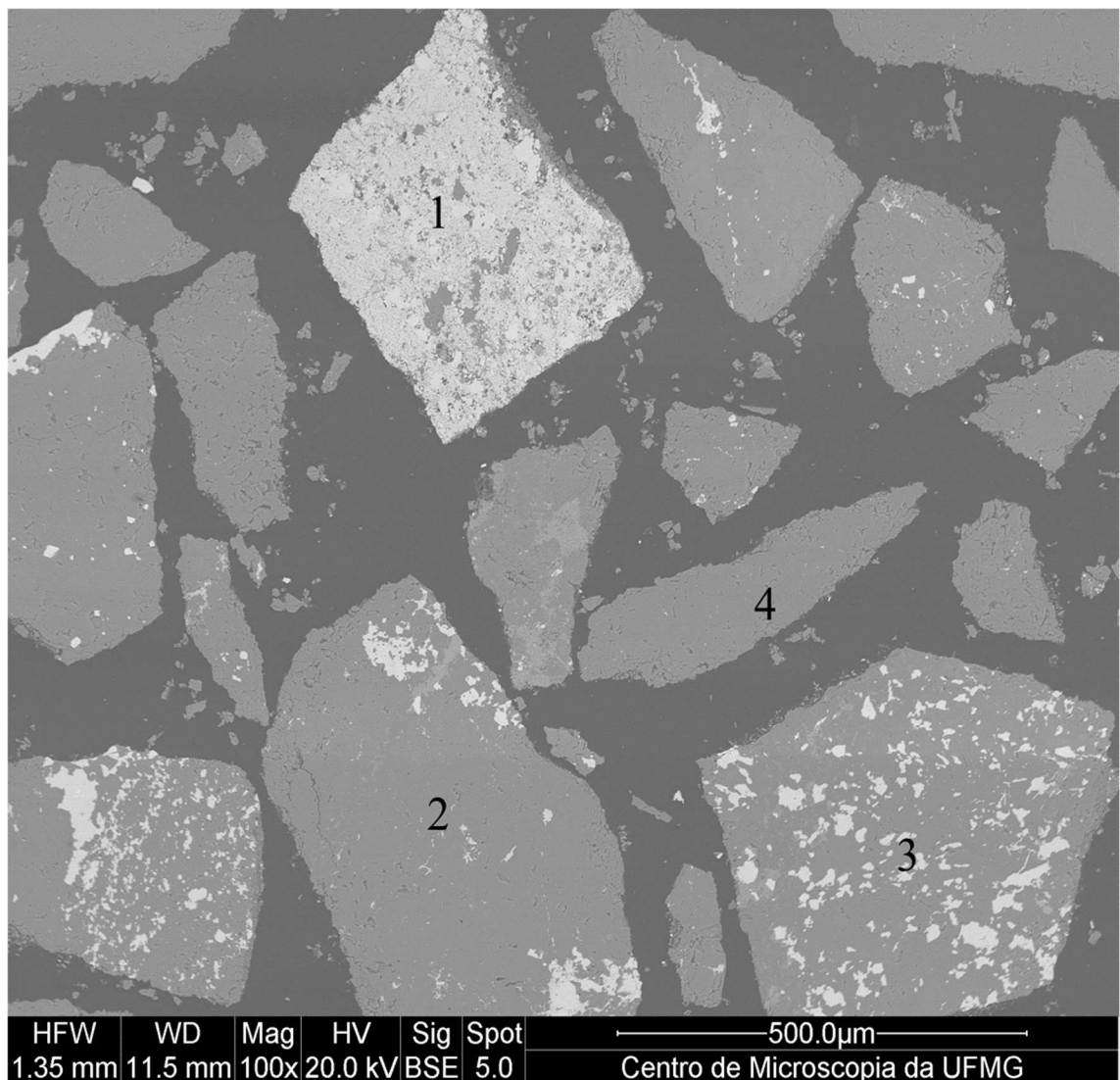


Figura 5.10 – Partículas distintas na amostra A2: 1-willemita (áreas mais claras), 2-4: dolomita e 3-franklinita/willemita.

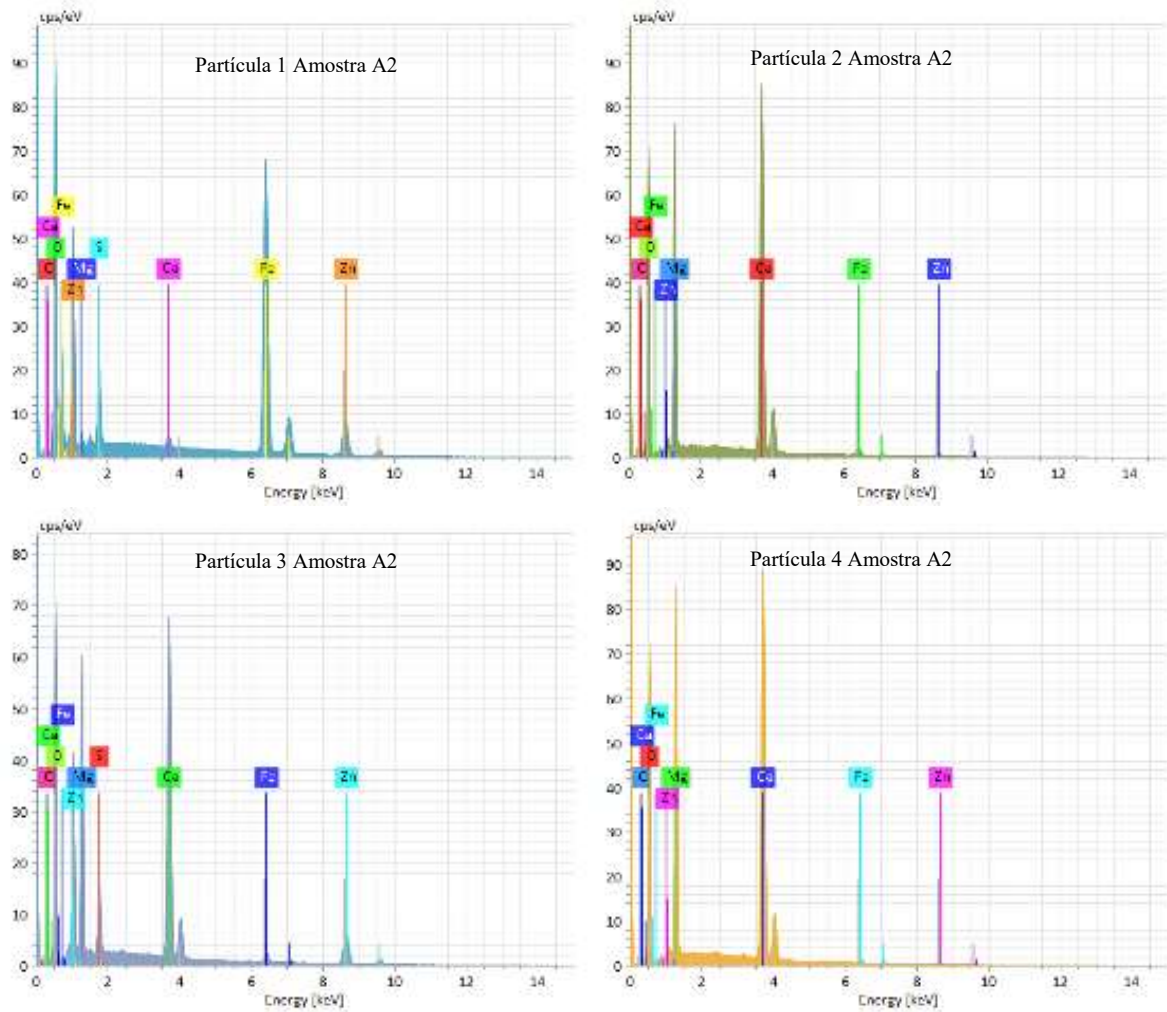


Figura 5.11 – EDS obtido para partículas de 1 a 4 na análise por imagens da amostra A2.

5.3.3 Amostra A3

Pelos dados de difratometria apresentados anteriormente, a amostra A3 contém, ainda que em níveis traço, o mineral lizardita além daqueles comumente observados para as demais amostras do Grupo A. Tal mineral apresenta-se na forma de um silicato hidratado de magnésio e ferro sendo bastante provável sua ocorrência em algumas das partículas observadas na imagem que aparece na Figura 5.12.

Iniciando-se a avaliação pelo MEV, na Figura 5.13 apresentada abaixo, temos as seguintes observações:

- partícula 1 com a superfície mais homogênea e pura em relação as demais foi identificada como sendo willemita, em concordância com o EDS obtido;
- partícula 2 que sugere a existência de algum mineral que contém Mg e que não contém Ca, comumente encontrado em dolomita e calcita, e que poderia ser atribuído a lizardita descrita a partir da difratometria com inclusões de Al e Ti e
- partícula 3, mais homogênea e a exemplo do que já foi observado novamente acinzentada podendo ser atribuída a uma dolomita pura, na partícula P3, conforme EDS exibidos na Figura L abaixo.

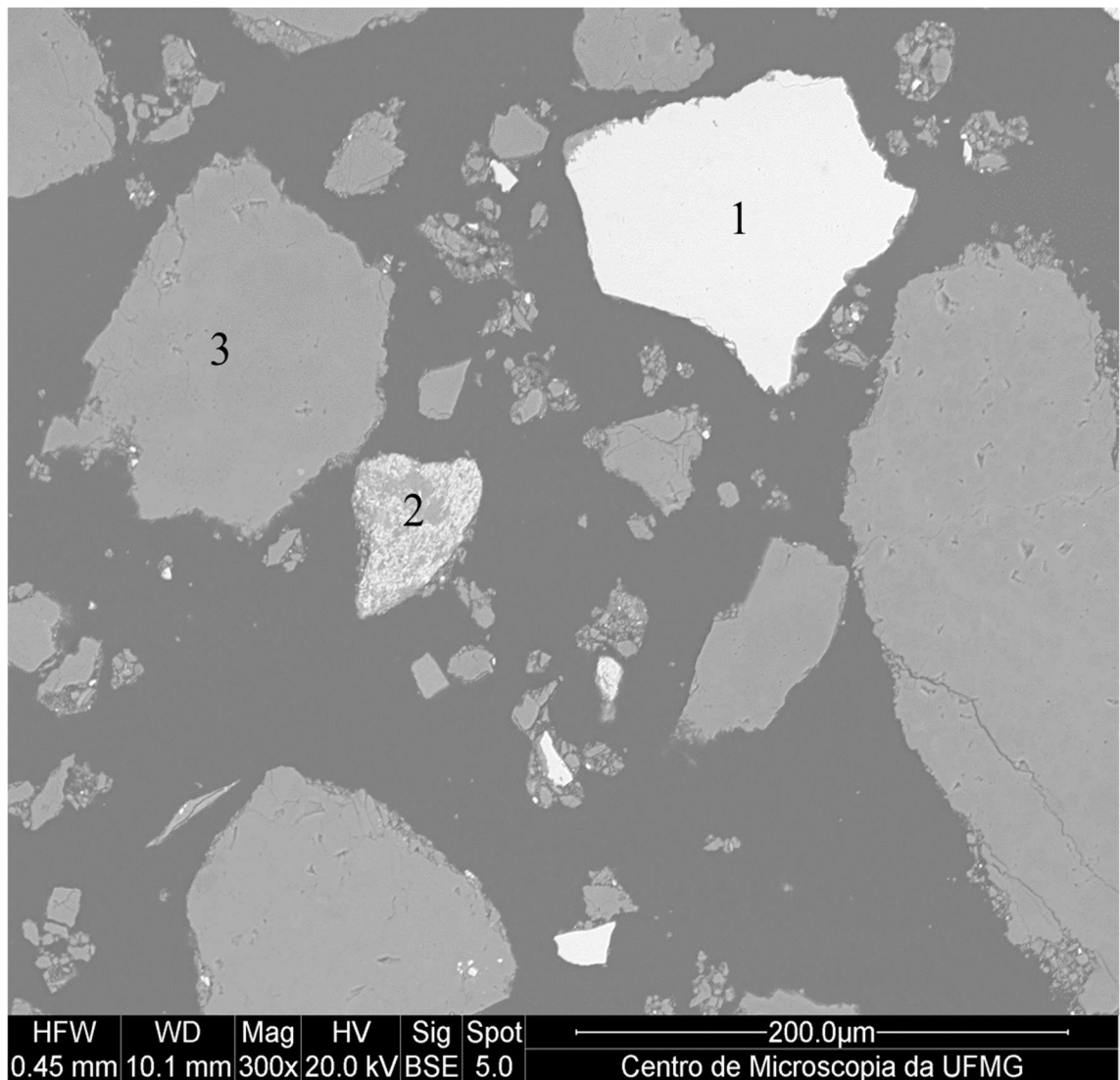


Figura 5.12 – Análise por imagem das partículas em destaque para amostra A3: 1-willemita, 2-lizardita e 3-dolomita.

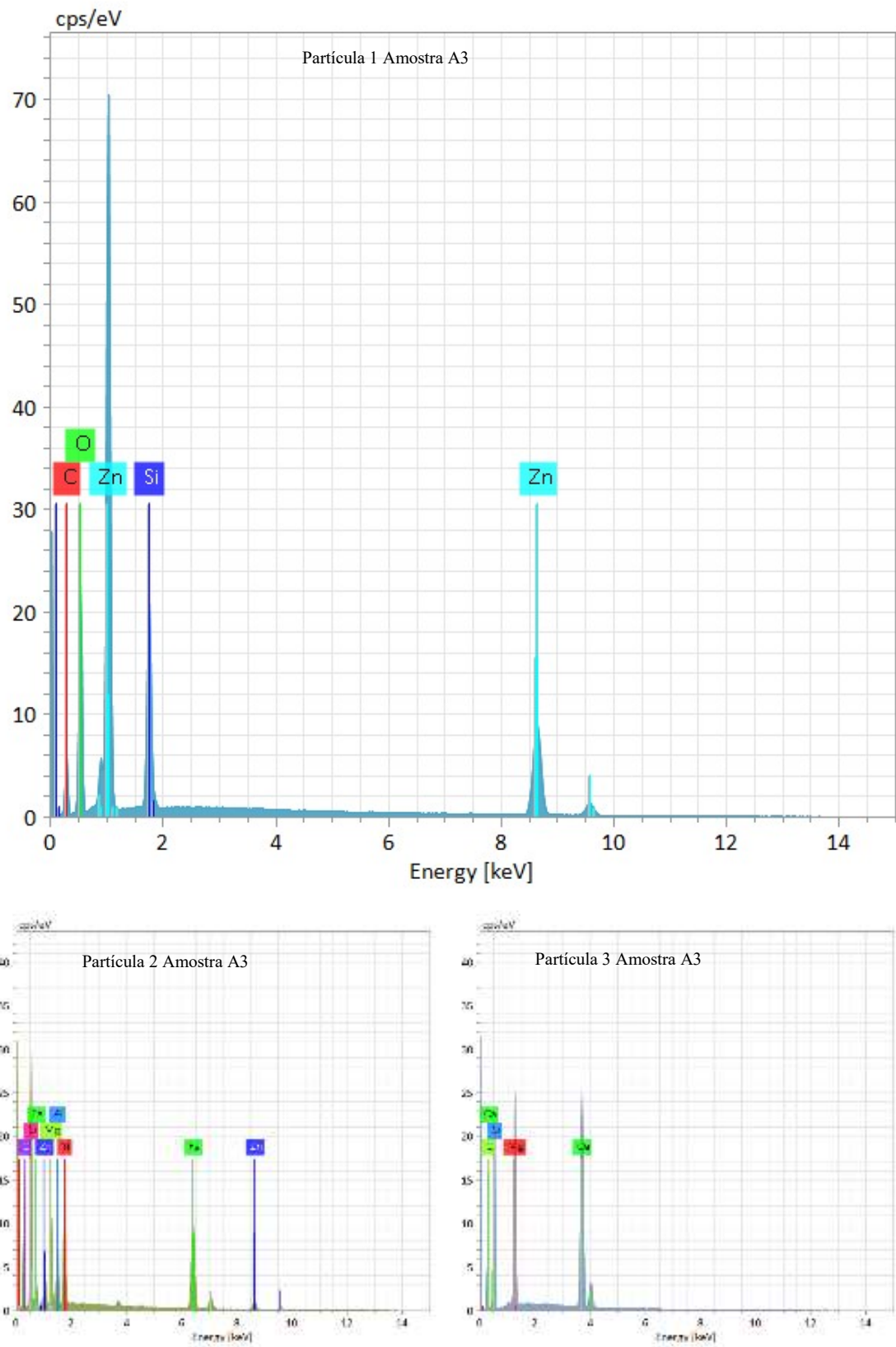


Figura 5.13 – Espectros obtidos na varredura por EDS para partículas da amostra A3.

5.3.4 Amostra A4

Na amostra A4, de modo diferente das demais amostras estudadas até o momento, foi possível identificar o elemento Pb em algumas das partículas mais claras que aparecem na imagem apresentada na Figura 5.14 abaixo sendo provável a presença de algum carbonato ou óxido de chumbo. Ainda de acordo com o EDS apresentado na Figura 5.15, os elementos identificados nas demais amostras do grupo foram novamente observados, em consonância também com as fases minerais identificadas através dos dados de difratometria de raios X apresentados anteriormente.

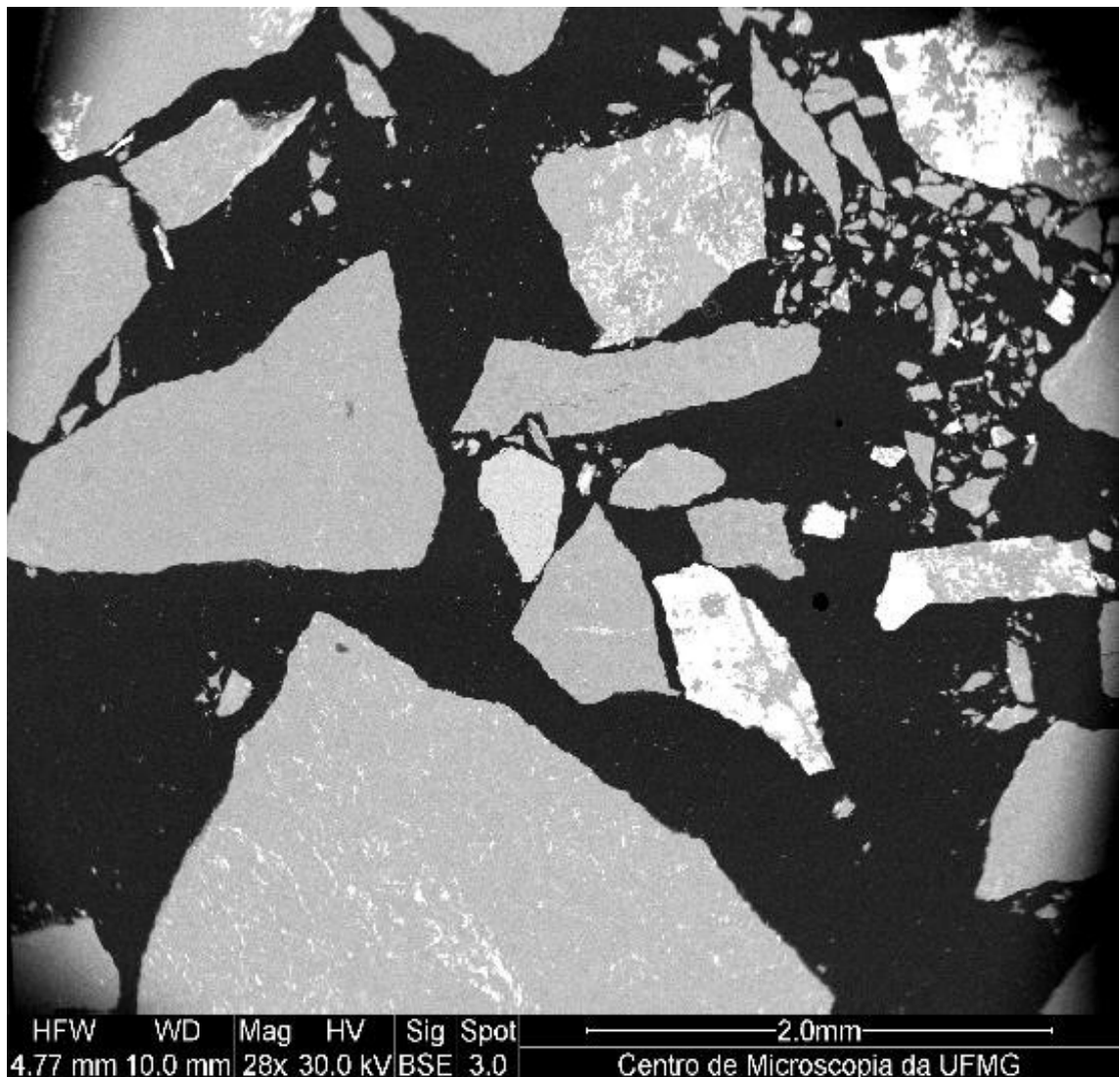


Figura 5.14 – Visão geral de partículas da amostra A4.

O EDS aplicado nas partículas observadas na Figura 5.15 acima permitiu identificar, na análise geral, os seguintes elementos, conforme observado na Figura 5.15: O, Mg, Si, Ca, Fe, Zn, Mn, Pb.

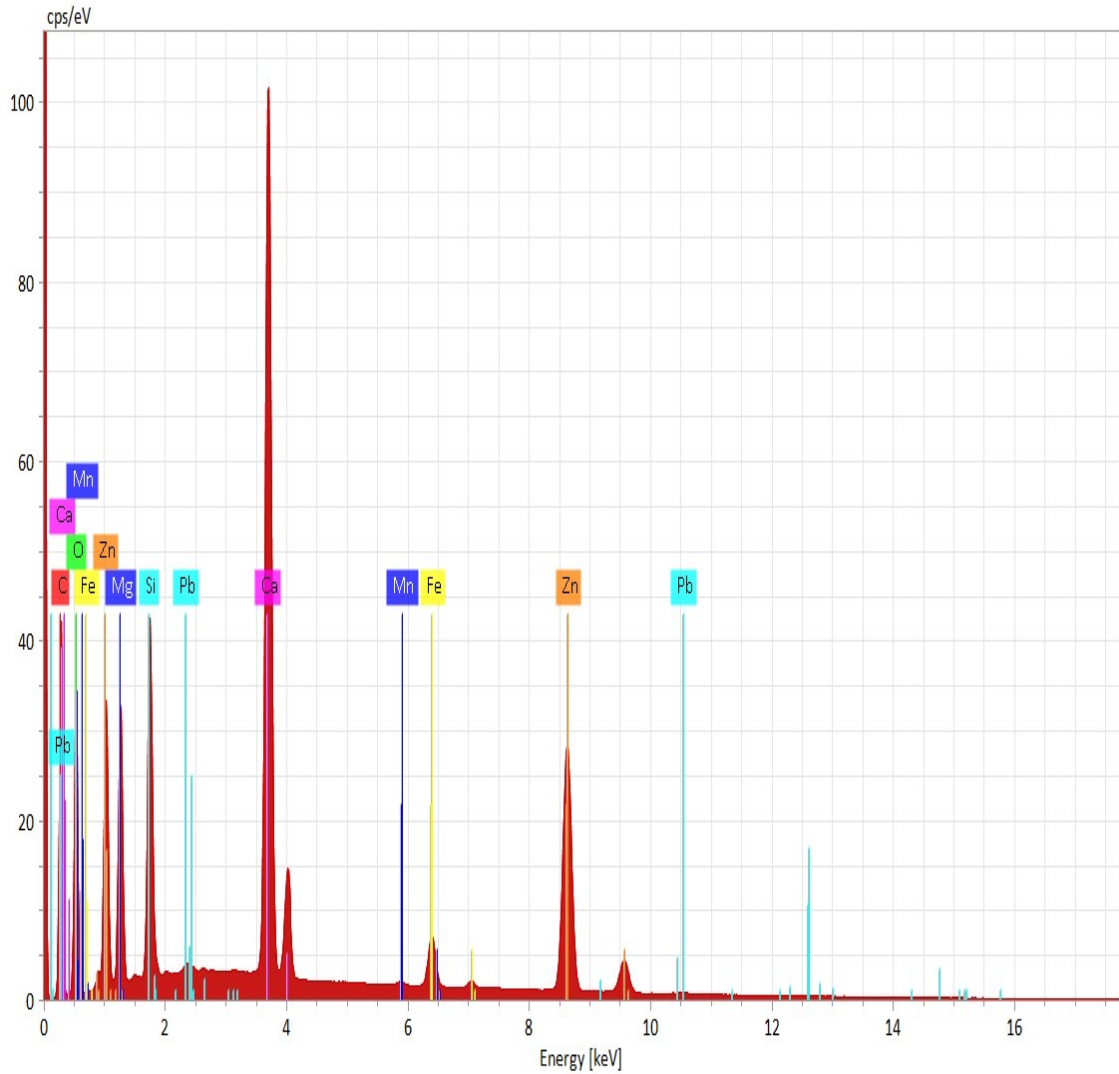


Figura 5.15 – EDS obtido de modo geral para a amostra A4.

5.3.5 Amostra B1

Em uma análise da imagem com uma aproximação reduzida, de somente 28X, para as partículas apresentadas na Figura 5.16 abaixo, observa-se majoritariamente a presença de dolomita pelas maiores intensidades observadas para os átomos constituintes deste mineral.

Observa-se com intensidades significativas a presença de elementos que apontam para os seguintes minerais, também majoritários: willemita e franklinita. Minerais sulfetados, tais como galena e esfalerita também se encontram presentes, ainda que em concentrações minoritárias ou traços, conforme se observa no espectro de EDS apresentado na Figura 5.17.

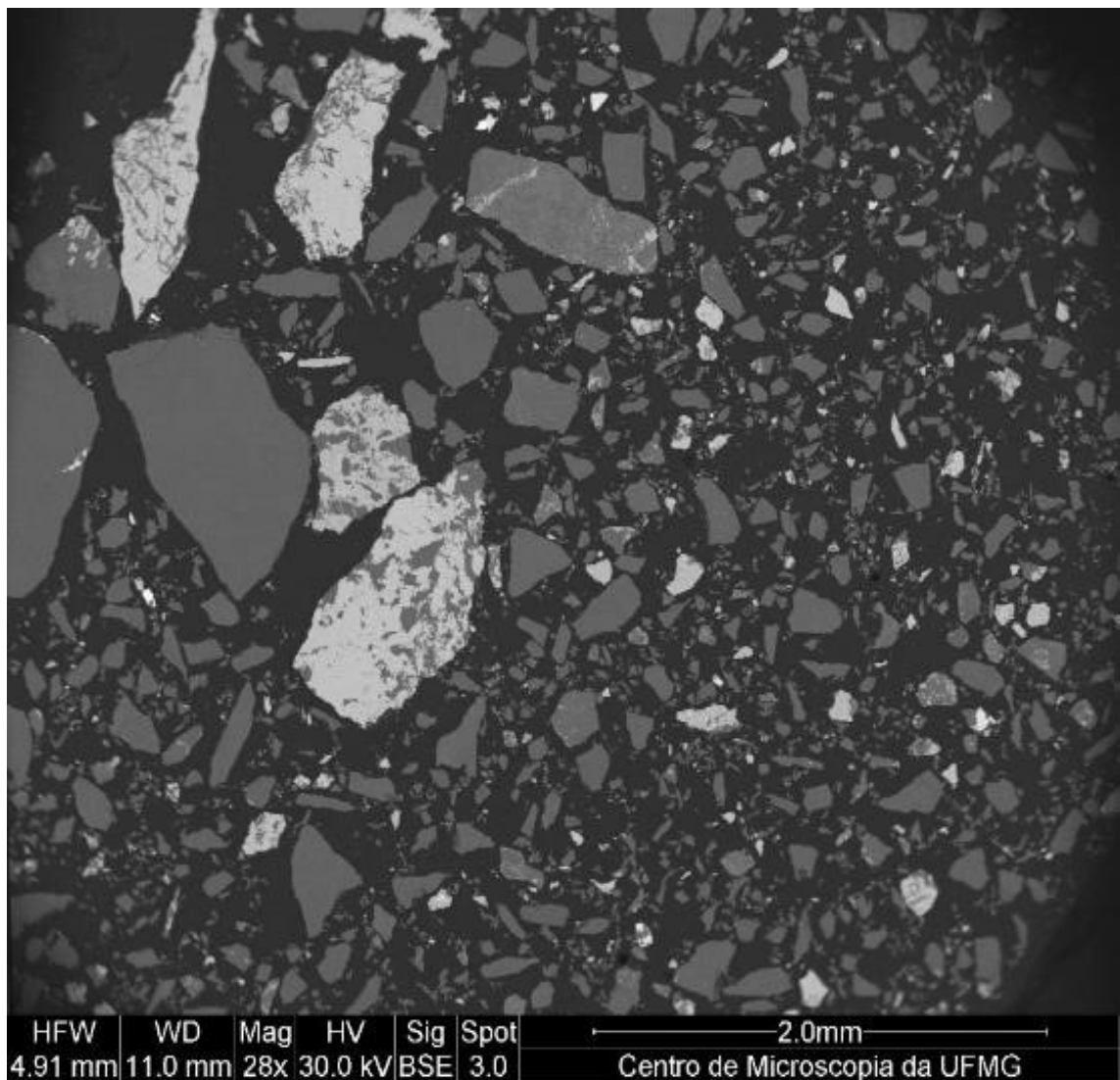


Figura 5.16 – Partículas de diferentes tonalidades e tamanhos analisados para a amostra B1.

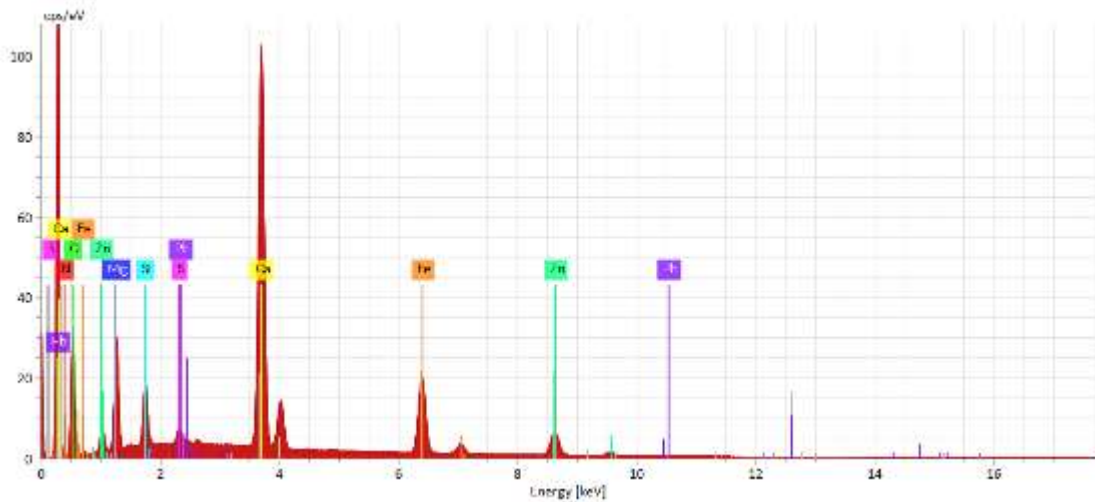


Figura 5.17 – EDS obtido para varredura em diferentes partículas para amostra B1.

Alterando-se o aumento para 300X e realizando um novo EDS de modo geral para a imagem visualizada na Figura 5.18 abaixo, podemos inferir baseado também na coloração a presença de partículas típicas para os seguintes minerais:

- Partícula 1: willemita
- Partícula 2: franklinita
- Partícula 3 e 4: dolomita

O novo EDS foi realizado novamente no modo de observação de todas as partículas, conforme exibido na Figura 5.19.

Outros elementos tais como Pb, S e Ba apontam para a existência de galena (partículas menores mais claras, não sinalizadas com legenda na foto) e barita ou baritina. Há ainda a existência de átomos cuja intensidade dos picos foi baixa, porém denotam a presença, tais como K e Al.

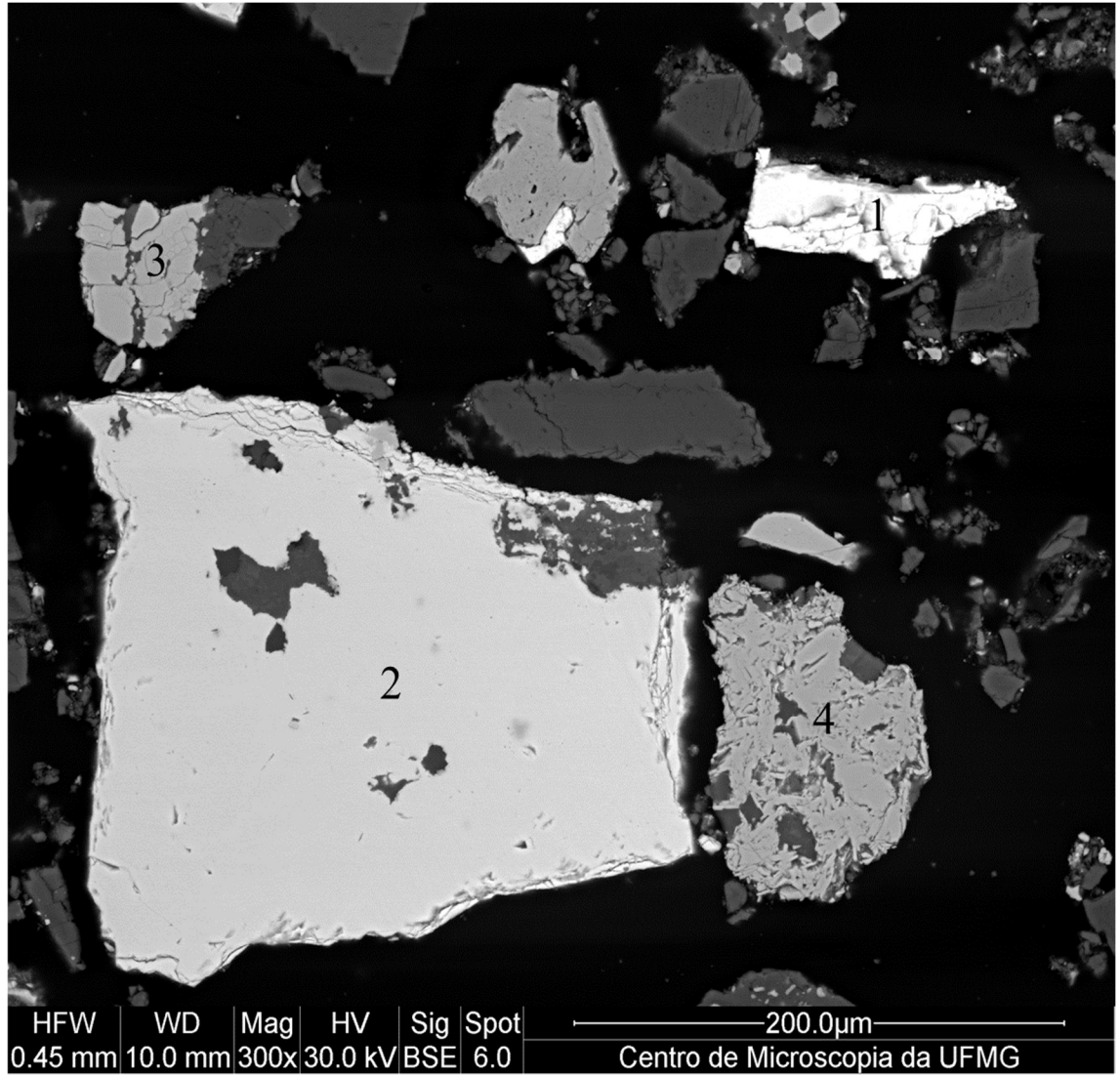


Figura 5.18 – Partículas de diferentes minerais observadas com maior aproximação para amostra B1: 1-willemita, 2-franklinita e 3-4-dolomita.

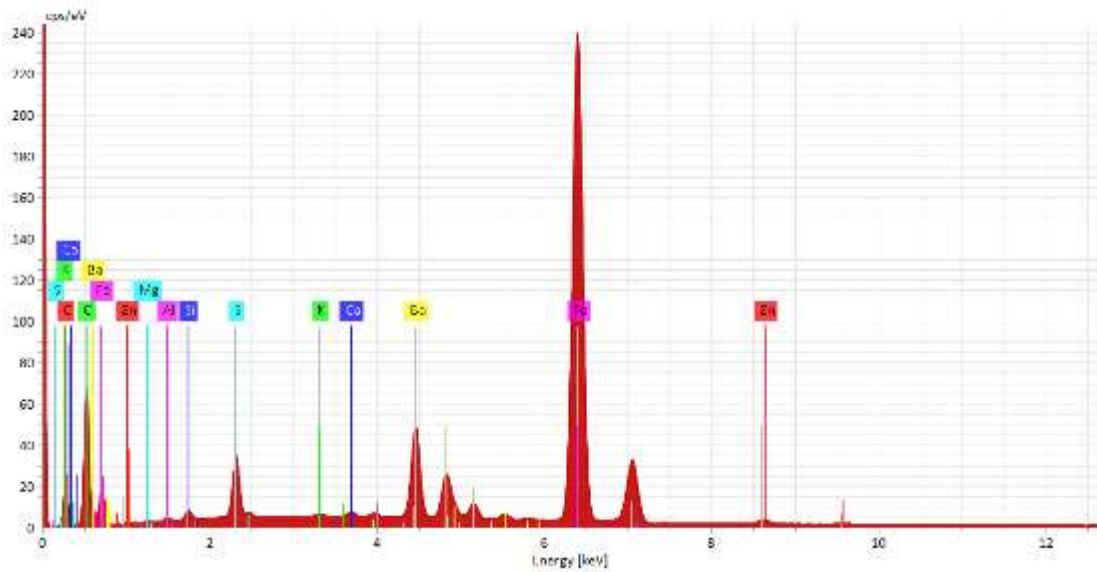


Figura 5.19 – EDS obtido para visão geral das partículas da amostra B1 com maior aproximação.

5.3.6 Amostra B2

A amostra B2 não apresentou espécies minerais diferentes daquelas que majoritariamente caracterizam o minério silicatado de zinco de Vazante, conforme dados apresentados na seção anterior. Alguns dos minerais típicos foram identificados, de acordo com as partículas em destaque na Figura 5.20:

- Partícula 1 e partícula 2: willemita, e
- Partícula 3: dolomita.

A partícula 2, de natureza mista, teve a superfície heterogênea ampliada (Figura 5.21) para a varredura do EDS, conforme observa-se na Figura 5.22. Sob o olhar microscópico foi possível constatar uma interessante diversidade de elementos, tendo sido observada ocorrência de forma predominante Zn e Si, tendo sido observados ainda as presenças de Pb, Fe, Ca, Mg, Na, Al, O, Ni e S.

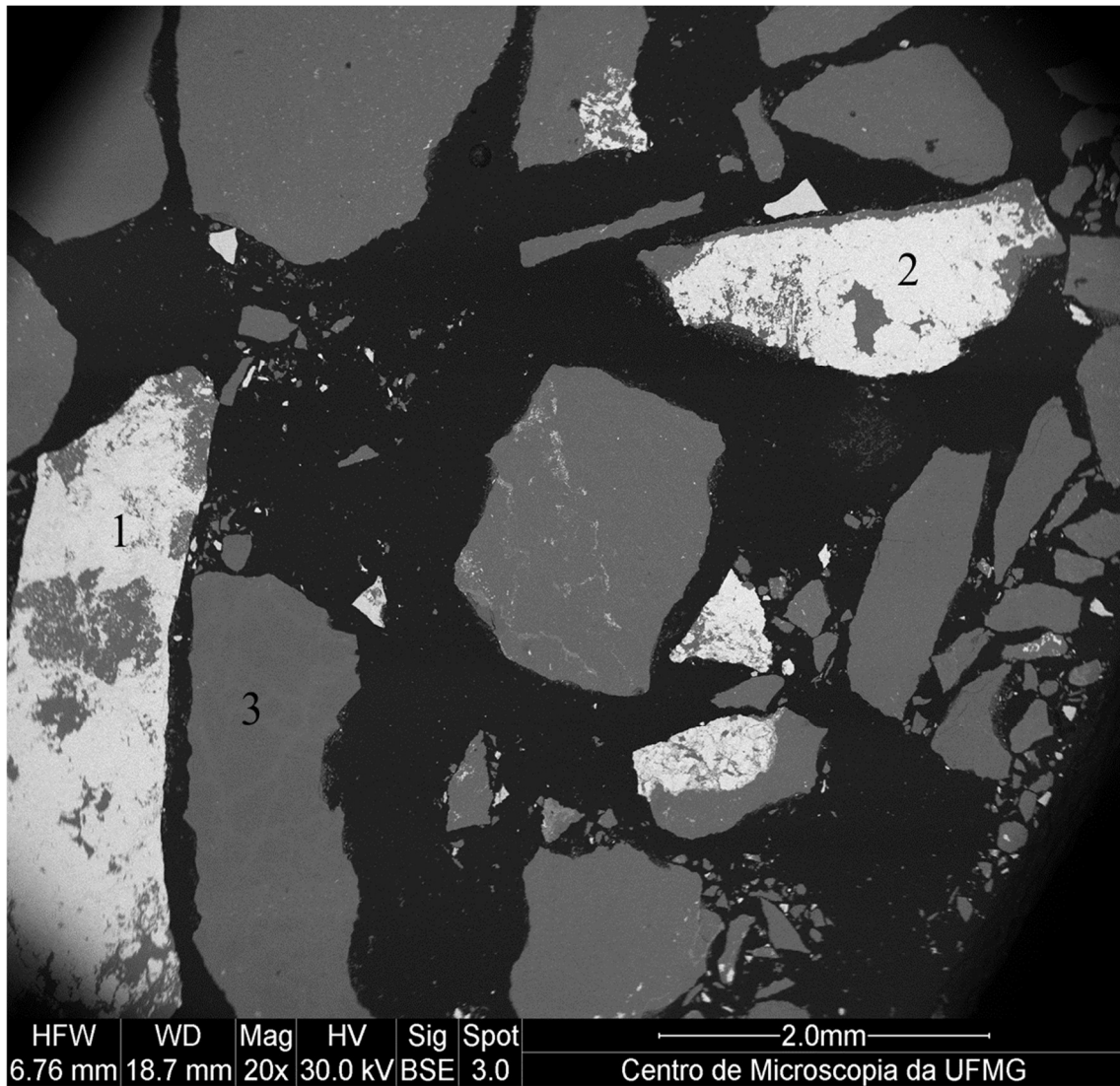


Figura 5.20 – Partículas típicas dos principais minerais identificados para amostra B2: 1-2 willemita e 3-dolomita.

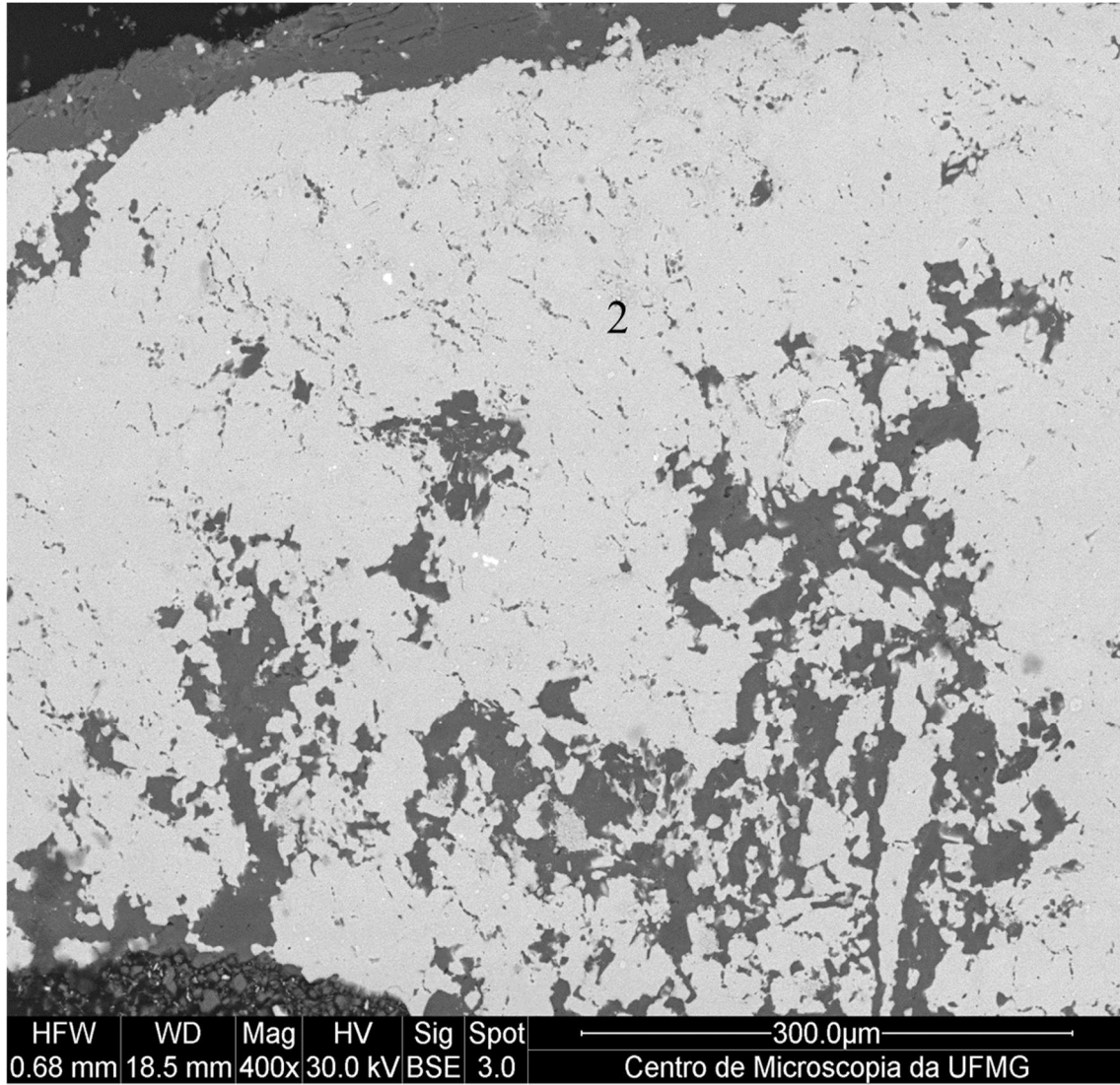


Figura 5.21 – Destaque para partícula 2 com a superfície ampliada para realização de EDS.

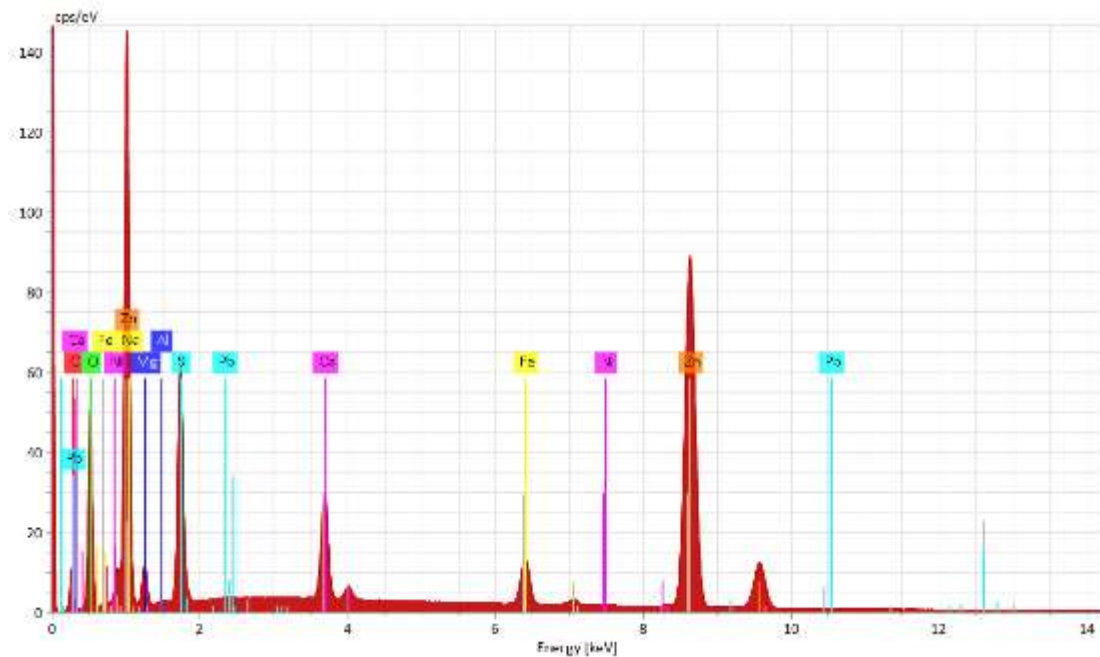


Figura 5.22 – Espectro obtido via EDS na análise da superfície da partícula 2 aproximada, para amostra B2.

5.3.7 Amostra B3

A exemplo do que ocorreu com a amostra B2 acima, a amostra B3 também teve alguns elementos atípicos detectados, e indicadores da provável ocorrência de outros minerais ainda que em níveis traço.

Dentre estes elementos, identificados em uma seção ampliada da partícula 1 mostrada na Figura 5.23, estão presentes o Ba e P conforme os respectivos resultados de EDS, apresentados na Figura subsequente 5.24. Desta forma a partícula 1, com a superfície bastante heterogênea, pode conter os seguintes minerais de forma majoritária, baseado nas maiores intensidades de pico dos elementos característicos:

- dolomita;
- barita ou baritina (EDS contém enxofre);
- franklinita e/ou hematita e
- willemita.

Minerais em caráter bastante minoritário tais como piromorfita, ou óxidos de elementos a base de P e Al tais como P_2O_5 e Al_2O_3 têm a presença sugerida a partir da existência dos picos para os respectivos elementos.

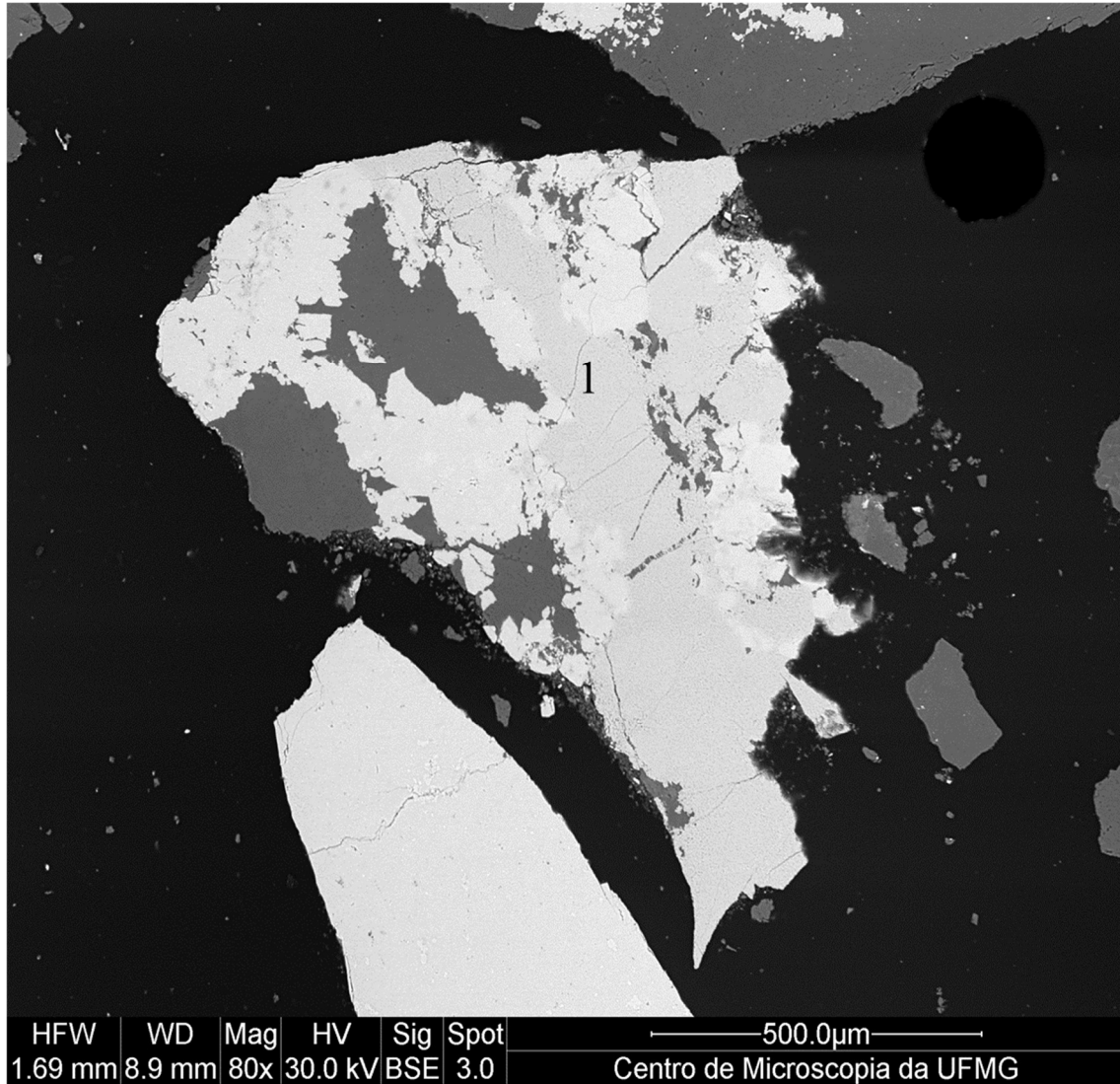


Figura 5.23 – Partícula mista 1 em destaque para amostra B3.

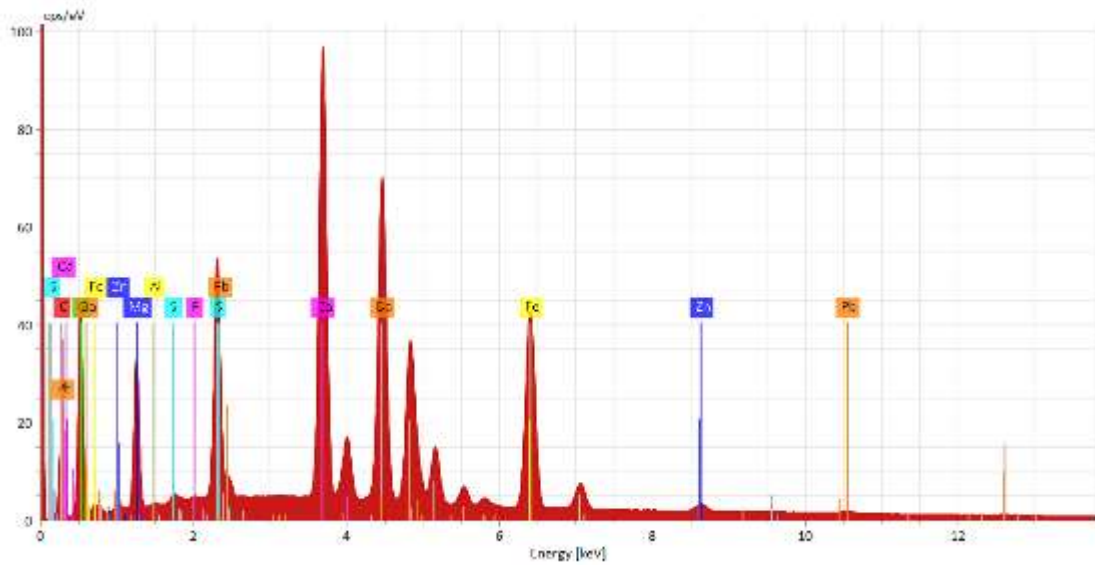


Figura 5.24 – EDS realizado para a partícula mista 1, amostra B3.

5.3.8 Amostra B4

A amostra B4, comparativamente às demais amostras do Grupo, apresentou as seguintes partículas típicas, identificadas a partir da imagem apresentada na Figura 5.25:

- Partícula 1: willemita;
- Partícula 2: willemita ou franklinita nas áreas claras e
- Partícula 3: dolomita.

Devido à natureza fina do tamanho das partículas, destaca-se também a presença de Pb, S e novamente de elementos tais como Al conforme EDS obtido para a partícula mista 1 apresentado na Figura 5.26.

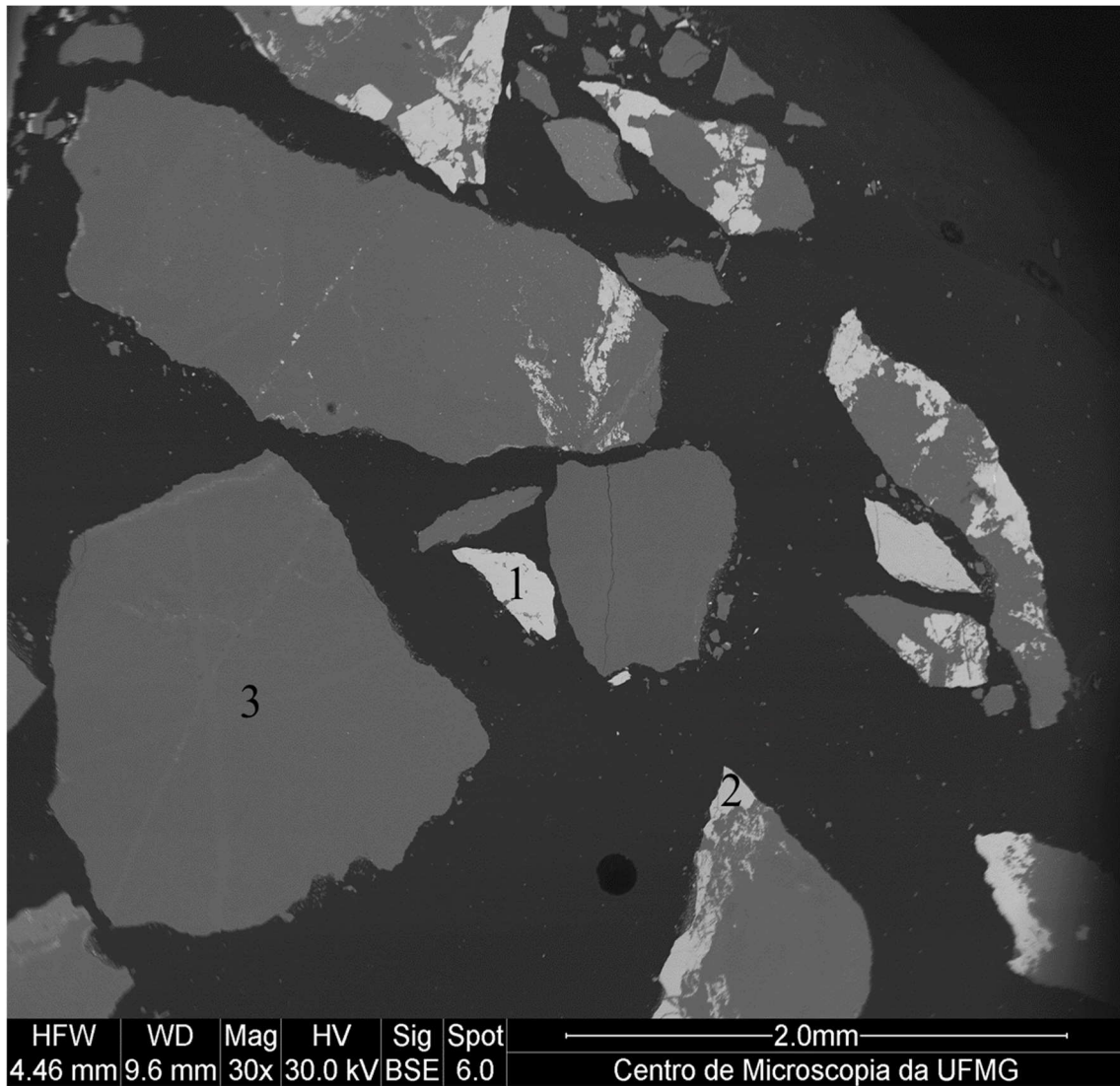


Figura 5.25 – Partículas de minerais típicos identificados na amostra B4: 1-willemita, 2-franklinita e 3-dolomita.

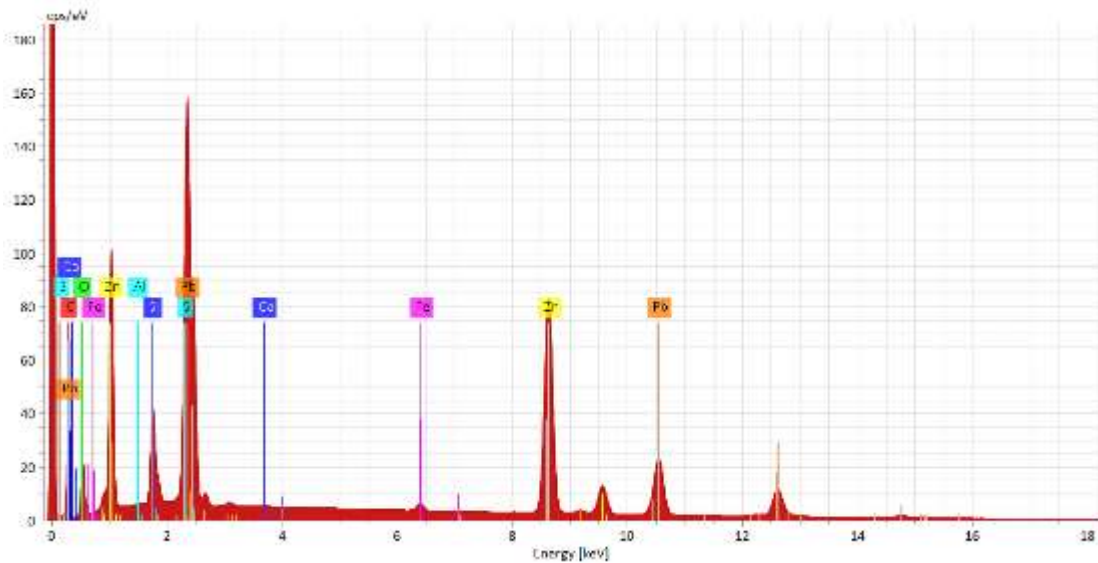


Figura 5.26 – EDS obtido para a partícula mista 1 da amostra B4.

5.3.9 Amostra C1

Apesar de ser uma amostra do grupo rico originalmente em willemita, em alguns casos a presença do elemento zinco de forma não associada ao mineral característico do minério silicatado de Vazante foi observada (provável franklinita), o que foi o caso da imagem apresentada na Figura 5.27 abaixo e dos dois EDS apresentados na Figura 5.28.

Devido a existência de partículas majoritariamente cinza claro, uma região contendo esta coloração foi observada no EDS e também outra região contendo os tons mais claros, típicos para elementos mais pesados e, portanto, mais energéticos. Interessante notar que não há uma diferença tão significativa, exceto a constatação da presença do elemento Si nas regiões acinzentadas. Entretanto ambas as varreduras indicaram a presença de elementos mais energéticos, tais como o Pb. Este evento pode ser explicado pelo fato da granulometria relativamente fina de boa parte das partículas e consequente penetração do feixe de raios X para além da superfície.

Interessante notar também a presença do elemento F, observada até então pela primeira vez em amostras do depósito de Vazante, dentro deste estudo.

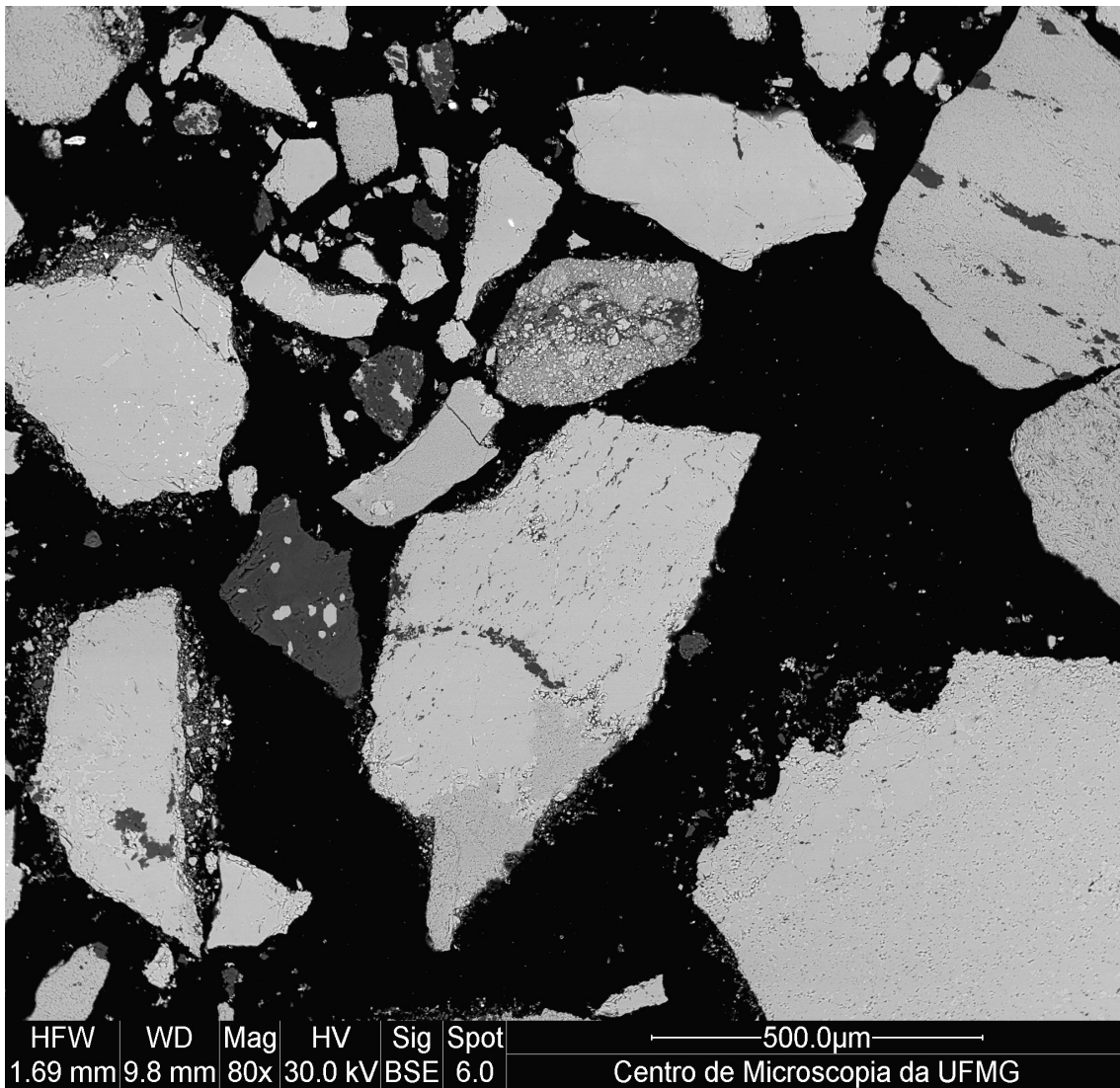


Figura 5.27 – Partículas analisadas para amostra C1, indicando a presença de outro mineral de Zn que não willemita, provável franklinita.

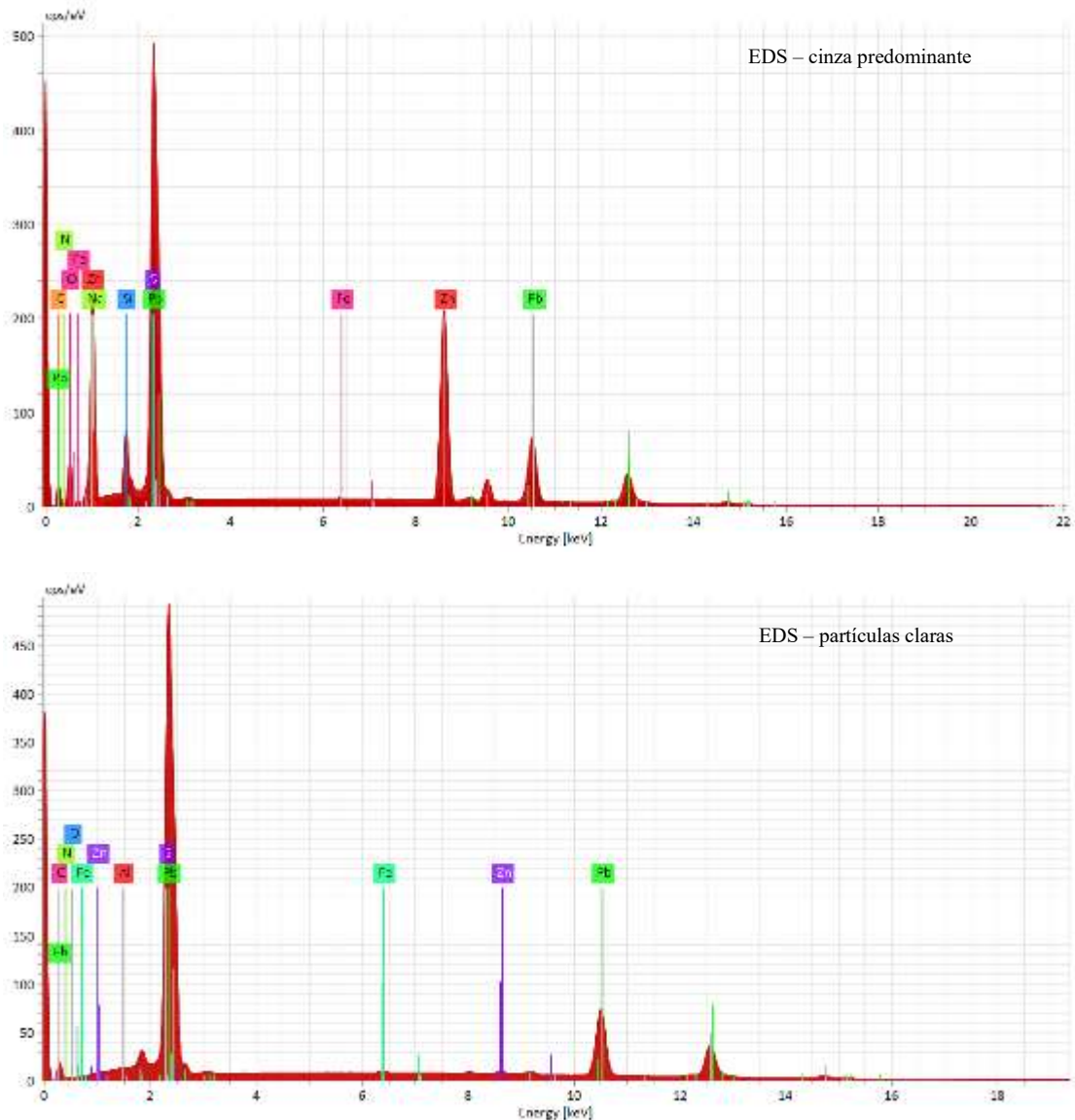


Figura 5.28 – EDS obtido para partículas cinzas típicas e para partículas mais claras, para mesma amostra C1.

5.3.10 Amostra C2

A presença majoritária de willemita foi observada através de um BDES obtido para as partículas apresentadas na Figura 5.29 abaixo, com aumento de 200X.

Nota-se que nas mesmas regiões onde foram observados o elemento Zn foram observados também o elemento Si, denotando a provável associação que caracteriza a molécula da willemita, conforme imagens apresentadas na Figura 5.30.

Os demais elementos, que caracterizam dolomita, hematita e outros minerais foram identificados, conforme Anexo 10.5, sendo que a diversidade de elementos distintos aos minerais apontados nos resultados de difratometria continuou a ser observada na amostra C2. Elementos minoritários tais como Al, P e K foram também observados.

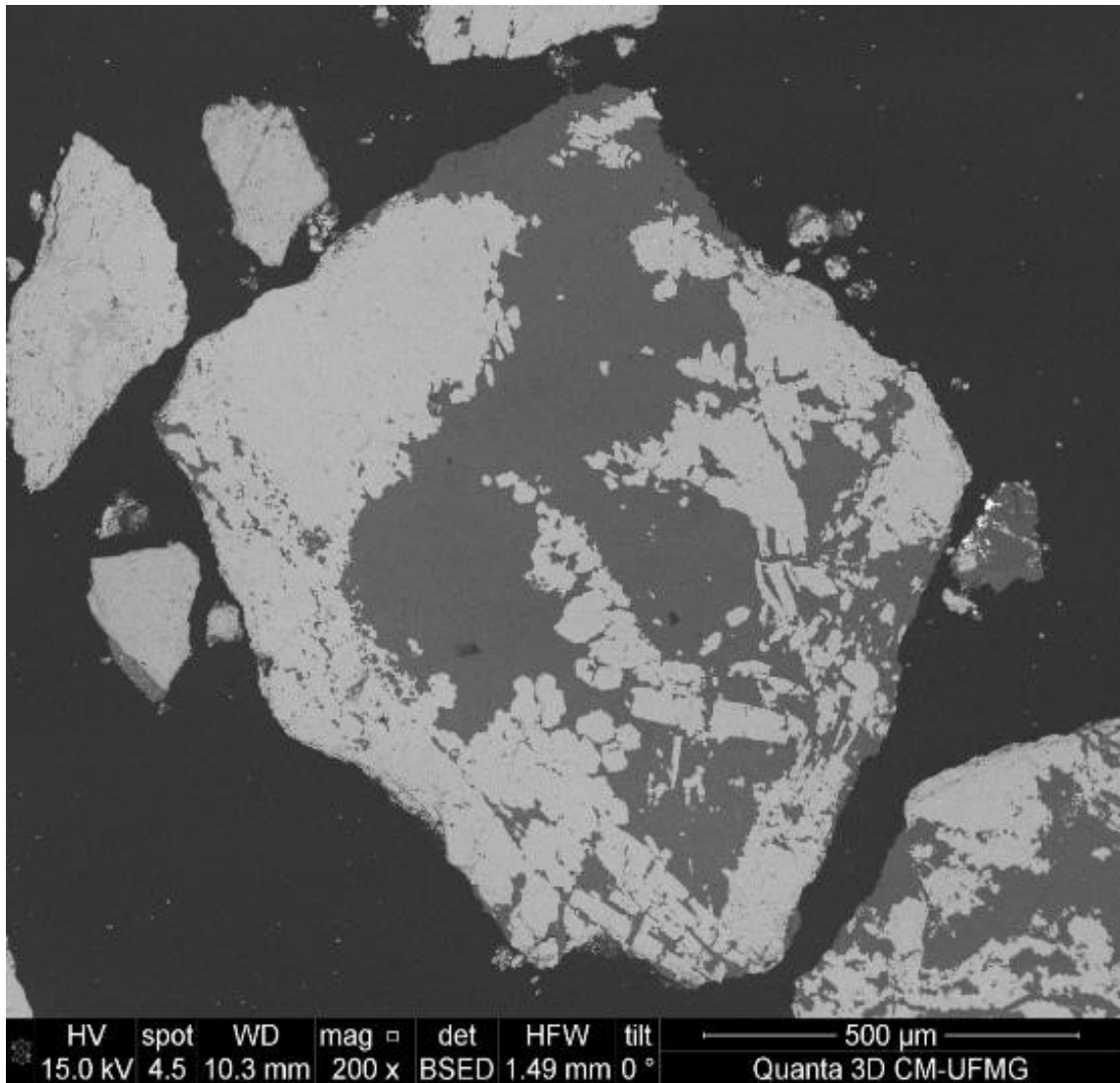


Figura 5.29 – Partículas da amostra C2 submetidas a varredura via BSED.

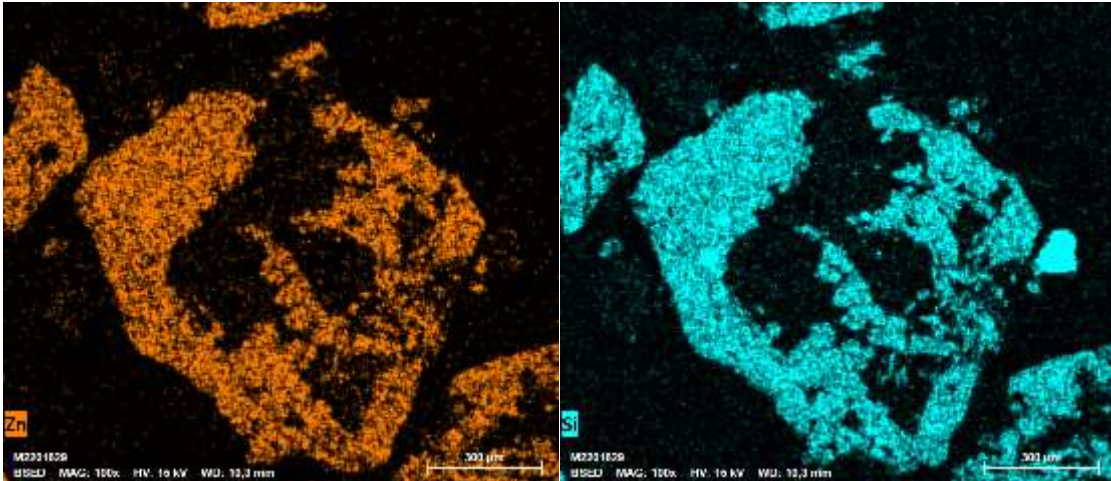


Figura 5.30 – Presença de Zn e Si em regiões comuns para partículas da amostra C2.

A presença majoritária de willemita é evidenciada também pela identificação dos picos mais intensos no gráfico de energias para cada elemento apresentado na figura 5.31 abaixo.

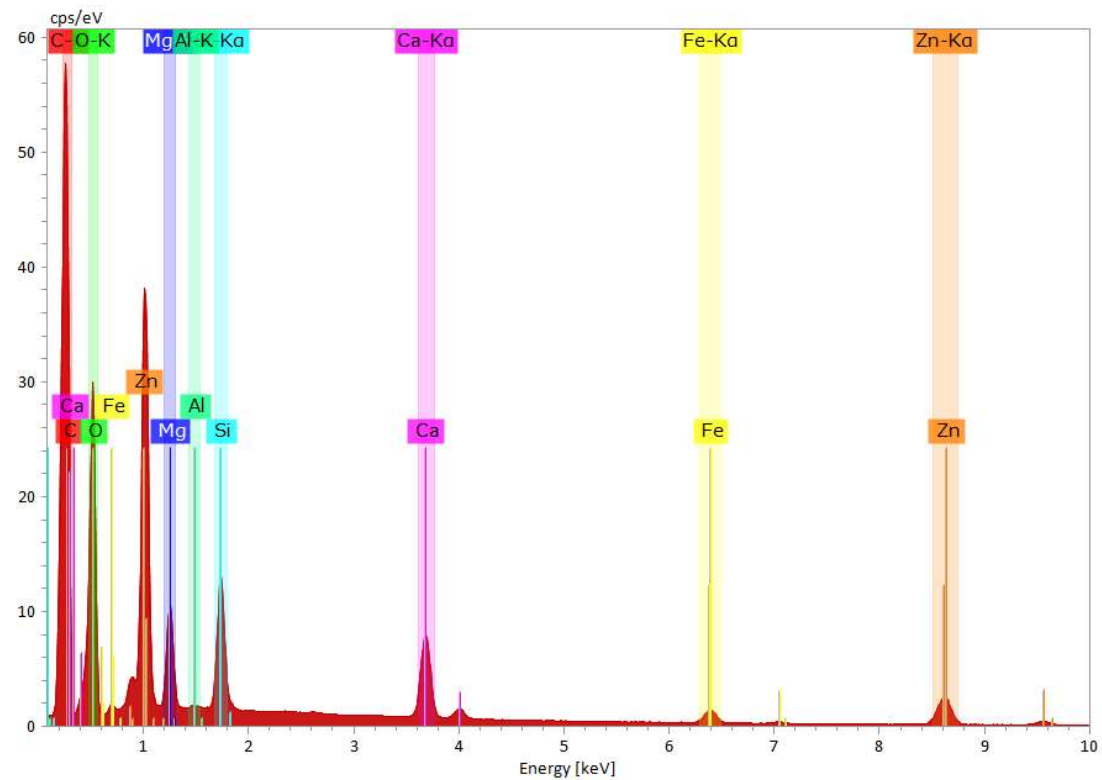


Figura 5.31 – Espectro obtido na análise via EDS das partículas da amostra C2.

5.3.11 Amostra C3

Um comportamento muito similar ao da amostra C2 foi observado para a amostra C3 descrita nesta seção. A presença majoritária de willemita foi novamente identificada a partir de uma varredura BSED realizada para a imagem apresentada na Figura 5.32 abaixo. Novamente se observa a coincidência entre os elementos Zn e Si nas mesmas regiões, conforme Figura 5.33.

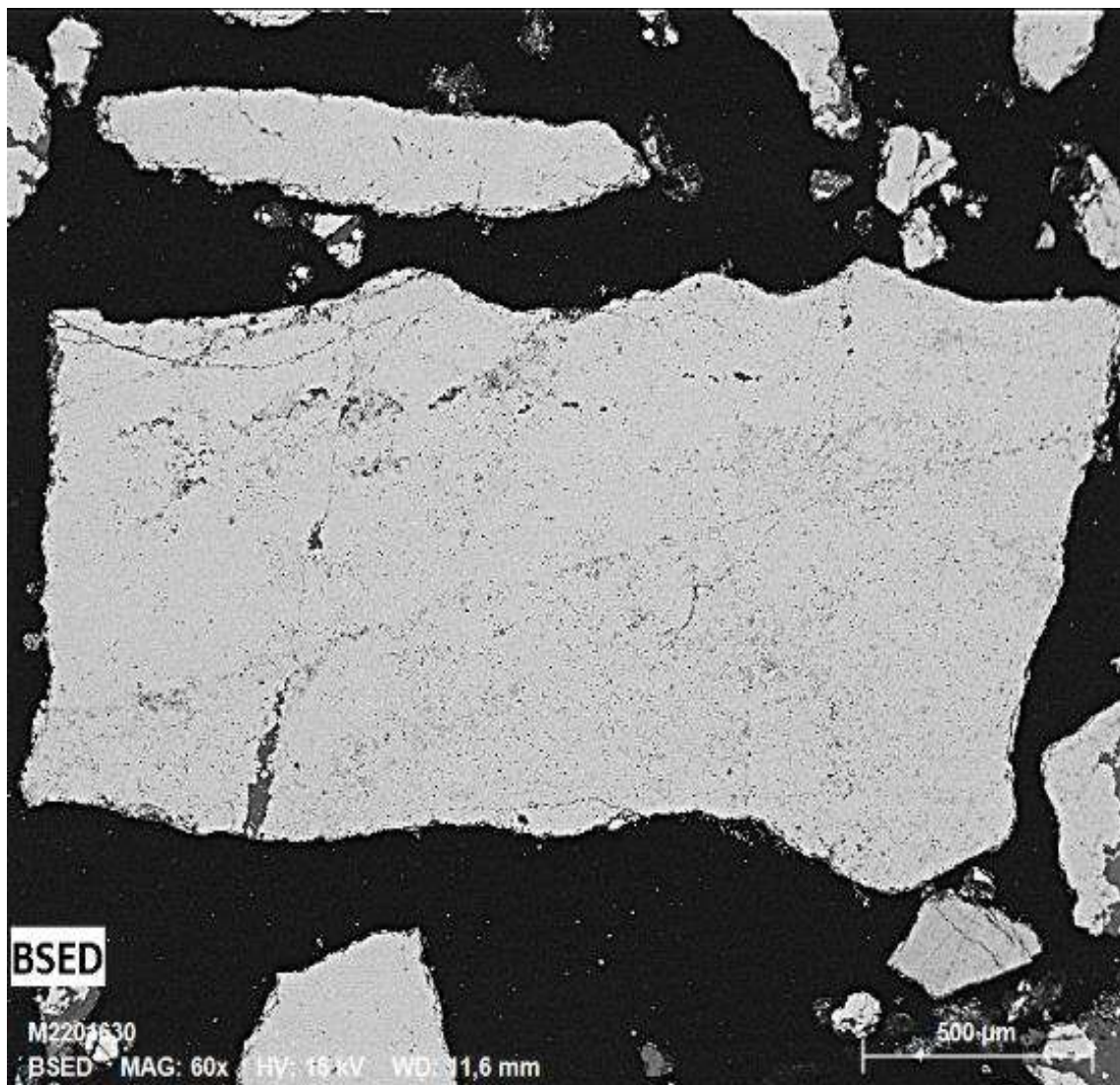


Figura 5.32 – Partículas da amostra C3 submetidas a varredura via BSED.

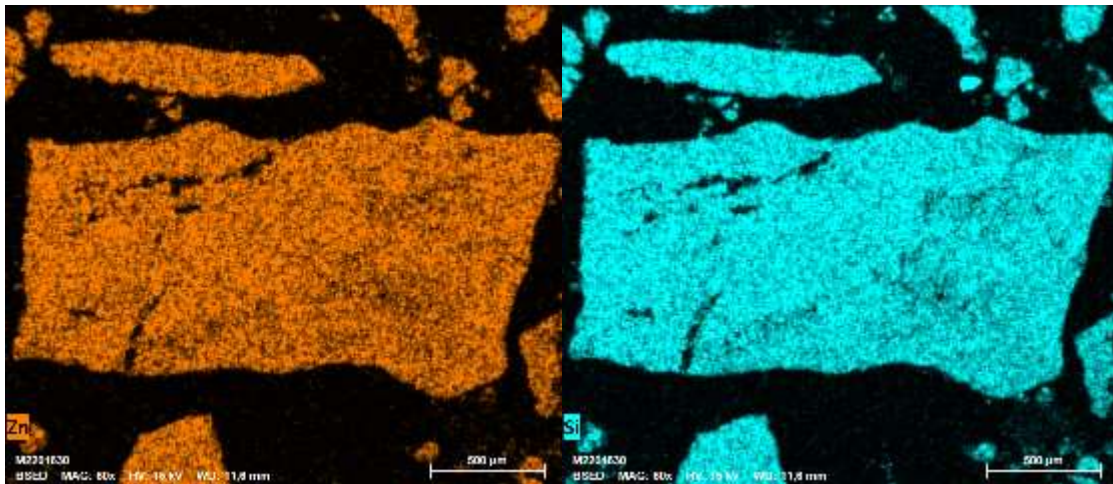


Figura 5.33 - Presença de Zn e Si em regiões comuns para partículas da amostra C3.

Novamente foram observados os elementos típicos dos demais minerais majoritários, tais como aqueles que compõem a dolomita (Ca, Mg e O) e a hematita (Fe e O), conforme imagens dos respectivos BSED apresentados no Anexo 10.5. Terminando a varredura temos no espectro apresentado na Figura 5.34 os mesmos elementos apresentados nas demais amostras do grupo C, tais como Al e K.

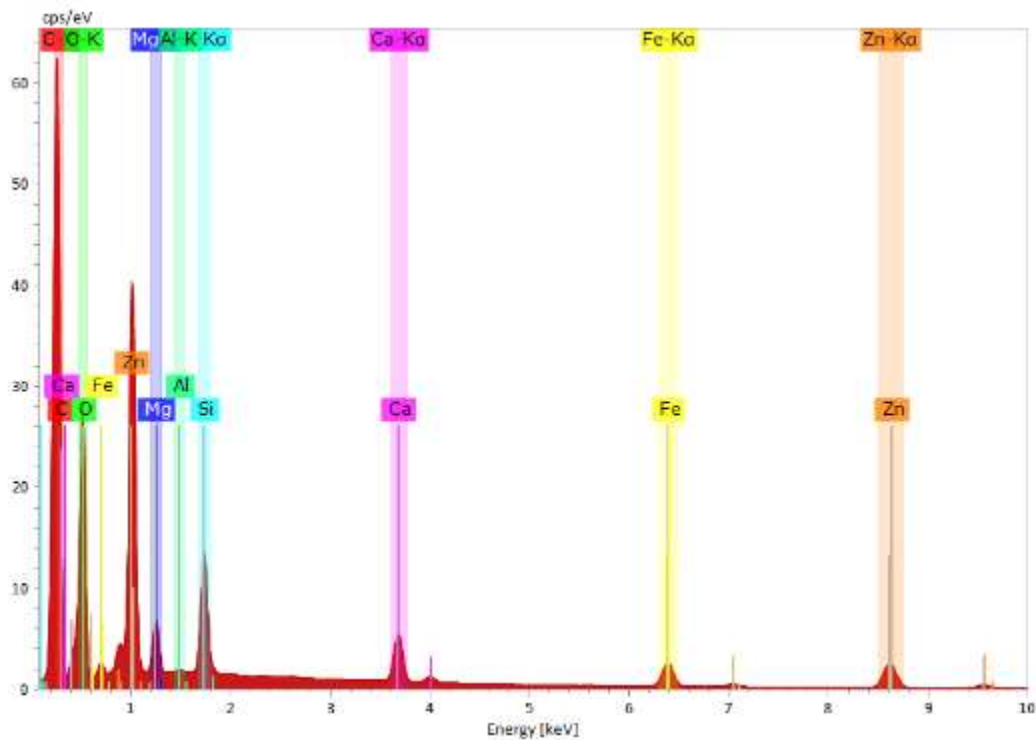


Figura 5.34 - Espectro obtido na análise via EDS das partículas da amostra C3.

5.3.12 Amostra C4

A superfície da partícula identificada como 1 na amostra C4, apresentada na Figura 5.35, teve o mapeamento realizado indicando comportamento análogo ao observado na análise das demais amostras do Grupo C.

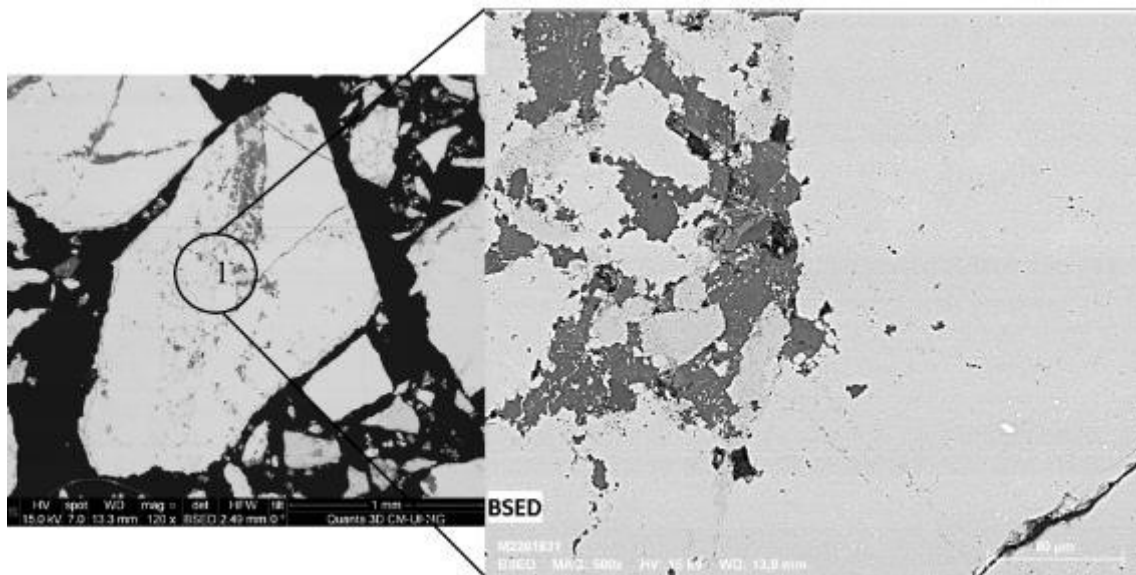


Figura 5.35 – Partícula da amostra C4 submetidas a varredura via BSED.

A análise no modo BSED apresenta os elementos típicos da Willemite distribuídos em boa parte da superfície analisada, conforme Figura 5.36 abaixo.

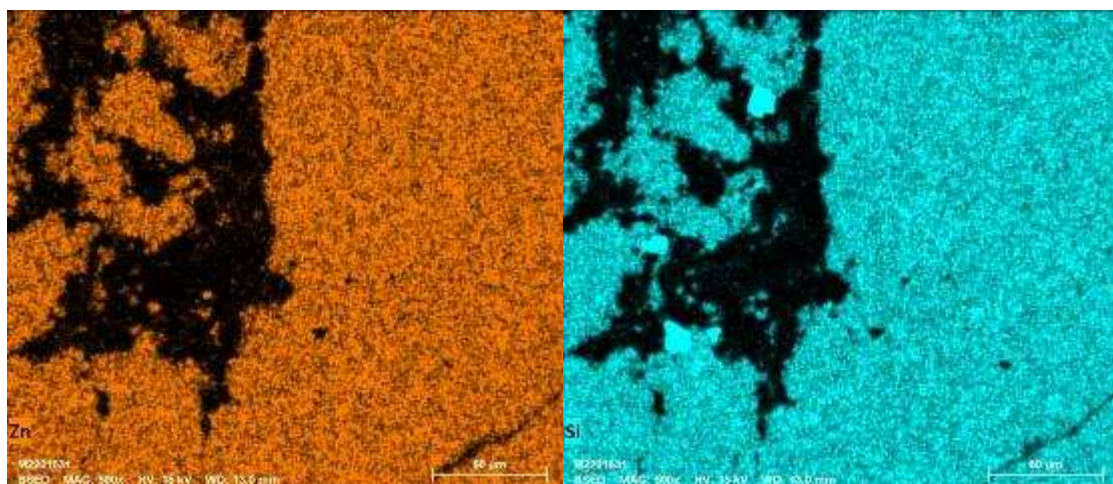


Figura 5.36 - Presença de Zn e Si em regiões comuns para partículas da amostra C4.

Com o aumento aproximado foi possível encontrar uma diversidade grande de elementos, que indicam a presença dos demais minerais majoritários, conforme Anexo 10.5, mas também elementos presentes em níveis traços, como Ag e Mo foram observados conforme espectro apresentado na Figura 5.37 abaixo.

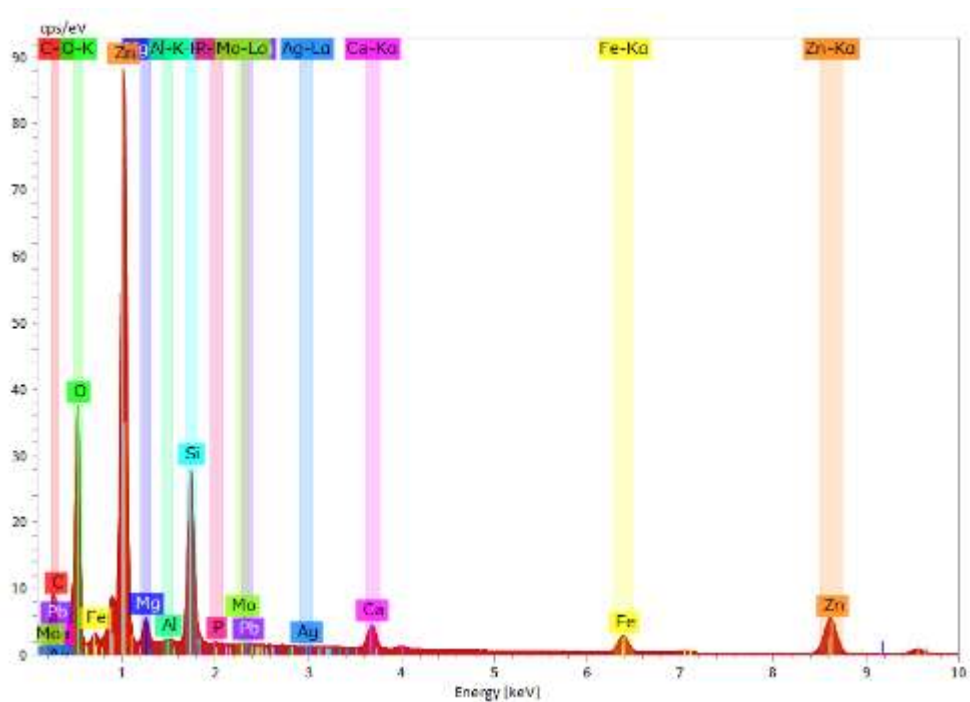


Figura 5.37 - Espectro obtido na análise via EDS das partículas da amostra C4.

5.3.13 Amostra D1

Ao se avaliar as amostras do grupo “D”, notou-se uma semelhança nos elementos identificados, mesmo em relação àqueles que seriam atípicos ao mineral de interesse willemita.

Para se observar as partículas do Grupo D1, um aumento de 750X foi considerado, como por exemplo na imagem apresentada na Figura 5.38 abaixo. Interessante notar que as amostras desse grupo são relativamente mais finas em termos granulométricos do que as amostras dos

grupos anteriores, por se tratar de concentrados obtidos na Usina, obviamente após etapas de moagem e concentração.

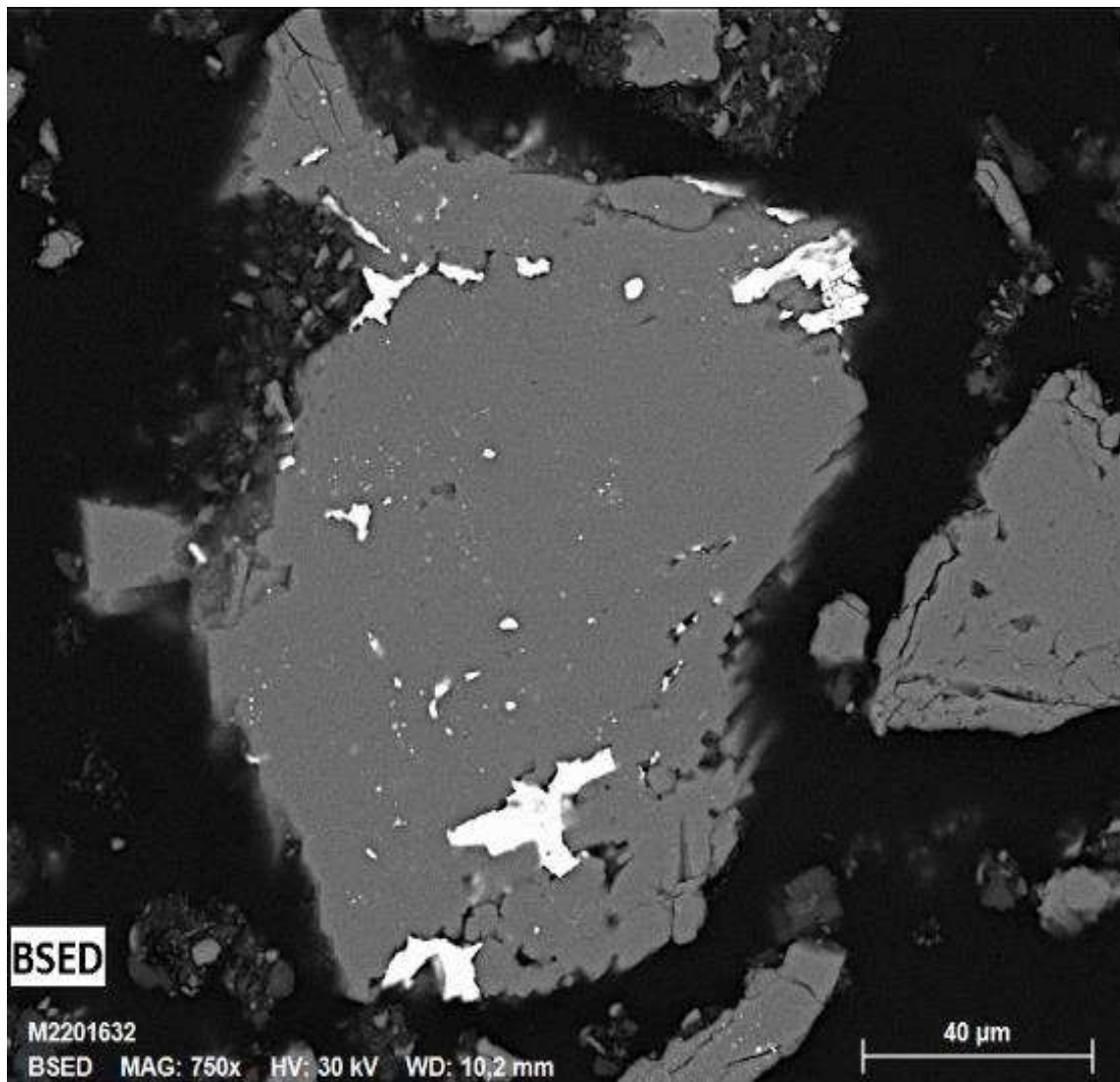


Figura 5.38 – Partículas da amostra D1 submetidas a varredura via BSED.

Nesta mesma partícula podemos listar a ocorrência dos seguintes minerais:

- Willemita, conforme mapeamento BSED mostrado na Figura 5.39 abaixo, e os demais conforme os elementos identificados no Anexo 10.5:

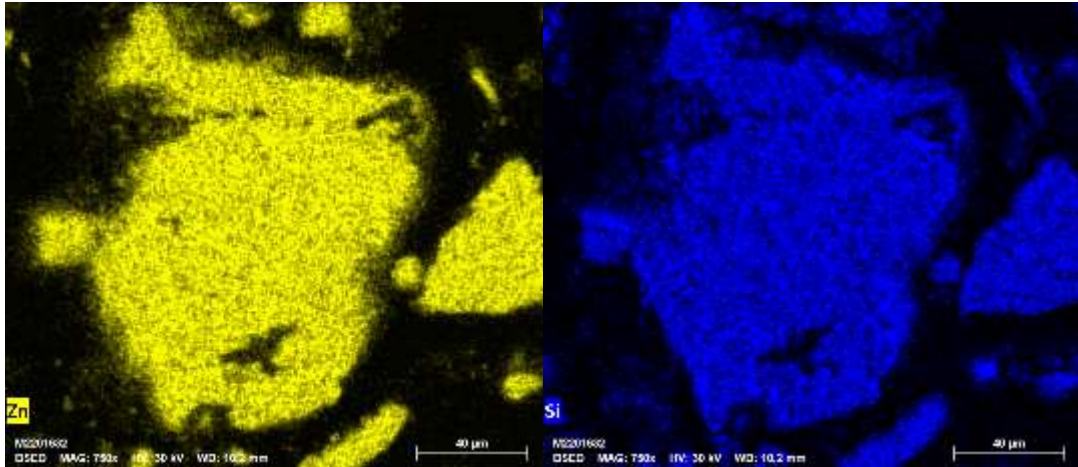


Figura 5.39 – Presença de Zn e Si em regiões comuns para partículas da amostra D1.

- Galena, conforme mapeamento BSED mostrado na Figura 5.40 abaixo, e os demais elementos identificados estão no Anexo 10.5:

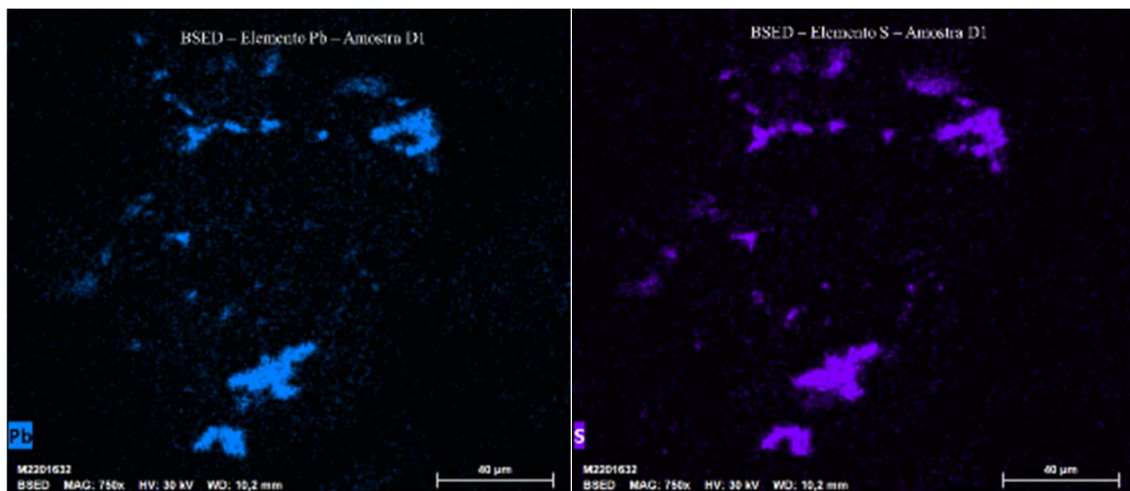


Figura 5.40 – Presença de Pb e S na amostra D1 nas regiões azul e roxo respectivamente.

Completando a lista de minerais citados acima haveria ainda uma possibilidade de grande diversidade a partir da observação de elementos tais como Cl e Ti identificados juntamente com os elementos dos minerais majoritários mostrado na Figura 5.41 abaixo.

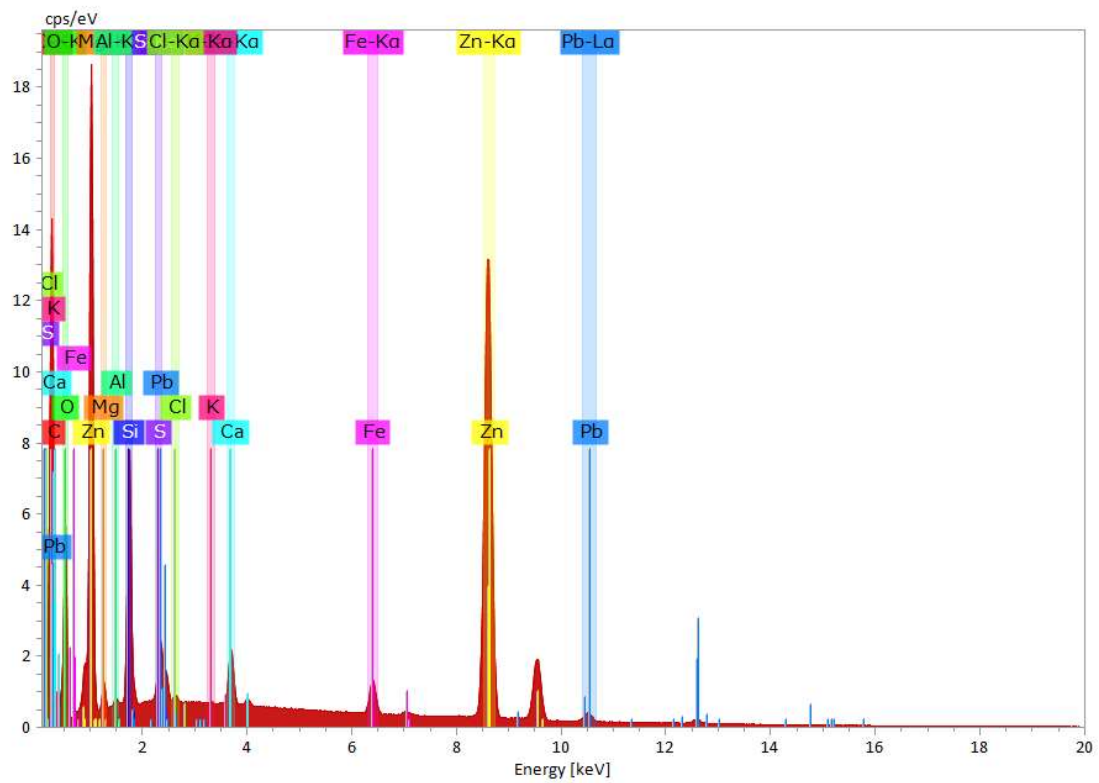


Figura 5.41 – Espectro obtido na análise via EDS das partículas da amostra D1.

5.3.14 Amostra D2

Para observar as partículas da amostra D2 um aumento ainda maior, de 1000X, foi utilizado, conforme imagem apresentada na Figura 5.42 abaixo. Este aumento destaca a natureza mais fina destas amostras e a ocorrência de grande parte das partículas na forma de ultrafinos.

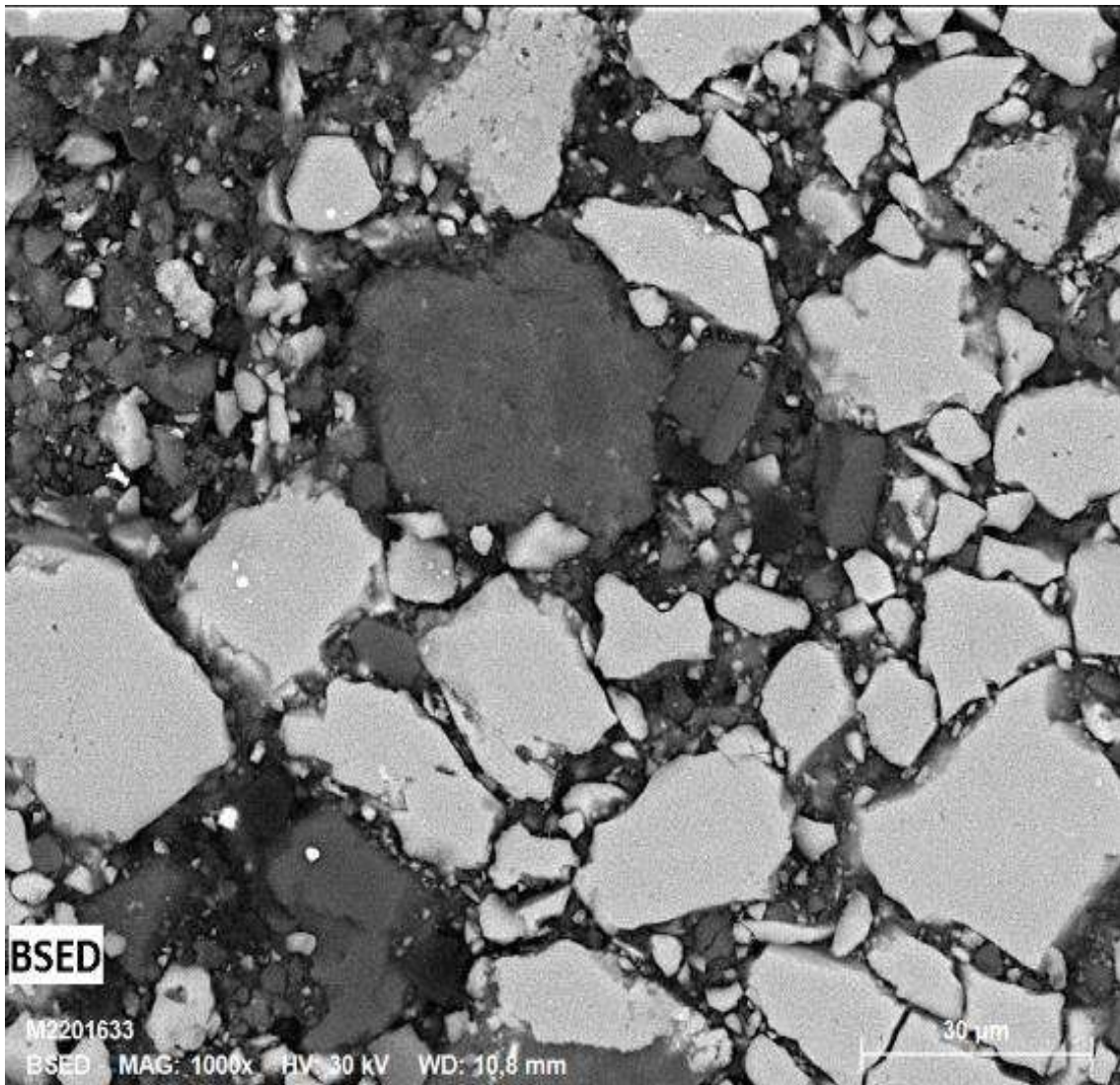


Figura 5.42 – Partículas da amostra D2 submetidas a varredura via BSED.

Seria possível mencionar que a willemita está presente nas partículas acinzentadas mais claras, com base na distribuição dos elementos Zn e Si conforme imagens apresentadas na Figura 5.43 abaixo. A ocorrência de Si em regiões distintas daquelas onde foi observado o elemento Zn pode ser atribuída ao mineral quartzo.

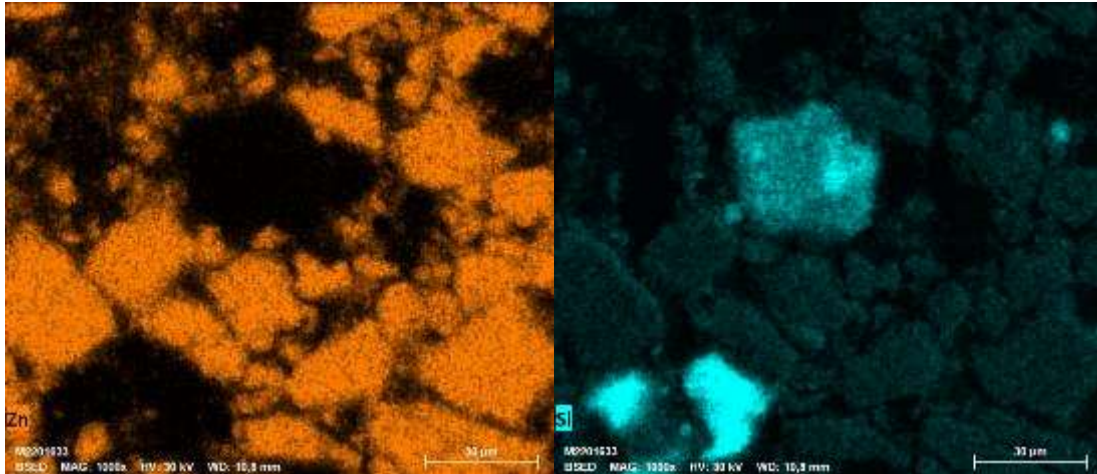


Figura 5.43 – Presença de Zn e Si em regiões comuns para partículas da amostra D2.

O espectro apresentado na Figura 5.44 apresenta os picos mais intensos para o elemento Si, o que aponta não somente para a presença de willemita mas também de quartzo e eventualmente de outros silicatos em concentração minoritária ou traços.

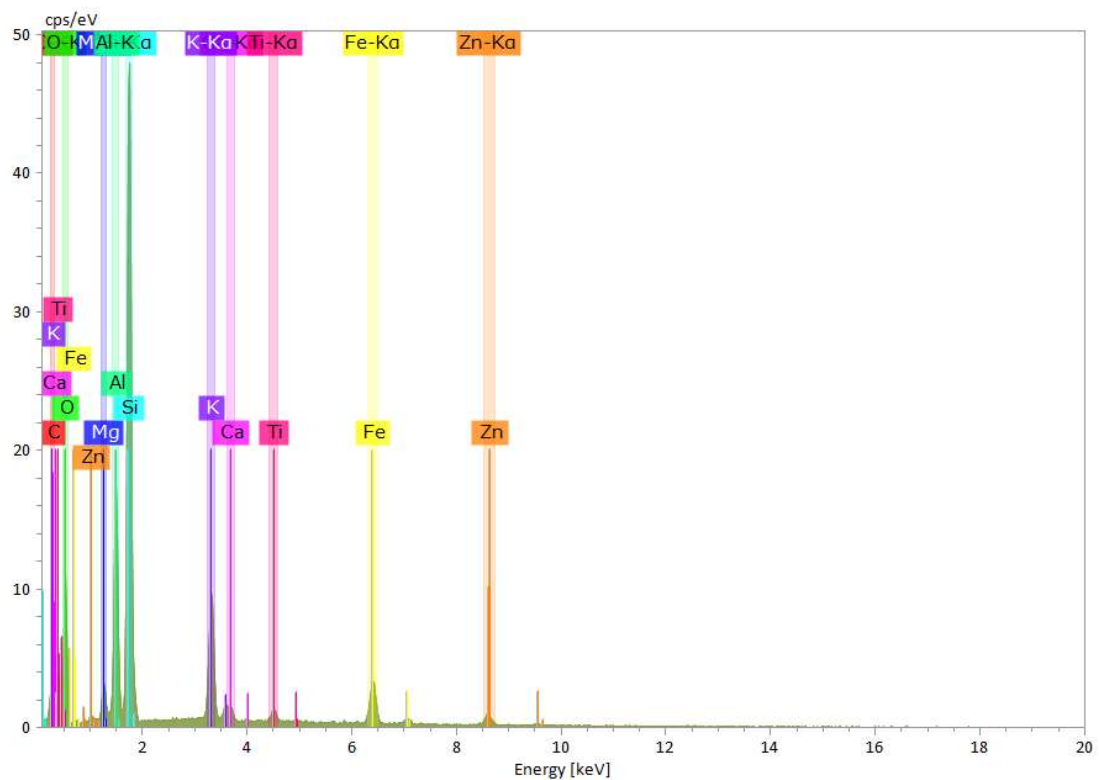


Figura 5.44 – Espectro obtido na análise via EDS das partículas da amostra D2.

5.3.15 Amostra D3

Um aumento de 150X foi o suficiente para evidenciar a ocorrência de uma série de partículas pequenas e mistas na amostra D3, conforme imagem apresentada na Figura 5.45 abaixo.

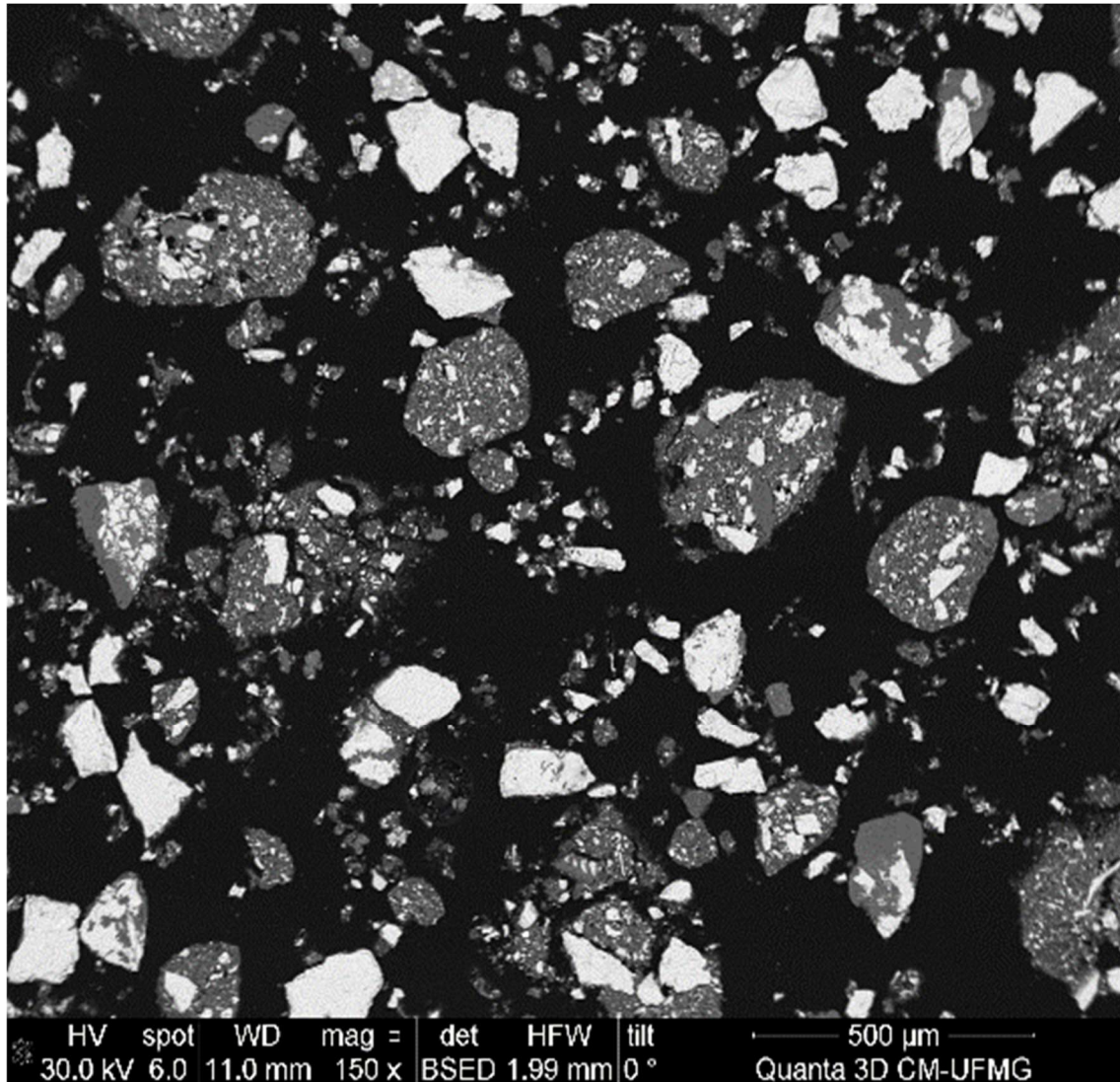


Figura 5.45 – Partículas da amostra D3 submetidas a varredura via BSED.

Avaliando as imagens coloridas geradas pelo BSED na Figura 5.46 abaixo observa-se uma distribuição de Zn em praticamente todas as partículas, sejam mistas ou não, e da mesma forma para o elemento Si. Este último aparenta estar presente até mesmo em partículas finas e ultrafinas.

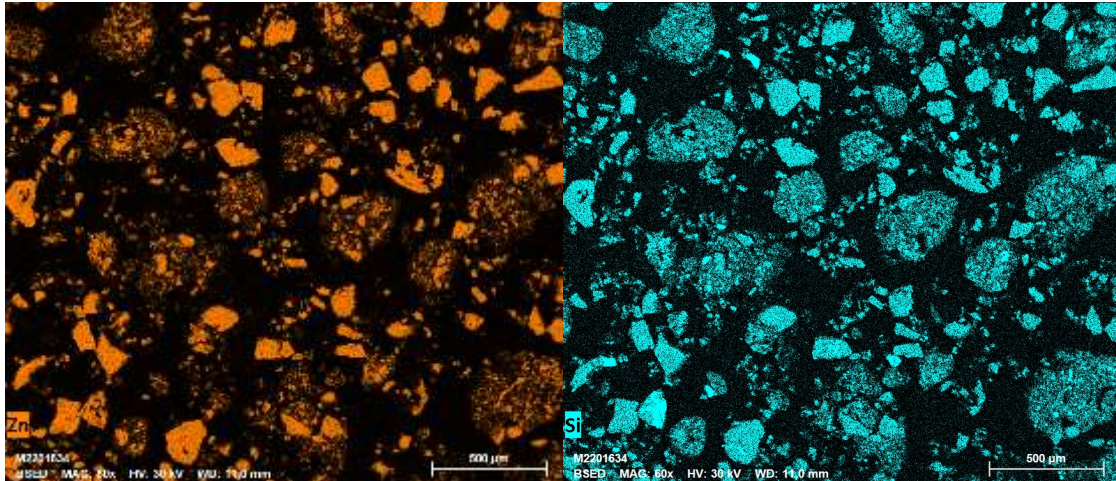


Figura 5.46 – Presença de Zn e Si em regiões comuns para partículas da amostra D3.

A avaliação dos picos do espectro apresentado na Figura 5.47 aponta para a existência de elementos que caracterizam outros minerais comumente encontrados no concentrado silicatado obtido na Usina de Vazante, tais como dolomita, hematita, etc.

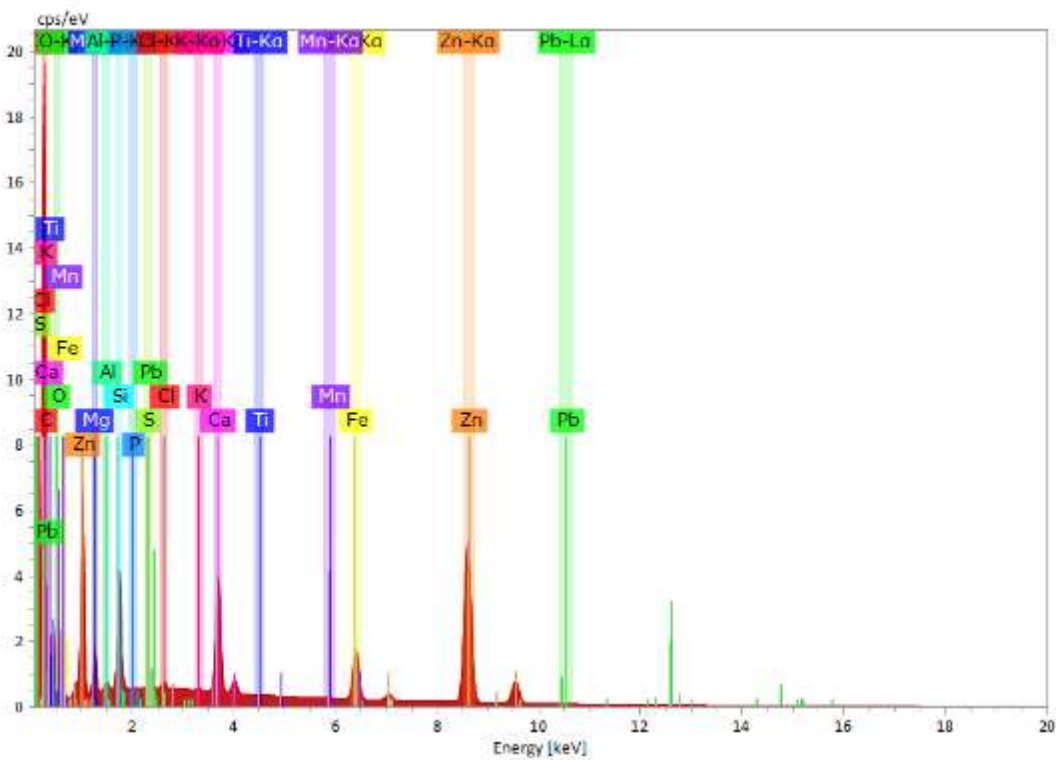


Figura 5.47 – Espectro obtido na análise via EDS das partículas da amostra D3.

Neste mesmo espectro pode ser identificado também a ocorrência de outros elementos de modo minoritário ou traço, tais como Al, Pb, Cl, P, K, Ti e Mn, que podem estar presentes na forma de óxidos, piromorfita, clorita, caulinita e etc.

5.3.16 Amostra D4

A amostra D4 foi avaliada a partir da imagem apresentada na Figura 5.48 abaixo, onde é possível ver a ocorrência de partículas finas e ultrafinas em grande quantidade a partir de um aumento de 1000X.

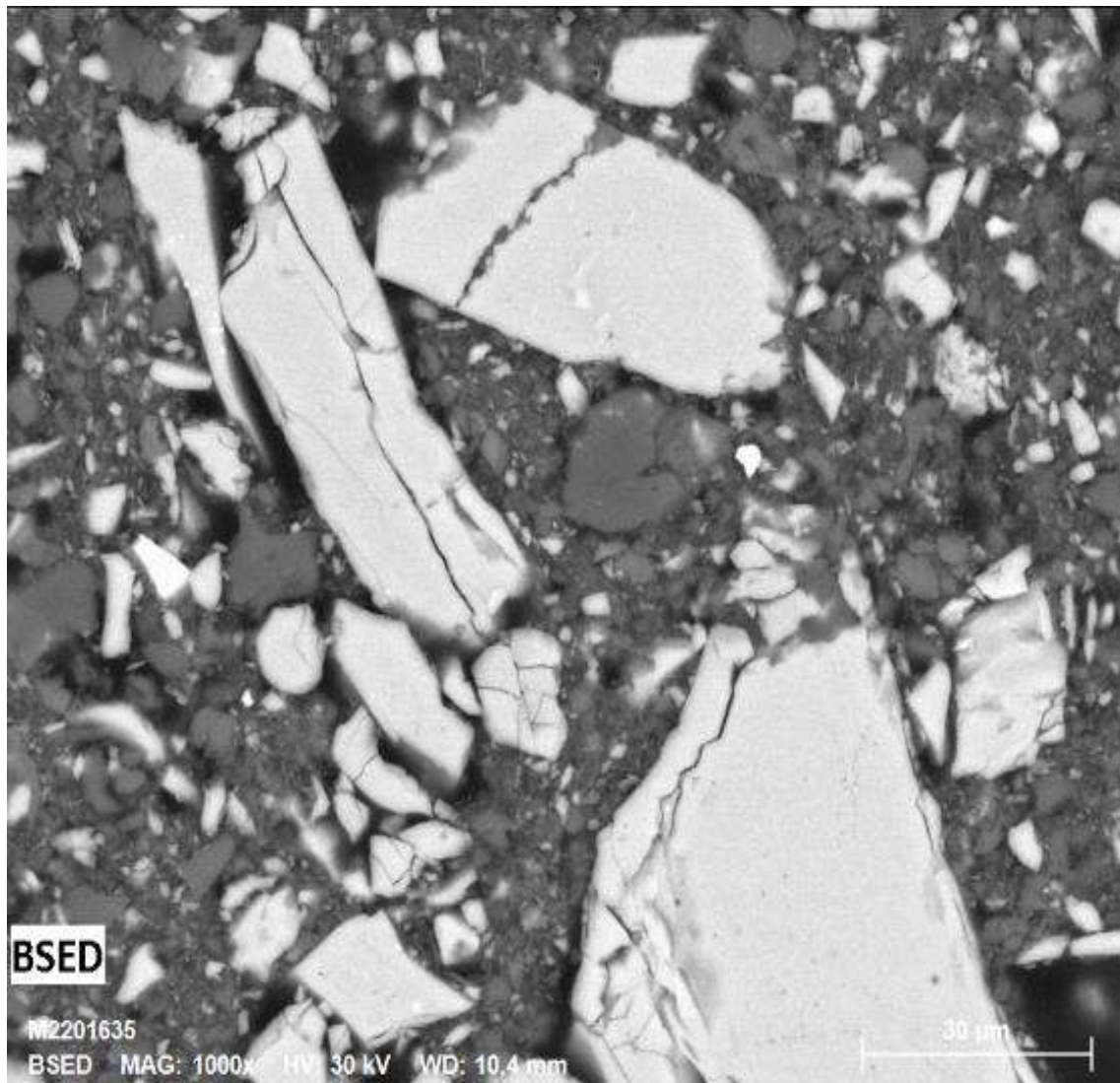


Figura 5.48 – Partículas da amostra D4 submetidas a varredura via BSED.

A presença de Zn foi identificada em toda a região analisada, bem como de Si, este último aparecendo em lacunas onde o primeiro não foi observado, conforme mapeamento de elementos apresentado na Figura 5.49 abaixo. Isto sugere que existem outros silicatos que não a willemita, evento de extremo interesse para o estudo, sendo os silicatos naturalmente de maior dificuldade de dissolução em métodos baseados em ataques ácidos.

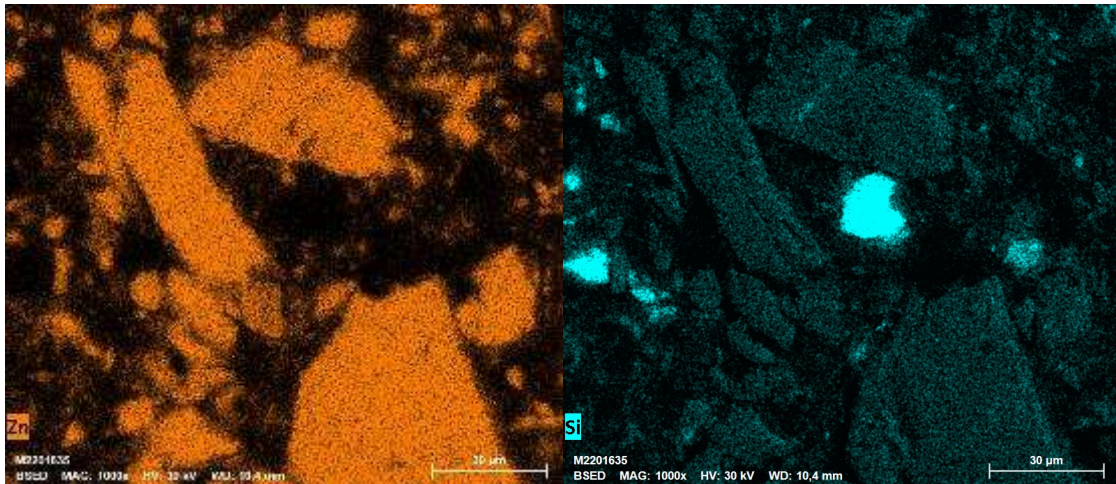


Figura 5.49 – Presença de Zn e Si em regiões comuns para partículas da amostra D4.

Observa-se a ocorrência de uma diversidade elevada de elementos químicos no espectro apresentado na Figura 5.50 abaixo. Além daqueles elementos que apontam para os minerais majoritários, tais como os elementos que compõem dolomita e hematita, outros foram mais uma vez observados em concordância com as demais amostras do Grupo D, tais como Al, Pb, Cl, K, P, S etc.

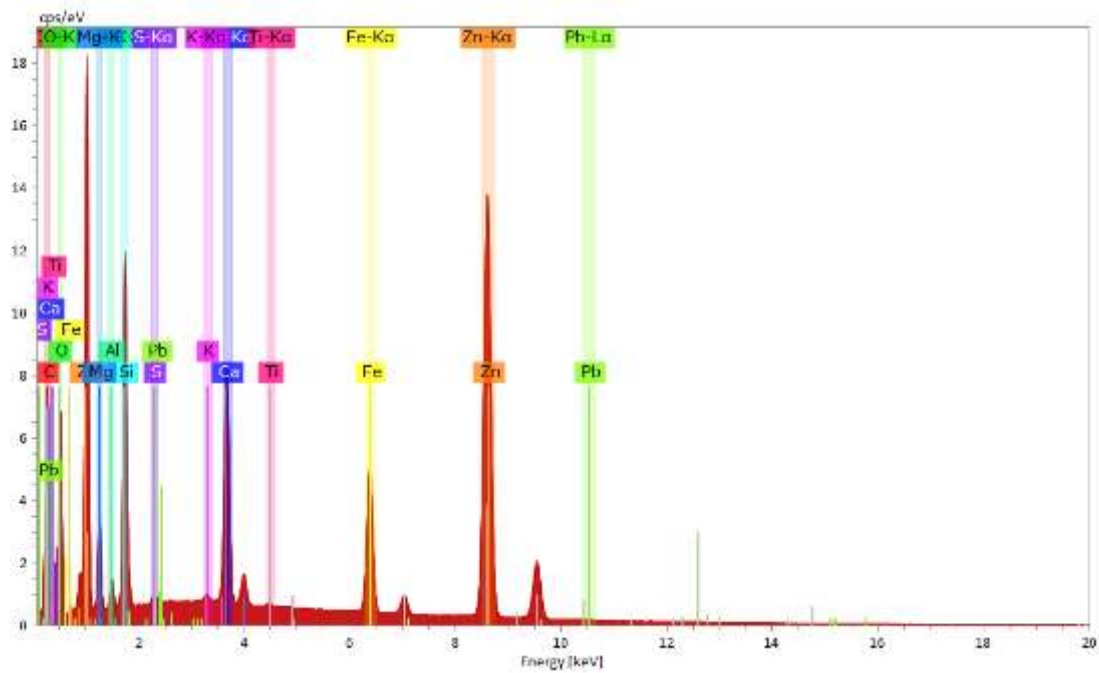


Figura 5.50 – Espectro obtido na análise via EDS das partículas da amostra D4.

5.4 Mineralogia Modal

A Tabela 5.IX abaixo apresenta uma composição mineralógica estimada a partir do uso da planilha eletrônica MINSQ. Devido a uma correlação satisfatória para os principais minerais identificados pela difratometria de raios X considera-se seguro utilizar estas informações como qualitativas em complemento as demais informações obtidas nesta fase de caracterização de cada amostra individual.

Tabela 5.IX – Concentrações mineralógicas calculadas a partir de mineralogia modal.

Amostra	Quartzo	Zn Franklinita	Willemita	Cerussita	Fe Clorita	Mg Clorita	Calcita	Ankerita	Zn Clorita	Barita	Pirita	Smithsonita	Galena	Esfalerita	Calcocita	Gahnita	Dolomita	Hemimorfita	Hematita	TOTAL	Residual SSQ
A1	2,6	0,1	7,2	0,2	0,0	2,2	0,0	0,0	7,2	0,0	0,0	5,3	0,0	0,0	0,0	0,0	88,6	0,0	0,5	100,0	0,2
A2	2,2	0,0	8,3	0,3	0,0	0,5	0,0	0,0	8,3	0,0	0,0	4,2	0,0	0,4	0,0	0,0	87,8	0,0	1,8	100,0	0,0
A3	2,3	0,0	9,6	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	9,6	0,0	0,0	4,5	0,0	0,4	0,0	0,0	85,8	0,0	0,9	100,0	0,0
A4	4,9	0,0	9,7	0,4	0,0	0,0	0,2	0,2	8,1	0,0	0,0	8,4	0,0	0,4	0,0	0,0	82,5	0,0	0,8	100,0	0,0
B1	4,4	1,5	15,1	0,2	0,0	4,1	3,9	7,6	0,0	3,3	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	56,1	0,4	7,9	100,0	0,1
B2	1,2	1,5	15,4	0,4	0,0	4,2	2,7	7,7	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	54,9	0,4	10,8	100,0	0,3
B3	1,0	1,5	17,1	0,4	0,0	4,2	0,0	2,5	0,0	3,1	0,0	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0	71,9	0,0	4,0	100,0	0,2
B4	1,6	1,7	18,3	0,3	0,0	3,9	6,8	7,6	0,0	0,0	1,4	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	33,5	0,0	22,3	100,0	0,0
C1	4,0	1,7	60,2	0,5	0,0	3,4	0,0	4,3	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	5,2	0,0	16,3	100,0	0,0
C2	0,0	3,4	63,8	0,8	0,0	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,9	10,2	0,0	13,8	100,0	0,4
C3	0,7	4,2	65,9	0,3	0,0	0,0	0,5	0,0	2,5	0,0	0,0	1,1	0,0	0,0	0,0	0,9	8,3	0,0	14,8	100,0	0,0
C4	0,0	4,1	67,0	0,4	0,0	1,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	0,0	0,0	0,0	0,8	5,9	0,0	17,4	100,0	0,2
D1	2,2	3,8	65,6	0,3	0,0	0,0	3,0	0,0	7,5	0,0	0,1	3,6	0,0	0,1	0,0	0,0	13,9	0,0	4,3	100,0	0,0
D2	1,4	4,0	67,6	0,5	0,0	0,3	3,0	0,0	8,0	0,0	0,0	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,5	0,0	4,0	100,0	0,0
D3	1,3	4,2	67,2	0,4	0,0	0,0	2,7	0,0	7,2	0,0	0,0	3,5	0,0	0,0	0,0	0,0	14,4	0,0	4,1	100,0	0,0
D4	1,7	4,1	69,9	0,4	0,0	0,0	2,6	0,0	7,6	0,0	0,1	3,6	0,0	0,1	0,0	0,0	11,8	0,0	3,4	100,0	0,0

Um gráfico de correlação entre os resultados do DRX e do MINSQ foi obtido para quatro dos minerais majoritários identificados através da difratometria de raios X, mostrando que os resultados da mineralogia modal podem ser considerados como satisfatórios para complementar a descrição qualitativa das amostras. Estes gráficos estão apresentados na Figura 5.51 a seguir.

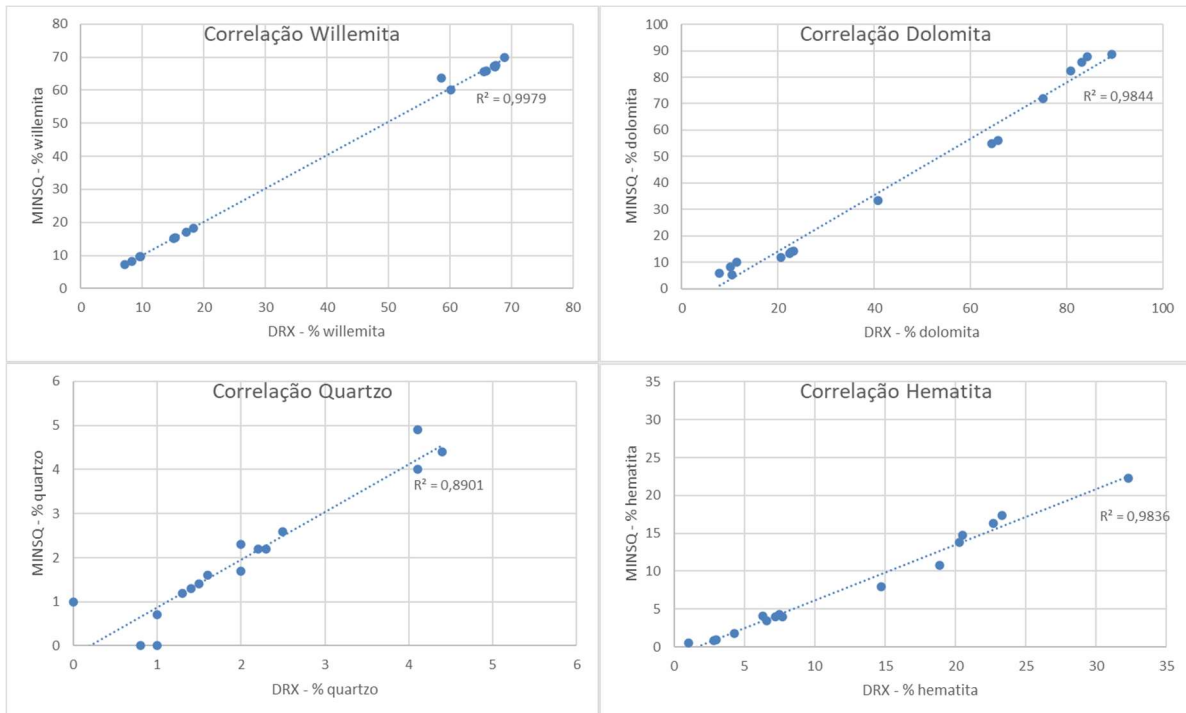


Figura 5.51 – Correlação entre Mineralogia Modal (MINSQ) e DRX.

Baseado em todas as informações levantadas anteriormente, envolvendo as caracterizações por difratometria de raios X, análise de imagens por varredura via MEV/EDS e cálculos de mineralogia modal a Tabela 5.X abaixo foi construída de modo a facilitar a identificação de elementos e minerais presentes em cada uma das 16 amostras analisadas no projeto.

Tabela 5.X – Elementos e minerais com a presença detectada pelos métodos de caracterização apresentados e por mineralogia modal.

Amostra	Elementos																			Minerais																											
	Ag	Al	Ba	C	Ca	Cl	Cu	K	F	Fe	Mg	Mn	Mo	N	Na	Ni	O	P	Pb	S	Si	Ti	Zn	Quartzo	Zn Franklinita	Willemita	Cerussita	Fe Clorita	Mg Clorita	Calcita	Ankerita	Zn Clorita	Barita	Pirita	Smithsonita	Galena	Esfalerita	Calcocita	Gahnita	Dolomita	Hemimorfita	Hematita					
A1		X		X	X			X		X	X						X	X		X		X		X	X	X	X				X											X		X			
A2		X		X	X			X		X	X						X	X	X	X		X		X		X						X								X			X		X		
A3		X		X	X		X	X		X	X						X	X	X	X	X	X		X		X					X										X			X		X	
A4		X		X	X			X		X	X	X					X	X	X	X		X		X		X		X	X			X											X		X		X
B1		X	X	X	X			X		X	X			X			X	X	X	X	X	X		X		X		X	X			X										X	X	X		X	
B2		X		X	X			X		X	X			X		X	X	X	X	X		X		X		X		X	X			X										X	X	X		X	
B3		X	X	X	X			X		X	X	X					X	X	X	X	X	X		X		X		X			X												X		X		X
B4		X		X	X			X		X	X						X	X	X	X		X		X		X		X	X			X											X		X		X
C1		X		X	X		X	X	X	X	X						X	X	X	X	X	X		X		X		X			X												X		X		X
C2		X		X	X		X	X	X	X	X						X	X	X	X		X		X		X		X			X											X		X		X	
C3		X		X	X		X	X	X	X	X						X	X	X	X	X	X		X		X		X			X											X		X		X	
C4	X	X		X	X		X	X	X	X	X		X				X	X	X	X		X		X		X		X			X											X		X		X	
D1		X		X	X	X	X	X	X	X	X						X	X	X	X	X	X		X		X		X			X											X		X		X	
D2		X		X	X	X	X	X	X	X	X						X	X	X	X	X	X		X		X		X			X											X		X		X	
D3		X		X	X	X	X	X	X	X	X						X	X	X	X	X	X		X		X		X			X												X		X		X
D4		X		X	X		X	X	X	X	X						X	X	X	X	X	X		X		X		X			X											X		X		X	

5.5 Análises Químicas

As Tabelas 5.XI, 5.XII e 5.XIII abaixo apresentam, respectivamente, os resultados em triplicata obtidos para cada variação de massa em cada um dos métodos analíticos estudados, respectivamente para os métodos de abertura digestão com quatro ácidos, digestão com dois ácidos e espectrometria de fluorescência de raios X. É interessante lembrar que nos métodos de digestão com quatro ácidos e com dois ácidos as massas de amostra submetidas ao ataque químico foram de 0,2500g, 0,5000g e 1,0000g. No caso da determinação por espectrometria de raios X e em função de uma curva de calibração já desenvolvida e validada em uso as massas de amostra utilizadas foram de 0,1500g, 0,3000g e 0,6000g. A menor variação de massa estudada em cada método é aquela proveniente de métodos analíticos validados conforme procedimentos internos do laboratório da Nexa e que atendem a normas e certificações que este laboratório possui.

Tabela 5.XI – Resultados em triplicata obtidos para as variações de massa do método de digestão por 4 ácidos. Teor de Zn expresso em %.

Amostra / massa (triplicata)	0,25g			0,50g			1,00g		
A1	4,39	4,52	4,45	4,43	4,39	4,52	4,32	4,29	4,52
A2	5,04	4,98	4,99	5,12	5,21	4,96	5,24	5,02	4,99
A3	5,65	5,59	5,72	5,75	5,64	5,53	5,51	5,67	5,44
A4	5,62	5,76	5,61	5,74	5,43	5,62	5,84	5,39	5,59
B1	9,11	9,23	9,09	9,22	9,24	9,28	9,31	9,15	9,39
B2	8,79	8,98	8,87	8,84	8,88	9,02	8,87	9,01	9,18
B3	10,25	10,19	10,31	10,33	10,21	10,12	10,45	10,12	10,24
B4	10,02	9,97	9,89	10,08	9,94	10,06	10,15	10,02	10,21
C1	35,93	35,71	35,77	35,72	35,83	35,96	35,97	35,59	35,75
C2	38,06	37,98	37,89	38,09	38,27	38,32	38,43	38,08	38,29
C3	39,03	38,99	38,87	39,22	39,44	39,05	39,23	39,01	39,52
C4	39,31	39,12	39,05	39,19	39,37	39,12	39,53	39,24	39,11
D1	39,41	39,07	39,25	39,11	39,28	39,48	39,63	39,11	39,25
D2	39,73	39,45	39,52	39,73	39,45	39,52	39,55	39,28	39,65
D3	39,31	39,04	39,41	39,13	39,42	39,03	39,17	39,67	39,38
D4	41,07	41,23	41,28	40,99	41,26	41,15	41,19	41,37	41,02

Tabela 5.XII – Resultados em triplicata obtidos para as variações de massa do método de digestão por 2 ácidos. Teor de Zn expresso em %

Amostra / massa (triplicata)	0,25g			0,50g			1,00g		
A1	4,54	4,36	4,34	4,32	4,31	4,41	4,27	4,27	4,22
A2	5,22	5,21	5,20	5,13	5,11	5,12	5,14	5,05	5,01
A3	5,74	5,95	5,66	5,69	5,55	5,59	5,60	5,55	5,47
A4	5,73	5,66	5,87	5,83	5,81	5,79	5,74	5,70	5,80
B1	9,20	9,04	8,96	8,91	8,82	8,73	8,68	8,72	8,86
B2	8,64	8,94	8,69	8,86	8,74	8,60	8,47	8,53	8,57
B3	11,55	10,28	10,50	10,20	10,23	10,48	10,19	10,07	10,11
B4	10,26	10,25	10,16	10,11	10,16	10,06	9,61	9,51	9,68
C1	35,72	35,85	35,85	34,92	35,24	35,23	34,52	34,41	34,51
C2	38,25	37,81	38,20	37,84	37,66	37,36	36,76	36,65	36,68
C3	38,26	38,53	38,62	38,08	38,41	38,71	37,58	37,42	37,90
C4	39,07	39,60	38,52	39,01	38,02	38,40	38,24	37,82	38,20
D1	38,48	38,86	39,11	38,55	38,73	38,50	37,07	37,82	37,93
D2	38,76	39,24	40,11	38,83	38,84	39,04	37,95	38,01	38,20
D3	39,35	39,32	39,59	38,98	39,33	39,00	37,84	38,01	38,24
D4	41,27	41,12	41,45	40,78	40,63	40,91	40,11	40,01	39,82

Tabela 5.XIII – Resultados em triplicata obtidos para as variações de massa do método de espectrometria de fluorescência de raios X. Teor de Zn expresso em %.

Amostra / massa (triplicata)	0,15g			0,30g			0,60g		
A1	4,43	4,43	4,41	4,52	4,49	4,49	4,37	4,42	4,40
A2	4,90	4,93	4,90	5,13	5,14	5,13	5,12	5,09	5,08
A3	5,52	5,59	5,56	5,58	5,69	5,50	5,54	5,55	5,53
A4	5,81	5,82	5,81	5,72	5,73	5,73	5,69	5,69	5,71
B1	8,92	8,84	8,83	8,88	8,80	8,76	8,92	8,84	8,83
B2	8,54	8,33	8,57	8,77	8,69	8,77	8,54	8,33	8,57
B3	10,73	9,99	10,36	10,44	10,30	10,32	10,73	9,99	10,36
B4	9,99	9,67	10,01	10,26	10,16	10,03	9,99	9,67	10,01
C1	35,06	34,95	34,92	36,18	36,19	36,06	36,37	36,46	36,38
C2	37,31	37,52	37,10	39,58	39,76	39,70	39,88	39,46	39,25
C3	37,95	38,11	38,36	40,02	40,15	40,11	40,65	40,64	40,46
C4	38,72	38,49	37,77	41,76	41,46	41,65	41,33	40,93	40,50
D1	38,66	38,68	38,45	39,23	39,37	39,14	38,83	38,86	38,78
D2	39,22	39,61	39,70	40,42	39,92	40,19	39,93	39,73	39,79
D3	38,88	39,31	39,07	40,47	38,99	39,92	40,51	40,13	39,78
D4	40,96	40,94	41,03	41,43	41,60	41,90	41,53	41,44	41,56

A partir dos resultados individuais obtidos na análise em triplicata em cada método e para cada condição de massa (tamanho da alíquota) as médias e o coeficiente de variação foram calculados e estão apresentados na Tabela 5.XIV abaixo.

Tabela 5.XIV – Resultados para os teores de Zn, teor médio (\bar{x}) e coeficiente de variação (cv) expressos em % a partir de triplicatas para os três métodos (digestão 4-ácidos, digestão 2-ácidos e FRX).

AMOSTRA	4AC-M1		4AC-M2		4AC-M3		2AC-M1		2AC-M2		2AC-M3		FRX-M1		FRX-M2		FRX-M3	
	\bar{x}	cv	\bar{x}	cv	\bar{x}	cv	\bar{x}	cv	\bar{x}	cv	\bar{x}	cv	\bar{x}	cv	\bar{x}	cv	\bar{x}	cv
A1	4,45	1,5	4,45	1,5	4,38	2,9	4,41	2,4	4,35	1,2	4,25	0,7	4,42	0,3	4,50	0,4	4,40	0,6
A2	5,00	0,6	5,10	2,5	5,08	2,7	5,21	0,2	5,12	0,2	5,06	1,3	4,91	0,4	5,13	0,1	5,10	0,4
A3	5,65	1,2	5,64	2,0	5,54	2,1	5,78	2,6	5,61	1,3	5,54	1,2	5,56	0,6	5,59	1,7	5,54	0,2
A4	5,66	1,5	5,60	2,8	5,61	4,0	5,75	1,9	5,81	0,4	5,75	0,9	5,81	0,1	5,73	0,1	5,70	0,2
B1	9,14	0,8	9,25	0,3	9,28	1,3	9,07	1,4	8,82	1,0	8,75	1,1	8,86	0,6	8,81	0,7	8,86	0,6
B2	8,88	1,1	8,91	1,1	9,02	1,7	8,76	1,8	8,73	1,5	8,52	0,6	8,48	1,5	8,74	0,5	8,48	1,5
B3	10,25	0,6	10,22	1,0	10,27	1,6	10,78	6,3	10,30	1,5	10,12	0,6	10,36	3,6	10,35	0,7	10,36	3,6
B4	9,96	0,7	10,03	0,8	10,13	1,0	10,22	0,6	10,11	0,5	9,60	0,9	9,89	1,9	10,15	1,1	9,89	1,9
C1	35,80	0,3	35,84	0,3	35,77	0,5	35,80	0,2	35,13	0,5	34,48	0,2	34,98	0,2	36,14	0,2	36,40	0,1
C2	37,98	0,2	38,23	0,3	38,27	0,5	38,08	0,6	37,62	0,6	36,70	0,1	37,31	0,6	39,68	0,2	39,53	0,8
C3	38,96	0,2	39,24	0,5	39,25	0,7	38,47	0,5	38,40	0,8	37,63	0,6	38,14	0,5	40,09	0,2	40,58	0,3
C4	39,16	0,3	39,23	0,3	39,29	0,5	39,06	1,4	38,48	1,3	38,09	0,6	38,33	1,3	41,62	0,4	40,92	1,0
D1	39,24	0,4	39,29	0,5	39,33	0,7	38,82	0,8	38,59	0,3	37,61	1,3	38,60	0,3	39,25	0,3	38,82	0,1
D2	39,57	0,4	39,57	0,4	39,49	0,5	39,37	1,7	38,91	0,3	38,06	0,3	39,51	0,6	40,18	0,6	39,82	0,3
D3	39,25	0,5	39,19	0,5	39,41	0,6	39,42	0,4	39,10	0,5	38,03	0,5	39,09	0,6	39,79	1,9	40,14	0,9
D4	41,19	0,3	41,13	0,3	41,19	0,4	41,28	0,4	40,77	0,3	39,98	0,4	40,98	0,1	41,64	0,6	41,51	0,2

De posse dos resultados individuais os gráficos de dispersão foram obtidos para cada uma das amostras, trazendo o comparativo para a dispersão entre todos os métodos e todas as variações de massa de amostra estudadas, para cada uma das amostras, conforme apresentado nas Figuras de 5.52 a 5.67 abaixo. A legenda trazida em cada gráfico segue o padrão de codificação alfanumérico METODO-AMOSTRA-MASSA, sendo aqui o método resumido como 4AC (titulação / ataque com 4 ácidos), 2AC (titulação / ataque com 2 ácidos) e FRX (pastilha fundida / fluorescência de raios X).

Para as amostras do Grupo A, Figuras 5.52 a 5.55, se observa alguns comportamentos sistêmicos, tais como uma maior linearidade nas respostas do método de digestão com 4-ácidos, um comportamento de decréscimo na resposta (teor de Zn) para o método de digestão com 2-

ácidos à medida em que se aumentou a massa de amostra e um comportamento aleatório para a técnica de fluorescência de raios X com diferentes massas de amostra sendo empregada.

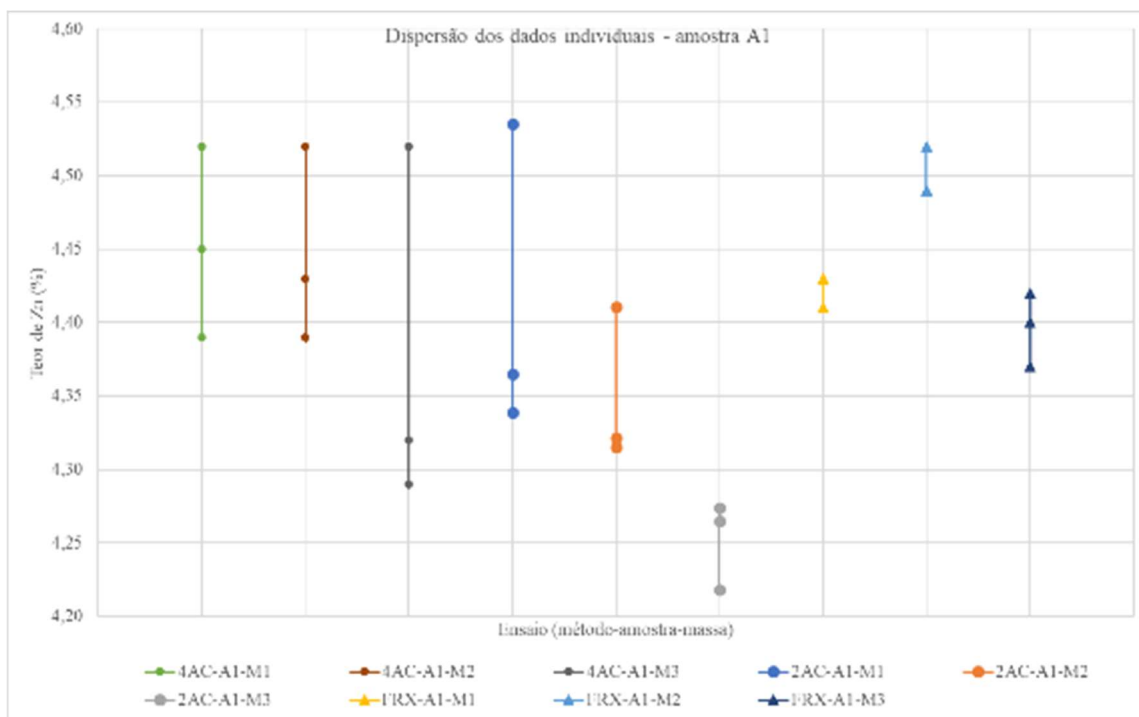


Figura 5.52 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra A1.

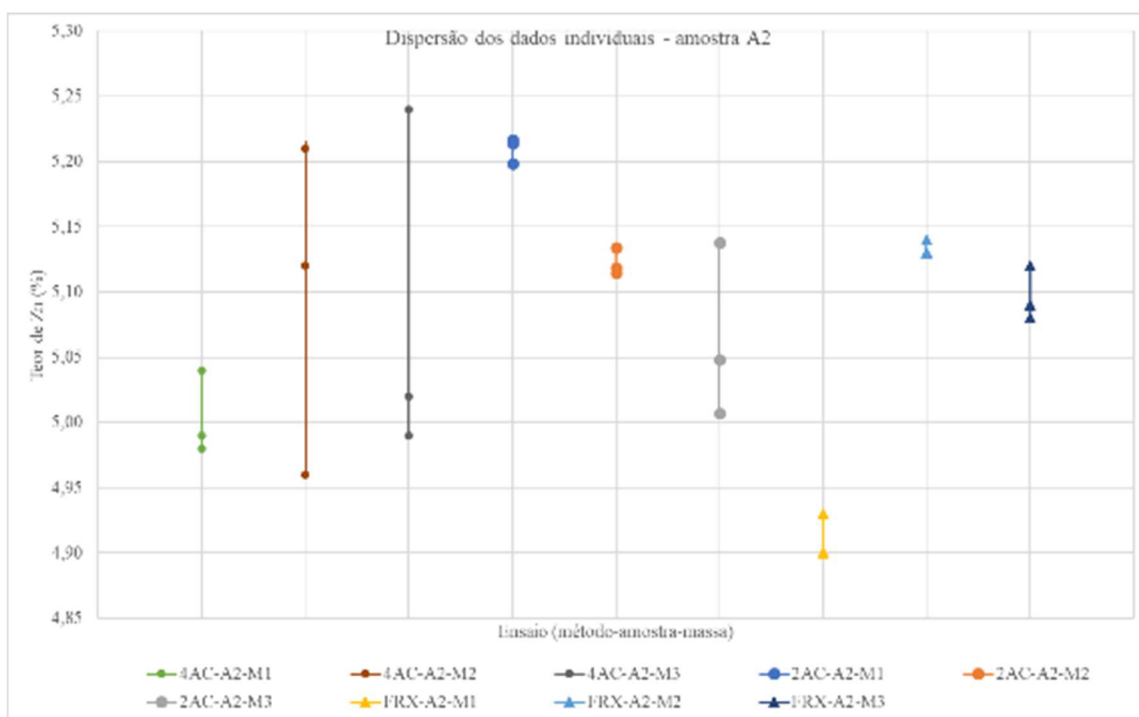


Figura 5.53 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra A2.

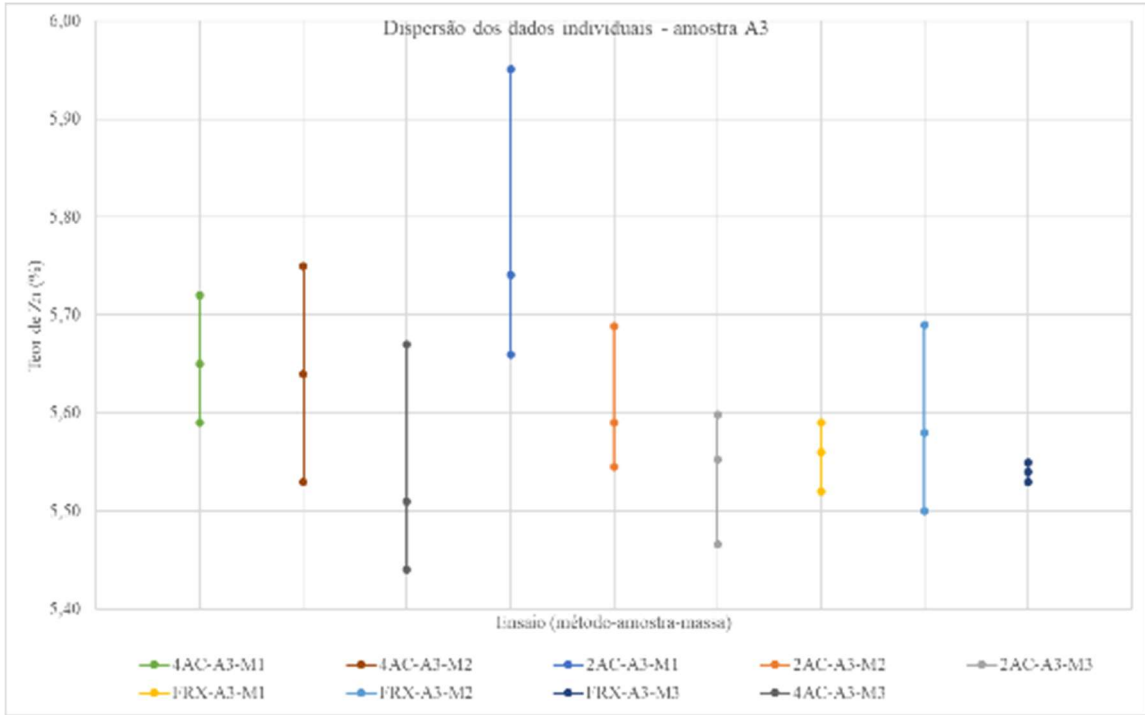


Figura 5.54 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra A3.

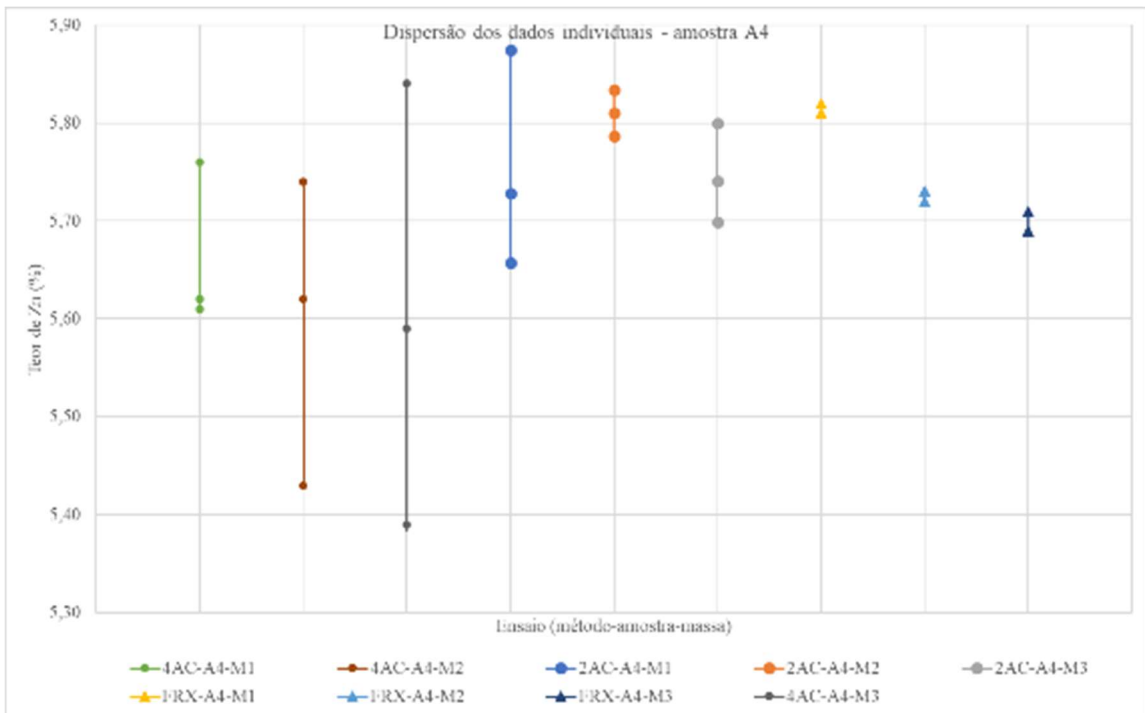


Figura 5.55 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra A4.

Já para as amostras do Grupo B, Figuras 5.56 a 5.59, com exceção de uma pequena tendência de aumento na resposta a partir do aumento de massa para o método de digestão de

4-ácidos os demais comportamentos voltaram a se repetir: o decréscimo nas concentrações de Zn a partir do aumento de massa para o método de digestão com 2-ácidos e a aleatoriedade dos resultados para o método de fluorescência de raios X a partir das variações de massa.

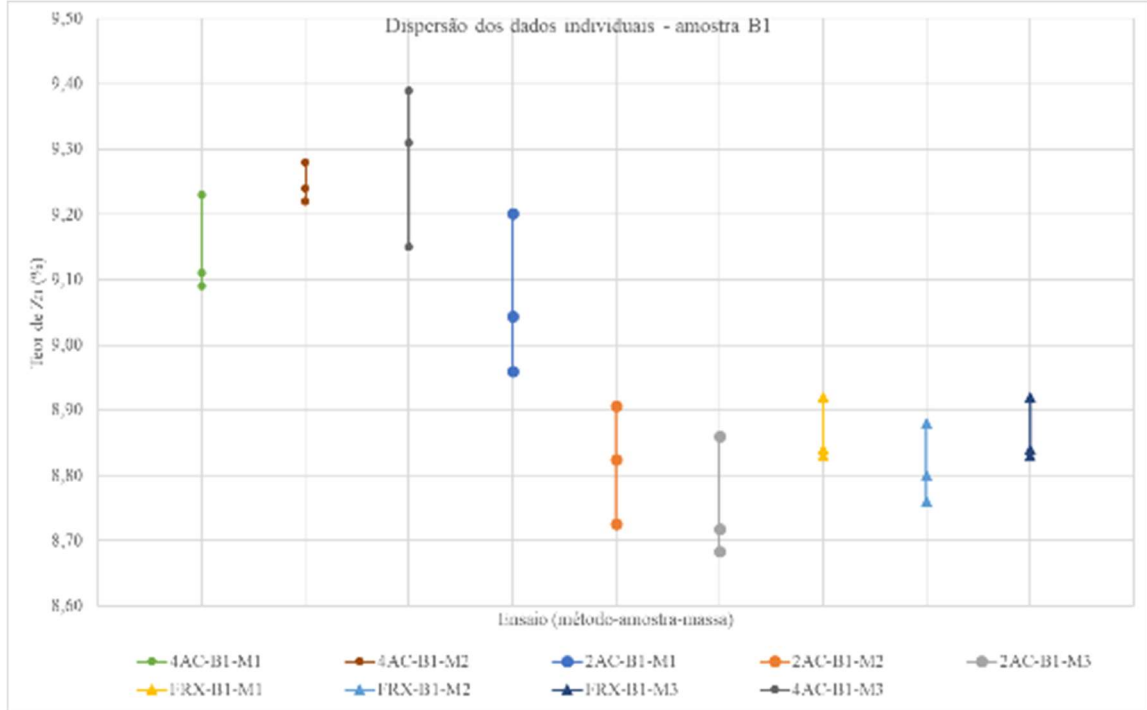


Figura 5.56 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra B1.

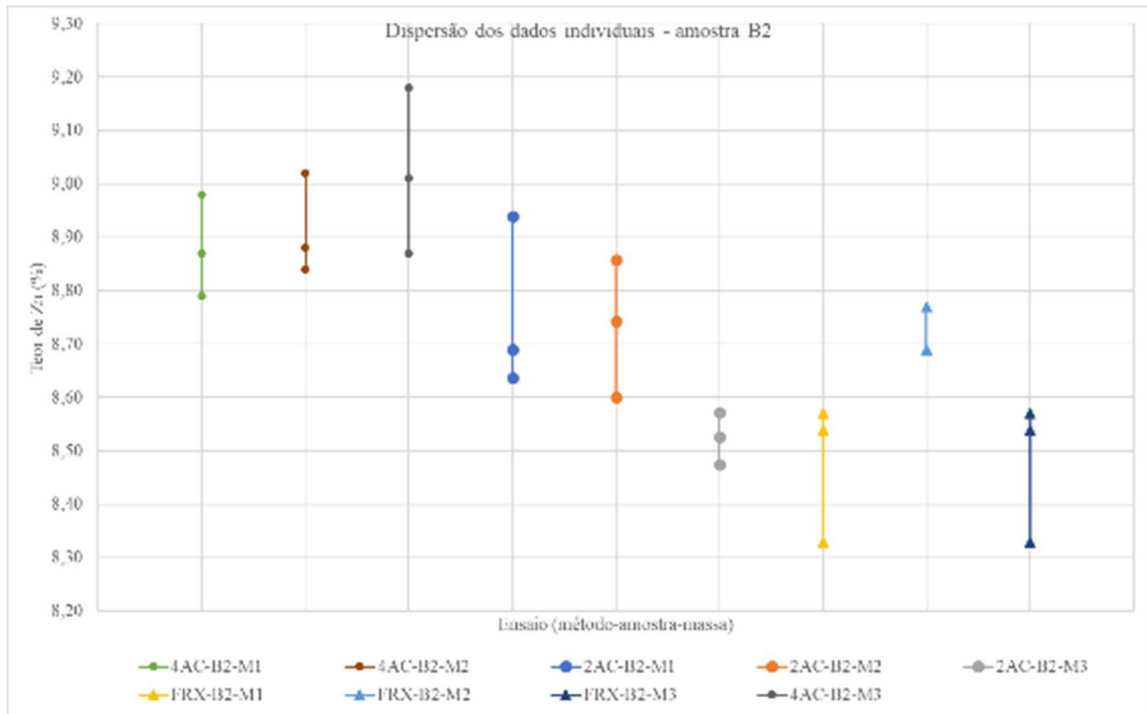


Figura 5.57 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra B2.

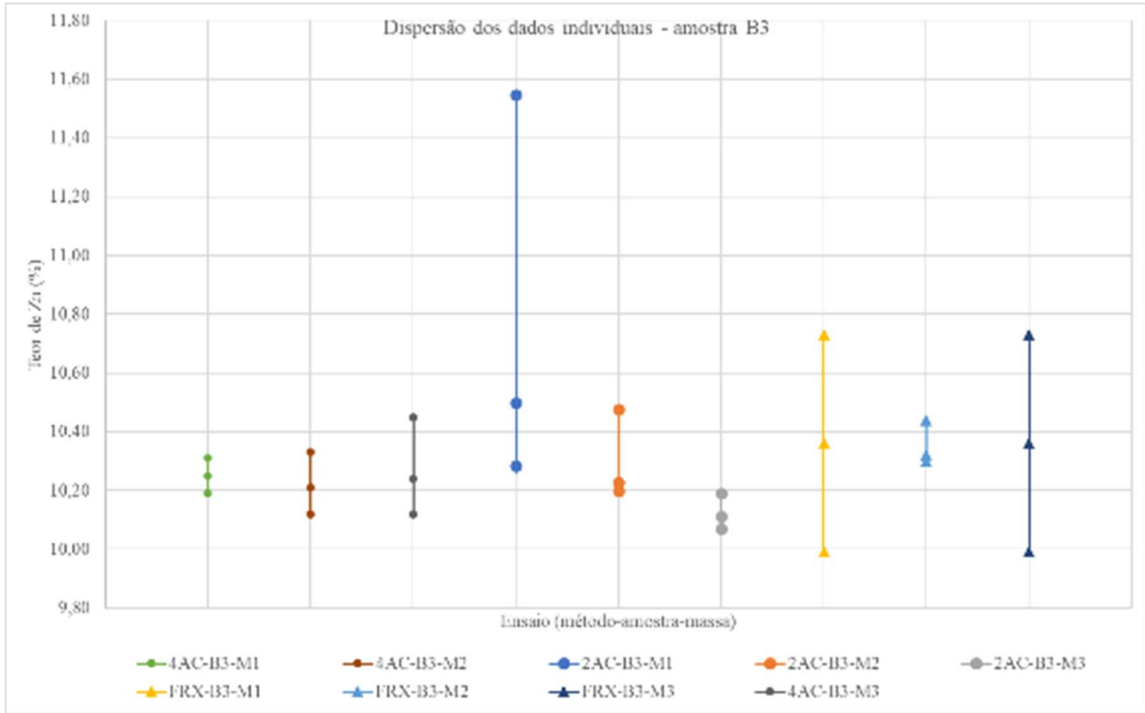


Figura 5.58 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra B3.

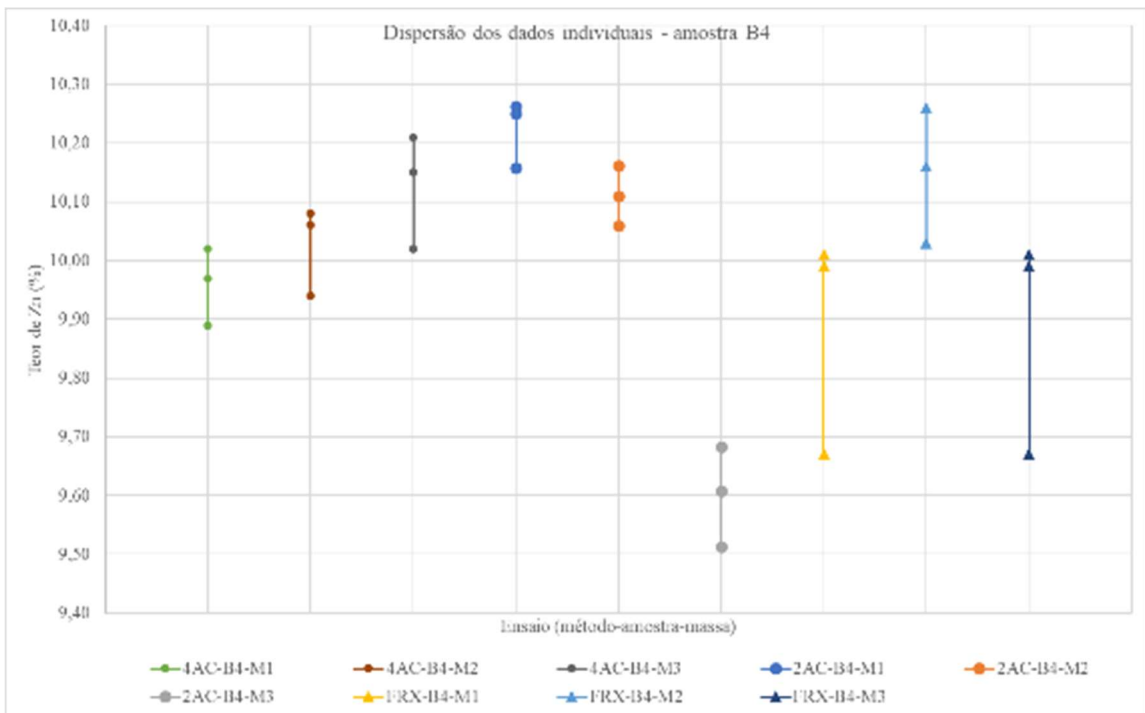


Figura 5.59 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra B4.

Adentrando na interpretação dos gráficos de dispersão das amostras do Grupo C, Figuras 5.60 a 5.63, observa-se como novidade a tendência de aumento na resposta de Zn a partir do aumento da massa empregada no método de fluorescência de raios X, enquanto a exemplo do

Grupo A se observa uma boa linearidade para os resultados provenientes do ataque com 4-ácidos e novamente a tendência de decréscimo da resposta de Zn a partir do aumento de massa para o método de abertura com 2-ácidos.

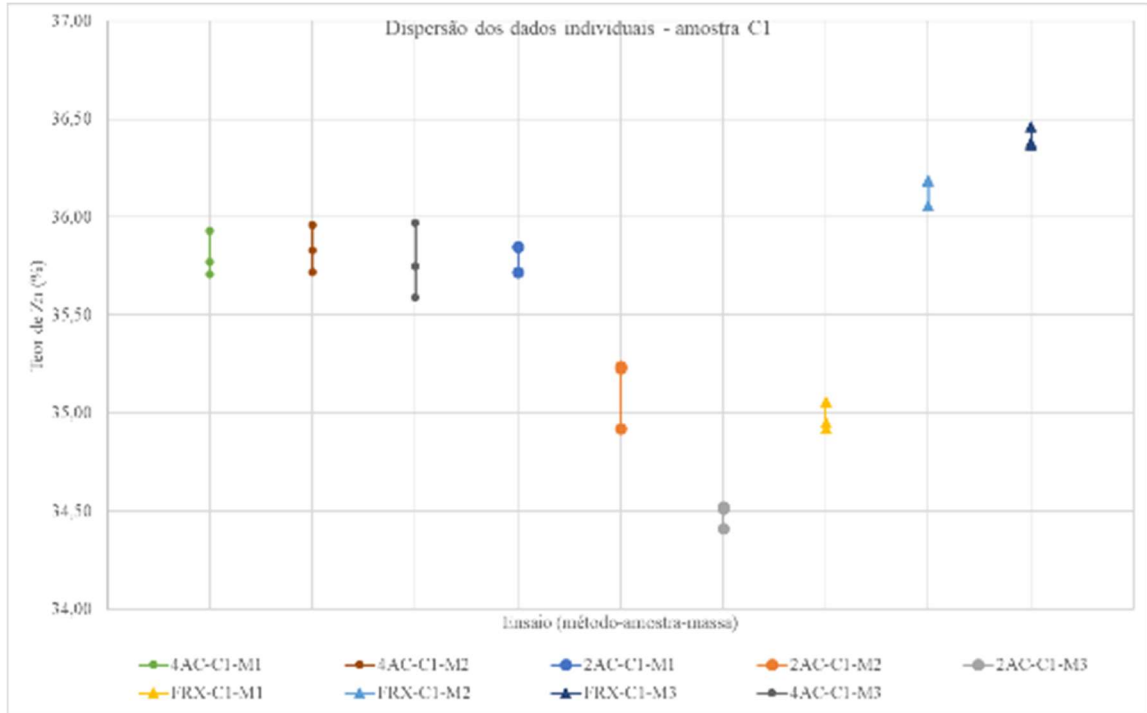


Figura 5.60 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra C1.

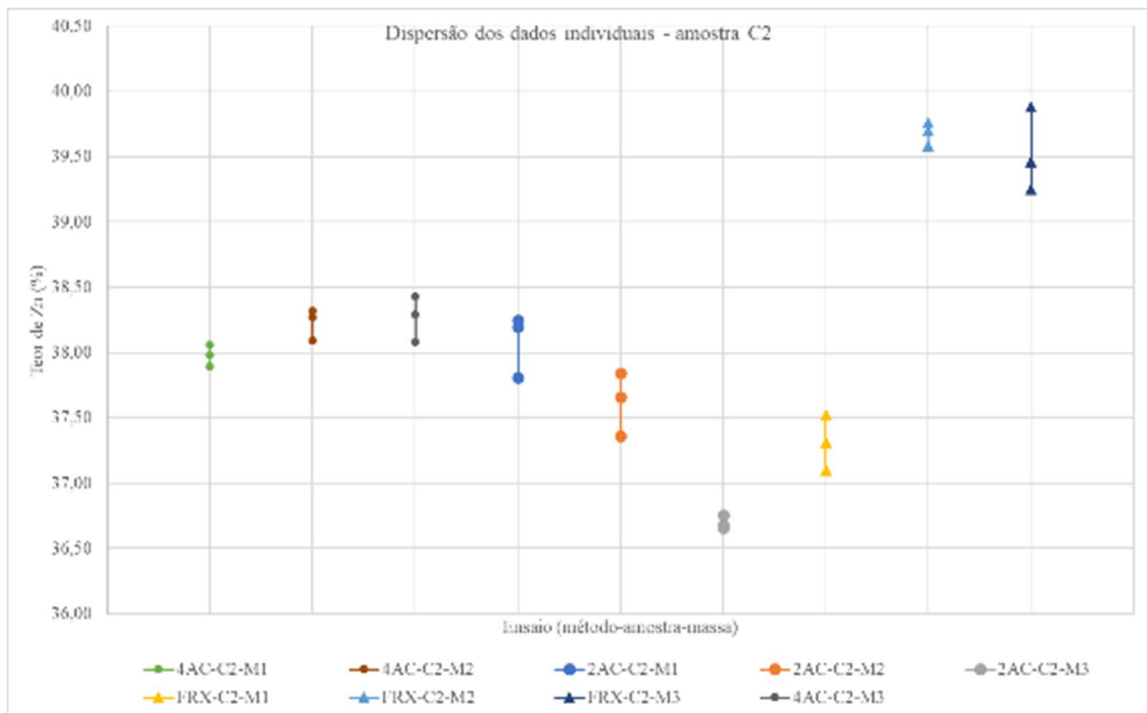


Figura 5.61 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra C2.

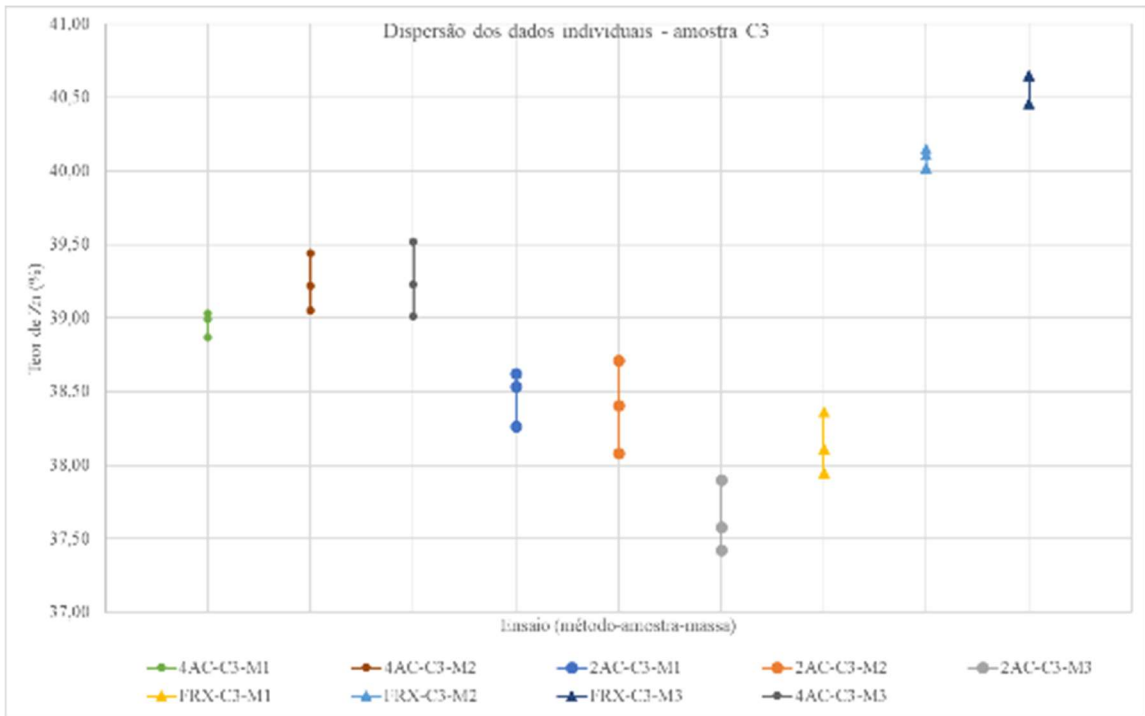


Figura 5.62 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra C3.

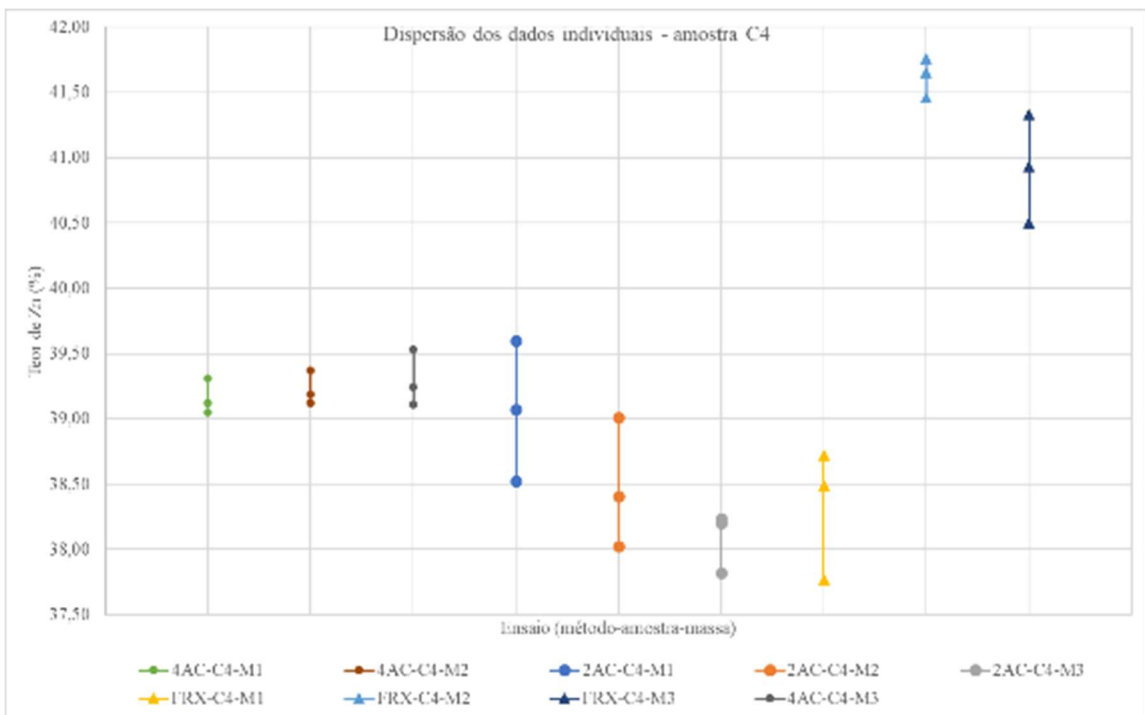


Figura 5.63 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra C4.

Um comportamento bastante similar ao descrito para as amostras do Grupo C foi observado para as amostras do Grupo D, Figuras 5.64 a 5.67.

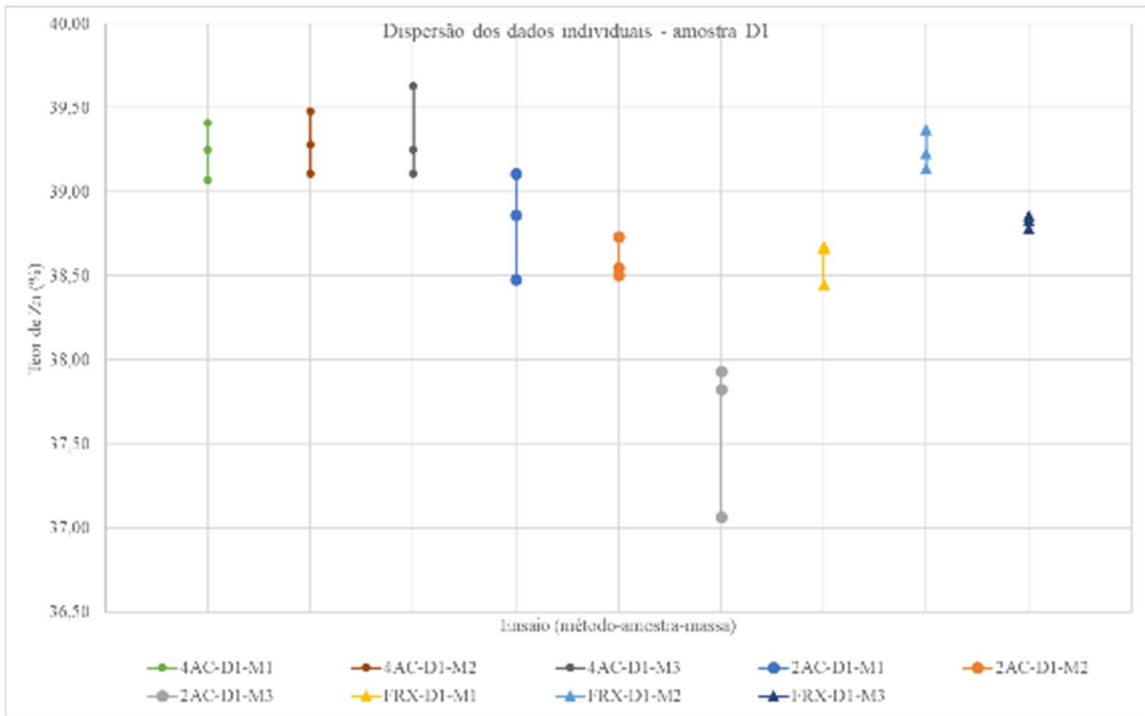


Figura 5.64 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra D1.

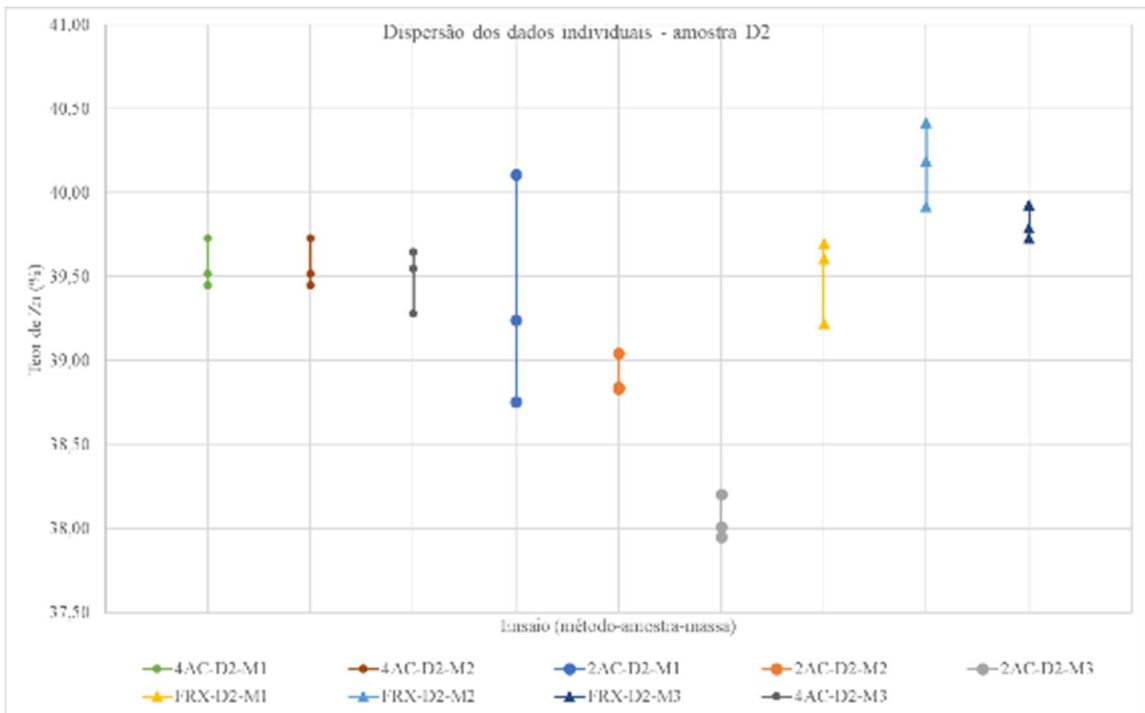


Figura 5.65 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra D2.

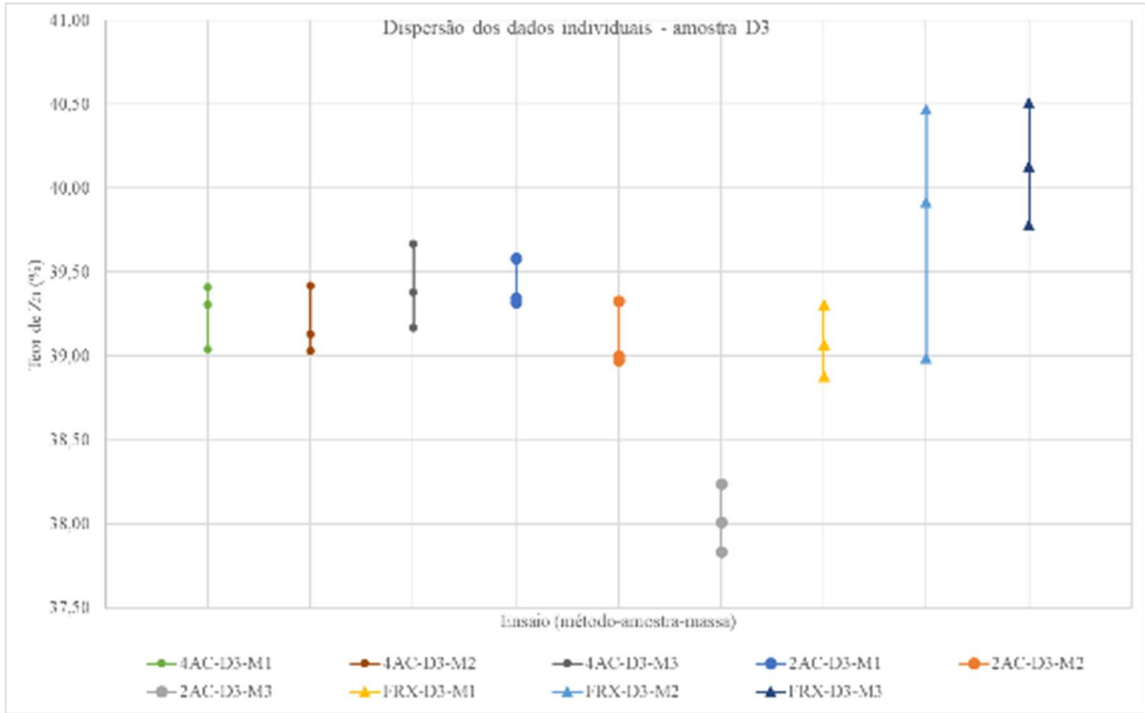


Figura 5.66 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra D3.

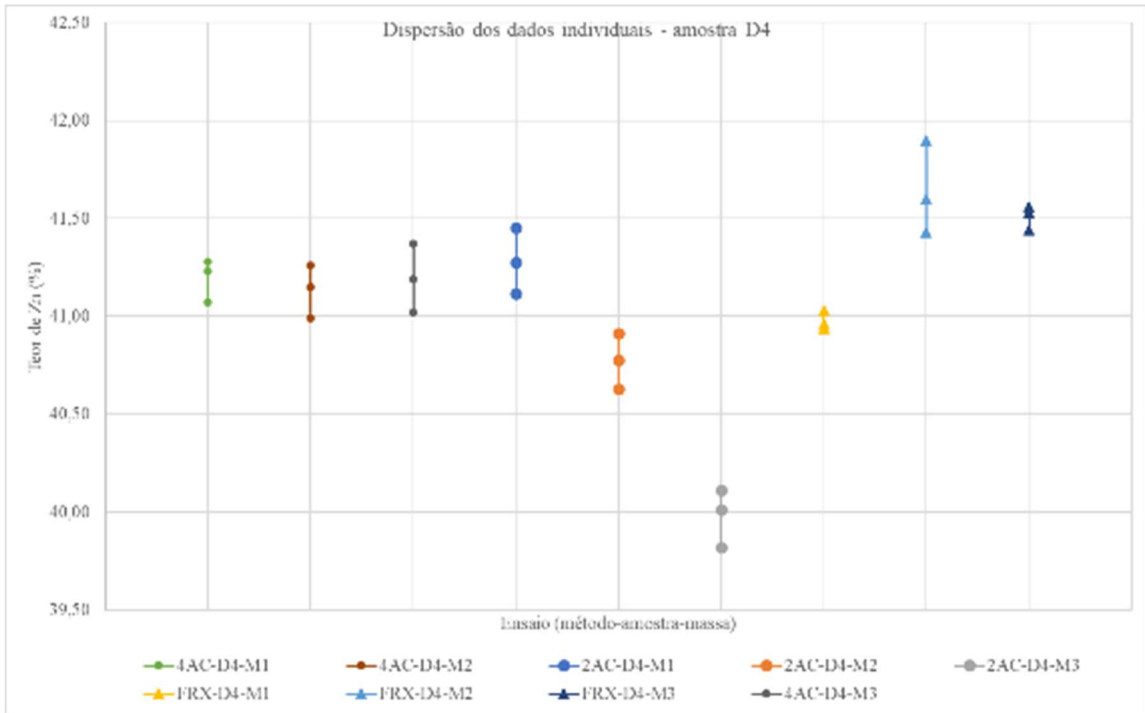


Figura 5.67 – Gráfico de dispersão obtido a partir do resultado das análises realizadas para amostra D4.

Avaliando-se os gráficos de dispersão pode-se observar uma tendência interna ao método de digestão com dois ácidos que ocorreu em todos os grupos de amostra. Na medida em que houve aumento de massa de amostra utilizada para o ataque químico, a média dos

resultados tendeu a ser menor. Mesmo mantendo a proporção de ácido / amostra, nestes casos, as etapas de aquecimento até quase secura e retomadas de volumes foram mantidas, e um maior incremento pode ter apresentado uma alteração nas condições de solubilidade do elemento de interesse, o Zn, que pode ou não ter sido totalmente dissolvido ou então ter formado alguma nova espécie ou mesmo ficado ocluso no precipitado formado pelos sais não digeridos por este método.

Avaliando internamente o método de fluorescência de raios X utilizando pastilha fundida, o que se observou foram comportamentos aleatórios para as médias em relação ao aumento de massa dentro de cada grupo de amostra. Exceções são os grupos C e D, onde o aumento de massa em geral possibilitou aumento de teor de Zn, talvez devido a uma questão amostral onde aumentando-se a massa aumenta-se também a representatividade e a probabilidade de incluir minerais que possam estar presentes em menores quantidades, mas que são significativos.

Para avaliação da variabilidade em função do aumento de massa em cada método empregado, os gráficos de coeficiente de variação em função da massa utilizada foram construídos e estão apresentados nas Figuras 5.68 a 5.70 abaixo.

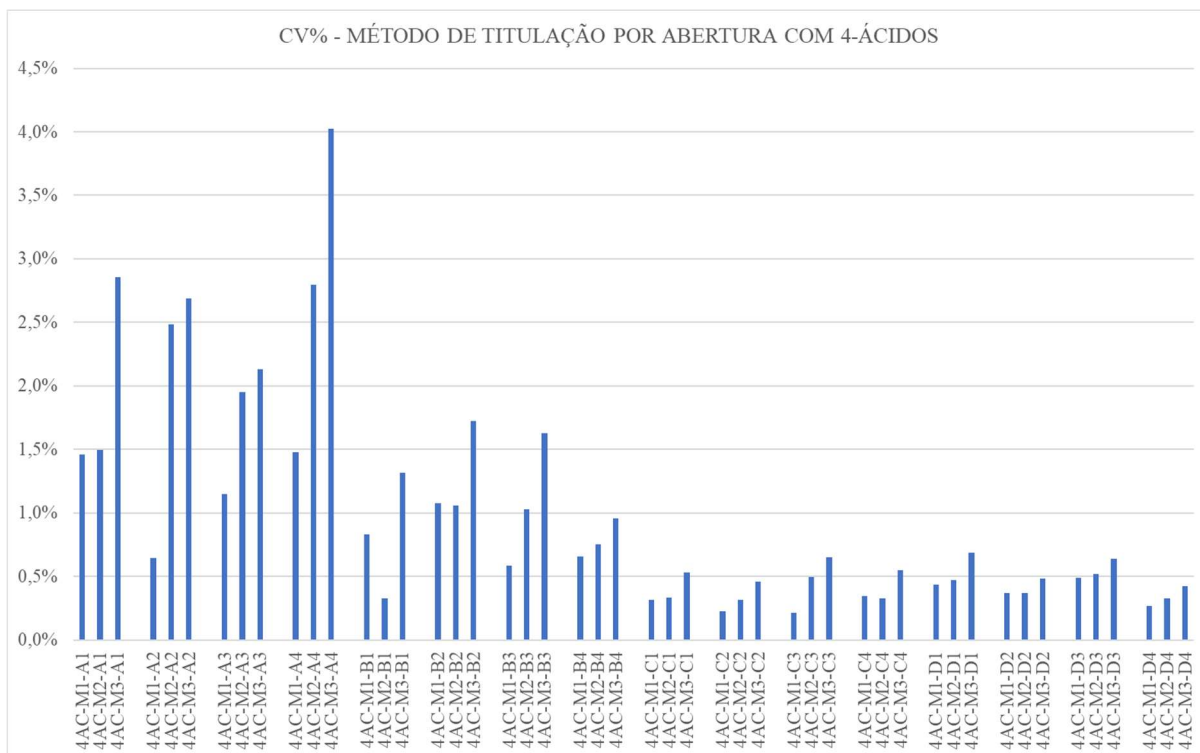


Figura 5.68 – Coeficientes de variação em função da massa para as 16 amostras analisadas no método de titulação por abertura com 4-ácidos.

Para o método de digestão com 4-ácidos, o comportamento apresentado na Figura 5.68 não traduz na prática o que seria esperado em casos de aumento de massa de incremento de acordo com as teorias de Pierre Gy e a equação do erro fundamental. Questões tais como o dimensionamento de vidrarias, tempo de aquecimento, diluições até se chegar na detecção final e mesmo a quantidade de reagentes para se atingir o ponto final da titulação ou até a visualização de ponto de viragem em métodos desta natureza são erros associados a influência humana e se não trabalhados para que sejam minimizados podem ser maiores até que a escolha do próprio método ou a tomada dos incrementos (pesagem) para análise química. O procedimento aplicado foi o mesmo para todas as amostra estudadas, não tendo sido otimizadas demais condições que podem estar relacionadas com a massa inicial, exemplo tamanho de vidrarias, concentração de titulante etc.

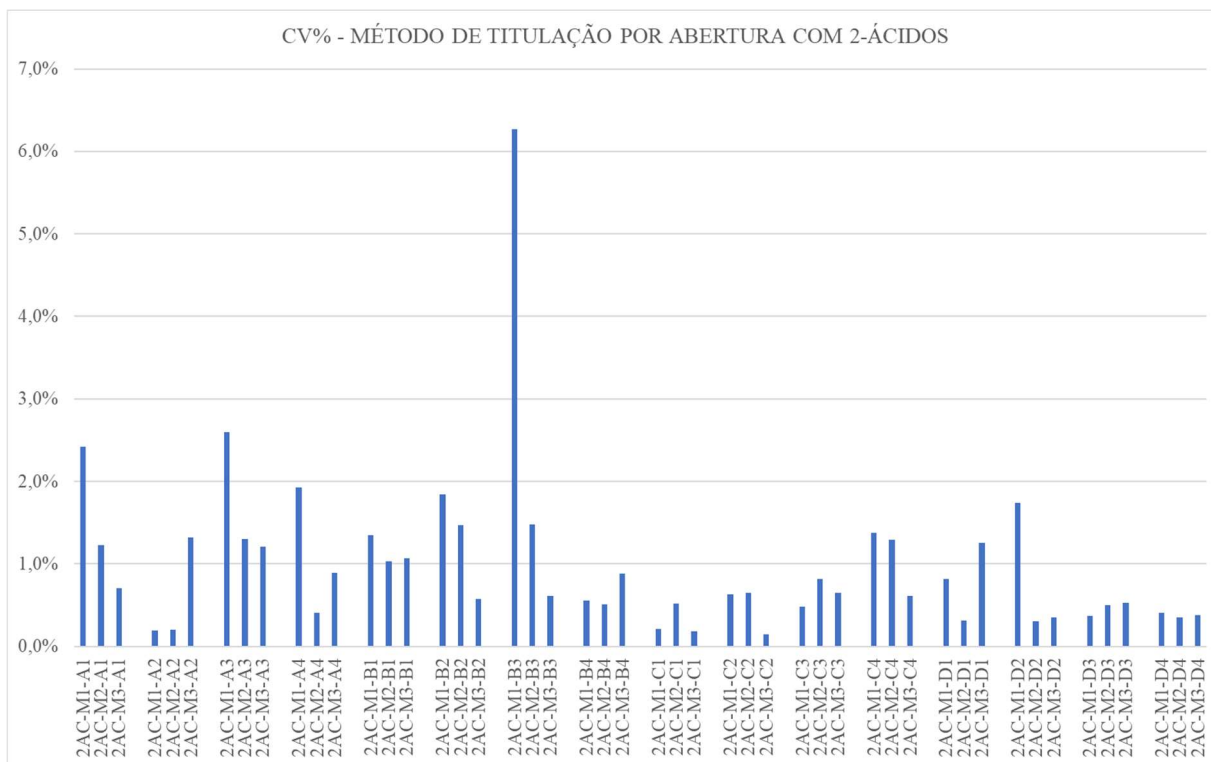


Figura 5.69 – Coeficientes de variação em função da massa para as 16 amostras analisadas no método de titulação por abertura com 2-ácidos.

Já o método de abertura de 2-ácidos, apesar de sofrer com as mesmos fatores listados na avaliação de variabilidade do método de abertura com 4-ácidos, apresentou uma tendência maior de obedecer às teorias de amostragem a partir do aumento no tamanho do incremento amostral submetido ao ataque ácido, conforme se observou na Figura 5.69 acima.

Esta diferença no comportamento observado pode ser atribuída a utilização de volumes excessivos de ácidos no ataque com 2-ácidos de modo a garantir a abertura parcial da amostra, impactando menos em questões subsequentes na análise, com exceção é claro do uso de maior volume de reagente ou de um reagente mais concentrado para se atingir o ponto final das titulações.

Em contrapartida, para o método de fluorescência de raios X, há situações em que o aumento da massa reduziu a variabilidade, porém há também situações em que o contrário ocorreu, conforme se observa na Figura 5.70 a seguir. Importante frisar que de forma geral, a variabilidade a partir deste método de via seca foi menor do que nos métodos de via úmida

reportados anteriormente. Tal comportamento pode ser explicado pela maior sistematização na obtenção da pastilha fundida quando comparado ao ataque químico que ocorre na chapa aquecida, onde a participação do técnico tem momentos de interpretação subjetiva, como “ebulir até secura”, etc., envolvendo também etapas de ajuste de volumes e acerto de menisco que ainda dependem do olho do operador. Em contrapartida o fato de massas intermediárias estudadas possibilitarem uma menor variabilidade sugere haver um limite, que poderia ser detectado em estudos futuros, para o qual a massa de amostra contribuiu nesta técnica para a redução da variabilidade, a partir do que fenômenos complexos, oriundos do comportamento das amostras a receberem o feixe de raios X poderiam gerar alguma interferência.

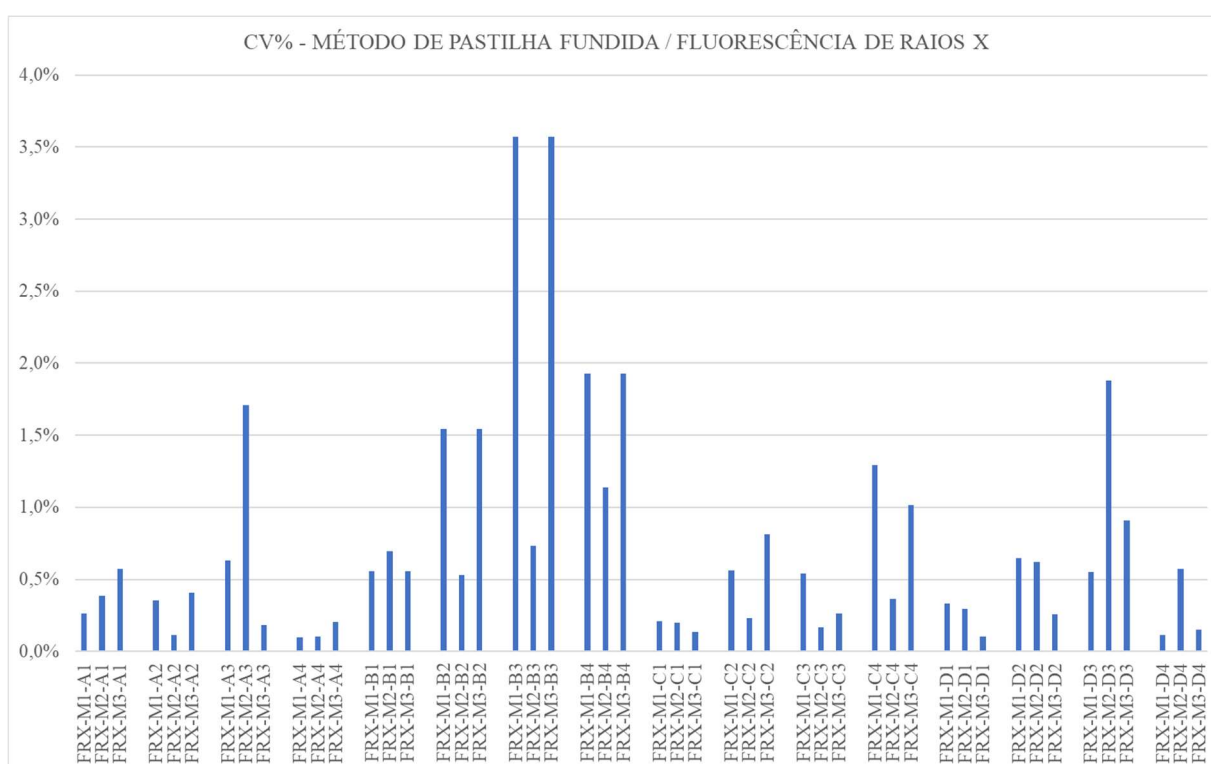


Figura 5.70 – Coeficientes de variação em função da massa para as 16 amostras analisadas no método de pastilha fundida / fluorescência de raios X.

Em uma análise detalhada por grupo de amostras é possível observar que, em linhas gerais, uma das metodologias empregadas resultou em menor coeficiente de variação para as amostras do Grupo A e do Grupo B.

No primeiro grupo (A), o método de digestão com 4-ácidos apresentou um coeficiente de variação de 2,1% contra um coeficiente de 1,2% a partir do método com 2-ácidos e de 0,4%

pela pastilha fundida. Tal fato pode ser explicado pela menor quantidade de variáveis impactando no método de abertura de amostras ricas em dolomita (carbonatos) a partir da obtenção de pastilhas fundidas e facilidade de análise e calibração na fluorescência de raios X.

Já no caso do segundo grupo (B), que é o grupo mais rico em hematita de acordo com os resultados de difratometria de raios X obtidos, o método de digestão por 4-ácidos forneceu o menor coeficiente de variação, de 1,0% comparado com o valor de 1,5% obtido tanto para o método de digestão de 2-ácidos quanto para o método de pastilha fundida / fluorescência de raios X. Este comportamento pode ser atribuído a uma boa solubilização da amostra pelo método de 4-ácidos mesmo para o elemento químico Fe sem ter gerado interferência na determinação de Zn por titulometria e na necessidade de se avaliar com cuidado correções de efeito matriz no método de pastilha fundida e efetividade da digestão seletiva no método de digestão de 2-ácidos.

Para os Grupos C e D, foram observadas diferenças sutis nos coeficientes de variação obtidos. No Grupo C foram obtidos os valores de 0,4%, 0,6% e 0,5% respectivamente os métodos de digestão com 4-ácidos, digestão com 2-ácidos e pastilha fundida / FRX. Para o Grupo D comportamento análogo foi observado, tendo sido obtidos os resultados de coeficiente de variação de 0,5%, 0,6% e 0,5% respectivamente para a mesma sequência de métodos citados.

Para se avaliar exatidão é preciso interpretar os dados dos padrões de referência certificados internacionalmente e submetidos as mesmas variações de análise (métodos e massa de amostra) cujos resultados estão reportados nas Tabelas de 5.XV até 5.XVII apresentadas a seguir.

Para cada método, foram apresentados os resultados obtidos em triplicata bem como as demais informações pertinentes para cada material de referência certificado utilizado. Importante notar que o limite superior e inferior trazido nos Certificados (ver Anexo 10.3) foram obtidos considerando um intervalo de confiança de 95% conforme nota do fornecedor.

Tabela 5.XV – Resultados obtidos na análise dos materiais de referência certificados internacionalmente aplicando o método de titulação por digestão com 4-ácidos.

Dados do Material de Referência Certificado			Massa de amostra (g)	%Zn
Padrão	Valor Certificado	Limites superior e inferior		
BRMVZSTD007	6,51	6,16 a 6,86	0,2500g	6,43
				6,69
				6,55
			0,5000g	6,69
				6,52
				6,55
				6,69
			1,0000g	6,49
				6,65
				14,57
BRMVZSTD002	14,43	14,09 a 14,77	0,2500g	14,33
				14,43
				14,65
			0,5000g	14,48
				14,29
				14,57
				14,72
			1,0000g	14,28
				25,72
				25,31
BRMVZSTD008	25,46	24,53 a 26,39	0,1500g	25,53
				25,71
				25,37
			0,3000g	25,11
				25,29
				25,08
				25,78
			0,6000g	47,36
				47,51
				47,41
BRMVZSTD009	47,48	46,70 a 48,26	0,1500g	47,38
				47,44
				47,32
			0,3000g	47,34
				47,52
				47,34
				47,29
			0,6000g	47,52
				47,29
				47,29

Tabela 5.XVI – Resultados obtidos na análise dos materiais de referência certificados internacionalmente aplicando o método de titulação por digestão com 2-ácidos.

Dados do Material de Referência Certificado			Massa de amostra (g)	%Zn
Padrão	Valor Certificado	Limites superior e inferior		
BRMVZSTD007	6,51	6,16 a 6,86	0,2500g	6,66
				6,61
			0,5000g	6,51
				6,60
				6,61
				6,52
				6,55
				6,45
			1,0000g	6,36
			BRMVZSTD002	14,43
14,15				
0,5000g	14,27			
	13,94			
	13,88			
	14,01			
	14,08			
	14,01			
1,0000g	13,92			
BRMVZSTD008	25,46	24,53 a 26,39		
			24,50	
			0,3000g	24,71
				24,49
				24,35
				24,75
				24,55
				24,44
			0,6000g	24,39
			BRMVZSTD009	47,48
46,67				
0,3000g	46,81			
	46,90			
	46,92			
	46,79			
	46,56			
	46,52			
0,6000g	46,77			

Tabela 5.XVII – Resultados obtidos na análise dos materiais de referência certificados internacionalmente aplicando o método pastilha fundida / fluorescência de raios X.

Dados do Material de Referência Certificado			Massa de amostra (g)	%Zn
Padrão	Valor Certificado	Limites superior e inferior		
BRMVZSTD007	6,51	6,16 a 6,86	0,2500g	6,41
				6,39
			0,5000g	6,11
				6,62
				6,34
				6,57
				6,52
				6,30
			1,0000g	6,57
BRMVZSTD002	14,43	14,09 a 14,77	0,2500g	15,27
				15,09
			0,5000g	14,62
				15,06
				14,48
				14,67
				14,88
				15,11
			1,0000g	14,66
BRMVZSTD008	25,46	24,53 a 26,39	0,1500g	24,03
				24,23
			0,3000g	24,52
				25,66
				25,49
				25,42
				25,58
				25,52
			0,6000g	25,33
BRMVZSTD009	47,48	46,70 a 48,26	0,1500g	46,83
				47,60
			0,3000g	46,48
				47,10
				47,91
				46,87
				47,24
				48,14
			0,6000g	47,77

Para facilitar a visualização dos resultados obtidos a partir das análises químicas realizadas nos padrões de referência utilizados e no que tange a exatidão, uma carta de controle foi plotada para cada um deles, conforme apresentado nas Figuras de 5.71 a 5.74 mostradas a seguir.

Avaliando os quatro padrões de referência certificados internacionalmente utilizados, para cada uma das técnicas analíticas, constatou-se que:

- O método de digestão com 4-ácidos apresentou a resposta mais satisfatória para todas as condições estudadas, com resultados ao redor e próximos do valor alvo de cada padrão (boa exatidão e boa precisão) – mesmo comportamento para toda a faixa de teores observada (6,5% Zn a 47,5% Zn aproximadamente). Praticamente todos os resultados obtidos por esta metodologia estão dentro do intervalo mais restrito compreendido entre ± 1 desvio padrão conforme linhas esquemáticas nas respectivas cartas de controle;
- O método de digestão com 2-ácidos apresentou nos casos de massa de amostra mais elevada um comportamento insatisfatório para exatidão, o que pode estar de alguma forma relacionado as questões de solubilidade (ou precipitação de Zn) devido a abertura parcial das amostras. Somente no padrão de menor teor de Zn (aproximados 6,5% Zn) apresentou um comportamento satisfatório a exemplo das demais metodologias. Ademais, na medida em que se aumenta o teor de Zn dos padrões, os resultados tendem a se posicionarem na região entre ± 1 desvio padrão e o limite inferior, sendo que em alguns casos ainda ultrapassa de modo indesejado este último valor;
- Para a técnica de fluorescência de raios X, aumentar a massa melhorou a exatidão, e as maiores condições de massa avaliadas parecem oferecer a melhor condição de precisão para este método, casos em que os resultados tendem para próximo da região compreendida entre ± 1 desvio padrão nas cartas de controle obtidas.

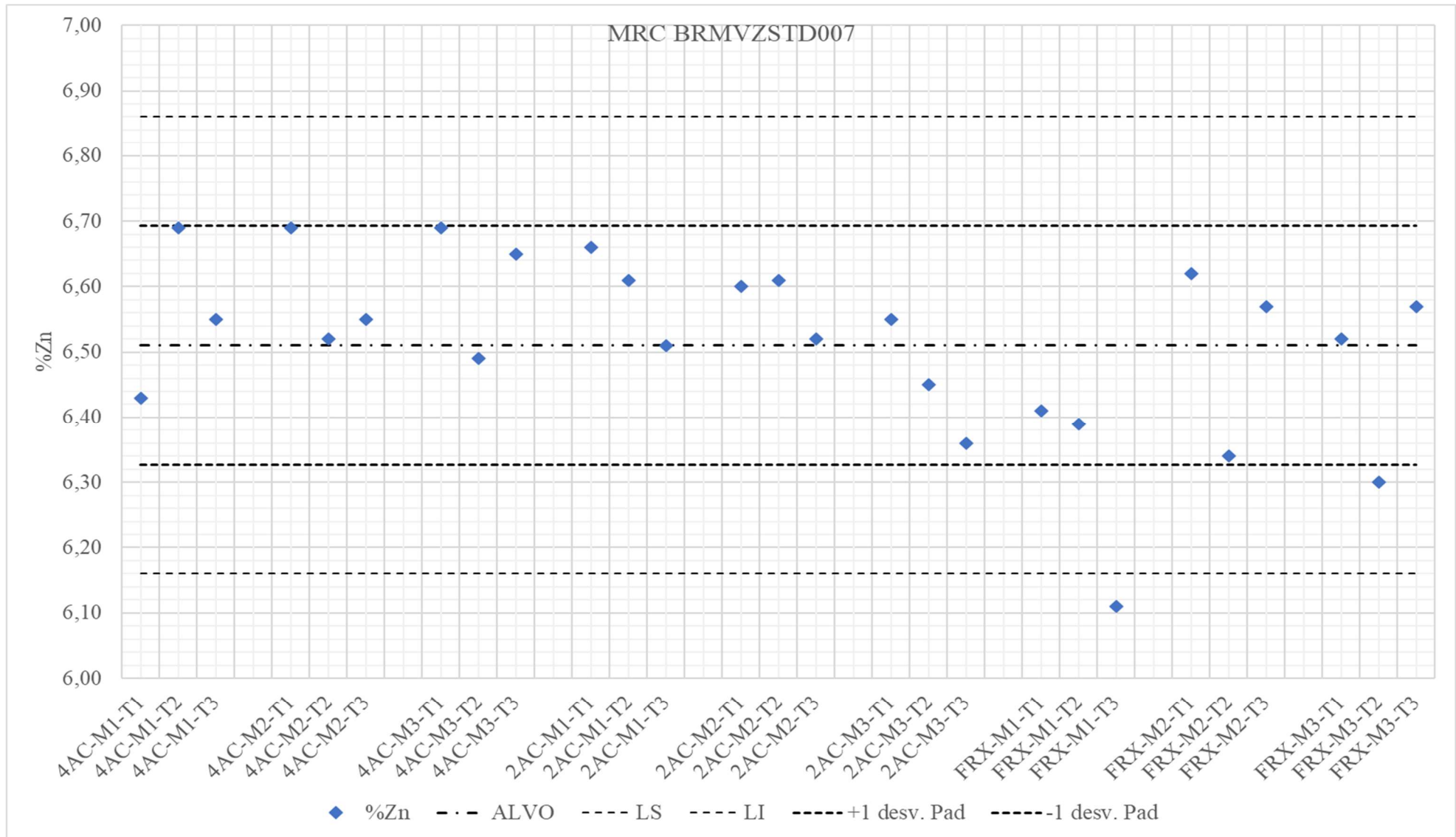


Figura 5.71 – Carta de controle para o padrão BRMVZSTD007 submetido aos três métodos em triplicata para cada condição de massa.

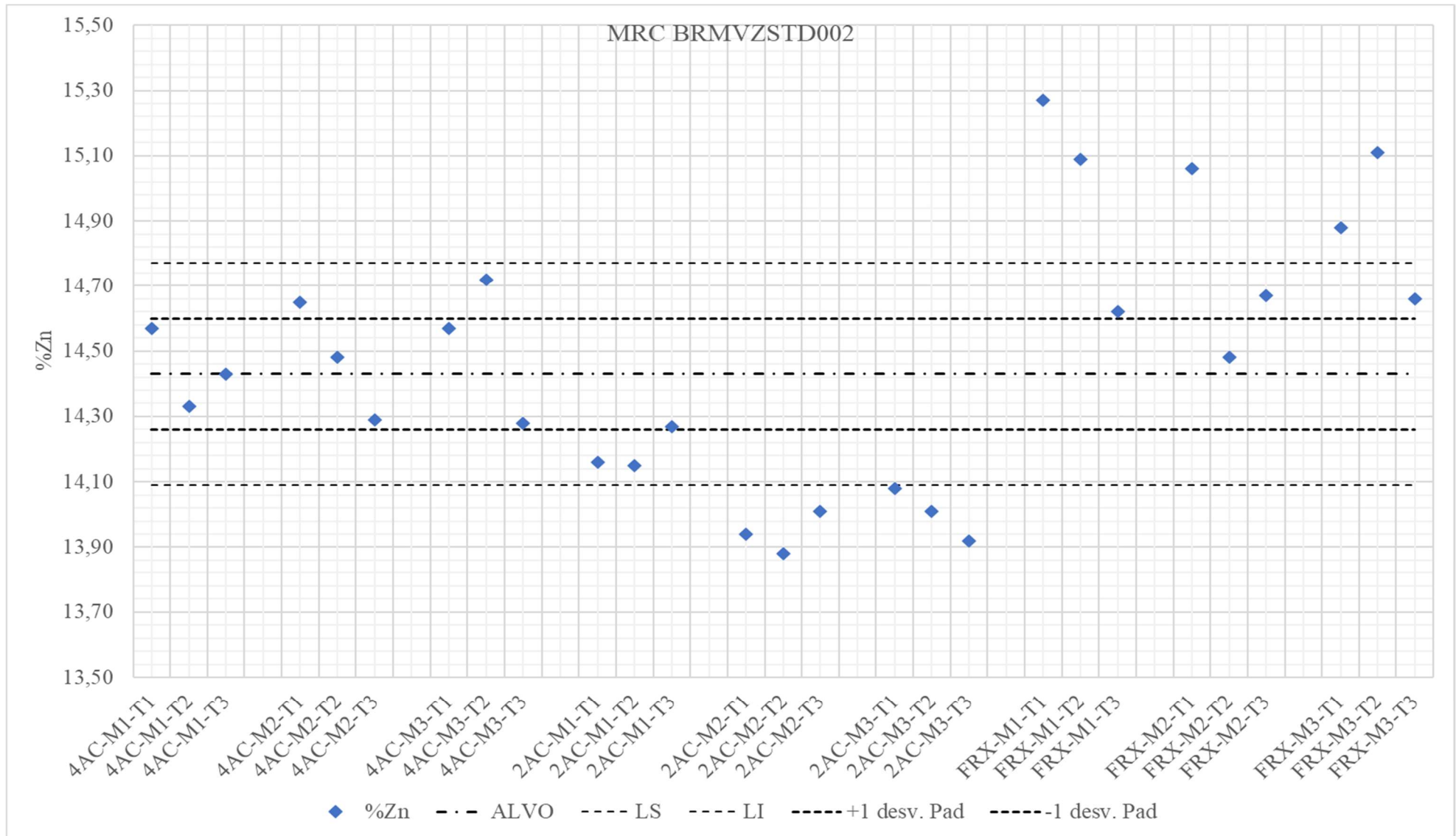


Figura 5.72 – Carta de controle para o padrão BRMVZSTD002 submetido aos três métodos em triplicata para cada condição de massa.

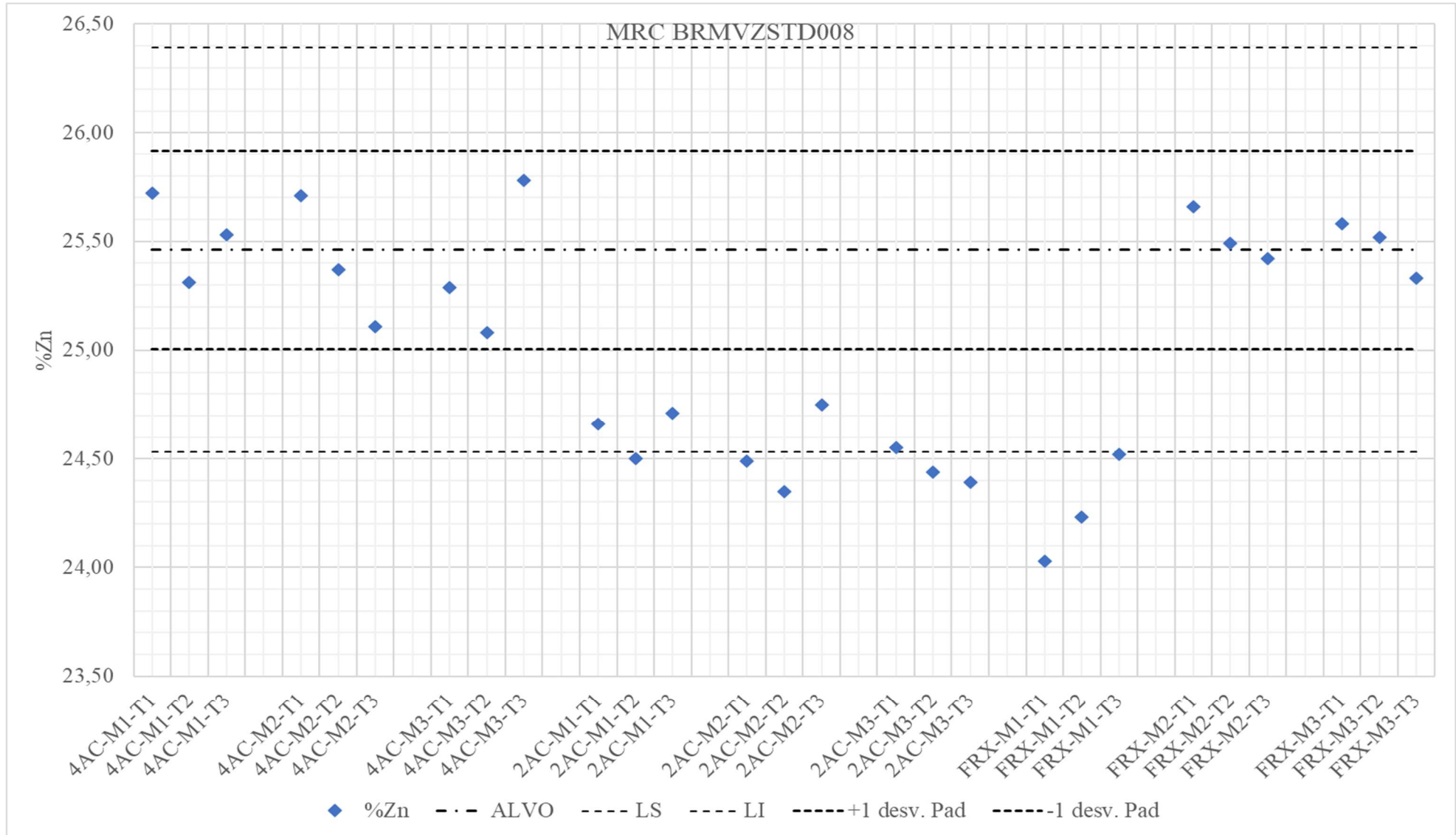


Figura 5.73 – Carta de controle para o padrão BRMVZSTD008 submetido aos três métodos em triplicata para cada condição de massa.

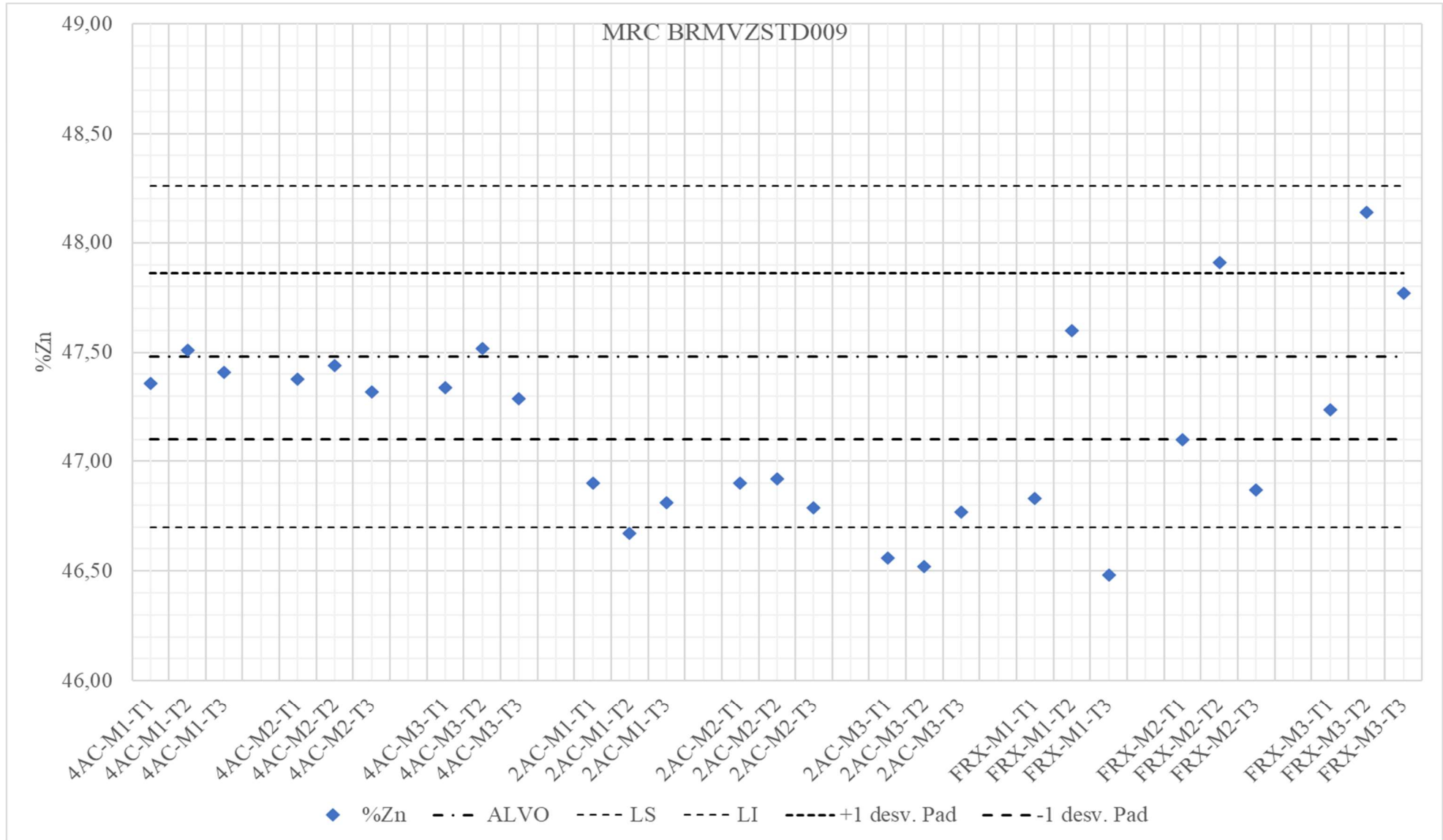


Figura 5.74 – Carta de controle para o padrão BRMVZSTD009 submetido aos três métodos em triplicata para cada condição de massa.

5.6 Análises Estatísticas

5.6.1 Anova Aninhada

Uma vez que em linhas gerais as duas principais “variações” inseridas ao longo do projeto foram o método de análise e a massa de amostra, uma análise de variância considerando estes dois fatores e ainda a triplicata em cada condição foi realizada para cada amostra. A Tabela 5.XVIII traz um resumo do p-valor obtido na avaliação de cada amostra utilizando o software estatístico MINITAB como suporte à ferramenta análise de variância aninhada.

Tabela 5.XVIII – p-Valores obtidos a partir da análise de variância aninhada para cada amostra.

Amostra	Teste de hipótese p/	
	Método	Massa
A1	0,161	0,064
A2	0,472	0,004
A3	0,724	0,324
A4	0,015	0,746
B1	0,008	0,004
B2	0,025	0,024
B3	0,665	0,311
B4	0,925	0,000
C1	0,322	0,000
C2	0,236	0,000
C3	0,159	0,000
C4	0,083	0,000
D1	0,083	0,000
D2	0,063	0,002
D3	0,239	0,000
D4	0,204	0,000

Em linhas gerais se observa que a variação do método apresentou um efeito estatisticamente significativo (p-valor < 0,05) para três das dezesseis amostras estudadas, ou 18,75% das amostras, que são as amostras A4, B1 e B2. Em outros três casos o p-valor muito próximo deste limiar acabou indicando que a variação do método não interfere de maneira estatisticamente significativa ao rigor da análise dos números, como foi o caso das amostras C4, D1 e D2 (outros 18,75% das amostras). A escolha do método não interferiu de maneira

significativa em nenhuma das amostras dos Grupos C ou D, grupos mais ricos em willemita com teores de Zn superiores a 35% em todas as amostras. Já para os Grupos A e B, onde a matriz majoritária não é a willemita, a escolha do método requer uma atenção maior.

Já em termos da variação de massa o que se observa foi uma interferência significativa na resposta de Zn em 13 das 18 amostras (81,25% do total) a partir da variação da massa empregada. Só não sofreram impacto significativo com a variação de massa as amostras A1, A3, A4, B2 e B3. As únicas amostras para as quais nem o método nem a massa apresentaram efeito significativo foram as amostras A4 e B2 (12,5% das amostras).

Este comportamento sugere que variando-se simultaneamente método e massa, tem-se um efeito maior desta última. Para se comparar, de fato, métodos analíticos é preciso esquecer a variação da massa e focar em condições fixas para cada método.

Informação complementar que pode ser obtida a partir da análise de variância aninhada é a contribuição de cada um dos seguintes fatores para a variância: método e massa e naturalmente o erro ou variação obtido a partir da realização de todas as análises em triplicata. Os resultados para o cálculo desta contribuição realizados pelo Minitab estão apresentados na Tabela 5.XIX a seguir.

Tabela 5.XIX – Contribuições para a variância obtidos para os fatores considerados na ANOVA.

Amostra	Contribuições (%) para a variância		
	Método	Massa	Triplicata
A1	21,84	25,73	52,43
A2	0	56,19	43,81
A3	0	7,98	92,02
A4	34,18	0	65,82
B1	71,81	15,81	12,39
B2	56,55	18,72	24,73
B3	0	8,79	91,21
B4	0	76,24	23,76
C1	10,95	85,66	3,39
C2	21,6	74,76	3,64
C3	33,02	62,91	4,07
C4	44,28	41,1	14,62
D1	44,28	41,1	14,62
D2	46,56	32,51	20,93
D3	18,02	56,43	25,55
D4	25,32	66,66	8,02

A contribuição de cada fator ou o % do total estima a porcentagem da variância total que é uma contribuição de cada termo aleatório no modelo. É calculado como a variância para cada fonte dividida pela variação total, e então multiplicado por 100 para se expressar como uma porcentagem. Se uma estimativa de componentes de variância for inferior a zero, o Minitab exibe zero para a porcentagem da variabilidade total. Em linhas gerais, amostras pertencentes aos grupos C e D apresentaram uma menor contribuição da triplicata para a variância, seja pela maior possibilidade de se amostrar de modo incremental o minério willemita ou pelo próprio fato de serem amostras mais puras em termos deste mineral de interesse. A contribuição da massa para a variância foi maior, em contrapartida, nestes dois grupos, o que pode estar associado realmente as questões de solubilidade nos métodos de via úmida, principalmente, dos silicatos de zinco.

5.6.2 Testes comparativos para as médias

Dada a indicação da anova aninhada apresentada na seção anterior de que a variação de massa poderia ocultar o efeito do método, decidiu-se comparar de modo um pouco mais rigoroso a condição validada para cada um dos três métodos analíticos em estudo. Para isto um comparativo aos pares utilizando teste-T pareado foi utilizado, o que minimiza também qualquer efeito indesejado sobre o p-valor para pequenos conjuntos de dados no caso da ANOVA.

Isto implicou em comparar inicialmente as massas nominais em uso no laboratório interno para cada método e avaliar, se para a resposta obtida de tal maneira existe ou não diferenças significativas para a média por meio de um teste t-pareado, em cada grupo de amostras estudado.

Para as amostras do Grupo A, não se observaram diferenças significativas entre as médias no comparativo realizado comparando-se as condições padrão de cada método utilizado aos pares, conforme relatório do Minitab apresentado na Figura 5.75 até Figura 5.77 abaixo e anexo 10.6.



Figura 5.75 – Resultados do teste-T pareado ($p\text{-valor} > 0,05$) no comparativo entre os dois métodos de digestão ácida (4-ácidos X 2-ácidos) para as amostras do Grupo A.

Teste T Pareado e IC: TIT4AC (0,25g); Fusão (0,15g)

Estatísticas Descritivas

Amostra	N	Média	DesvPad	EP Média
TIT4AC (0,25g)	12	5,193	0,529	0,153
Fusão (0,15g)	12	5,176	0,570	0,164

Estimativa da diferença pareada

Média	DesvPad	EP Média	IC de 95% da diferença_μ
0,0175	0,1206	0,0348	(-0,0591; 0,0941)

diferença_μ: média de (TIT4AC (0,25g) - Fusão (0,15g))

Teste

Hipótese nula H_0 : diferença_μ = 0
 Hipótese alternativa H_1 : diferença_μ ≠ 0

Valor-T	Valor-p
0,50	0,625

Figura 5.76 – Resultados do teste-T pareado (p -valor > 0,05) no comparativo entre os métodos de digestão ácida (4-ácidos) e pastilha fundida / FRX para as amostras do Grupo A.

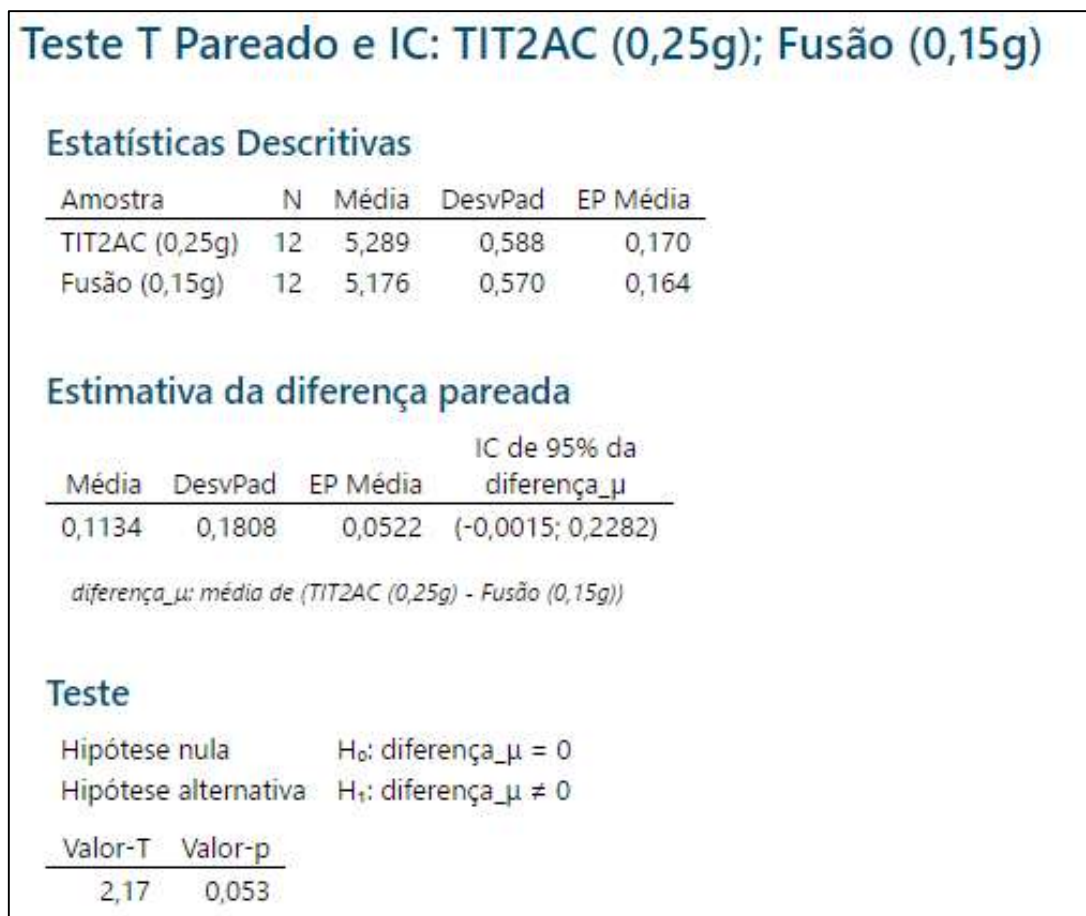


Figura 5.77 – Resultados do teste-T pareado no comparativo (p -valor $> 0,05$) entre os métodos de digestão ácida (2-ácidos) e pastilha fundida / FRX para as amostras do Grupo A.

Na avaliação do Grupo B notou-se diferenças significativas ao se comparar o método de digestão com 2-ácidos com o método de fluorescência de raios X, nas condições padrão de massa de amostra utilizadas, conforme apresentado na Figura 5.78 abaixo. O aumento de massa de amostra para a técnica de fluorescência de raios X sanou esta questão além de ir em concordância com o observado na avaliação de exatidão por meios dos padrões de referência certificados.

Considerando o aumento de massa para o método da fluorescência de raios X a avaliação estatística foi realizada novamente não indicando diferenças entre nenhum dos métodos estatístico comparado aos pares, conforme evidenciado nas Figuras 5.79 até 5.81 subsequentes. Os demais testes estatísticos que apontaram para a existência de diferenças significativas para a média estão apresentados no Anexo 10.7.



Figura 5.78 – Resultados do teste-T pareado no comparativo (p -valor $< 0,05$) entre os métodos de digestão ácida (2-ácidos) e pastilha fundida / FRX para as amostras do Grupo B.

Teste T Pareado e IC: TIT4AC (0,25g); TIT2AC (0,25g)

Estatísticas Descritivas

Amostra	N	Média	DesvPad	EP Média
TIT4AC (0,25g)	12	9,558	0,593	0,171
TIT2AC (0,25g)	12	9,706	0,913	0,264

Estimativa da diferença pareada

Média	DesvPad	EP Média	IC de 95% da diferença_μ
-0,147	0,404	0,117	(-0,404; 0,109)

diferença_μ: média de (TIT4AC (0,25g) - TIT2AC (0,25g))

Teste

Hipótese nula H_0 : diferença_μ = 0

Hipótese alternativa H_1 : diferença_μ ≠ 0

Valor-T	Valor-p
-1,26	0,232

Figura 5.79 – Resultados do teste-T pareado no comparativo (p-valor > 0,05) entre os dois métodos de digestão ácida (4-ácidos X 2-ácidos) para as amostras do Grupo B.

Teste T Pareado e IC: TIT4AC (0,25g); Fusão (0,30g)				
Estatísticas Descritivas				
Amostra	N	Média	DesvPad	EP Média
TIT4AC (0,25g)	12	9,558	0,593	0,171
Fusão (0,30g)	12	9,515	0,776	0,224
Estimativa da diferença pareada				
Média	DesvPad	EP Média	IC de 95% da diferença_μ	
0,0433	0,2297	0,0663	(-0,1026; 0,1893)	
<i>diferença_μ: média de (TIT4AC (0,25g) - Fusão (0,30g))</i>				
Teste				
Hipótese nula	H ₀ : diferença_μ = 0			
Hipótese alternativa	H ₁ : diferença_μ ≠ 0			
Valor-T	Valor-p			
0,65	0,527			

Figura 5.80 – Resultados do teste-T pareado no comparativo (p -valor $> 0,05$) entre o método de digestão ácida (4-ácidos) e o método de pastilha fundida / FRX para as amostras do Grupo B.



Figura 5.81 – Resultados do teste-T pareado no comparativo ($p\text{-valor} > 0,05$) entre o método de digestão ácida (2-ácidos) e o método de pastilha fundida / FRX para as amostras do Grupo B.

O Grupo C, no comparativo aos pares para os métodos analíticos estudados, apresentou concordância estatística somente no comparativo entre os métodos de via úmida, conforme apresentado na Figura 5.82 abaixo. A técnica de fluorescência de raios X não possibilitou ausência de diferenças significativas entre este método e qualquer dos dois métodos de via úmida em nenhum dos cenários de massa de amostra avaliados. Os testes que apontaram para a existência de diferenças significativas entre a fluorescência de raios X e os métodos de via úmida, em todas as condições avaliadas, estão registrados no Anexo 10.7.

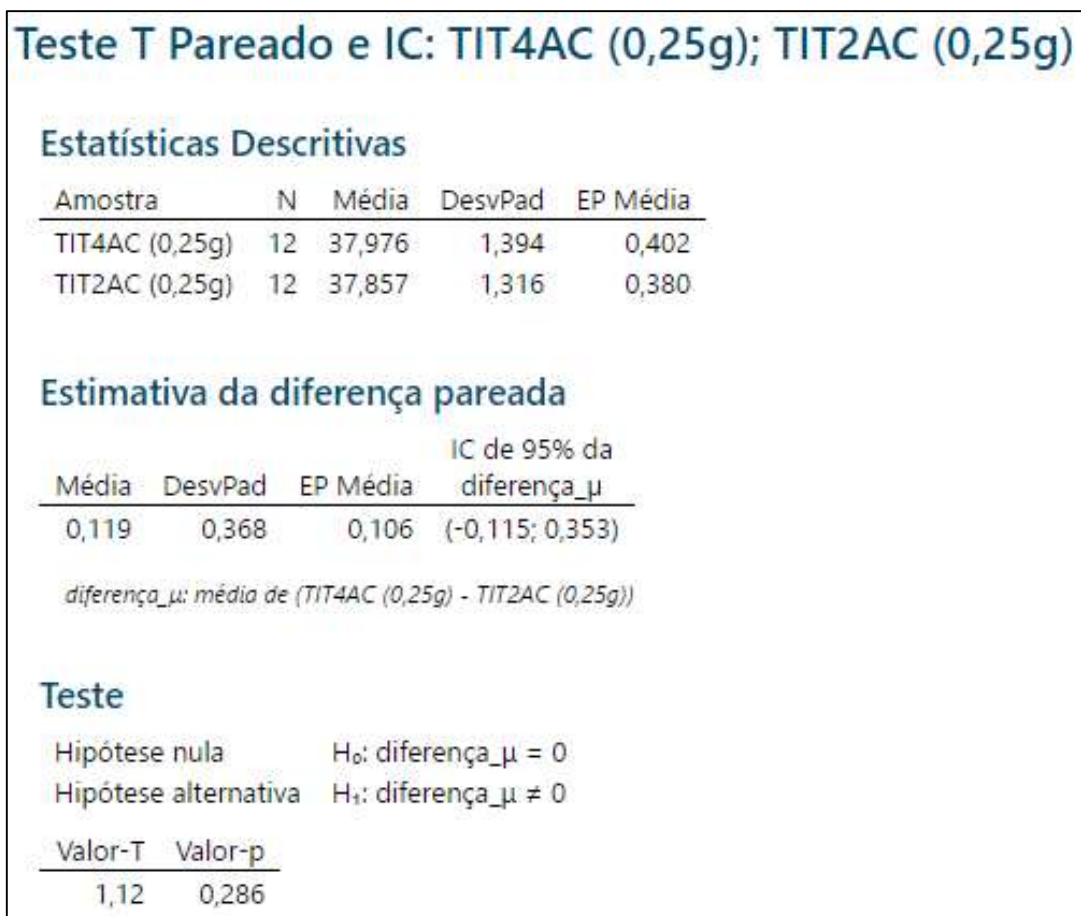


Figura 5.82 – Resultados do teste-T pareado no comparativo (p -valor > 0,05) entre os métodos de digestão ácida (4-ácidos X 2-ácidos) avaliados para as amostras do Grupo C.

Para o Grupo D observou-se novamente ausência de diferenças significativas no comparativo entre os dois métodos de via úmida utilizados, conforme Figura 5.83 a seguir, e para se atingir algum nível de concordância estatística entre os métodos de via úmida com via seca foi preciso aumentar a massa novamente no caso deste último. Ainda assim a concordância só foi obtida em relação ao método de 4-ácidos, conforme evidenciado nas Figuras 5.84 e 5.85 abaixo.

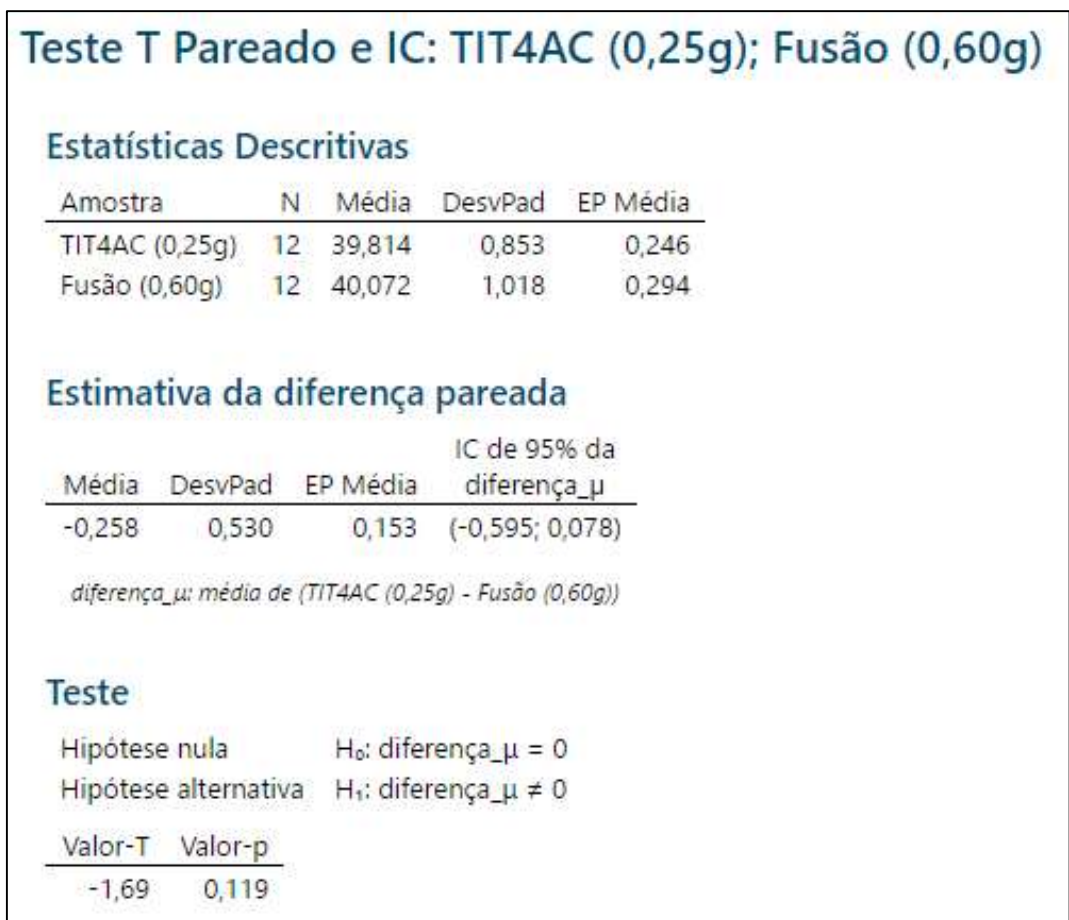


Figura 5.83 – Resultados do teste-T pareado no comparativo ($p\text{-valor} > 0,05$) entre os métodos de digestão ácida (4-ácidos) e pastilha fundida / FRX considerando neste último um aumento de massa, para as amostras do Grupo D.

Teste T Pareado e IC: TIT4AC (0,25g); TIT2AC (0,25g)

Estatísticas Descritivas

Amostra	N	Média	DesvPad	EP Média
TIT4AC (0,25g)	12	39,814	0,853	0,246
TIT2AC (0,25g)	12	39,722	1,029	0,297

Estimativa da diferença pareada

Média	DesvPad	EP Média	IC de 95% da diferença_μ
0,092	0,463	0,134	(-0,202; 0,386)

diferença_μ: média de (TIT4AC (0,25g) - TIT2AC (0,25g))

Teste

Hipótese nula H_0 : diferença_μ = 0
 Hipótese alternativa H_1 : diferença_μ ≠ 0

Valor-T	Valor-p
0,69	0,503

Figura 5.84 – Resultados do teste-T pareado no comparativo (p -valor > 0,05) entre os métodos de digestão ácida (4-ácidos X 2-ácidos) avaliados para as amostras do Grupo D.



Figura 5.85 – Resultados do teste-T pareado no comparativo ($p\text{-valor} < 0,05$) entre os métodos de digestão ácida (2-ácidos) e pastilha fundida / FRX mesmo com aumento de massa avaliados para as amostras do Grupo D.

6. DISCUSSÕES GERAIS

Comportamentos atípicos e inesperados foram confrontados com as características mineralógicas das amostras. Nos casos em que se observou um aumento de variabilidade, tais como elevação do desvio a partir do aumento de massa para as amostras A2, A4 e D1 no método de dois ácidos, apesar de o desvio padrão em qualquer dos casos ser considerado baixo, uma justificativa plausível pode ser proveniente do teor de S ligeiramente mais elevado e a possibilidade de existência do mineral esfalerita, que poderia alterar quimicamente o meio no qual as reações de dissolução estão ocorrendo.

Na técnica de fluorescência de raios X também foram observados alguns eventos em que um aumento de massa resultou em uma maior variabilidade, mais especificamente para as amostras B3, C2, C3, C4 e D3. Dentre estas amostras, a amostra B3 teve identificada na sua composição a presença do elemento Ba o que pode indicar a presença de algum mineral tal como barita, de acordo ainda com a mineralogia modal. Como este mineral está presente em quantidades traço um incremento um pouco mais elevado pode ter possibilitado a inclusão de alguma partícula contendo este mineral e ocasionado algum efeito ou interferência não conhecida no método de fluorescência de raios X ou mesmo no método de preparo da pastilha fundida. Raciocínio análogo ocorre para as amostras do Grupo C, cuja mineralogia modal aponta para a possibilidade do mineral gahnita estar presente.

Perante o ponto de vista estatístico, comportamentos de exceção foram obtidos para as amostras A4, B1 e B2 onde a mudança de método analítico causou um efeito estatisticamente significativo podendo ser inclusas neste grupo as amostras C4, D1 e D2 que na iminência de ter a hipótese nula do teste estatístico rejeitada por décimos não apresentaram diferença estatística na resposta de Zn a partir da mudança de método analítico. A amostra A4, em termos mineralógicos, difere das demais amostras do Grupo A por apresentar a existência simultânea dos minerais lizardita, identificados via DRX, calcita, identificados via DRX e também por mineralogia modal e esfalerita, identificado por mineralogia modal e por análise de imagens. Em nenhuma das demais amostras do grupo ao qual pertence esta amostra se observou a existência concomitante destas três espécies, o que poderia sugerir algum comportamento ou

reação química diferente em etapas de dissolução ou mesmo alguma interferência que pode não ter sido observada na calibração e nas correções aplicáveis ao método de fluorescência de raios X. Poderia ser apontado como ponto de atenção para as amostras B1 e B2 a existência do elemento químico N, observado a partir das análises de imagem e ainda a presença de alguma barita ou baritina, para a primeira dentre estas duas, identificadas também por este método. Tão importante quanto estas constatações é o fato de que, quanto mais se aprofundar no nível microscópico mais detalhes que possam justificar comportamentos atípicos serão certamente encontrados.

Sobre a interferência estatisticamente significativa causada pela variação da massa de amostra que ocorreu para mais de 80% das amostras estudadas, tal fato aparenta estar mais bem apoiado nas explicações dadas ao longo do texto, tal como o dimensionamento completo da rota em termos de vidrarias e diluições no caso da digestão com 4-ácidos ou a indicação de uma perda de Zn através de alguma questão relativa a solubilidade do que até na própria variação mineralógica das amostras. Aspectos como solubilidade, alterações em equilíbrios químicos existentes em reações de dissociação principalmente envolvendo métodos de abertura parcial de amostras e questões complexas associadas ao uso da técnica de fluorescência de raios X devem ser sempre mantidas em mente.

Do ponto de vista da contribuição para a variância, apesar de não existir um padrão claramente identificável, em uma primeira avaliação, não é exagero afirmar que o grupo das amostras naturalmente mais puras, ou seja, o Grupo C das amostras originalmente ricas em willemita, foi o que apresentou de maneira geral menor contribuição para a variância a partir das triplicatas, enquanto o Grupo A, mais pobre em willemita e a amostra B3, das mais complexas conforme a caracterização realizada, apresentaram as maiores contribuições. Em linhas gerais, quanto mais pobre ou mais complexa uma amostra, em termos da existência de outros minerais que não o de interesse principal, maior a variabilidade na resposta analítica.

Em termos de variabilidade, há uma equiparação dos métodos distintos para as amostras de mais alto teor de Zn ou mais elevada pureza em relação ao mineral willemita, que é o que

ocorre com os Grupos C e D, onde o coeficiente de variação foi da ordem de 0,5%, sendo os fatores que afetam os métodos de via úmida bem distintos do método de via seca.

No caso das metodologias com digestão com 4-ácidos e com 2-ácidos as fontes de variação incluem as condições de solubilidade, temperatura, agitação, erros de transferência e ajuste de volumes e erro na própria observação do ponto final da titulação, enquanto no caso da pastilha fundida / fluorescência de raios X não se descarta a contribuição de erros de pesagem, contaminação do material de platina ou mesmo erros na aplicação de correções na calibração ou leituras. Estes últimos aspectos parecem ter afetado a variabilidade para as amostras do Grupo B na aplicação desta técnica. Por se tratar das amostras com mais alto teor de Fe é provável que a aplicação não tenha uma correção tão otimizada para este grupo quando comparado com os demais grupos. Basta observar que no Grupo A a variabilidade via FRX para estas amostras equiparou-se a variabilidade dos Grupos C e D, estando entre as mais baixas observadas de modo geral.

Ainda em relação aos grupos de menor presença de willemita, Grupos A e B, o somatório de variáveis que podem contribuir com a precisão parece ser realmente superior para os métodos de via úmida em relação ao método de raios X. Fatores como a própria solubilidade, elementos que podem interferir na dissociação, principalmente no caso do método de digestão de 2-ácidos e as etapas manuais de ajustes de volumes e titulação nestes casos geraram uma variabilidade mais elevada para as metodologias desta natureza.

Praticamente todos os aspectos discutidos acima podem afetar também a questão da exatidão, tendo sido o melhor comportamento identificado para o método de abertura com 4-ácidos atribuído ao fato de se tratar de uma dissolução total, já que não se observa, em tal técnica, resíduos sólidos não digeridos. Comportamentos gerais observados para as amostras estudadas voltaram a ocorrer com os padrões de referência empregados para avaliar tal característica, como a tendência de decréscimo nas concentrações de Zn em métodos de abertura de 2-ácidos e mesmo uma melhor resposta ao se aumentar a massa de amostra no método de fluorescência de raios X, algo corroborado pela melhor concordância utilizando estes resultados a partir de massas mais elevadas para FRX nos testes pareados comparando com os

métodos de via úmida, tendência esta que se apresentou mais significativa a medida em que se avançou pelos grupos de A a D aumentando-se o teor médio de Zn para as amostras. Isto é crítico principalmente ao se analisar amostras de concentrados, apesar de tal evento ter ocorrido também com as amostras de alto teor de alimentação do Grupo C.

7. CONCLUSÕES

- Pode-se considerar como satisfatória a caracterização mineralógica das amostras, uma vez que alguns comportamentos inesperados foram observados, tais como a presença do mineral lizardita em algumas das amostras do grupo A, a existência de minerais que contém o elemento Ba em amostras do grupo B, e a existência de franklinita além de willemita como uma fonte secundária de Zn principalmente em amostras dos grupos C e D.
- Apesar de não ser um propósito final indicar o melhor método analítico e sim discorrer sobre fatores mineralógicos que podem ou não afetar cada um deles, é possível afirmar que o uso dos quatro ácidos HCl, HNO₃, HClO₄ e HF proporciona uma resposta mais confiável em termos de exatidão conforme evidenciado pelos resultados dos padrões de referência quase sempre dentro da região de ± 1 desvio padrão nas cartas de controle, ao contrário dos demais métodos.
- O método de digestão com os ácidos HCl e HNO₃ pode ser usado sempre com cuidados e ressalvas, dada as tendências observadas quando do aumento de massa de amostra tanto para as amostras testadas quanto para os padrões.
- Não somente pela boa performance em exatidão, já comentada, mas também pela precisão apresentada, o método de digestão com 4-ácidos pode ser considerado o melhor método pelo menos para amostras de alto teor de willemita, conforme evidenciado pelo CV médio dos grupos C e D (0,4%) contra o CV médio para os métodos de digestão com 2-ácidos (0,6%) e FRX (0,5%). Amostras com baixos teores tiveram melhor desempenho em precisão por esta técnica, a partir do CV mais baixo observado no Grupo A (0,4%) contra o CV dos dois métodos de via úmida, 4-ácidos e 2-ácidos (2,1% e 1,2% respectivamente). Para teores intermediários (Grupo B) a melhor resposta em termos de variabilidade veio novamente a partir do método de digestão com 4-ácidos (CV de 1,0%) contra os métodos de digestão de 2-ácidos e FRX que tiveram desempenho similar (CV de 1,5% em ambos os casos).

- A técnica de fluorescência de raios X, apesar de ser um método secundário, cuja calibração provém de referências de resultados por via úmida, mesmo usando padrões de referência certificados internacionalmente, apresenta ótimo potencial e menor variabilidade global, considerando o resultado geral médio para os 4 grupos (CV médio de 0,7% contra 1,0% para ambos os métodos de digestão ácida), por ser um método normalmente com maior número de etapas automatizadas quando comparado com métodos de via úmida executados de maneira clássica (digestão ácida e titulação manuais).
- A diversidade mineralógica das amostras, por si só, é uma contribuinte significativa para a variabilidade do resultado final.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementação deste estudo, pretende-se futuramente:

- Caracterizar os resíduos do método de digestão ácida com 2-ácidos (abertura parcial), podendo chegar ao ponto de identificar ou pelo menos propor reações e mecanismos de dissociação;
- Otimizar a calibração da curva analítica usada na técnica de fluorescência de raios X visando encontrar um ponto ótimo entre o uso de padrões certificados internacionalmente incluindo a utilização de padrões que contemplem a própria matriz tendo toda a diversidade mineralógica representada nesta matriz;
- Estender a avaliação para elementos químicos secundários, mas importantes do ponto de vista comercial, tais como Pb, Fe, Ca, Mg e carbonatos (considerados impurezas pelos clientes).

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMARAL, G; Contribuição ao conhecimento dos depósitos de Zn-Pb-Cu-Ag da Serra do Poço Verde, Vazante, Estado de Minas Gerais. In: Congresso Brasileiro Geologia, 22, Belo Horizonte. SBG. Anais, p. 13-31, 1968.
- APC CHAVES; Relatório Final – REV. 2 Avaliação e Otimização de Procedimentos, Equipamentos e Protocolos de Amostragem; Votorantim Metais; Unidade Vazante; 65p.; 2015.
- APPOLD, M. S.; MONTEIRO, L. V. S. Numerical modeling of hydrothermal zinc silicate and sulfide mineralization in the Vazante deposit, Brazil. *Geofluids*, v. 9, n. 2, p. 96-115, 2009.
- BARTHELMY, David. Mineralogy database. <http://webmineral.com/>, 2007.
- BAYLISS, P. Nomenclature of the trioctahedral chlorites. *The Canadian Mineralogist*, v. 13, n. 2, p. 178-180, 1975.
- CANET, Charles *et al.* Geochemical evidence of sedimentary-exhalative origin of the shale-hosted PGE–Ag–Au–Zn–Cu occurrences of the Prades Mountains (Catalonia, Spain): trace-element abundances and Sm–Nd isotopes. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 82, n. 1-3, p. 17-33, 2004.
- CARRASCO, P. *et al.* Heterogeneity and Ingamell's tests of some Chilean porphyry ores. In: Proc. World Conf. Sampling and Blending. Melbourne: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy; p. 139-150; 2005.
- CHOULET, Flavien *et al.* Characterization and origin of low-T willemite (Zn_2SiO_4) mineralization: the case of the Bou Arhous deposit (High Atlas, Morocco). *Mineralium deposita*, v. 52, n. 7, p. 1085-1102, 2017.
- COMISSÃO BRASILEIRA DE RECURSOS E RESERVAS. Guia para declaração de resultados de exploração, recursos e reservas minerais. 2016.
- DANTAS, M.G.S. Geologia da cava da mina a céu aberto da CMM, Vazante, MG. CMM, 1986. N.P. (Relatório interno).
- DARDENNE, M.A.; FREITAS-SILVA, F.H.; Modelos genéticos dos depósitos de Pb-Zn nos grupos Bambuí e Vazante. In: Workshop Depósitos Mineraias Brasileiros de Metais Base. Salvador. CAPES-PADCTADIMB, p. 86-93, 1998.

DARDENNE, M. A.; FREITAS-SILVA, F. H.; Pb–Zn ore deposits of Bambuí and Vazante groups, in the São Francisco Craton and Brasília Fold Belt, Brazil. *Base Metal Deposits of Brazil*, MME7CPRM/DNPM, Belo Horizonte, p. 75-83, 1999.

DHAWAN, Nikhil; SAFARZADEH, M. Sadegh; BIRINCI, Mustafa. Kinetics of hydrochloric acid leaching of smithsonite. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, v. 52, n. 3, p. 209-216, 2011.

DING, Zhiying *et al.* Leaching kinetics of willemite in ammonia-ammonium chloride solution. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 42, n. 4, p. 633-641, 2011.

ENZWEILER, Jacinta; WEBB, Peter C. Determination of trace elements in silicate rocks by X-ray fluorescence spectrometry on 1: 5 glass discs: comparison of accuracy and precision with pressed powder pellet analysis. *Chemical Geology*, v. 130, n. 3-4, p. 195-202, 1996.

GOES, Maria Alice Cabral de; LUZ, Adão Benvindo da; POSSA, Mario Valente. Capítulo2, Amostragem, CETEM, 2004.

GOUVEIA, M. A.; SEABRA E BARROS, J.; JESUS TAVARES, M.; CARMO FREITAS, M.; Combination of neutron activation atomic absorption spectroscopy and conventional methods in the elemental analysis of silicate rocks. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 97/2; p. 265-270, 1986.

GY, Pierre. *Sampling of particulate materials theory and practice*. Elsevier, 1979.

HAD; Relatório Final – REV. 0 Avaliação da Confiabilidade dos Teores de Zinco Produzido e Análise Variográfica da Formação de Pilhas; Nexa Resources; 63p.; 2018.

HERRMANN, Walter; BERRY, Ron F. MINSQ—a least squares spreadsheet method for calculating mineral proportions from whole rock major element analyses. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, v. 2, n. 4, p. 361-368, 2002.

HITZMAN, M.W.; REYNOLDS, N.A.; SANGSTER, D.F.; ALLEN, C.R.; CARMAN, C. Classification, genesis, and exploration guides for nonsulfide zinc deposits. *Economic Geology*, S.N.T., n. 98, p. 685 – 714, 2003.

INGAMELLS, Charles O.; PITARD, Francis F. *Applied geochemical analysis*. 1986.

IMBERNON, Rosely Aparecida Liguori *et al.* Caracterização de clorita portadora de Zn por espectroscopia Mössbauer (EM) e espectroscopia infravermelho (IV)-uma ocorrência associada

ao depósito de Pb-Zn-Ag de Canoas, PR, Brasil. *Brazilian Journal of Geology*, v. 41, p. 228-236, 2011.

KRISHNA, A. Keshav; KHANNA, Tarun C.; MOHAN, K. Rama. Rapid quantitative determination of major and trace elements in silicate rocks and soils employing fused glass discs using wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 122, p. 165-171, 2016.

LANGMYHR, F. J.; SVEEN, S. Decomposability in hydrofluoric acid of the main and some minor and trace minerals of silicate rocks. *Analytica Chimica Acta*, v. 32, p. 1-7, 1965.

LEMOS, M. Caracterização geológica e tecnológica do minério de zinco do Extremo Norte da Mina de Vazante, Minas Gerais. 2011. 193p. Dissertação de mestrado, Unicamp. Campinas – SP, 2011.

LEZZERINI, Marco; TAMPONI, Marco; BERTOLI, Marco. Calibration of XRF data on silicate rocks using chemicals as in-house standards. 2014.

LEZZERINI, MARCO; TAMPONI, Marco; BERTOLI, MARCO. Reproducibility, precision, and trueness of X-ray fluorescence data for mineralogical and/or petrographic purposes. *Atti Società Toscana Scienze Naturali Memorie, Serie A*, v. 120, p. 67-73, 2013.

MARINHO, Marcelo de Souza *et al.* Metalogenia das províncias minerais do Brasil: distrito zincífero de Vazante, MG. CPRM, 2015.

MONTEIRO, L.V.S.; BETTENCOURT, J.S.; JULIANI, C.; OLIVEIRA, T.F. Geology, petrography, and mineral chemistry of the Vazante non-sulfide and Ambrósia and Fagundes sulfide-rich carbonate-hosted Zn-(Pb) deposits, Minas Gerais, Brazil. *Ore Geology Reviews*, S.N.T., n. 28, p. 201 – 234, 2006.

MONTEIRO, L.V.S.; BETTENCOURT, J.S.; JULIANI, C.; BELLO, R.M.S.; OLIVEIRA, T.F. Nonsulfide and sulfide-rich zinc mineralizations in the Vazante, Ambrósia and Fagundes deposits, Minas Gerais, Brazil: Mass balance and stable isotope characteristics of the hydrothermal alterations. *Gondwana Research*, S.N.T., n. II, p. 362 – 381, 2007.

MONTEIRO, L. V. S. Contribuição à gênese das mineralizações de zinco da Mina de Vazante, MG. 1997. 159p. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

MONTEIRO, L.V.S. Modelamento metalogenético dos depósitos de zinco de Vazante, Fagundes e Ambrósia, associados ao Grupo Vazante, Minas Gerais. 2002. 317p. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2002.

OLIVEIRA, G.D. Reconstrução paleoambiental e quimioestratigrafia dos carbonatos hospedeiros do depósito de zinco silicatado de Vazante, MG. 2013. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, DF, 2013.

PINHO, J. M. M. Evolução Tectônica da mineralização de zinco de Vazante. 1990. 115p. Dissertação de Mestrado. UnB, Brasília, 1990.

PITARD, Francis F. Pierre; Gy's sampling theory and sampling practice: heterogeneity, sampling correctness, and statistical process control. CRC press, 1993.

RIGOBELLO A. E; BRANQUINHO J. A.; DANTAS M. G. DA S.; OLIVEIRA T. F.; NEVES FILHO W.; Mina de zinco de Vazante. In: Shobbenhaus C. & Coelho C. E. S. Principais depósitos minerais do Brasil. DNPM, 3: p. 101-110;1988.

SLEZAK, P. R. Geology, Mineralogy and Geochemistry of the Vazante Northern Extension Zinc Silicate Deposit, Minas Gerais, Brazil. 2012. 116p. Dissertação de Mestrado. Queen's University, Kingston, Canada. 2012.

SLEZAK P.; OLIVO, G. R.; OLIVEIRA, G. D.; DARDENNE, M. A. Geology, mineralogy, and geochemistry of the Vazante Northern Extension zinc silicate deposit, Minas Gerais, Brazil. Ore Geology Reviews, S.N.T., n.56, p. 234 – 257, 2014.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Principles of instrumental analysis. Spain. 2002.

VIELMA, Tomas; LASSI, Ulla; SALMINEN, Justin. Precipitation of silica from zinc process solution. Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly, v. 149, n. 2, p. 313-321, 2018.

YU, Zongshou; ROBINSON, Philip; MCGOLDRICK, Peter. An evaluation of methods for the chemical decomposition of geological materials for trace element determination using ICP-MS. Geostandards Newsletter, v. 25, n. 2-3, p. 199-217, 2001.

10. ANEXOS

10.1 Padrões utilizados na difratometria de raios X utilizando método de Rietveld

Mineral	Calcita	Dolomita	Franklinita	Hematita	Lizardita	Quartzo	Willemita
Referência	96-900-0096	96-900-0886	96-900-6895	96-900-0140	96-900-7425	96-101-1160	96-900-7628
Fórmula	Ca _{1,00} C _{1,00} O _{18,00}	Ca _{2,00} Mg _{2,00} C _{4,00} O _{18,00}	Zn _{2,00} Fe _{16,00} O _{32,00}	Fe _{12,00} O _{18,00}	Si _{6,00} O _{6,00}	Si _{6,00} O _{6,00}	Zn _{26,00} Si _{18,00} O _{72,00}
Estrutura Cristalina	Hexagonal	Hexagonal	Cúbica	Hexagonal	Anórtica	Hexagonal	Hexagonal
Grupo espacial	R - 3 c	R - 3	F d - 3 m	R - 3 c	P 1	P 312 1	R - 3
Número do grupo espacial	167	148	227	167	1	152	148
a (Å)	4,9300	4,8040	8,4130	5,0380	5,4340	4,9100	13,9480
b (Å)	4,9300	4,8040	8,4130	5,0380	5,4340	4,9100	13,9480
c (Å)	17,0610	16,0060	8,4130	13,7720	7,1530	5,4000	9,3150
Alfa (°)	90,0000	90,0000	90,0000	90,0000	90,0000	90,0000	90,0000
Beta (°)	90,0000	90,0000	90,0000	90,0000	90,0000	90,0000	90,0000
Gama (°)	120,0000	120,0000	90,0000	120,0000	120,0000	120,0000	120,0000
Densidade Calculada (g/cm ³)	2,7100	2,87	5,38	5,26	2,52	3,90	4,24
Volume da célula (10 ⁶ pm ³)	367,9100	319,9	595,46	302,72	182,92	112,74	1569,41
RIR	3,4000	2,62	5,7	3,32	1,15	5,86	1,29
Subfiles	User Inorganic, User Mineral	User Inorganic, User Mineral	User Inorganic, User Mineral	User Inorganic, User Mineral	User Inorganic, User Mineral	User Inorganic, User Mineral	User Inorganic, User Mineral
Quality	User From Structure (=)	User From Structure (=)	User From Structure (=)	User From Structure (=)	User From Structure (=)	User From Structure (=)	User From Structure (=)
Data criação	12/04/2011 20:45:33	12/04/2011 20:46:49	12/04/2011 20:57:29	12/04/2011 20:45:28	12/04/2011 20:58:21	12/04/2011 11:20:08	12/04/2011 20:58:43
Data modificação	12/04/2011 20:45:33	12/04/2011 20:46:49	12/04/2011 20:57:29	12/04/2011 20:45:28	12/04/2011 20:58:21	12/04/2011 11:20:08	12/04/2011 20:58:43
Referências cruzadas	COD:96-900-0096	COD:96-900-0886	COD:96-900-6895	COD:96-900-0140	COD:96-900-7425	COD:96-101-1160	COD:96-900-7628
Título de publicação	Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates	Structure refinements of some thermally disordered dolomites	Phase transition of synthetic zinc ferrite spinel (ZnFe ₂ O ₄) at high pressure, from synchrotron X-ray powder diffraction Sample: P = 1.8 Gpa	Refinement of the hematite structure	Atomistic calculations of structural and elastic properties of serpentine minerals: the case of lizardite Note: 1T polytype Note: Hypothetical structure derived using semi-empirical potentials	Kristallstruktur von Tiefquarz	New investigation of willemite Locality: synthetic Note: Anisotropic displacement parameters are from ICSD
COD código database	9000095	9000885	9006894	9000139	9007424	1011159	9007627
Referência estrutura	Graf, D. L., American Mineralogist, 46, 1283 - 1316, (1961)	Reeder, R. J., Wenk, H. R., American Mineralogist, 68, 769 - 776, (1983)	Levy, D., Pavese, A., Hanfland, M., Physics and Chemistry of Minerals, 27, 638 - 644, (2000)	Blake, R. L., Hessevick, R. E., Zoltai, T., Finger, L. W., American Mineralogist, 51, 123 - 129, (1966)	Auzende, A. L., Pellenq, R. J. M., Devouard, B., Baronnet, A., Grauby, D., Physics and Chemistry of Minerals, 33, 266 - 275, (2006)	Machatschki, F., Fortschritte der Mineralogie, 20, 45 - 47, (1936)	Klaska, K.-H., Eck, J. C., Pohl, D., Acta Crystallographica, Section B, 34, 3324 - 3325, (1978)

CALCITA Picos

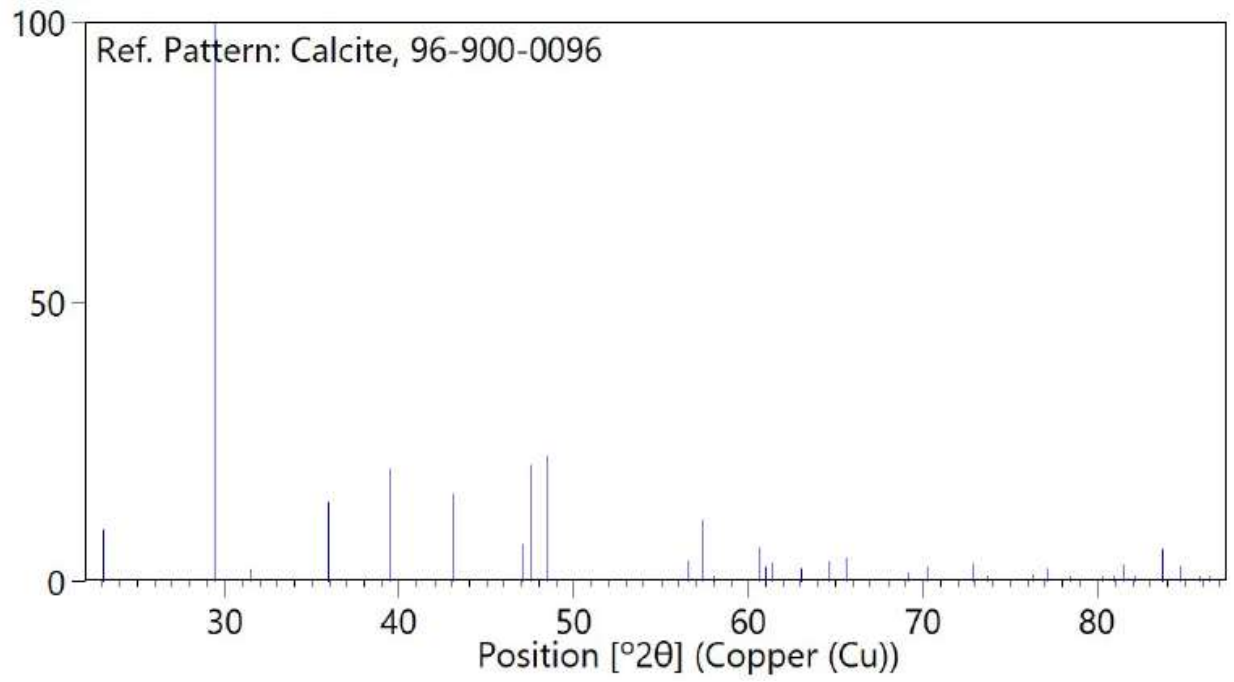
No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	0	1	2	3,855	23,05	9,4
2	1	0	4	3,0357	29,4	100
3	0	0	6	2,8435	31,44	2,2
4	1	1	0	2,495	35,97	14,4
5	1	1	3	2,2848	39,41	20,2
6	2	0	2	2,0946	43,16	15,7
7	0	2	4	1,9275	47,11	6,8
8	0	1	8	1,9124	47,51	20,9
9	1	1	6	1,8754	48,5	22,6
10	2	1	1	1,6259	56,56	3,9
11	1	2	2	1,6042	57,39	11
12	1	0	10	1,5869	58,08	1,1
13	2	1	4	1,5253	60,66	6,2
14	2	0	8	1,5178	61	2,8
15	1	1	9	1,5094	61,37	3,4
16	1	2	5	1,4733	63,05	2,5
17	0	3	0	1,4405	64,65	3,9

No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
18	0	0	12	1,4218	65,61	4,4
19	2	1	7	1,3569	69,18	1,7
20	0	2	10	1,339	70,24	2,8
21	1	2	8	1,2967	72,89	3,3
22	0	3	6	1,285	73,66	0,3
23	2	2	0	1,2475	76,26	1,4
24	1	1	12	1,2353	77,16	2,5
25	2	2	3	1,2185	78,42	0
26	1	3	1	1,1956	80,22	0
27	3	1	2	1,1869	80,93	0,7
28	2	1	10	1,1798	81,52	3,2
29	0	1	14	1,1729	82,11	0,4
30	1	3	4	1,1539	83,76	5,9
31	2	2	6	1,1424	84,8	3
32	3	1	5	1,1308	85,87	0
33	1	2	11	1,1247	86,45	0,7

CALCITA Estrutura

No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	Ca	Ca	0,00000	0,00000	0,00000	0,5000	1,0000	6b
2	C	C	0,00000	0,00000	0,25000	0,5000	1,0000	6a
3	O	O	0,25780	0,00000	0,25000	0,5000	1,0000	18e

CALCITA Stick Pattern Intensity %



DOLOMITA PICOS

No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	0	0	3	5,3353	16,6	0,1
2	1	0	1	4,0266	22,06	2,1
3	0	1	2	3,6914	24,09	4,9
4	1	0	4	2,884	30,98	100
5	0	0	6	2,6677	33,57	4,5
6	0	1	5	2,5371	35,35	5,6
7	2	-1	0	2,402	37,41	5,6
8	1	1	3	2,1903	41,18	21,2
9	0	2	1	2,0628	43,85	4,5
10	2	0	2	2,0133	44,99	14,2
11	1	0	7	2,0039	45,21	0,3
12	0	2	4	1,8457	49,34	4,9
13	0	1	8	1,8031	50,58	17,5
14	2	-1	6	1,785	51,13	14,5
15	0	0	9	1,7784	51,33	1,3
16	2	0	5	1,7443	52,41	0,2
17	3	-1	1	1,5649	58,97	2,5
18	3	-2	2	1,543	59,9	6,9
19	0	2	7	1,5387	60,08	0
20	1	0	#	1,4939	62,08	0,8
21	3	-1	4	1,4635	63,52	4,1
22	2	0	8	1,442	64,58	3

No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
23	2	-1	9	1,4293	65,22	2,5
24	3	-2	5	1,4114	66,16	2,5
25	0	3	0	1,3868	67,48	4,1
26	0	1	11	1,3735	68,23	0
27	3	0	3	1,3422	70,05	0,2
28	0	0	12	1,3338	70,55	3,6
29	2	1	7	1,2957	72,96	1,8
30	0	2	10	1,2685	74,78	2,9
31	1	2	8	1,2363	77,08	2,8
32	0	3	6	1,2305	77,52	0,2
33	4	-2	0	1,201	79,79	0,8
34	2	0	11	1,1923	80,49	0,4
35	1	0	13	1,1806	81,45	0,2
36	4	-2	3	1,1717	82,21	0,3
37	1	1	12	1,1661	82,69	1,9
38	1	3	1	1,1509	84,03	0,1
39	3	1	2	1,1421	84,83	1
40	3	-1	10	1,1217	86,74	1,2
41	1	3	4	1,1087	88,02	4,8
42	0	1	14	1,1024	88,65	0,4
43	2	2	6	1,0951	89,4	1,2
44	0	3	9	1,0936	89,56	0,4

DOLOMITA Estrutura

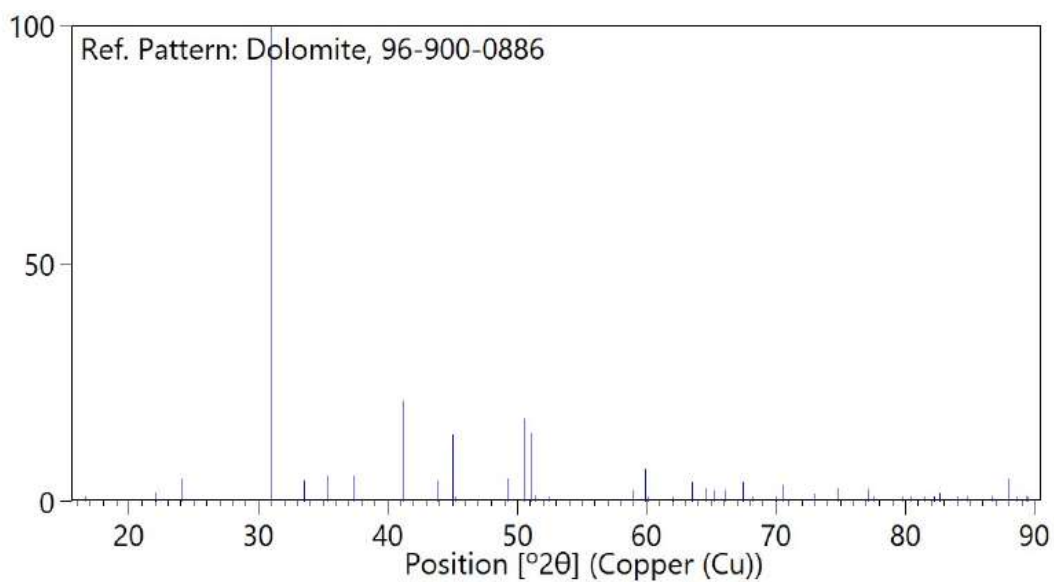
No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	Ca1	Ca	0,00000	0,00000	0,00000	0,5000	0,9990	3a
2	Mg1	Mg	0,00000	0,00000	0,00000	0,5000	0,0010	3a
3	Ca2	Ca	0,00000	0,00000	0,50000	0,5000	0,0020	3b
4	Mg2	Mg	0,00000	0,00000	0,50000	0,5000	0,9980	3b
5	C	C	0,00000	0,00000	0,24266	0,5000	1,0000	6c
6	O	O	0,03535	0,28297	0,24406	0,5000	1,0000	18f

DOLOMITA Estrutura

Anisotropic Displacement Parameters [10^4 pm^2]

Atom Name	B11	B22	B33	B12	B13	B23
Ca1	0,682187	0,682187	0,615073	0,341093	0,000000	0,000000
Mg1	0,682187	0,682187	0,615073	0,341093	0,000000	0,000000
Ca2	0,501376	0,501376	0,574016	0,250293	0,000000	0,000000
Mg2	0,501376	0,501376	0,574016	0,250293	0,000000	0,000000
C	0,554277	0,554277	0,604809	0,277138	0,000000	0,000000
O	0,581122	0,969590	1,096710	0,435052	-0,090800	-0,250293

DOLOMITA Stick Pattern Intensity %



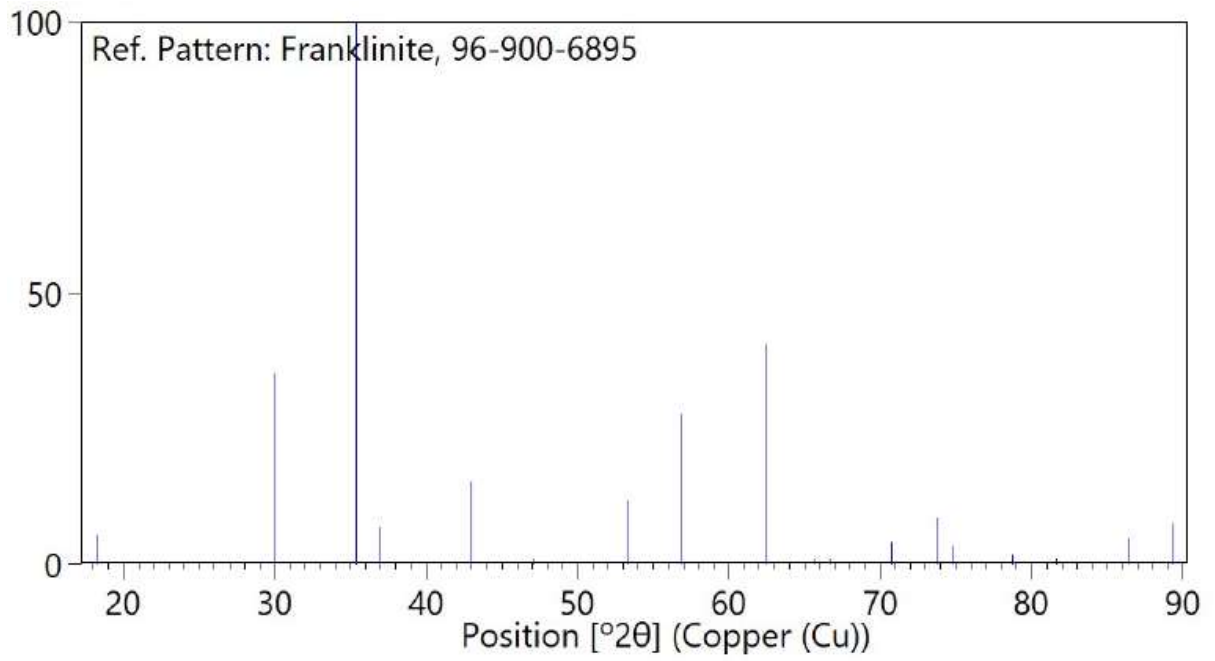
FRANKLINITA Picos

No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	1	1	1	4,8573	18,25	5,6
2	0	2	2	2,9744	30,02	35,2
3	1	1	3	2,5366	35,36	100
4	2	2	2	2,4286	36,98	7
5	0	0	4	2,1033	42,97	15,4
6	1	3	3	1,9301	47,04	0,3
7	2	2	4	1,7173	53,3	11,7
8	1	1	5	1,6191	56,82	27,9
9	0	4	4	1,4872	62,39	40,6
10	1	3	5	1,4221	65,6	0,6
11	2	4	4	1,4022	66,65	0
12	0	2	6	1,3302	70,77	4,2
13	3	3	5	1,283	73,8	8,7
14	2	2	6	1,2683	74,8	3,4
15	4	4	4	1,2143	78,74	1,9
16	1	5	5	1,1781	81,67	0,4
17	2	4	6	1,1242	86,5	4,9
18	1	3	7	1,0953	89,38	7,7

FRANKLINITA Estrutura

No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	ZnT	Zn	0,37500	0,37500	0,37500	0,5000	1,0000	8b
2	FeM	Fe	0,00000	0,00000	0,00000	0,5000	1,0000	16c
3	O	O	0,24070	0,24070	0,24070	0,5000	1,0000	32e

FRANKLINITA Stick Pattern Intensity %



HEMATITA Picos

No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	0	1	2	3,6855	24,13	29
2	1	0	4	2,7028	33,12	100
3	1	1	0	2,519	35,61	71,3
4	0	0	6	2,2953	39,22	2
5	1	1	3	2,2084	40,83	20
6	2	0	2	2,0797	43,48	1,9
7	0	2	4	1,8428	49,42	37,7
8	1	1	6	1,6966	54	46,1
9	2	1	1	1,6374	56,13	0,6
10	1	2	2	1,6037	57,41	2,2
11	0	1	8	1,6014	57,51	8,7
12	2	1	4	1,4873	62,39	29,8
13	0	3	0	1,4544	63,96	14,4
14	1	2	5	1,4149	65,97	0,2
15	2	0	8	1,3514	69,5	3,1

No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
16	1	0	10	1,3133	71,82	11,4
17	1	1	9	1,3078	72,17	2
18	2	1	7	1,2638	75,11	0,2
19	2	2	0	1,2595	75,41	6,4
20	0	3	6	1,2285	77,66	1,2
21	2	2	3	1,2146	78,72	1,1
22	1	3	1	1,2054	79,44	0,1
23	3	1	2	1,1918	80,53	1,5
24	1	2	8	1,1909	80,61	4,2
25	0	2	10	1,1646	82,82	5,6
26	0	0	12	1,1477	84,32	0,2
27	1	3	4	1,1416	84,87	8
28	3	1	5	1,1079	88,1	0
29	2	2	6	1,1042	88,47	7,7

HEMATITA Estrutura

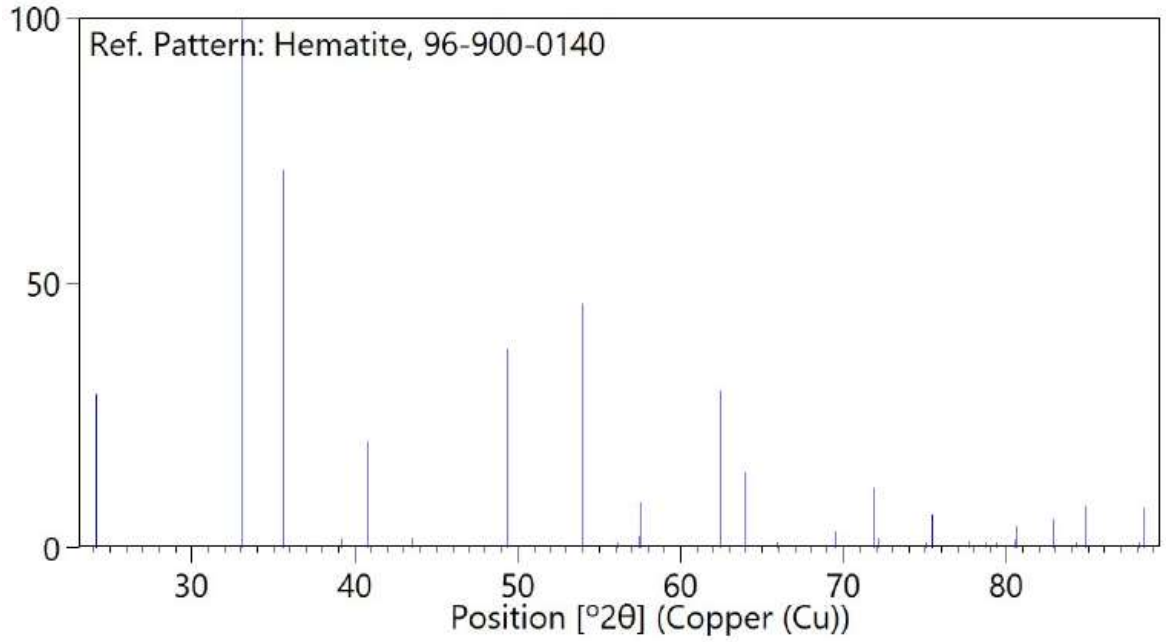
Structure

No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	Fe	Fe	0,00000	0,00000	0,14470	0,5000	1,0000	12c
2	O	O	0,30590	0,00000	0,25000	0,5000	1,0000	18e

Anisotropic Displacement Parameters [10^4 pm^2]

Atom Name	B11	B22	B33	B12	B13	B23
Fe	0,609546	0,609546	0,220289	0,304773	0,000000	0,000000
O	0,517957	0,631654	0,348989	0,319775	0,139754	0,288192

HEMATITA Stick Pattern Intensity %



LIZARDITA

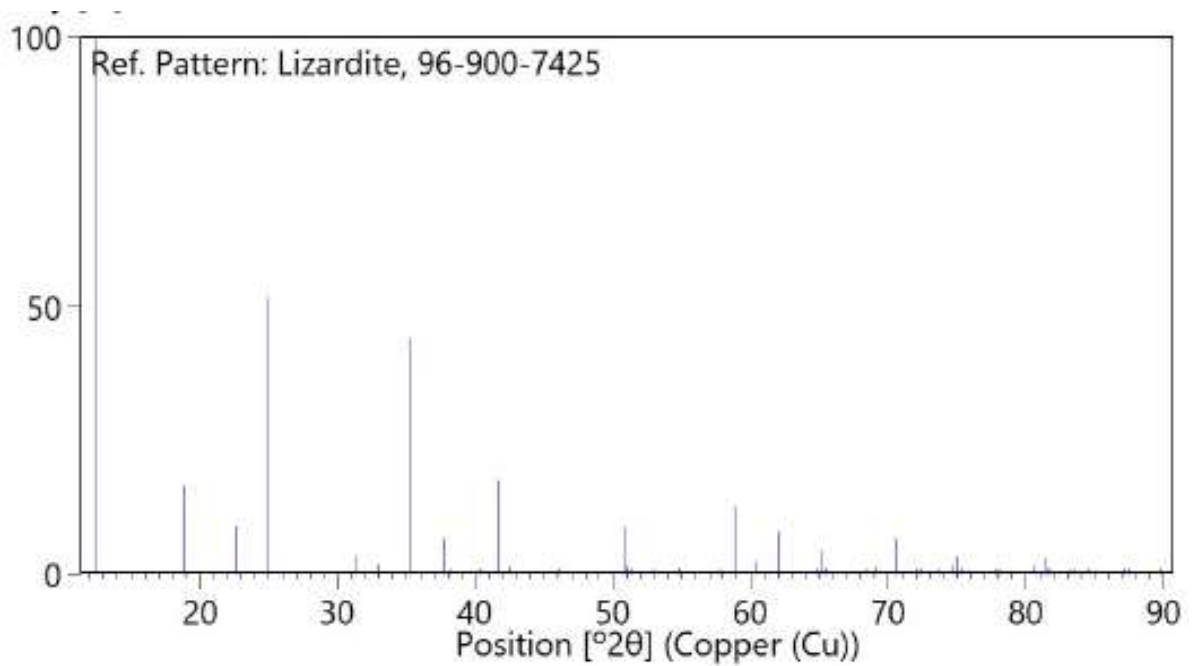
No.	h	k	l	d [Å]	2 θ [°]	I [%]
1	0	0	1	7,153	12,364	100
2	1	-1	0	4,706	18,842	16,7
3	1	-1	1	3,9314	22,598	9
4	0	0	2	3,5765	24,875	51,9
5	0	1	2	2,8475	31,39	3,5
6	2	-1	0	2,717	32,94	1,9
7	1	1	1	2,5399	35,309	44
8	0	0	3	2,3843	37,697	6,7
9	2	-2	0	2,353	38,218	0,6
10	0	2	1	2,2352	40,318	0,6
11	1	-2	2	2,1635	41,715	17,6
12	1	-1	#	2,1269	42,467	1,4
13	2	-2	2	1,9657	46,141	0,7
14	1	1	3	1,7921	50,913	8,9
15	0	0	4	1,7883	51,031	1,6
16	2	-3	0	1,7787	51,325	0,8
17	2	-3	1	1,7261	53,008	0,7
18	2	0	3	1,6748	54,766	0,6
19	0	1	4	1,6716	54,878	0,4
20	2	-3	#	1,5926	57,851	0,5
21	3	0	0	1,5687	58,82	12,8
22	3	0	1	1,5323	60,361	2,6
23	2	-1	4	1,4938	62,086	8
24	3	-3	#	1,4366	64,852	0,8

No.	h	k	l	d [Å]	2 θ [°]	I [%]
25	0	0	5	1,4306	65,156	4,5
26	1	2	3	1,4257	65,408	0,3
27	2	-2	-4	1,4237	65,509	0,7
28	1	-1	5	1,3688	68,496	0,1
29	2	-4	0	1,3585	69,086	1,2
30	2	2	-1	1,3346	70,502	6,8
31	0	3	-3	1,3105	72,002	0,5
32	4	-1	0	1,3052	72,339	0,3
33	3	1	-1	1,284	73,728	0,2
34	2	-4	2	1,27	74,681	1,7
35	2	-1	5	1,2659	74,966	3,4
36	3	-2	4	1,2611	75,298	0,1
37	3	-4	2	1,2261	77,842	0,2
38	2	0	5	1,2224	78,123	0,4
39	0	0	6	1,1922	80,501	1,8
40	2	2	-3	1,1804	81,476	3,2
41	3	0	4	1,1793	81,568	0,1
42	4	0	0	1,1765	81,8	0
43	0	4	1	1,1609	83,14	0
44	0	1	6	1,1557	83,602	0
45	1	-4	-3	1,1449	84,569	0,1
46	4	0	2	1,1176	87,142	0
47	1	2	-5	1,1148	87,418	0,1
48	1	1	6	1,0917	89,756	0,8

LIZARDITA – Estrutura

No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	Mg5	Mg	0,33588	0,33589	0,18061	0,5000	1,0000	1a
2	Mg6	Mg	0,66412	0,00001	0,18061	0,5000	1,0000	1a
3	Mg7	Mg	0,00000	0,66412	0,18061	0,5000	1,0000	1a
4	Si17	Si	0,66667	0,33334	0,80250	0,5000	1,0000	1a
5	Si18	Si	0,33333	0,66667	0,80250	0,5000	1,0000	1a
6	O8	O	0,66667	0,33334	0,02601	0,5000	0,5000	1a
7	O9	O	0,33333	0,66667	0,02601	0,5000	0,5000	1a
8	O10	O	0,49916	0,49916	0,72589	0,5000	0,5000	1a
9	O11	O	0,50084	0,00000	0,72589	0,5000	0,5000	1a
10	O12	O	0,00000	0,50085	0,72589	0,5000	0,5000	1a
11	O19	O	0,66667	0,33334	0,00915	0,5000	0,5000	1a
12	O20	O	0,33333	0,66667	0,00915	0,5000	0,5000	1a
13	O21	O	0,49951	0,49952	0,73938	0,5000	0,5000	1a
14	O22	O	0,50048	0,00000	0,73938	0,5000	0,5000	1a
15	O23	O	0,00000	0,50048	0,73938	0,5000	0,5000	1a
16	O-h13	O	0,66795	0,66795	0,33994	0,5000	0,5000	1a
17	O-h14	O	0,33205	0,00000	0,33995	0,5000	0,5000	1a
18	O-h15	O	0,00000	0,33206	0,33995	0,5000	0,5000	1a
19	O-h16	O	0,00000	0,00000	0,00000	0,5000	0,5000	1a
20	O-h24	O	0,66774	0,66775	0,33062	0,5000	0,5000	1a
21	O-h25	O	0,33226	0,00001	0,33063	0,5000	0,5000	1a
22	O-h26	O	0,00000	0,33225	0,33063	0,5000	0,5000	1a
23	O-h27	O	0,00000	0,00000	0,00743	0,5000	0,5000	1a
24	H1	H	0,66759	0,66759	0,46449	0,5000	1,0000	1a
25	H2	H	0,33241	0,00000	0,46450	0,5000	1,0000	1a
26	H3	H	0,00000	0,33242	0,46450	0,5000	1,0000	1a
27	H4	H	0,00000	0,00000	0,87384	0,5000	1,0000	1a

LIZARDITA Stick Pattern Intensity %



QUARTZO Picos

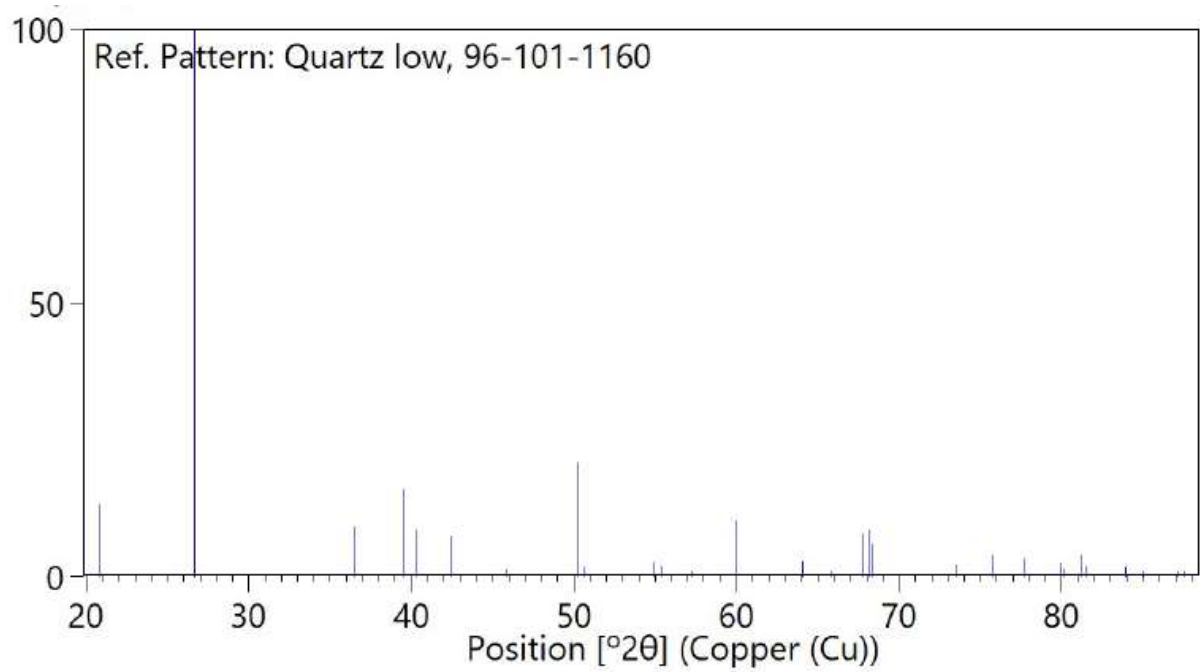
No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	1	0	0	4,2522	20,874	13,4
2	1	0	1	3,3408	26,662	100
3	1	1	0	2,455	36,573	9,2
4	0	1	2	2,2793	39,504	16
5	1	1	1	2,2349	40,323	8,7
6	0	2	0	2,1261	42,484	7,5
7	2	0	1	1,9783	45,832	1,4
8	1	1	2	1,8164	50,185	21
9	0	0	3	1,8	50,674	2
10	2	0	2	1,6704	54,923	2,7
11	1	0	3	1,6576	55,383	2,1
12	1	2	0	1,6072	57,278	0,5
13	1	2	1	1,5404	60,009	10,4
14	1	1	3	1,4516	64,098	2,9
15	0	3	0	1,4174	65,839	0,3

No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
16	2	1	2	1,381	67,804	7,9
17	0	2	3	1,3738	68,211	8,7
18	3	0	1	1,371	68,371	6,1
19	0	1	4	1,2867	73,548	2,3
20	0	3	2	1,255	75,729	4
21	2	2	0	1,2275	77,737	3,4
22	1	2	3	1,1988	79,962	2,6
23	2	2	1	1,197	80,113	1,5
24	1	1	4	1,1829	81,26	4
25	3	1	0	1,1793	81,56	2,1
26	1	3	1	1,1522	83,911	2
27	0	2	4	1,1397	85,048	0,4
28	2	2	2	1,1174	87,156	0,1
29	0	3	3	1,1136	87,534	0,3

QUARTZO Estrutura

No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	Si1	Si	0,00000	0,46900	0,16500	0,5000	1,0000	6c
2	O1	O	0,25300	0,40300	0,29033	0,5000	1,0000	6c

QUARTZO Stick Pattern Intensity %



WILLEMITA Picos

No.	h	k	l	d [Å]	2 θ [°]	I [%]
1	1	0	1	7,3764	11,99	0
2	2	-1	0	6,974	12,68	23,7
3	0	2	1	5,0677	17,49	2,7
4	0	1	2	4,3457	20,42	6,7
5	2	1	1	4,0996	21,66	14,9
6	0	3	0	4,0264	22,06	29,9
7	2	0	2	3,6882	24,11	0,2
8	4	-2	0	3,487	25,52	77,7
9	3	-2	2	3,2604	27,33	4,1
10	4	-3	1	3,1525	28,29	5,1
11	0	0	3	3,105	28,73	0,1
12	4	0	1	2,8726	31,11	0
13	2	-1	3	2,8366	31,51	93
14	3	1	2	2,7197	32,91	1,4
15	5	-2	1	2,6561	33,72	0,3
16	5	-1	0	2,6359	33,98	100
17	0	4	2	2,5338	35,4	3,2
18	0	3	3	2,4588	36,51	0,1
19	5	-3	2	2,3815	37,74	1,5
20	0	5	1	2,3385	38,47	0
21	6	-3	0	2,3247	38,7	0,1
22	4	-2	3	2,3189	38,8	56,3
23	1	0	4	2,2866	39,37	4,9
24	6	-4	1	2,2172	40,66	3,5
25	0	2	4	2,1728	41,53	0,1
26	5	0	2	2,1445	42,1	10
27	5	1	1	2,113	42,76	1,3
28	2	1	4	2,0745	43,59	3,5
29	4	2	2	2,0498	44,15	3,6
30	0	6	0	2,0132	44,99	8,8
31	1	4	3	2,0095	45,08	2,7
32	1	5	2	1,9666	46,12	5,2
33	4	3	1	1,9422	46,73	2,4
34	7	-5	0	1,9342	46,94	10,7
35	4	-3	4	1,9122	47,51	1
36	3	3	3	1,8609	48,91	47
37	4	0	4	1,8441	49,38	0,4
38	0	1	5	1,8412	49,46	0
39	7	-4	2	1,8267	49,88	3,3
40	7	-6	1	1,8071	50,46	3,1
41	3	2	4	1,7828	51,2	0,3
42	2	0	5	1,7802	51,28	0,9
43	4	4	0	1,7435	52,44	0,2
44	3	-2	5	1,7249	53,05	4,5
45	7	-1	2	1,713	53,45	0,2
46	8	-5	1	1,6968	54	0,5
47	6	0	3	1,6892	54,26	9,3
48	0	5	4	1,6766	54,7	3,1
49	8	-2	1	1,6487	55,71	2,8
50	5	2	3	1,6418	55,96	5,2
51	6	-4	4	1,6302	56,4	1,5
52	3	1	5	1,6282	56,47	2,6
53	0	7	2	1,6181	56,86	1,2
54	8	-7	0	1,6	57,56	8,9
55	6	-1	4	1,5874	58,06	3,2
56	0	4	5	1,5856	58,13	0,4
57	2	6	2	1,5763	58,51	0,1
58	0	0	6	1,5525	59,49	28
59	5	-3	5	1,5461	59,77	0
60	5	4	1	1,5257	60,65	0,1
61	9	-6	0	1,5219	60,82	4,7
62	4	4	3	1,5202	60,89	2,3
63	1	1	6	1,5154	61,1	0,9
64	4	3	4	1,511	61,3	0,7
65	0	8	1	1,4905	62,24	0,3
66	5	0	5	1,4753	62,95	0
67	9	-5	2	1,4678	63,31	1,1
68	2	7	1	1,4576	63,81	1,2
69	3	0	6	1,4486	64,25	2,3
70	7	-6	4	1,4447	64,44	0,3
71	4	2	5	1,4434	64,51	1,2
72	8	0	2	1,4363	64,86	0,1
73	8	-7	3	1,4222	65,59	37,4
74	2	2	6	1,4183	65,79	8,6
75	6	-5	5	1,4134	66,05	1,1
76	7	2	2	1,4068	66,4	0,2
77	8	1	1	1,3978	66,88	0,2
78	10	-5	0	1,3948	67,05	6,3
79	7	0	4	1,3865	67,5	1
80	4	6	1	1,3705	68,4	0,2
81	9	-3	3	1,3665	68,62	20,7
82	8	-2	4	1,3598	69,01	0,1
83	7	-4	5	1,3587	69,08	0,6
84	1	8	2	1,3528	69,42	0
85	7	3	1	1,3448	69,89	0
86	0	9	0	1,3422	70,05	5
87	5	-1	6	1,3377	70,32	18,6
88	6	4	2	1,3281	70,9	1,1
89	1	0	7	1,3227	71,23	0
90	10	-8	0	1,318	71,53	0,7
91	6	1	5	1,3099	72,04	0,1
92	10	-7	2	1,3046	72,38	0,3
93	0	2	7	1,2995	72,7	0
94	6	-3	6	1,2911	73,26	0,8
95	5	4	4	1,2884	73,44	0,2
96	3	-1	7	1,2776	74,16	0,2
97	10	-5	3	1,2723	74,52	1
98	0	8	4	1,2669	74,89	0
99	8	-3	5	1,266	74,96	0,2
100	1	9	1	1,2547	75,75	0,1
101	11	-4	0	1,2526	75,9	1,7
102	2	7	4	1,2465	76,34	0,1
103	8	-6	5	1,2456	76,4	0,4
104	1	3	7	1,2367	77,05	0,2
105	0	9	3	1,232	77,4	0,3
106	6	0	6	1,2294	77,59	3,1
107	9	1	2	1,2219	78,16	0,3
108	4	0	7	1,2177	78,48	0
109	11	-8	1	1,216	78,62	0,2
110	8	2	3	1,2132	78,83	3
111	7	-5	6	1,2107	79,02	3,5
112	9	-1	4	1,2085	79,2	0,1
113	3	2	7	1,1996	79,9	0
114	10	0	1	1,1979	80,04	0,1
115	10	-6	4	1,1908	80,62	0,4
116	4	5	5	1,19	80,68	0,1
117	8	3	2	1,186	81	0,1
118	9	2	1	1,1806	81,45	0,6
119	10	-3	4	1,1738	82,03	0,2
120	8	0	5	1,173	82,09	0,1
121	0	10	2	1,1693	82,42	0
122	0	5	7	1,1656	82,73	0
123	6	6	0	1,1623	83,02	0
124	4	7	3	1,1616	83,08	6,3
125	8	-4	6	1,1595	83,27	0,1
126	0	1	8	1,159	83,31	0
127	9	-2	5	1,1568	83,5	0,1
128	2	9	2	1,1532	83,83	0,6
129	6	-4	7	1,1496	84,14	0,1
130	5	7	1	1,1482	84,27	0,6
131	1	10	0	1,1465	84,42	3,8
132	2	0	8	1,1433	84,71	0
133	5	1	7	1,1343	85,54	0
134	12	-4	1	1,1329	85,68	0,4
135	1	2	8	1,1283	86,12	0
136	1	8	5	1,1262	86,31	0,2
137	12	-5	2	1,1229	86,63	0,1
138	12	-9	0	1,1167	87,23	0,8
139	7	1	6	1,1142	87,48	5,1
140	1	9	4	1,1124	87,65	0,1
141	6	4	5	1,1118	87,71	0,1
142	12	-8	2	1,1086	88,03	0,2
143	4	3	7	1,1055	88,34	0,2
144	4	-1	8	1,0998	88,91	0,1
145	10	-7	5	1,0979	89,11	0
146	0	11	1	1,0906	89,87	0,4

WILLEMITE Estrutura

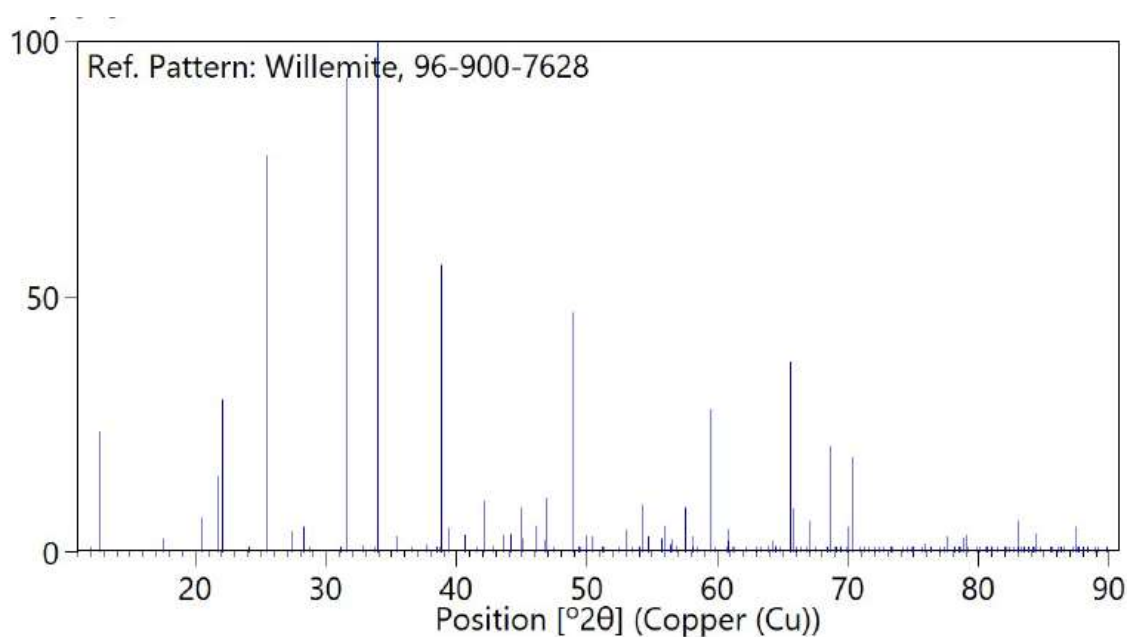
Structure

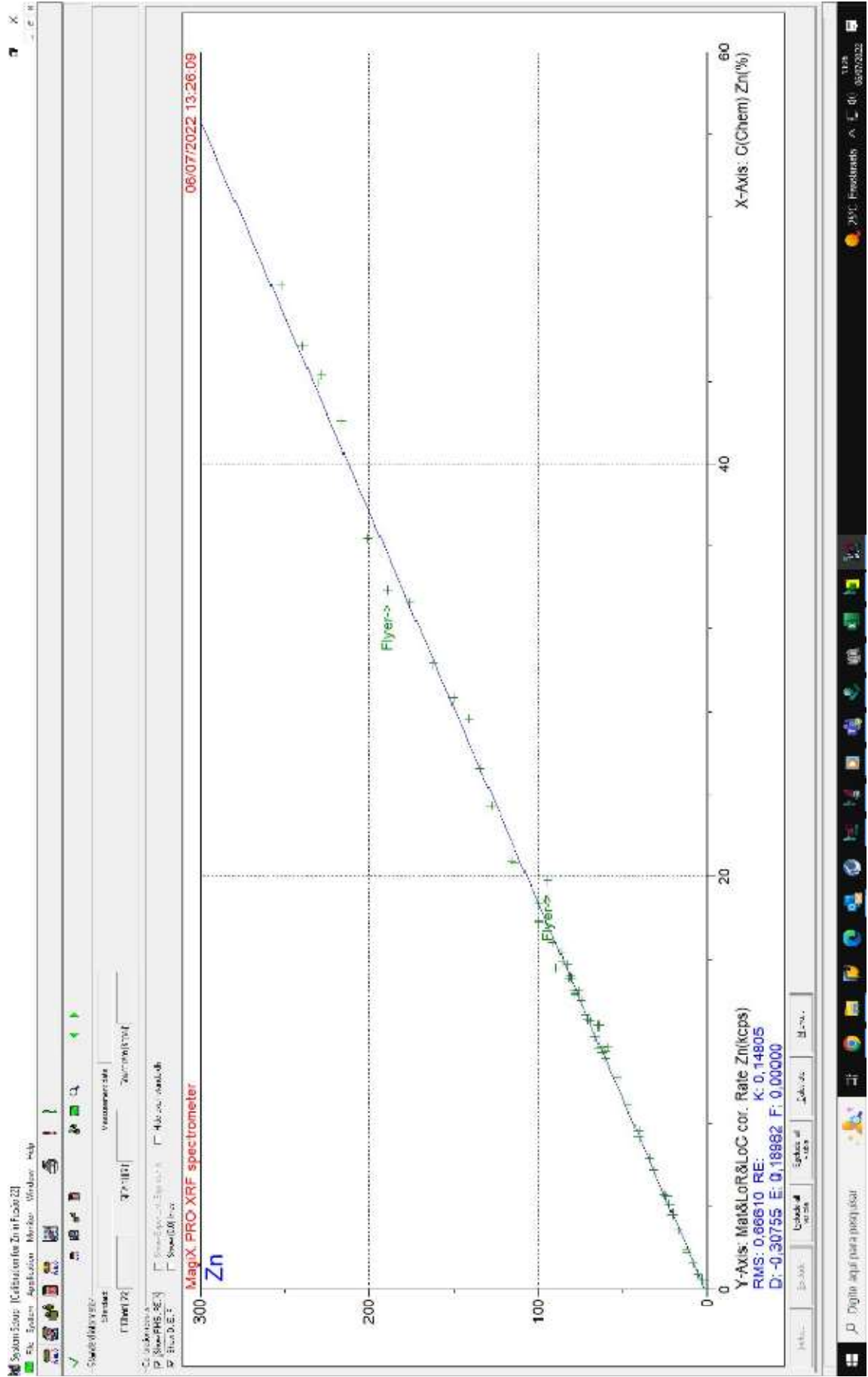
No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	Zn1	Zn	0,01743	0,20910	0,08465	0,5000	1,0000	18f
2	Zn2	Zn	0,02306	0,21503	0,41860	0,5000	1,0000	18f
3	Si	Si	0,21164	0,19557	0,24940	0,5000	1,0000	18f
4	O1	O	0,10600	0,21640	0,25050	0,5000	1,0000	18f
5	O2	O	0,34467	0,01553	0,08433	0,5000	1,0000	18f
6	O3	O	0,20920	0,12560	0,39260	0,5000	1,0000	18f
7	O4	O	0,20560	0,12830	0,10360	0,5000	1,0000	18f

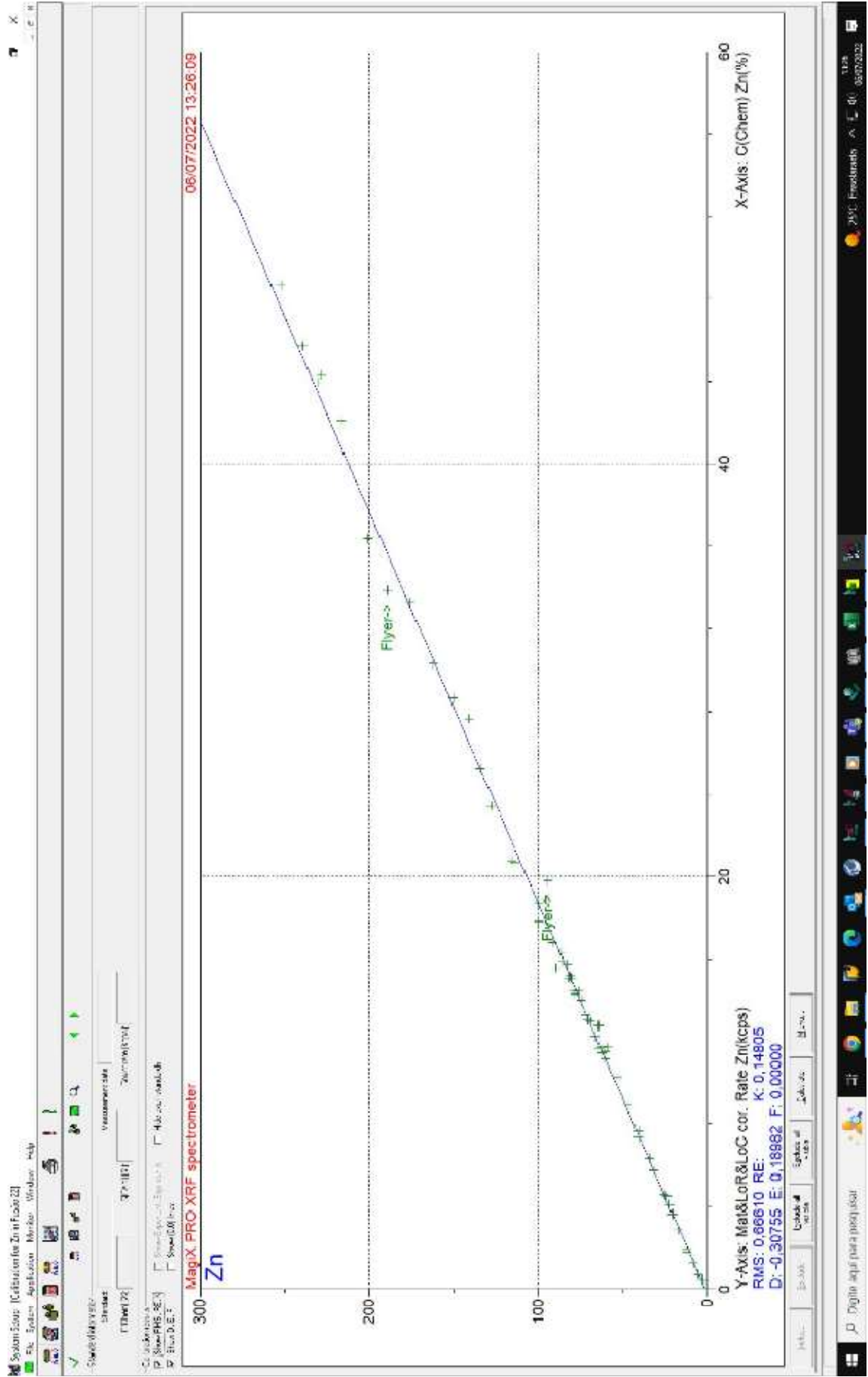
Anisotropic Displacement Parameters [10^4 pm^2]

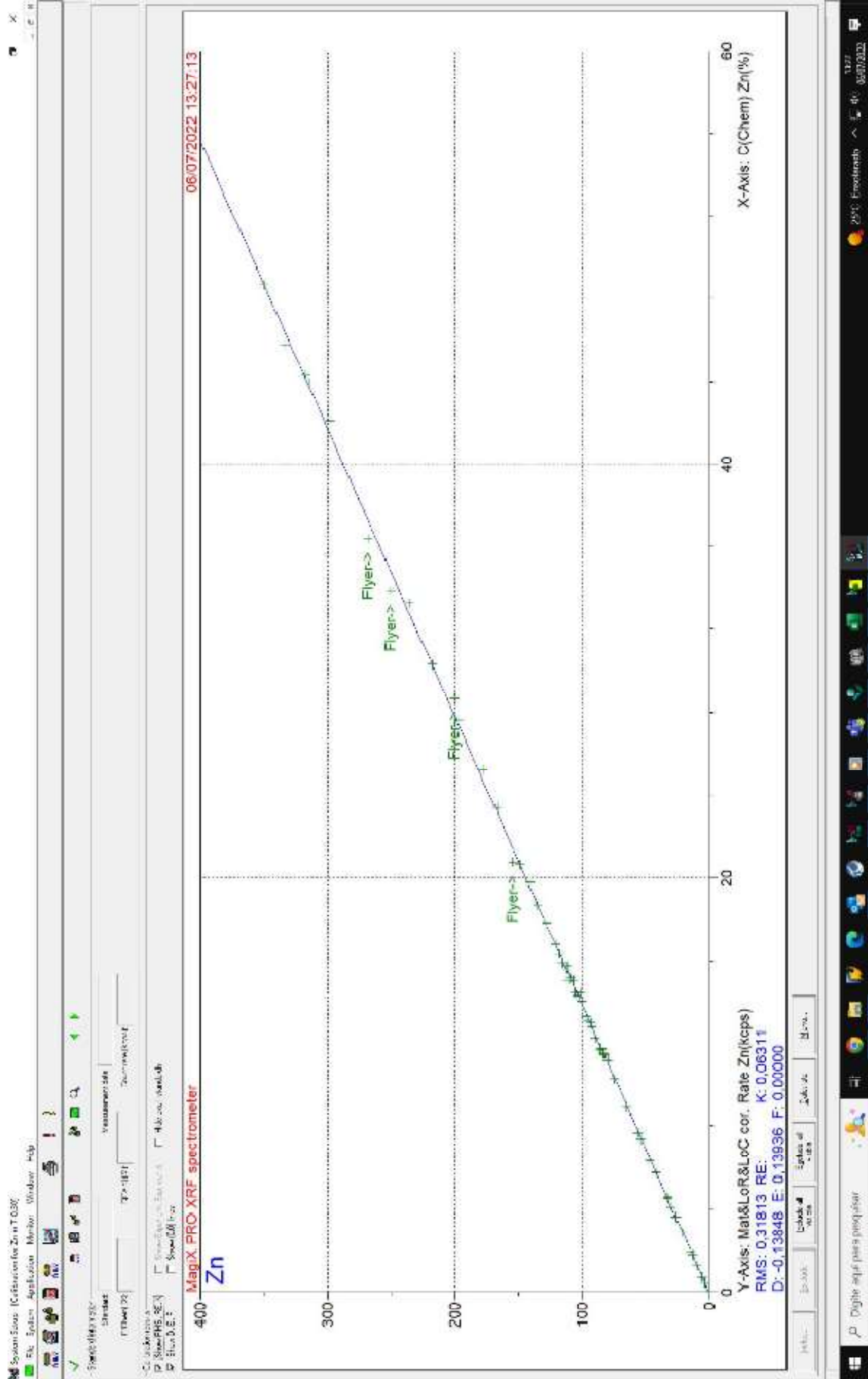
Atom Name	B11	B22	B33	B12	B13	B23
Zn1	0,519536	0,548750	0,450843	0,256610	0,031583	-0,008685
Zn2	0,548750	0,548750	0,450843	0,268453	0,067903	0,013423
Si	0,239239	0,268453	0,173705	0,146070	0,094748	0,013423
O1	0,466635	0,934059	0,450843	0,583491	0,045005	0,135016
O2	0,641919	0,525063	0,902476	0,292140	-0,270032	-0,045005
O3	0,408207	0,292140	0,555066	0,000000	-0,045005	-0,045005
O4	0,700347	0,641919	0,416102	0,175284	0,090011	0,225027

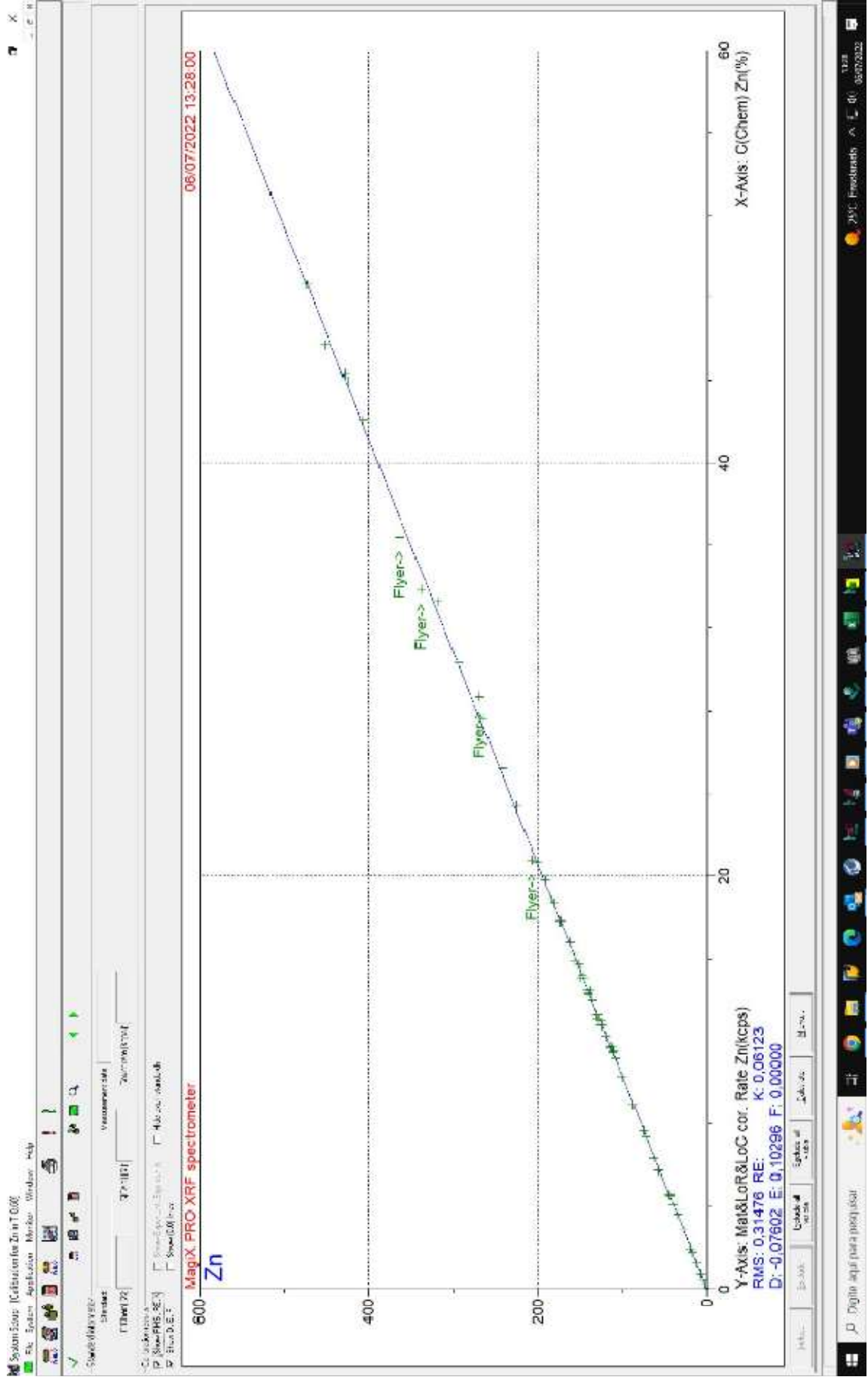
WILLEMITE Stick Pattern Intensity %











10.3 Certificados dos padrões de referência utilizados



Certificado de Análise 180103

Material de Referência Certificado

BRMVZSTD007

(Minério de Zinco - Chumbo - Prata)

	Zn	Pb	Ag	Fe
	%	%	Ppm	%
Valor Certificado ¹	6,51	0,334	5,24	13,03
Desvio Padrão ²	0,183	0,010	0,542	0,457
Incerteza Expandida ³	0,35	0,019	1,10	0,93
Limite Superior ⁴	6,86	0,353	6,34	13,96
Limite Inferior ⁴	6,16	0,315	4,14	12,10

¹ O Valor Certificado para o constituinte é a melhor estimativa do valor verdadeiro, baseado nos resultados dos 11 (onze) laboratórios, sendo 11 (onze) comerciais, todos especialistas nesta área, participantes do Programa Interlaboratorial para certificação, coordenado pelo Centro Tecnológico de Referência SulAmericano. Resultados expressos em massa-massa (m/m).

² Desvio-Padrão estimado.

³ Incerteza Expandida, calculada com 95% de Intervalo de Confiança (*Confidence Interval*).

⁴ Os Limites Superiores e os Limites Inferiores de cada parâmetro foram calculados com 95% de Intervalo de Confiança conforme *ISO Guide 35:2012- Reference materials – General and statistical principles for certification*. Os Limites Superiores e Inferiores com 95% de IC foram calculados para utilização em controle estatístico para análises individuais (n = 1).

Métodos de análise utilizados

Os parâmetros Zn, Pb, Ag e Fe foram determinados por digestão com quatro ácidos, utilizando HF, HCl, HNO₃ e HClO₄ e leitura por Espectrômetro de Absorção Atômica ou Espectrometria de Emissão Ótica com plasma indutivamente acoplado.

Laboratórios Participantes do Processo de Certificação:

- ACTLABS, Canadá
- ALS Minerals, Canadá
- ALS Minerals, Peru
- Bureau Veritas Mineral, Canadá
- Bureau Veritas Mineral, Chile
- CTRS GeoAnalabs, Brasil
- INTERTEK Minerals, Austrália
- INTERTEK Minerals, Indonésia
- SGS Lakefield, Canadá
- SGS, Chile
- Ultra Traces, Austrália

Origem do MRC

O material BRMVZSTD007 teve origem a partir de uma amostra de minério de zinco - chumbo - prata proveniente da região de Vazante, Estado de Minas Gerais, Brasil, fornecido pela Nexa Resources.



Uso do MRC

O MRC BRMVZSTD007 é adequado ao uso no desenvolvimento, validação e controle de qualidade de métodos analíticos e na calibração de equipamentos para determinação de zinco, chumbo, prata e ferro em minério de zinco. O MRC BRMVZSTD007 também é indicado para Controle de Qualidade e Qualidade Assegurada (QA/QC) em programas de pesquisa e exploração mineral.

Preparação Física e Embalagem

O material foi seco a 105°C, pulverizado, com granulometria controlada abaixo de 75µm e homogeneizado.

Homogeneidade e Estabilidade

O material BRMVZSTD007 foi avaliado quanto à homogeneidade e estabilidade. Os ensaios de homogeneidade e estabilidade foram realizados em um laboratório comercial especializado. Os testes de estabilidade possuem uma programação para verificação intermediária dos valores certificados.

Processo de Certificação

O material BRMVZSTD007 foi preparado com base nas orientações do ABNT NBR ISO GUIA 34:2012. A certificação do BRMVZSTD007 foi efetuada com base na norma ISO GUIDE 35:2012 e através do processo de comparação interlaboratorial desenvolvido pelo Centro Tecnológico de Referência SulAmericano-CTRS. O processo de certificação ocorreu em 2018. A certificação do MRC contou com a participação de 11 Laboratórios comerciais, todos especialistas, nos quais cada laboratório contribuiu com 5 análises.

Rastreabilidade Metrológica Internacional

A rastreabilidade do MRC BRMVZSTD007 é garantida pelo uso de técnicas e métodos analíticos validados com base em Materiais de Referência primários. Os valores certificados são rastreados metrologicamente as unidades de massa e teores dos parâmetros ao SI (Sistema Internacional).

Condições de Armazenamento do MRC: Local seco a temperatura ambiente.

Data de Validade: Dezembro de 2026.

Poços de Caldas / MG, 28 de Janeiro de 2019.

F. Magalhães, M.Sc.
Gerência Técnica e Operacional
CRQ II 02.101.324
Centro Tecnológico de Referência SulAmericano - CTRS



Certificado de Análise 180022

Material de Referência Certificado

BRMVZSTD002

(Minério de Zinco e Chumbo)

	Zn	Pb	Fe
	%	%	%
Valor Certificado ¹	14,43	0,457	5,68
Desvio Padrão ²	0,17	0,007	0,22
Incerteza Expandida ³	0,34	0,013	0,45
Limite Superior ⁴	14,77	0,470	6,13
Limite Inferior ⁴	14,09	0,444	5,23

¹ O Valor Certificado para o constituinte é a melhor estimativa do valor verdadeiro, baseado nos resultados de 10 (dez) laboratórios comerciais, todos especialistas nesta área, participantes do Programa Interlaboratorial para certificação, coordenado pelo Centro Tecnológico de Referência SulAmericano. Resultados expressos em massa-massa (m/m).

² Desvio-Padrão estimado.

³ Incerteza Expandida, calculada com 95% de Intervalo de Confiança (*Confidence Interval*).

⁴ Os Limites Superiores e os Limites Inferiores de cada parâmetro foram calculados com 95% de Intervalo de Confiança conforme *ISO Guide 35:2012- Reference materials – General and statistical principles for certification*. Os Limites Superiores e Inferiores com 95% de IC foram calculados para utilização em controle estatístico para análises individuais (n = 1).

O Parâmetro Ag também foi avaliado e apresentou um valor recomendado de 0,6 ppm com desvio padrão de 0,3 ppm.

Métodos de análise utilizados

Os parâmetros Zinco, Chumbo, Ferro e Prata foram determinados por digestão com quatro ácidos (HF, HCl, HNO₃ e HClO₄) e leitura por Espectrometria de Emissão Ótica (ICP) ou Espectrometria de Absorção Atômica (AA).

Laboratórios Participantes do Processo de Certificação:

- ACTLABS, Canadá
- ALS Minerals, Canadá
- ALS Minerals, Peru
- Bureau Veritas Mineral, Canadá
- Bureau Veritas Mineral, Chile
- CTRS GeoAnalabs, Brasil
- INTERTEK Minerals, Austrália
- INTERTEK Minerals, Indonésia
- SGS Lakefield, Canadá
- SGS Minerals, Chile

Origem do MRC

O material BRMVZSTD002 teve origem a partir de uma amostra de minério de zinco e chumbo proveniente da região de Vazante, Estado de Minas Gerais, Brasil, coletado pela Nexa Resources.



Uso do MRC

O MRC BRMVZSTD002 é adequado ao uso no desenvolvimento, validação e controle de qualidade de métodos analíticos e na calibração de equipamentos para determinação de constituintes principais em minério de zinco e chumbo. O MRC BRMVZSTD002 também é indicado para Controle de Qualidade e Qualidade Assegurada (QA/QC) em programas de pesquisa e exploração mineral.

Preparação Física e Embalagem

O material foi seco a 105°C, pulverizado, com granulometria controlada abaixo de 75µm e homogeneizado.

Homogeneidade e Estabilidade

O material BRMVZSTD002 foi avaliado quanto à homogeneidade e estabilidade. Os ensaios de homogeneidade e estabilidade foram realizados em um laboratório comercial especializado. Os testes de estabilidade possuem uma programação para verificação intermediária dos valores certificados.

Processo de Certificação

O material BRMVZSTD002 foi preparado com base nas orientações do ABNT NBR ISO GUIA 34:2012. A certificação do BRMVZSTD002 foi efetuada com base na norma ISO GUIDE 35:2012 e através do processo de comparação interlaboratorial desenvolvido pelo Centro Tecnológico de Referência SulAmericano-CTRS. O processo de certificação ocorreu em 2018. A certificação do MRC contou com a participação de 10 Laboratórios comerciais, todos especialistas. Cada laboratório contribuiu realizando 5 análises químicas.

Rastreabilidade Metroológica Internacional

A rastreabilidade do MRC BRMVZSTD002 é garantida pelo uso de técnicas e métodos analíticos validados com base em Materiais de Referência primários. Os valores certificados são rastreados metrologicamente as unidades de massa e teores dos parâmetros ao SI (Sistema Internacional).

Condições de Armazenamento do MRC: Local seco a temperatura ambiente.

Data de Validade: Outubro de 2023.

Poços de Caldas / MG, 30 de Outubro de 2018.

Fernanda Magalhães, M.Sc.Eng, BS
Diretoria Técnica e Qualidade
CRQ II 02.101.324

Eduardo Lyse, M.Sc.Eng, BS.
Diretoria Operacional
CRQ IV 04.125.181

Centro Tecnológico de Referência SulAmericano - CTRS



Certificado de Análise 180104

Material de Referência Certificado

BRMVZSTD008

(Minério de Zinco - Chumbo - Prata)

	Zn	Pb	Ag	Fe
	%	%	Ppm	%
Valor Certificado ¹	25,46	0,649	48,34	15,56
Desvio Padrão ²	0,453	0,016	1,776	0,464
Incerteza Expandida ³	0,93	0,032	3,60	0,94
Limite Superior ⁴	26,39	0,681	51,94	16,50
Limite Inferior ⁴	24,53	0,617	44,74	14,62

¹ O Valor Certificado para o constituinte é a melhor estimativa do valor verdadeiro, baseado nos resultados dos 10 (dez) laboratórios, sendo 10 (dez) comerciais, todos especialistas nesta área, participantes do Programa Interlaboratorial para certificação, coordenado pelo Centro Tecnológico de Referência SulAmericano. Resultados expressos em massa-massa (m/m).

² Desvio-Padrão estimado.

³ Incerteza Expandida, calculada com 95% de Intervalo de Confiança (*Confidence Interval*).

⁴ Os Limites Superiores e os Limites Inferiores de cada parâmetro foram calculados com 95% de Intervalo de Confiança conforme ISO Guide 35:2012– *Reference materials – General and statistical principles for certification*. Os Limites Superiores e Inferiores com 95% de IC foram calculados para utilização em controle estatístico para análises individuais (n = 1).

Métodos de análise utilizados

Os parâmetros Zn, Pb, Ag e Fe foram determinados por digestão com quatro ácidos, utilizando HF, HCl, HNO₃ e HClO₄ e leitura por Espectrômetro de Absorção Atômica ou Espectrometria de Emissão Ótica com plasma indutivamente acoplado.

Laboratórios Participantes do Processo de Certificação:

- ACTLABS, Canadá
- ALS Minerals, Canadá
- ALS Minerals, Peru
- Bureau Veritas Mineral, Canadá
- Bureau Veritas Mineral, Chile
- CTRS GeoAnalabs, Brasil
- INTERTEK Minerals, Austrália
- INTERTEK Minerals, Indonésia
- SGS Lakefield, Canadá
- SGS, Chile

Origem do MRC

O material BRMVZSTD008 teve origem a partir de uma amostra de minério de zinco - chumbo - prata proveniente da região de Vazante, Estado de Minas Gerais, Brasil, fornecido pela Nexa Resources.



Uso do MRC

O MRC BRMVZSTD008 é adequado ao uso no desenvolvimento, validação e controle de qualidade de métodos analíticos e na calibração de equipamentos para determinação de zinco, chumbo, prata e ferro em minério de zinco. O MRC BRMVZSTD008 também é indicado para Controle de Qualidade e Qualidade Assegurada (QA/QC) em programas de pesquisa e exploração mineral.

Preparação Física e Embalagem

O material foi seco a 105°C, pulverizado, com granulometria controlada abaixo de 75µm e homogeneizado.

Homogeneidade e Estabilidade

O material BRMVZSTD008 foi avaliado quanto à homogeneidade e estabilidade. Os ensaios de homogeneidade e estabilidade foram realizados em um laboratório comercial especializado. Os testes de estabilidade possuem uma programação para verificação intermediária dos valores certificados.

Processo de Certificação

O material BRMVZSTD008 foi preparado com base nas orientações do ABNT NBR ISO GUIA 34:2012. A certificação do BRMVZSTD008 foi efetuada com base na norma ISO GUIDE 35:2012 e através do processo de comparação interlaboratorial desenvolvido pelo Centro Tecnológico de Referência SulAmericano-CTRS. O processo de certificação ocorreu em 2018. A certificação do MRC contou com a participação de 10 Laboratórios comerciais, todos especialistas, nos quais cada laboratório contribuiu com 5 análises.

Rastreabilidade Metroológica Internacional

A rastreabilidade do MRC BRMVZSTD008 é garantida pelo uso de técnicas e métodos analíticos validados com base em Materiais de Referência primários. Os valores certificados são rastreados metrologicamente as unidades de massa e teores dos parâmetros ao SI (Sistema Internacional).

Condições de Armazenamento do MRC: Local seco a temperatura ambiente.

Data de Validade: Dezembro de 2026.

Poços de Caldas / MG, 28 de Janeiro de 2019.

F. Magalhães, M.Sc.
Gerência Técnica e Operacional
CRQ II 02.101.324
Centro Tecnológico de Referência SulAmericano - CTRS



Certificado de Análise 180105

Material de Referência Certificado

BRMVZSTD009

(Minério de Zinco - Chumbo - Prata)

	Zn	Pb	Ag	Fe
	%	%	Ppm	%
Valor Certificado ¹	47,48	0,745	69,10	6,19
Desvio Padrão ²	0,383	0,015	2,095	0,160
Incerteza Expandida ³	0,78	0,031	4,25	0,33
Limite Superior ⁴	48,26	0,776	73,35	6,52
Limite Inferior ⁴	46,70	0,714	64,85	5,86

¹ O Valor Certificado para o constituinte é a melhor estimativa do valor verdadeiro, baseado nos resultados dos 11 (onze) laboratórios, sendo 11 (onze) comerciais, todos especialistas nesta área, participantes do Programa Interlaboratorial para certificação, coordenado pelo Centro Tecnológico de Referência SulAmericano. Resultados expressos em massa-massa (m/m).

² Desvio-Padrão estimado.

³ Incerteza Expandida, calculada com 95% de Intervalo de Confiança (*Confidence Interval*).

⁴ Os Limites Superiores e os Limites Inferiores de cada parâmetro foram calculados com 95% de Intervalo de Confiança conforme *ISO Guide 35:2012- Reference materials – General and statistical principles for certification*. Os Limites Superiores e Inferiores com 95% de IC foram calculados para utilização em controle estatístico para análises individuais (n = 1).

Métodos de análise utilizados

Os parâmetros Zn, Pb, Ag e Fe foram determinados por digestão com quatro ácidos, utilizando HF, HCl, HNO₃ e HClO₄ e leitura por Espectrômetro de Absorção Atômica ou Espectrometria de Emissão Ótica com plasma indutivamente acoplado.

Laboratórios Participantes do Processo de Certificação:

- ACTLABS, Canadá
- ALS Minerals, Canadá
- ALS Minerals, Peru
- Bureau Veritas Mineral, Canadá
- Bureau Veritas Mineral, Chile
- CTRS GeoAnalabs, Brasil
- INTERTEK Minerals, Austrália
- INTERTEK Minerals, Indonésia
- SGS Lakefield, Canadá
- SGS, Chile
- Ultra Traces, Austrália

Origem do MRC

O material BRMVZSTD009 teve origem a partir de uma amostra de minério de zinco - chumbo - prata proveniente da região de Vazante, Estado de Minas Gerais, Brasil, fornecido pela Nexa Resources.



Uso do MRC

O MRC BRMVZSTD009 é adequado ao uso no desenvolvimento, validação e controle de qualidade de métodos analíticos e na calibração de equipamentos para determinação de zinco, chumbo, prata e ferro em minério de zinco. O MRC BRMVZSTD009 também é indicado para Controle de Qualidade e Qualidade Assegurada (QA/QC) em programas de pesquisa e exploração mineral.

Preparação Física e Embalagem

O material foi seco a 105°C, pulverizado, com granulometria controlada abaixo de 75µm e homogeneizado.

Homogeneidade e Estabilidade

O material BRMVZSTD009 foi avaliado quanto à homogeneidade e estabilidade. Os ensaios de homogeneidade e estabilidade foram realizados em um laboratório comercial especializado. Os testes de estabilidade possuem uma programação para verificação intermediária dos valores certificados.

Processo de Certificação

O material BRMVZSTD009 foi preparado com base nas orientações do ABNT NBR ISO GUIA 34:2012. A certificação do BRMVZSTD009 foi efetuada com base na norma ISO GUIDE 35:2012 e através do processo de comparação interlaboratorial desenvolvido pelo Centro Tecnológico de Referência SulAmericano-CTRS. O processo de certificação ocorreu em 2018. A certificação do MRC contou com a participação de 11 Laboratórios comerciais, todos especialistas, nos quais cada laboratório contribuiu com 5 análises.

Rastreabilidade Metrológica Internacional

A rastreabilidade do MRC BRMVZSTD009 é garantida pelo uso de técnicas e métodos analíticos validados com base em Materiais de Referência primários. Os valores certificados são rastreados metrologicamente as unidades de massa e teores dos parâmetros ao SI (Sistema Internacional).

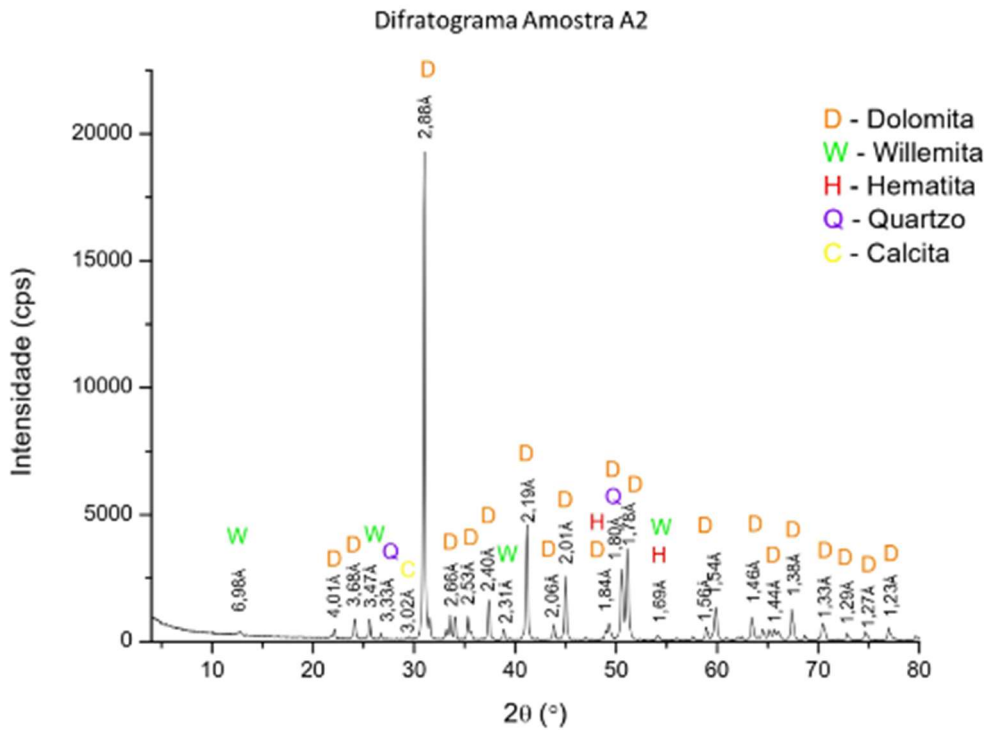
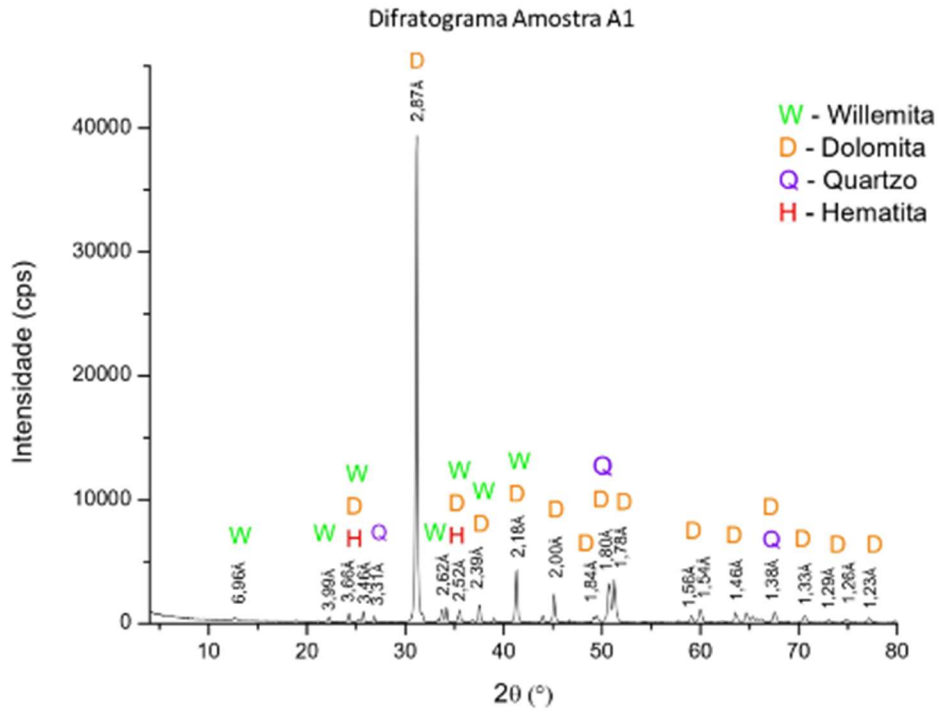
Condições de Armazenamento do MRC: Local seco a temperatura ambiente.

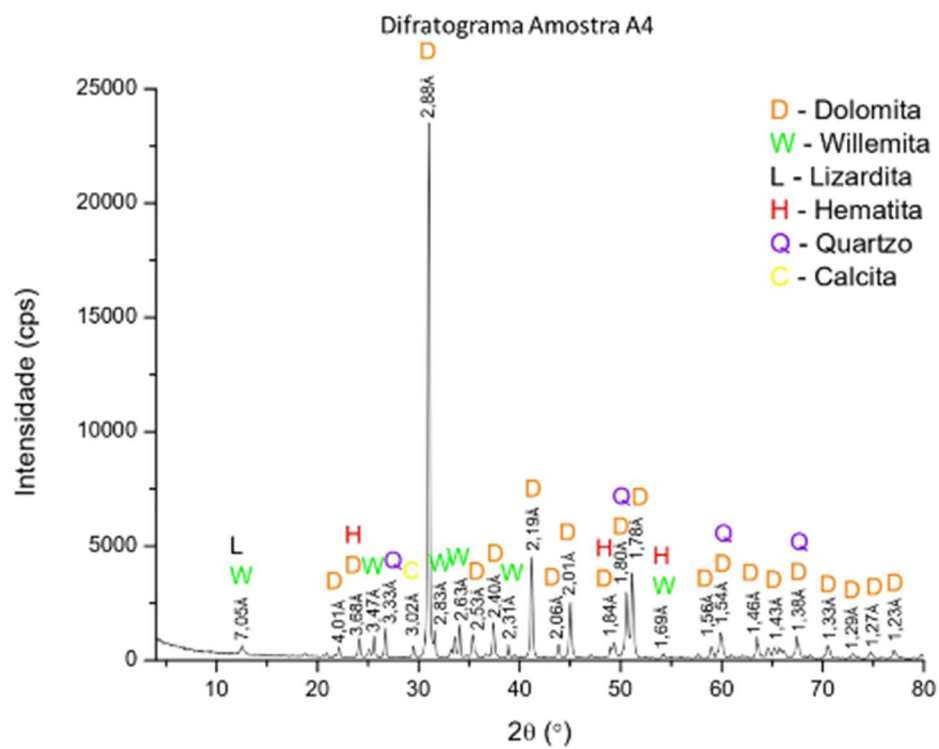
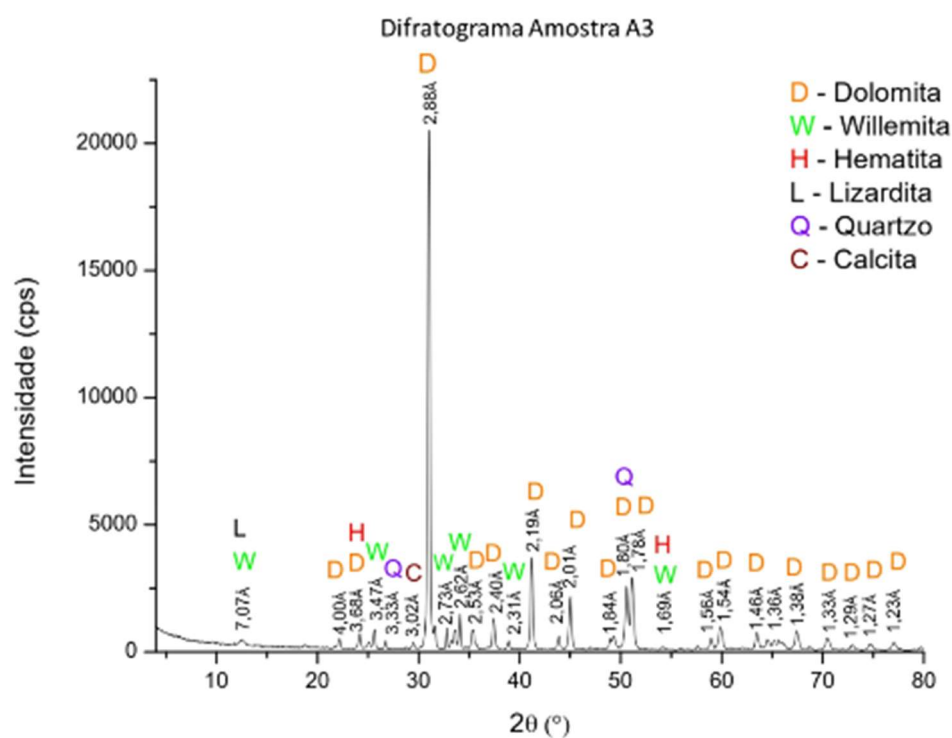
Data de Validade: Dezembro de 2026.

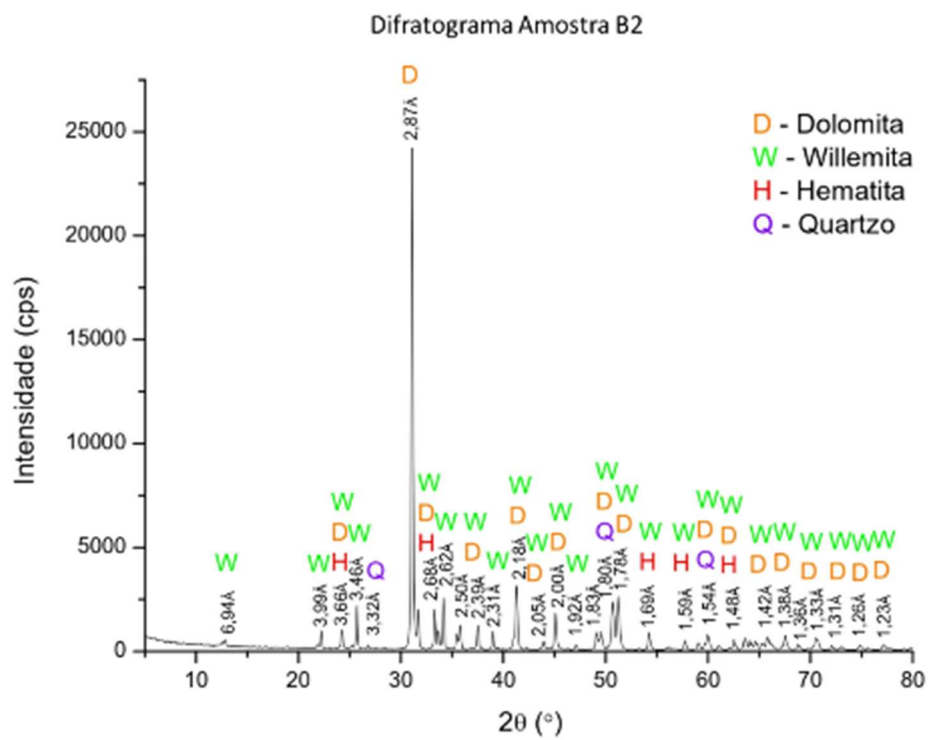
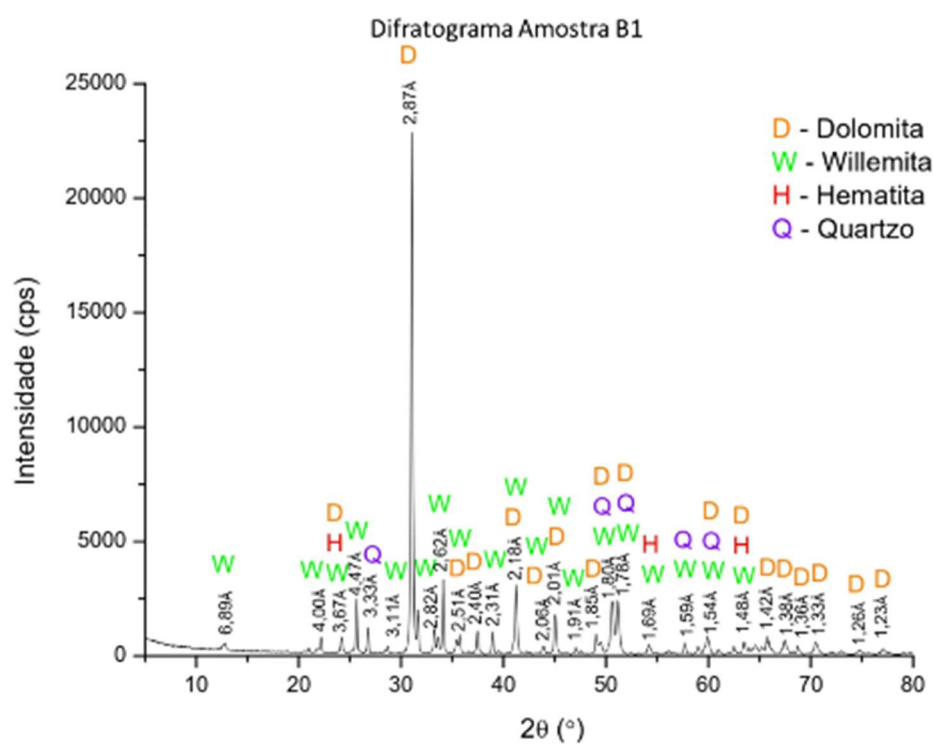
Poços de Caldas / MG, 28 de Janeiro de 2019.

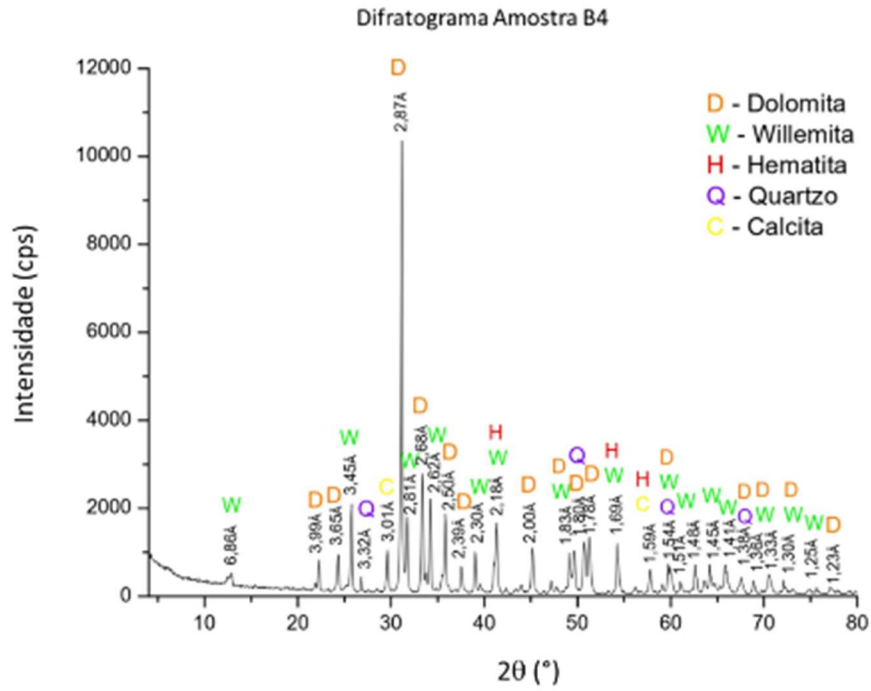
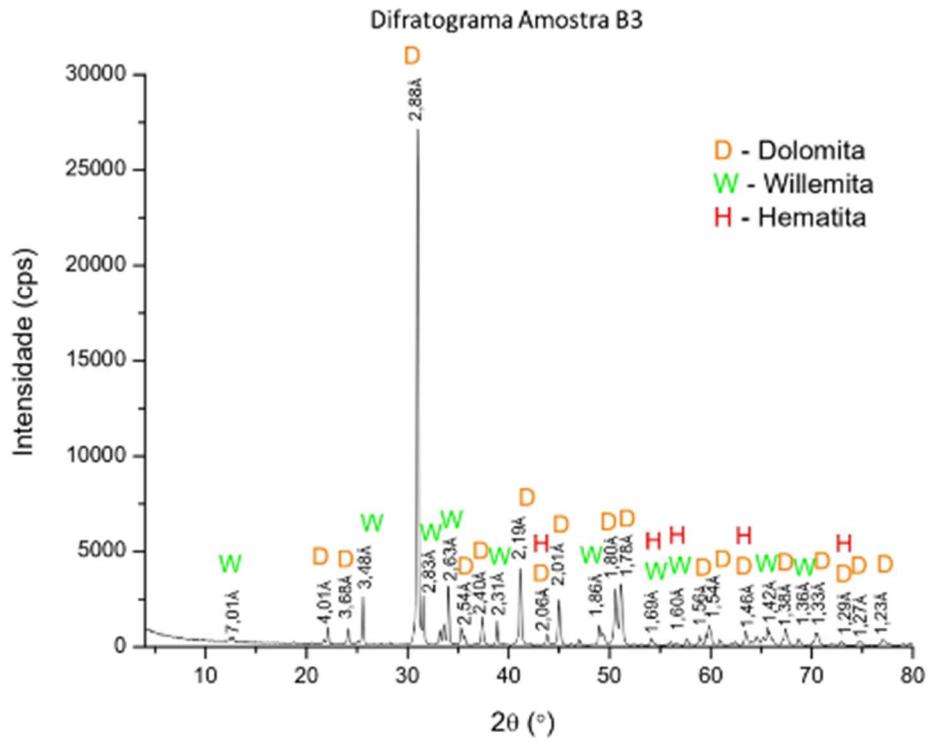
F. Magalhães, M.Sc.
Gerência Técnica e Operacional
CRQ II 02.101.324
Centro Tecnológico de Referência SulAmericano - CTRS

10.4 Difractogramas de raios X

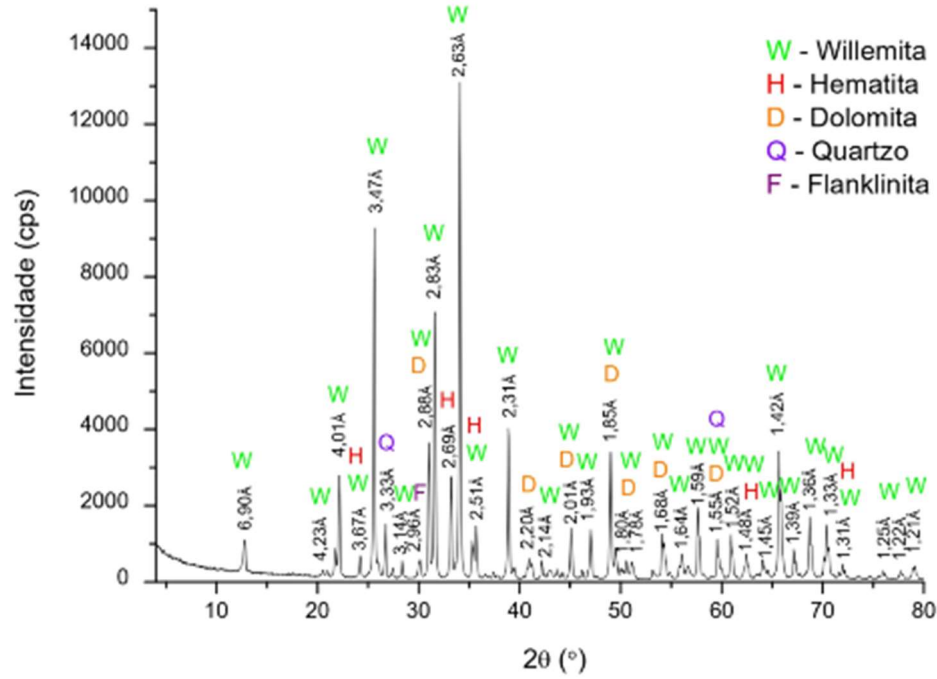




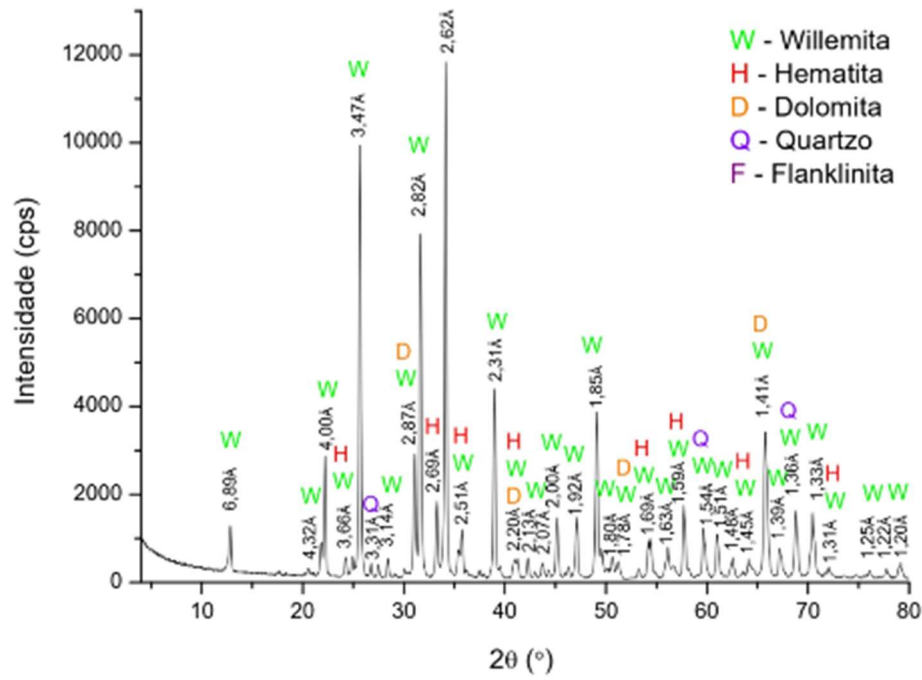


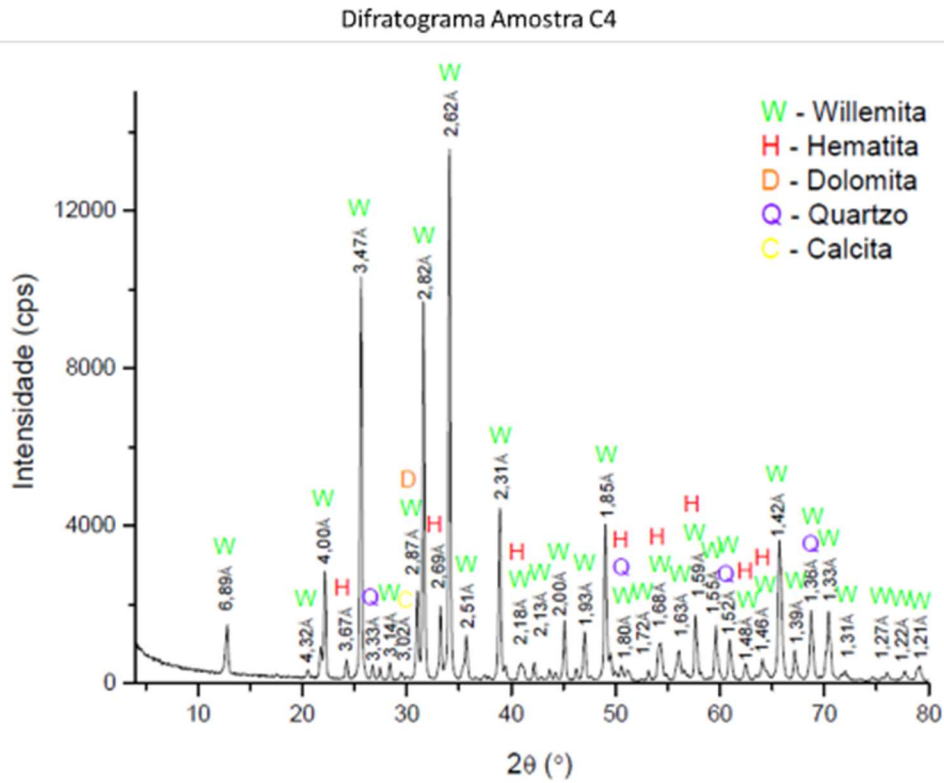
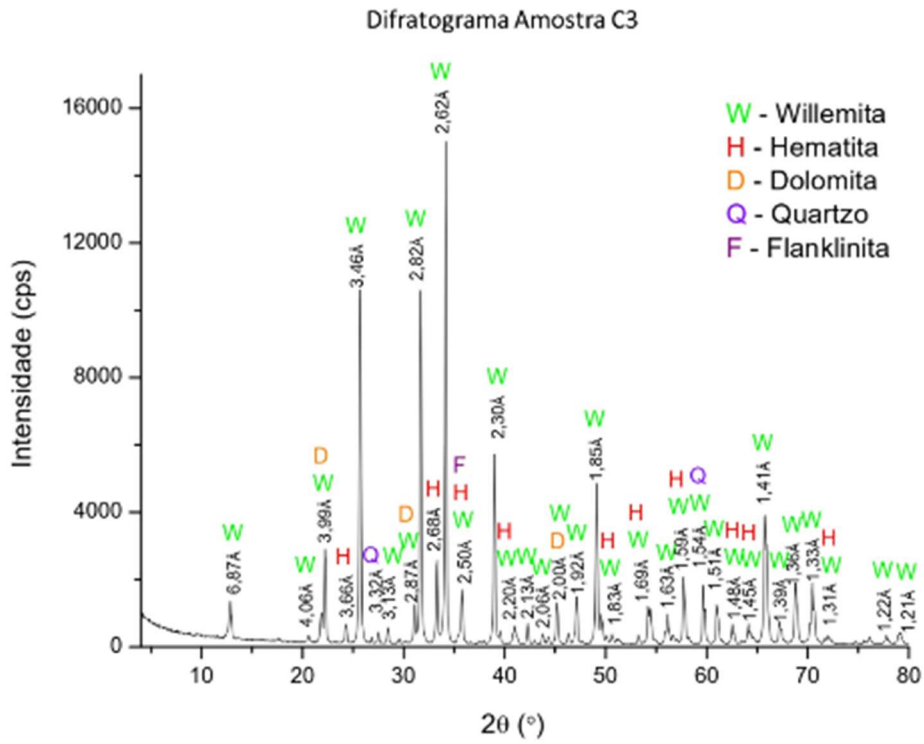


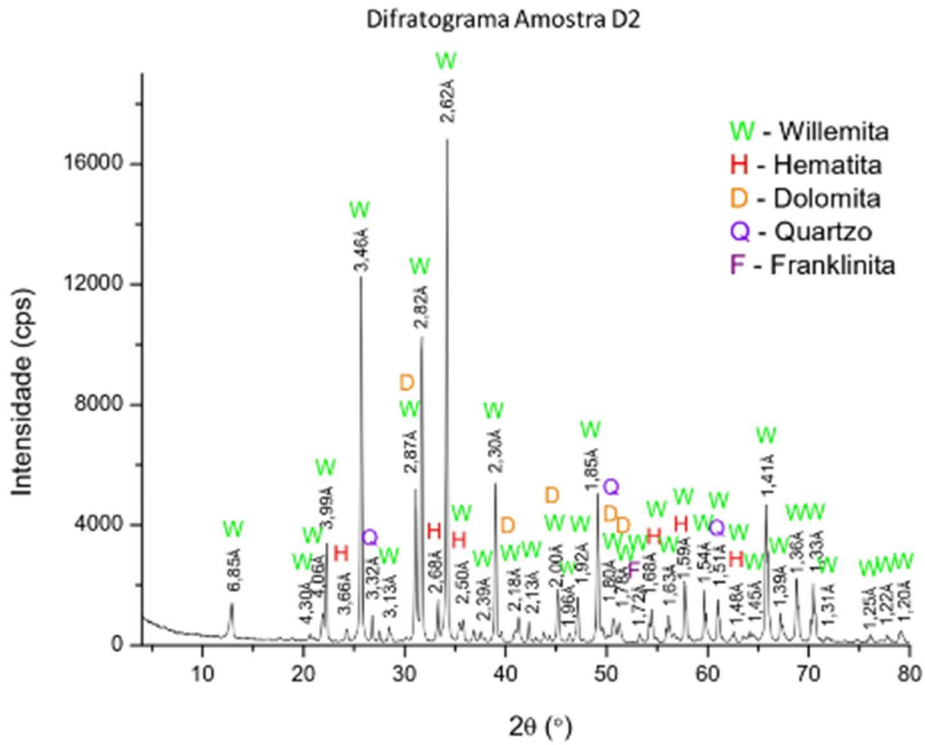
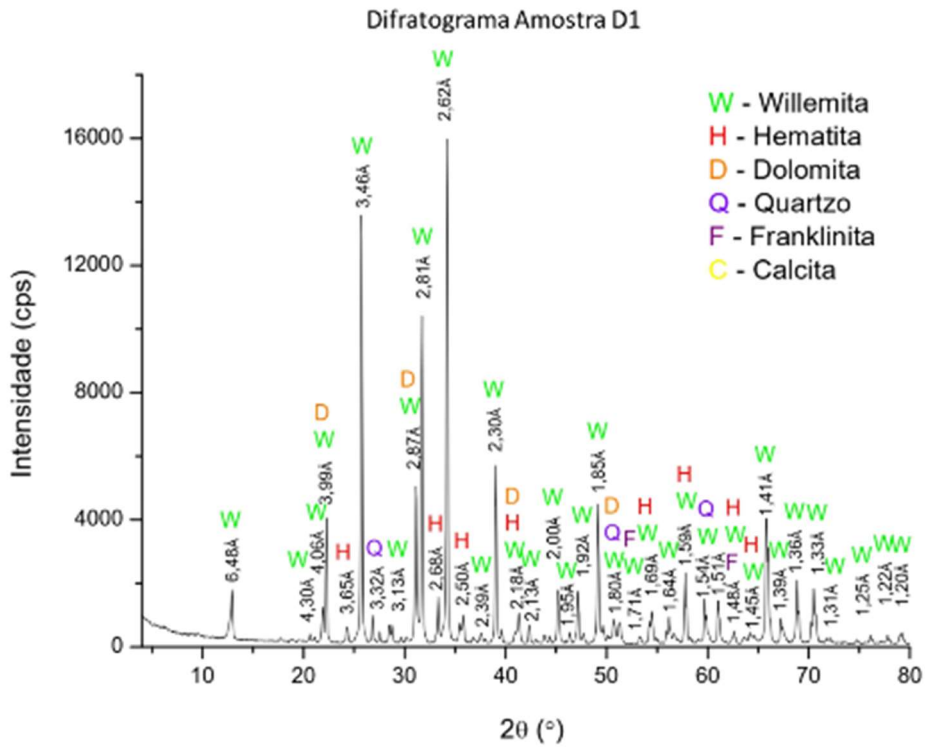
Difratograma Amostra C1

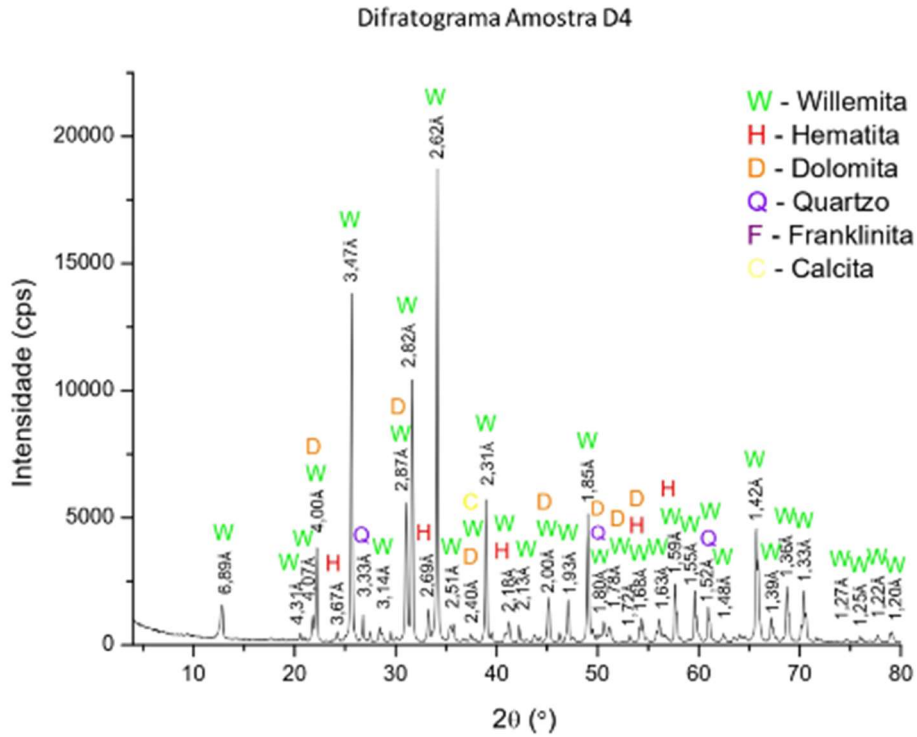
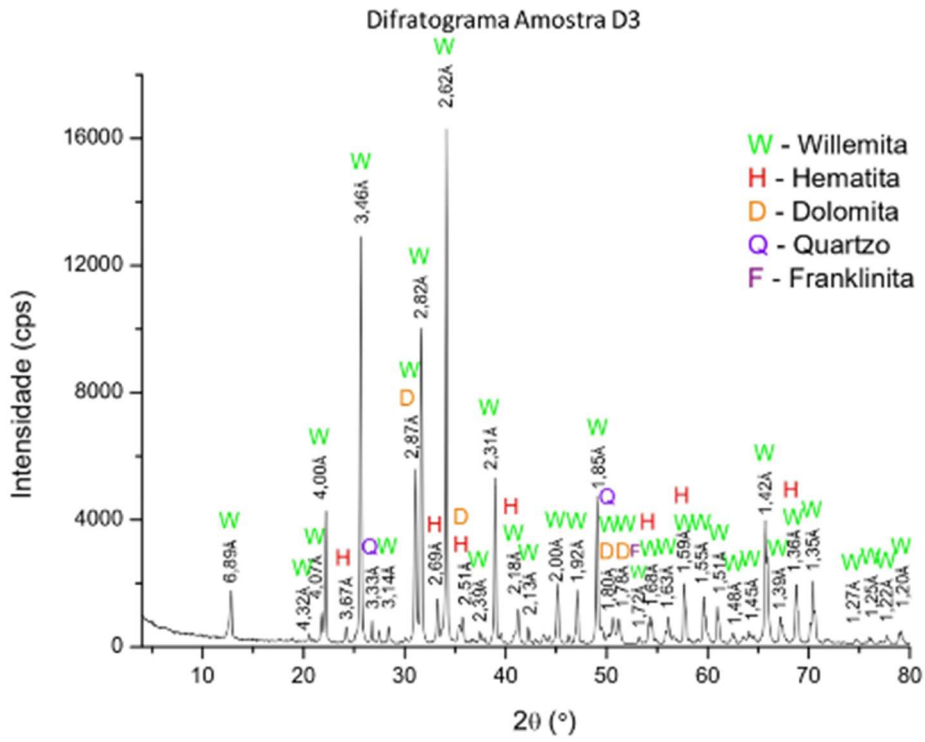


Difratograma Amostra C2

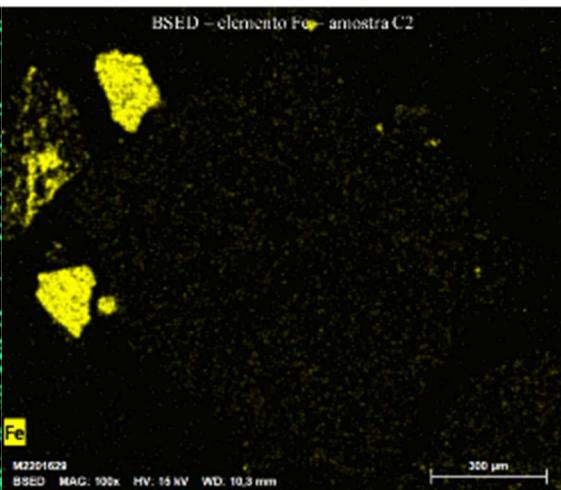
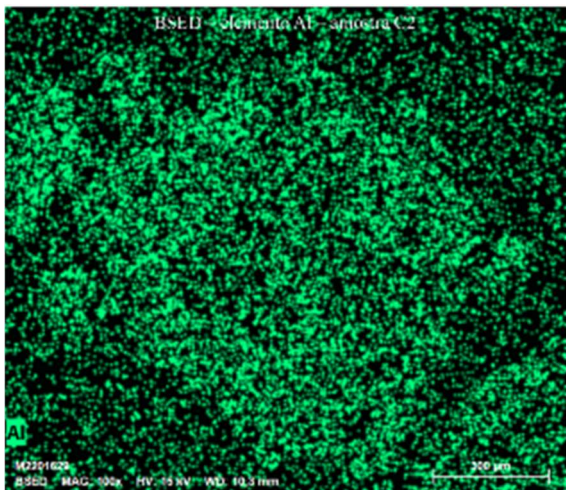
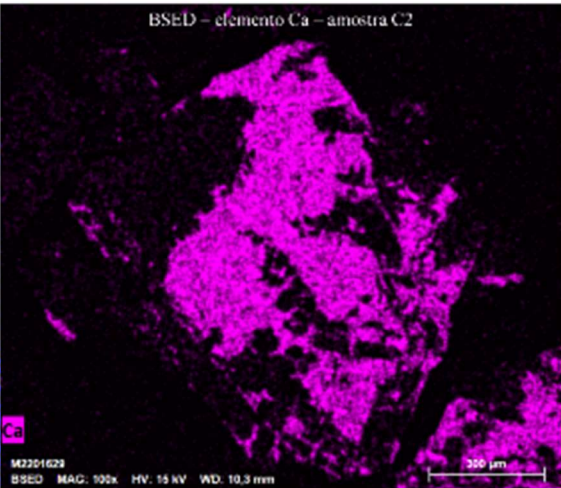
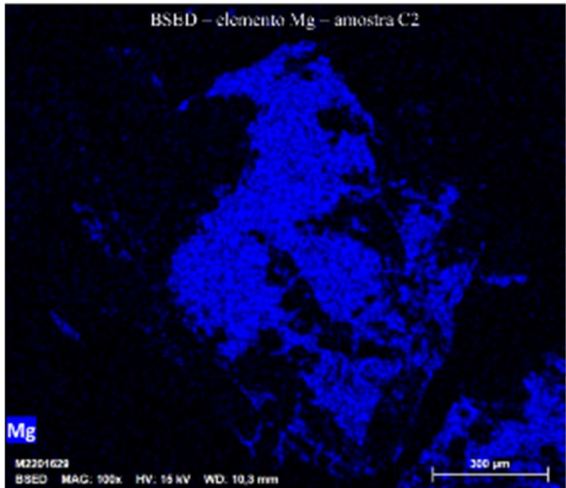
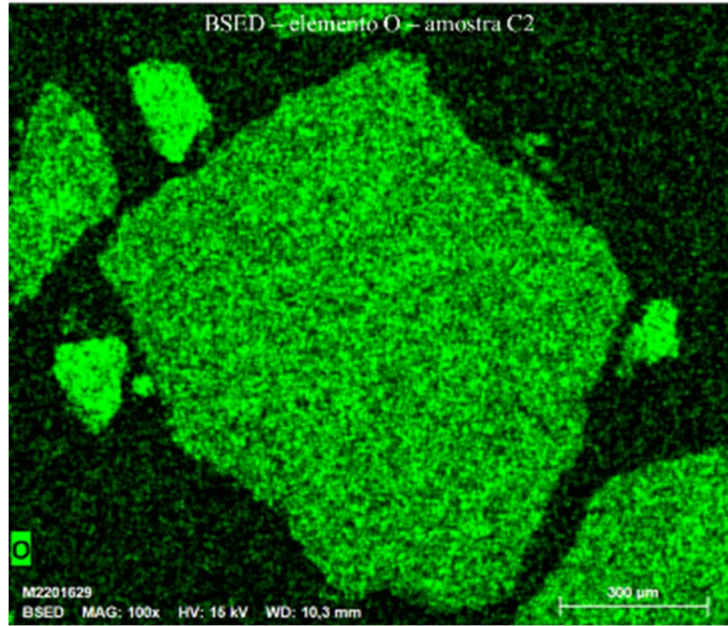


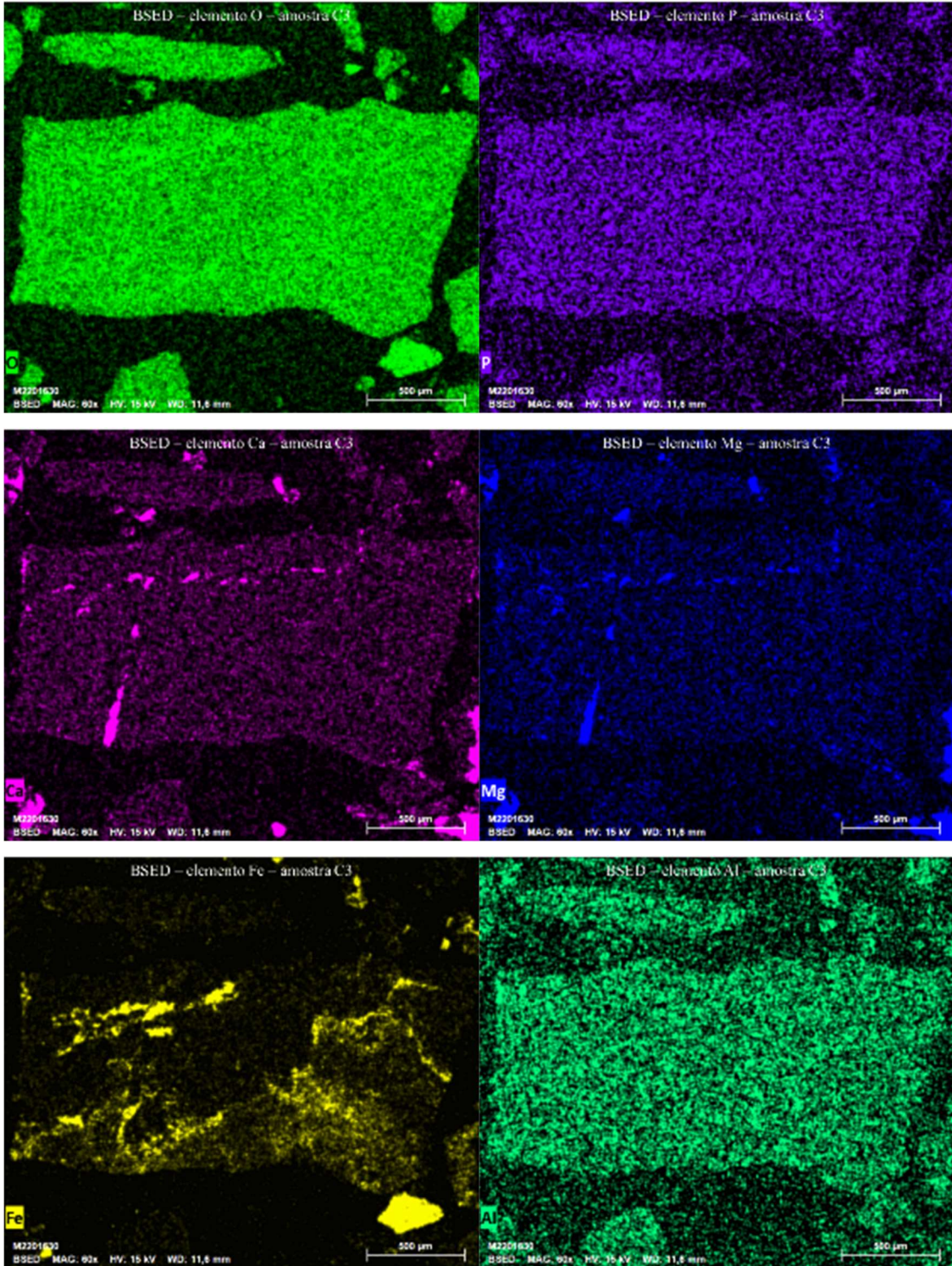


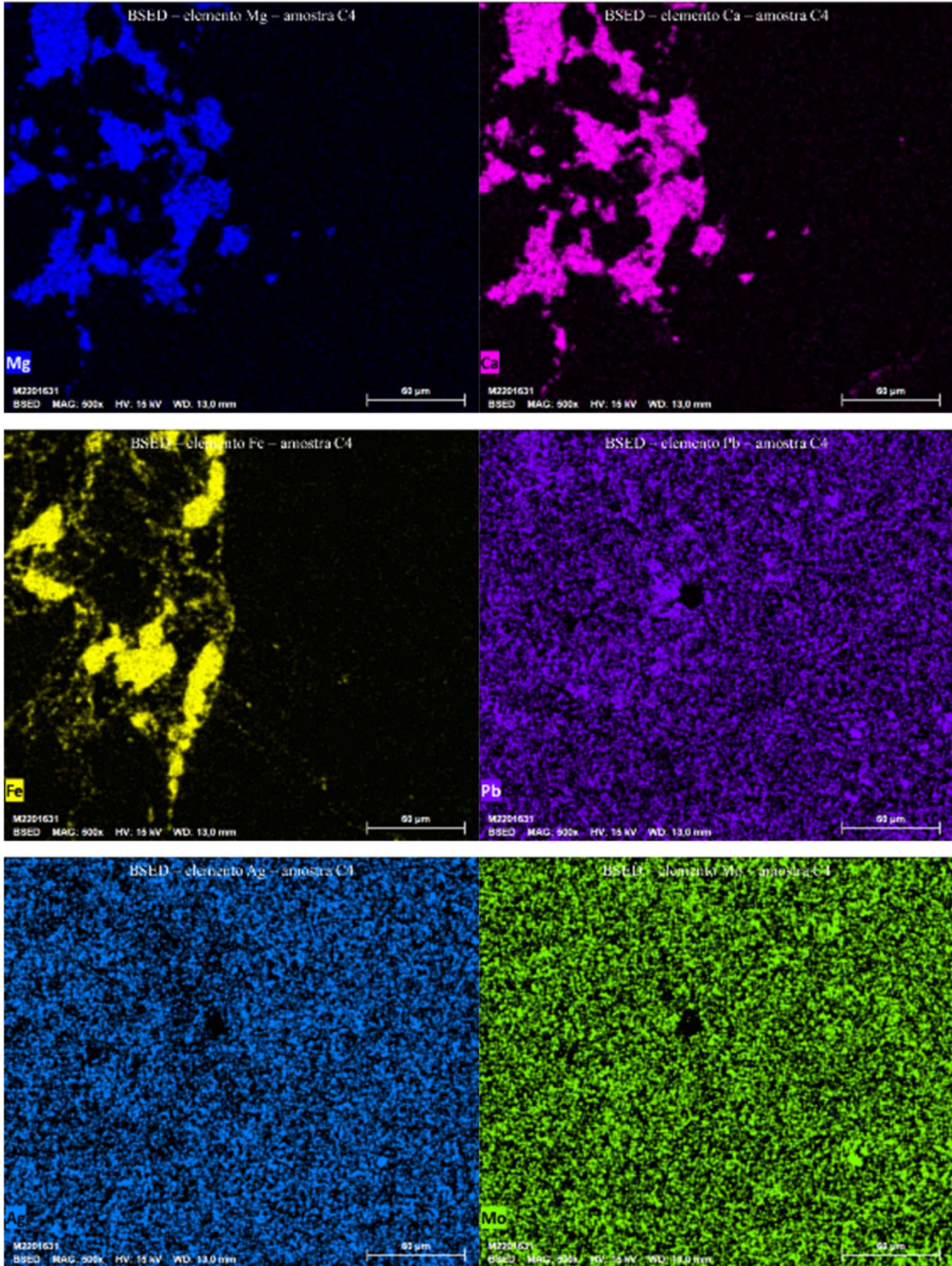


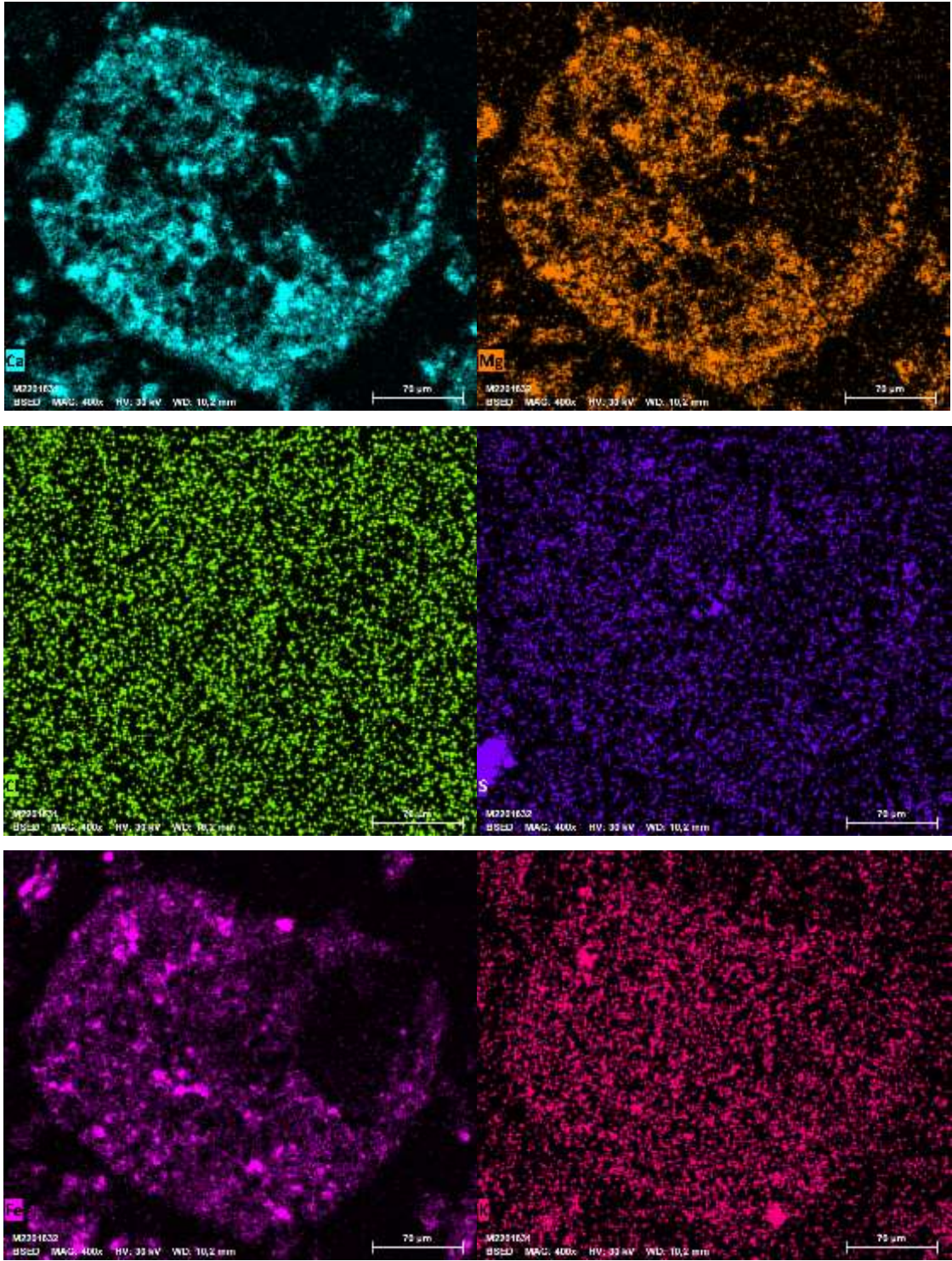


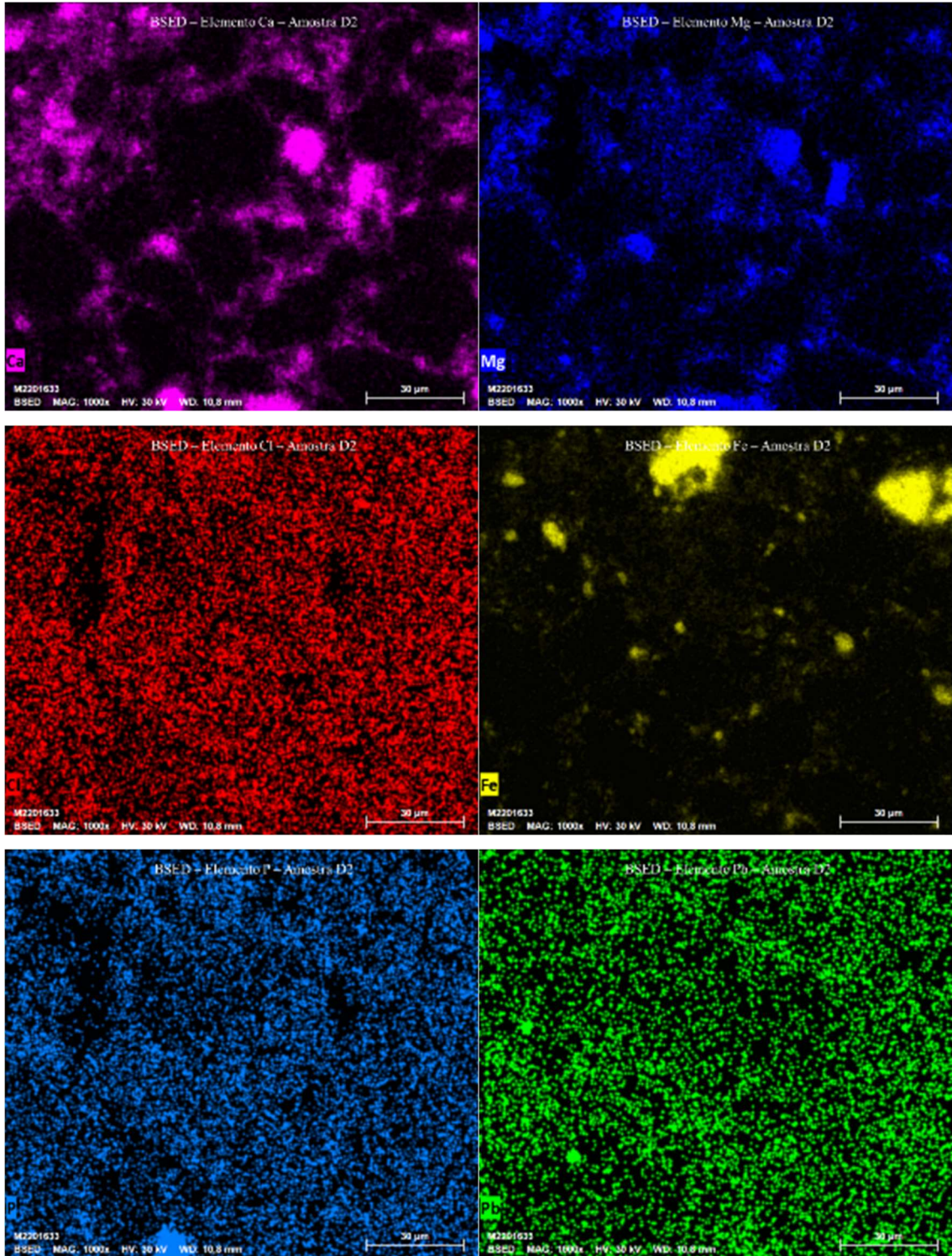
10.5 Mapas BSED para elementos secundários para as amostras de C2 até D4

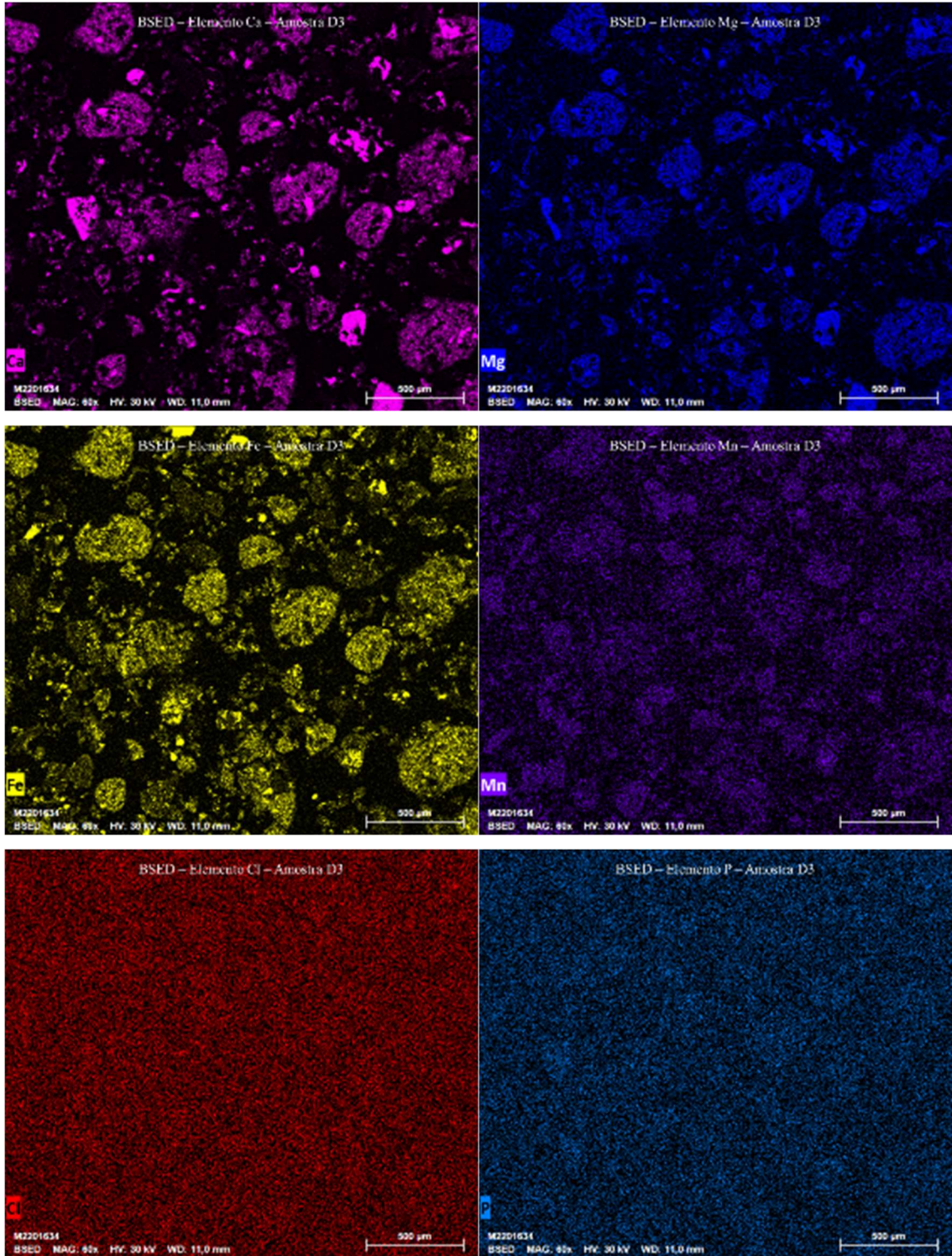


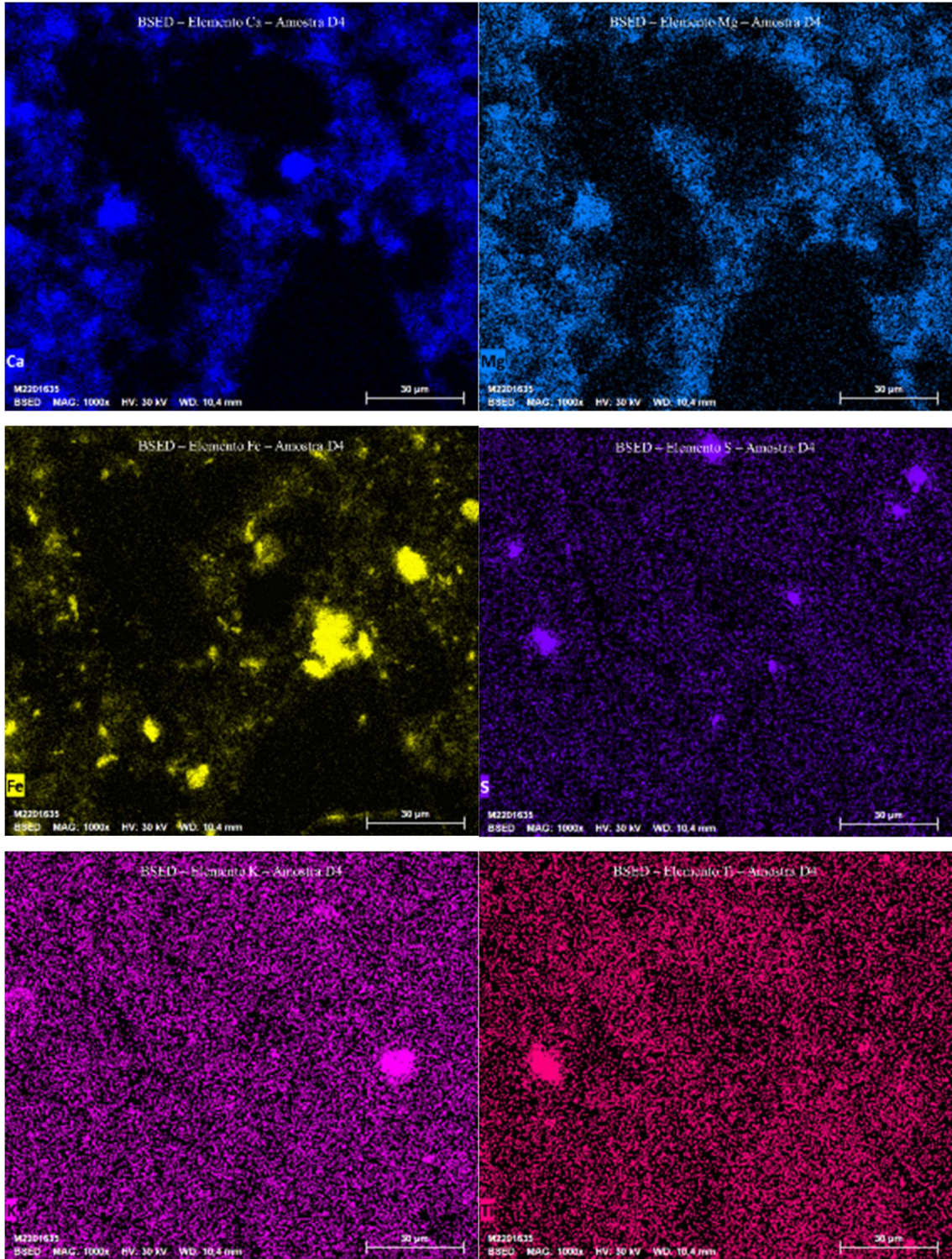












10.6 Resultados da Anova Aninhada

Amostra A1**ANOVA aninhada: A1_Zn % versus Método; Massa; Triplicata**
Análise de Variância para A1_Zn %

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Método	2	0,0562	0,0281	2,517	0,161
Massa	6	0,0670	0,0112	2,472	0,064
Triplicata	18	0,0813	0,0045		
Total	26	0,2044			

Componentes de Variância

Fonte	Comp. Var.	% do Total	DesvPad
Método	0,002	21,84	0,043
Massa	0,002	25,73	0,047
Triplicata	0,005	52,43	0,067
Total	0,009		0,093

Quadrados Médios Esperados

- 1 Método 1,00(3) + 3,00(2) + 9,00(1)
- 2 Massa 1,00(3) + 3,00(2)
- 3 Triplicata 1,00(3)

Amostra A2**ANOVA aninhada: A2_Zn% versus Método; Massa; Triplicata**
Análise de Variância para A2_Zn%

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Método	2	0,0378	0,0189	0,853	0,472
Massa	6	0,1328	0,0221	4,848	0,004
Triplicata	18	0,0822	0,0046		
Total	26	0,2528			

Componentes de Variância

Fonte	Comp. Var.	% do Total	DesvPad
Método	-0,000*	0,00	0,000
Massa	0,006	56,19	0,077
Triplicata	0,005	43,81	0,068

Total 0,010 0,102

* O valor é negativo e é estimado em zero.

Quadrados Médios Esperados

- 1 Método 1,00(3) + 3,00(2) + 9,00(1)
- 2 Massa 1,00(3) + 3,00(2)
- 3 Triplicata 1,00(3)

Amostra A3

ANOVA aninhada: A3_Zn% versus Método; Massa; Triplicata Análise de Variância para A3_Zn%

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Método	2	0,0112	0,0056	0,341	0,724
Massa	6	0,0988	0,0165	1,260	0,324
Triplicata	18	0,2351	0,0131		
Total	26	0,3451			

Componentes de Variância

Fonte	Comp. Var.	% do	
		Total	DesvPad
Método	-0,001*	0,00	0,000
Massa	0,001	7,98	0,034
Triplicata	0,013	92,02	0,114
Total	0,014		0,119

* O valor é negativo e é estimado em zero.

Quadrados Médios Esperados

- 1 Método 1,00(3) + 3,00(2) + 9,00(1)
- 2 Massa 1,00(3) + 3,00(2)
- 3 Triplicata 1,00(3)

Amostra A4

ANOVA aninhada: A4_Zn% versus Método; Massa; Triplicata Análise de Variância para A4_Zn%

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Método	2	0,1129	0,0565	9,146	0,015
Massa	6	0,0370	0,0062	0,574	0,746

Triplicata	18	0,1937	0,0108
Total	26	0,3437	

Componentes de Variância

Fonte	Comp. Var.	% do Total	DesvPad
Método	0,006	34,18	0,075
Massa	-0,002*	0,00	0,000
Triplicata	0,011	65,82	0,104
Total	0,016		0,128

* O valor é negativo e é estimado em zero.

Quadrados Médios Esperados

1	Método	1,00(3) + 3,00(2) + 9,00(1)
2	Massa	1,00(3) + 3,00(2)
3	Triplicata	1,00(3)

Amostra B1

ANOVA aninhada: B1_Zn% versus Método; Massa; Triplicata Análise de Variância para B1_Zn%

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Método	2	0,7874	0,3937	11,806	0,008
Massa	6	0,2001	0,0333	4,828	0,004
Triplicata	18	0,1243	0,0069		
Total	26	1,1118			

Componentes de Variância

Fonte	Comp. Var.	% do Total	DesvPad
Método	0,040	71,81	0,200
Massa	0,009	15,81	0,094
Triplicata	0,007	12,39	0,083
Total	0,056		0,236

Quadrados Médios Esperados

1	Método	1,00(3) + 3,00(2) + 9,00(1)
2	Massa	1,00(3) + 3,00(2)
3	Triplicata	1,00(3)

Amostra B2

ANOVA aninhada: B2_Zn% versus Método; Massa; Triplicata

Análise de Variância para B2_Zn%

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Método	2	0,6561	0,3280	7,293	0,025
Massa	6	0,2699	0,0450	3,271	0,024
Triplicata	18	0,2475	0,0138		
Total	26	1,1735			

Componentes de Variância

Fonte	Comp. Var.	% do Total	DesvPad
Método	0,031	56,55	0,177
Massa	0,010	18,72	0,102
Triplicata	0,014	24,73	0,117
Total	0,056		0,236

Quadrados Médios Esperados

1	Método	1,00(3) + 3,00(2) + 9,00(1)
2	Massa	1,00(3) + 3,00(2)
3	Triplicata	1,00(3)

Amostra B3

ANOVA aninhada: B3_Zn% versus Método; Massa; Triplicata

Análise de Variância para B3_Zn%

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Método	2	0,1030	0,0515	0,437	0,665
Massa	6	0,7066	0,1178	1,289	0,311
Triplicata	18	1,6443	0,0913		
Total	26	2,4538			

Componentes de Variância

Fonte	Comp. Var.	% do Total	DesvPad
Método	-0,007*	0,00	0,000
Massa	0,009	8,79	0,094

Triplicata	0,091	91,21	0,302
Total	0,100		0,316

* O valor é negativo e é estimado em zero.

Quadrados Médios Esperados

1 Método	1,00(3) + 3,00(2) + 9,00(1)
2 Massa	1,00(3) + 3,00(2)
3 Triplicata	1,00(3)

Amostra B4

ANOVA aninhada: B4_Zn% versus Método; Massa; Triplicata Análise de Variância para B4_Zn%

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Método	2	0,0220	0,0110	0,079	0,925
Massa	6	0,8389	0,1398	10,628	0,000
Triplicata	18	0,2368	0,0132		
Total	26	1,0977			

Componentes de Variância

Fonte	Comp. Var.	% do Total	DesvPad
Método	-0,014*	0,00	0,000
Massa	0,042	76,24	0,205
Triplicata	0,013	23,76	0,115
Total	0,055		0,235

* O valor é negativo e é estimado em zero.

Quadrados Médios Esperados

1 Método	1,00(3) + 3,00(2) + 9,00(1)
2 Massa	1,00(3) + 3,00(2)
3 Triplicata	1,00(3)

Amostra C1

ANOVA aninhada: C1_Zn% versus Método; Massa; Triplicata Análise de Variância para C1_Zn%

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Método	2	2,8081	1,4040	1,379	0,322

Massa	6	6,1112	1,0185	76,838	0,000
Triplicata	18	0,2386	0,0133		
Total	26	9,1579			

Componentes de Variância

Fonte	Comp. Var.	% do Total	DesvPad
Método	0,043	10,95	0,207
Massa	0,335	85,66	0,579
Triplicata	0,013	3,39	0,115
Total	0,391		0,625

Quadrados Médios Esperados

1	Método	1,00(3) + 3,00(2) + 9,00(1)
2	Massa	1,00(3) + 3,00(2)
3	Triplicata	1,00(3)

Amostra C2

ANOVA aninhada: C2_Zn% versus Método; Massa; Triplicata

Análise de Variância para C2_Zn%

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Método	2	8,4735	4,2368	1,853	0,236
Massa	6	13,7184	2,2864	62,667	0,000
Triplicata	18	0,6567	0,0365		
Total	26	22,8487			

Componentes de Variância

Fonte	Comp. Var.	% do Total	DesvPad
Método	0,217	21,60	0,466
Massa	0,750	74,76	0,866
Triplicata	0,036	3,64	0,191
Total	1,003		1,002

Quadrados Médios Esperados

1	Método	1,00(3) + 3,00(2) + 9,00(1)
2	Massa	1,00(3) + 3,00(2)
3	Triplicata	1,00(3)

Amostra C3

ANOVA aninhada: C3_Zn% versus Método; Massa; Triplicata Análise de Variância para C3_Zn%

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Método	2	9,7220	4,8610	2,541	0,159
Massa	6	11,4773	1,9129	47,388	0,000
Triplicata	18	0,7266	0,0404		
Total	26	21,9259			

Componentes de Variância

Fonte	Comp. Var.	% do Total	DesvPad
Método	0,328	33,02	0,572
Massa	0,624	62,91	0,790
Triplicata	0,040	4,07	0,201
Total	0,992		0,996

Quadrados Médios Esperados

- 1 Método $1,00(3) + 3,00(2) + 9,00(1)$
- 2 Massa $1,00(3) + 3,00(2)$
- 3 Triplicata $1,00(3)$

Amostra C4

ANOVA aninhada: C4_Zn% versus Método; Massa; Triplicata Análise de Variância para C4_Zn%

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Método	2	4,0860	2,0430	3,889	0,083
Massa	6	3,1519	0,5253	9,432	0,000
Triplicata	18	1,0025	0,0557		
Total	26	8,2403			

Componentes de Variância

Fonte	Comp. Var.	% do Total	DesvPad
Método	0,169	44,28	0,411

Massa	0,157	41,10	0,396
Triplicata	0,056	14,62	0,236
Total	0,381		0,617

Quadrados Médios Esperados

1 Método	1,00(3) + 3,00(2) + 9,00(1)
2 Massa	1,00(3) + 3,00(2)
3 Triplicata	1,00(3)

Amostra D1

ANOVA aninhada: D1_Zn% versus Método; Massa; Triplicata

Análise de Variância para D1_Zn%

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Método	2	4,0860	2,0430	3,889	0,083
Massa	6	3,1519	0,5253	9,432	0,000
Triplicata	18	1,0025	0,0557		
Total	26	8,2403			

Componentes de Variância

Fonte	Comp. Var.	% do Total	DesvPad
Método	0,169	44,28	0,411
Massa	0,157	41,10	0,396
Triplicata	0,056	14,62	0,236
Total	0,381		0,617

Quadrados Médios Esperados

1 Método	1,00(3) + 3,00(2) + 9,00(1)
2 Massa	1,00(3) + 3,00(2)
3 Triplicata	1,00(3)

Amostra D2

ANOVA aninhada: D2_Zn% versus Método; Massa; Triplicata

Análise de Variância para D2_Zn%

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
-------	----	----	----	---	---

Método	2	5,2388	2,6194	4,538	0,063
Massa	6	3,4637	0,5773	5,661	0,002
Triplicata	18	1,8356	0,1020		
Total	26	10,5381			

Componentes de Variância

Fonte	Comp. Var.	% do Total	DesvPad
Método	0,227	46,56	0,476
Massa	0,158	32,51	0,398
Triplicata	0,102	20,93	0,319
Total	0,487		0,698

Quadrados Médios Esperados

1	Método	1,00(3) + 3,00(2) + 9,00(1)
2	Massa	1,00(3) + 3,00(2)
3	Triplicata	1,00(3)

Amostra D3

ANOVA aninhada: D3_Zn% versus Método; Massa; Triplicata Análise de Variância para D3_Zn%

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Método	2	3,0452	1,5226	1,832	0,239
Massa	6	4,9861	0,8310	7,625	0,000
Triplicata	18	1,9618	0,1090		
Total	26	9,9931			

Componentes de Variância

Fonte	Comp. Var.	% do Total	DesvPad
Método	0,077	18,02	0,277
Massa	0,241	56,43	0,491
Triplicata	0,109	25,55	0,330
Total	0,427		0,653

Quadrados Médios Esperados

1	Método	1,00(3) + 3,00(2) + 9,00(1)
2	Massa	1,00(3) + 3,00(2)
3	Triplicata	1,00(3)

Amostra D4

ANOVA aninhada: D4_Zn% versus Método; Massa; Triplicata Análise de Variância para D4_Zn%

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Método	2	2,3261	1,1630	2,096	0,204
Massa	6	3,3300	0,5550	25,948	0,000
Triplicata	18	0,3850	0,0214		
Total	26	6,0411			

Componentes de Variância

Fonte	Comp. Var.	% do Total	DesvPad
Método	0,068	25,32	0,260
Massa	0,178	66,66	0,422
Triplicata	0,021	8,02	0,146
Total	0,267		0,517

Quadrados Médios Esperados

- 1 Método $1,00(3) + 3,00(2) + 9,00(1)$
- 2 Massa $1,00(3) + 3,00(2)$
- 3 Triplicata $1,00(3)$

10.7 Resultados do teste-T pareado

Grupo B

Teste T Pareado e IC: TIT4AC (0,25g); Fusão (0,15g)**Estatísticas Descritivas**

Amostra	N	Média	DesvPad	EP Média
TIT4AC (0,25g)	12	9,558	0,593	0,171
Fusão (0,15g)	12	9,398	0,813	0,235

Estimativa da diferença pareada

Média	DesvPad	EP Média	IC de 95% da diferença_μ
0,1600	0,2863	0,0827	(-0,0219; 0,3419)

diferença_μ: média de (TIT4AC (0,25g) - Fusão (0,15g))

Teste

Hipótese nula H_0 : diferença_μ = 0

Hipótese alternativa H_1 : diferença_μ ≠ 0

Valor-T	Valor-p
1,94	0,079

Grupo C

Teste T Pareado e IC: TIT4AC (0,25g); Fusão (0,15g)**Estatísticas Descritivas**

Amostra	N	Média	DesvPad	EP Média
TIT4AC (0,25g)	12	37,976	1,394	0,402
Fusão (0,15g)	12	37,188	1,414	0,408

Estimativa da diferença pareada

Média	DesvPad	EP Média	IC de 95% da diferença_μ
0,7875	0,2331	0,0673	(0,6394; 0,9356)

diferença_μ: média de (TIT4AC (0,25g) - Fusão (0,15g))

Teste

Hipótese nula H_0 : diferença_μ = 0

Hipótese alternativa H_1 : diferença_μ ≠ 0

Valor-T	Valor-p
11,70	0,000

Teste T Pareado e IC: TIT4AC (0,25g); Fusão (0,30g)

Estatísticas Descritivas

Amostra	N	Média	DesvPad	EP Média
TIT4AC (0,25g)	12	37,976	1,394	0,402
Fusão (0,30g)	12	39,385	2,098	0,606

Estimativa da diferença pareada

Média	DesvPad	EP Média	IC de 95% da diferença_μ
-1,409	0,820	0,237	(-1,930; -0,888)

diferença_μ: média de (TIT4AC (0,25g) - Fusão (0,30g))

Teste

Hipótese nula H_0 : diferença_μ = 0

Hipótese alternativa H_1 : diferença_μ ≠ 0

Valor-T	Valor-p
-5,95	0,000

Teste T Pareado e IC: TIT4AC (0,25g); Fusão (0,60g)

Estatísticas Descritivas

Amostra	N	Média	DesvPad	EP Média
TIT4AC (0,25g)	12	37,976	1,394	0,402
Fusão (0,60g - X1)	12	39,359	1,875	0,541

Estimativa da diferença pareada

Média	DesvPad	EP Média	IC de 95% da diferença_μ
-1,383	0,509	0,147	(-1,707; -1,060)

diferença_μ: média de (TIT4AC (0,25g) - Fusão (0,60g))

Teste

Hipótese nula H_0 : diferença_μ = 0

Hipótese alternativa H_1 : diferença_μ ≠ 0

Valor-T	Valor-p
-9,41	0,000

Teste T Pareado e IC: TIT2AC (0,25g); Fusão (0,15g)

Estatísticas Descritivas

Amostra	N	Média	DesvPad	EP Média
TIT2AC (0,25g)	12	37,857	1,316	0,380
Fusão (0,15g)	12	37,188	1,414	0,408

Estimativa da diferença pareada

Média	DesvPad	EP Média	IC de 95% da diferença_μ
0,6685	0,3274	0,0945	(0,4605; 0,8765)

diferença_μ: média de (TIT2AC (0,25g) - Fusão (0,15g))

Teste

Hipótese nula H_0 : diferença_μ = 0

Hipótese alternativa H_1 : diferença_μ ≠ 0

Valor-T	Valor-p
7,07	0,000

Grupo D

Teste T Pareado e IC: TIT4AC (0,25g); Fusão (0,30g)

Estatísticas Descritivas

Amostra	N	Média	DesvPad	EP Média
TIT4AC (0,25g)	12	39,814	0,853	0,246
Fusão (0,30g)	12	40,215	0,993	0,287

Estimativa da diferença pareada

Média	DesvPad	EP Média	IC de 95% da diferença_μ
-0,401	0,383	0,110	(-0,644; -0,158)

diferença_μ: média de (TIT4AC (0,25g) - Fusão (0,30g))

Teste

Hipótese nula H_0 : diferença_μ = 0

Hipótese alternativa H_1 : diferença_μ ≠ 0

Valor-T	Valor-p
-3,63	0,004